
Zastosowanie materiałów perowskitowych wykonanych metodą reakcji w fazie stałej do wytwarzania membran separujących tlen z powietrza

Magdalena Gromada, Janusz Świder

Instytut Energetyki, Oddział Ceramiki CEREL, ul. Techniczna 1, 36-040 Boguchwała

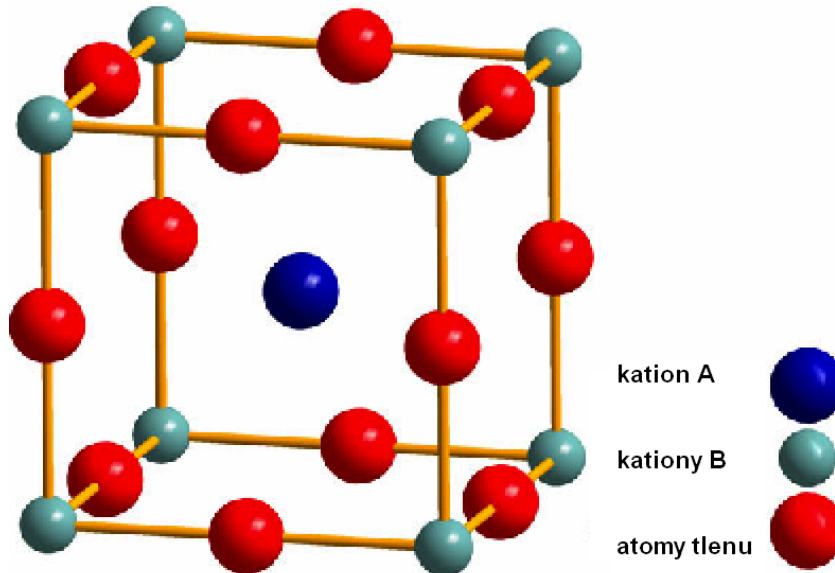
Janusz Trawczyński

Politechnika Wroclawska, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Michał Stępień, Michał Wierzbicki

Instytut Energetyki, Pracownia Ogniw Paliwowych, ul. Augustówka 36, 02-981 Warszawa

O materiałach perowskitowych



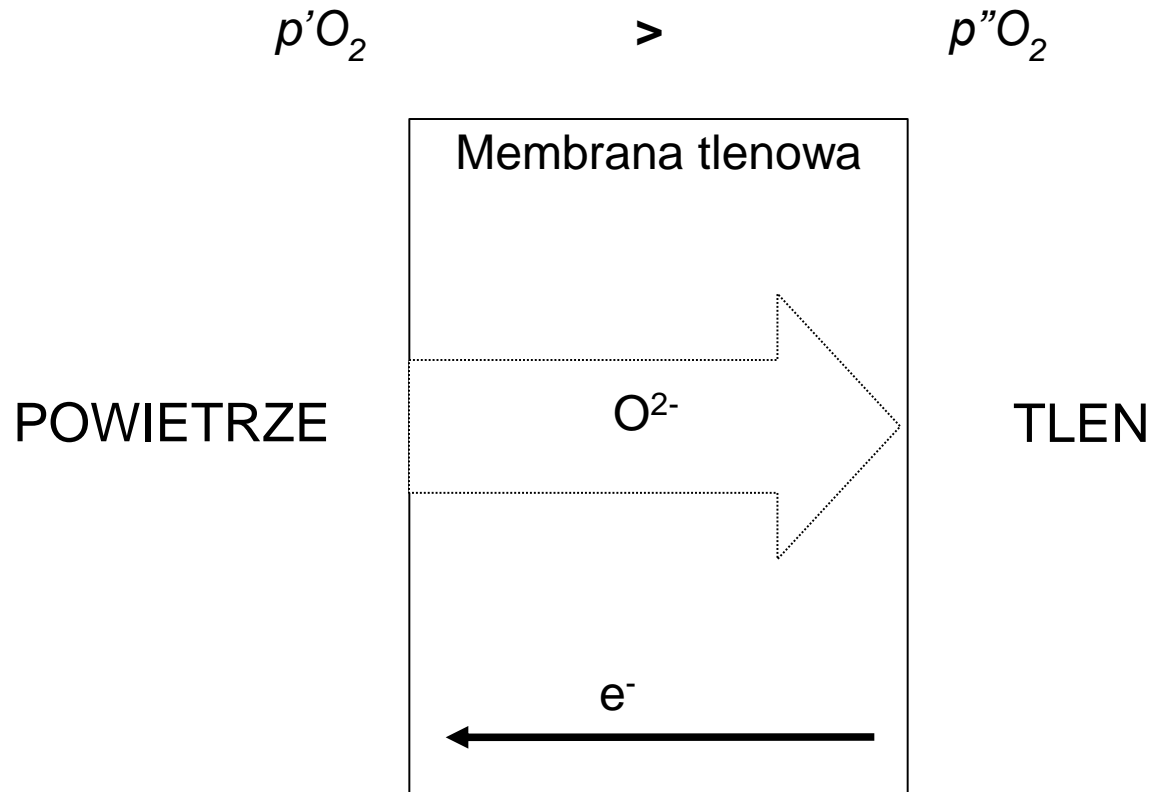
Struktura perowskitu [1]

Cechy charakterystyczne perowskitów:

- wysoka stabilność termiczna,
- mobilność tlenu,
- różnorodność pierwiastków zdolnych do tworzenia struktury ABO_3 .

1. Maciej Stodólny, Perovskite-based materials as an anode for Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs).

O perowskitowych membranach tlenowych

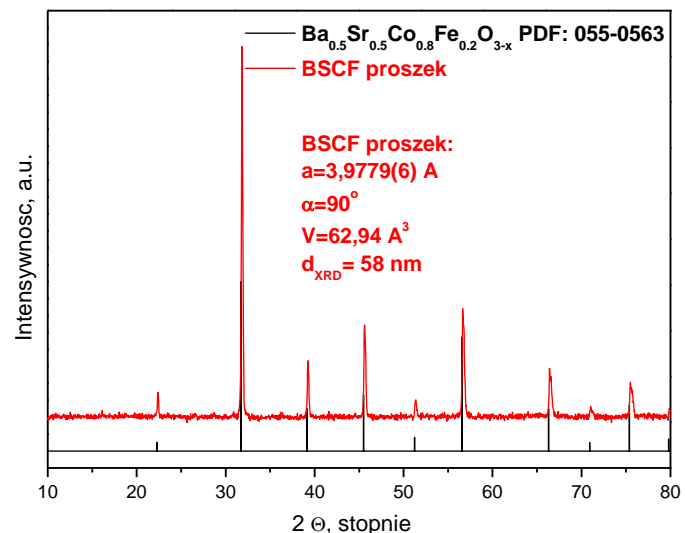
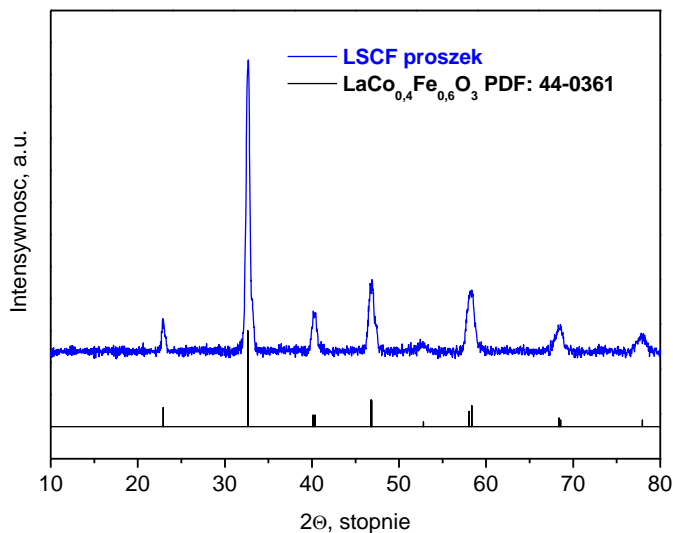


Schemat działania perowskitowej membrany tlenowej

Charakterystyka materiałów perowskitowych: $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3+\delta}$ (LSCF), $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3+\delta}$ (BSCF) i $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{4-\delta}$ (LNC)

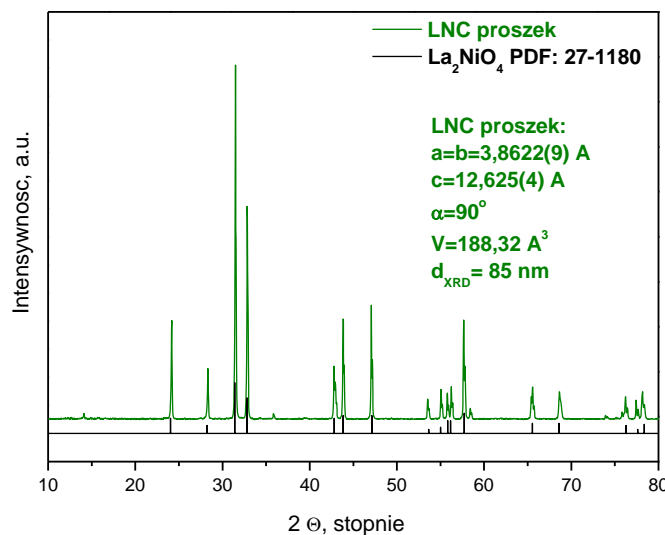
Oczekiwany i rzeczywisty skład chemiczny badanych proszków

Proszek	Skład oczekiwany	Skład rzeczywisty
LSCF	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$	$\text{La}_{0,59}\text{Sr}_{0,40}\text{Co}_{0,19}\text{Fe}_{0,80}\text{O}_3$
BSCF	$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	$\text{Ba}_{0,51}\text{Sr}_{0,50}\text{Co}_{0,80}\text{Fe}_{0,19}\text{O}_3$
LNC	$\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_4$	$\text{La}_2\text{Ni}_{0,88}\text{Co}_{0,11}\text{O}_4$



Widma XRD proszków LSCF, BSCF oraz widma referencyjne

Charakterystyka materiałów perowskitowych: $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3+\delta}$ (LSCF), $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3+\delta}$ (BSCF) i $\text{La}_2\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{4-\delta}$ (LNC)



Widmo XRD proszku LNC oraz widmo referencyjne

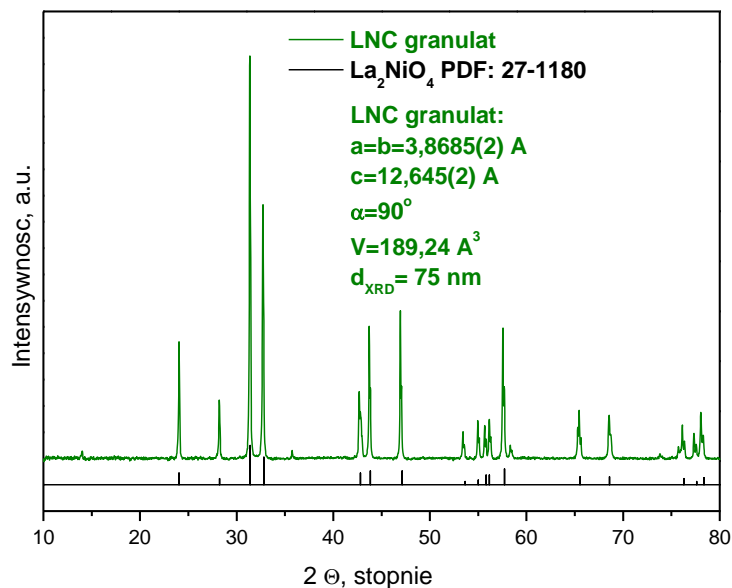
Powierzchnia właściwa i inne cechy tekstury proszków perowskitowych

Proszek	S_{BET} , m ² /g	Objętość porów, cm ³ /g	Średni promień porów, nm
LSCF	2,4	0,001	1,4
BSCF	1,1	0,001	1,8
LNC	1,5	0,002	1,6

Charakterystyka granulatów z proszków perowskitowych

Powierzchnia właściwa i inne cechy tekstury granulatów perowskitowych

Granulat	S_{BET} m^2/g	Objętość porów, cm^3/g	Średni promień porów, nm
LSCF	2,5	0,002	1,7
BSCF	1,5	0,001	1,6
LNC	2,8	0,004	2,1



Widmo XRD granulatu LNC oraz widmo referencyjne

Charakterystyka spieków z materiałów perowskitowych



Pastyłki z perowskitu LNC o wymiarach $\varnothing 9,7 \times 1,3$ mm po wypaleniu

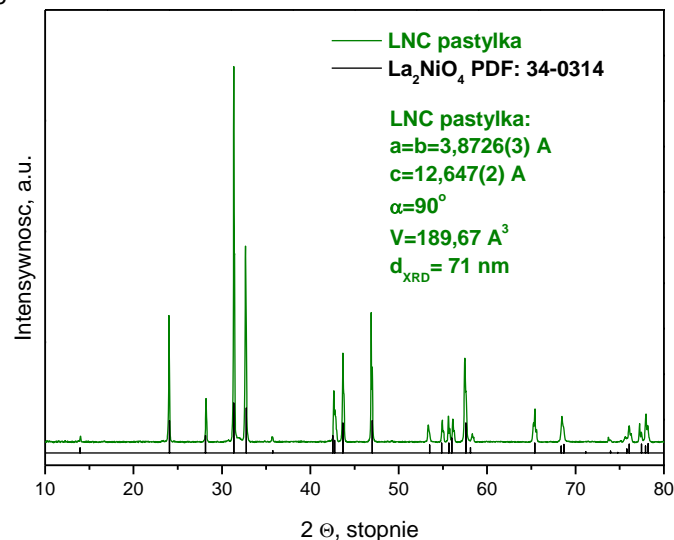
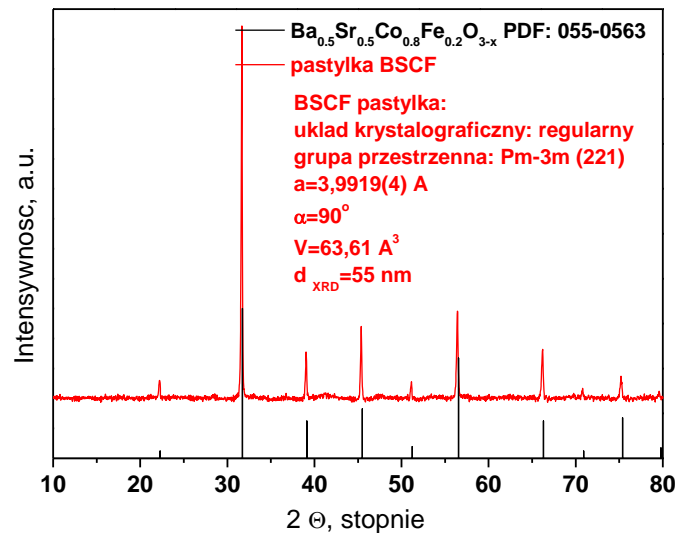
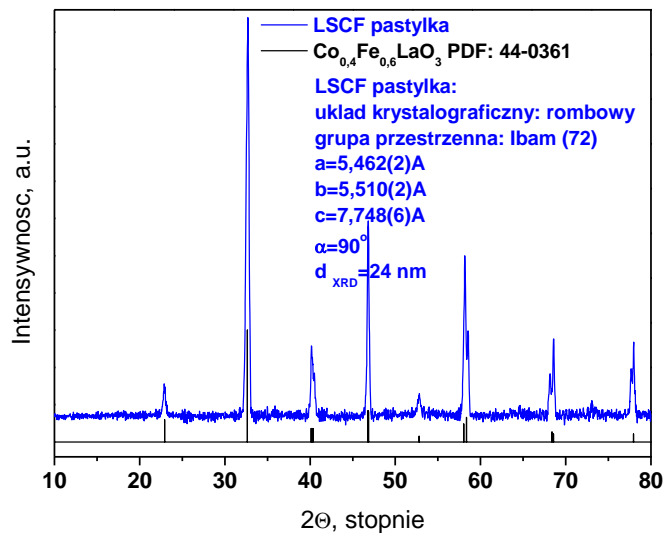
Gęstość pozorną, nasiąkliwość wodą i porowatość pozorną pastylek oraz gęstość teoretyczną

Spiek	Nasiąkliwość wodą, %	Gęstość pozorną, g/cm ³	Porowatość pozorną, %	Gęstość teoretyczną, g/cm ³ [2-4]	Wskaźnik gęstości pozornej do teoretycznej, %
LSCF	0,07	6,23	0,43	6,27	99,4
BSCF	0,02	5,13	0,09	5,81	88,3
LNC	0,05	6,90	0,37	7,01	98,4

Oczekiwany i rzeczywisty skład chemiczny badanych pastylek

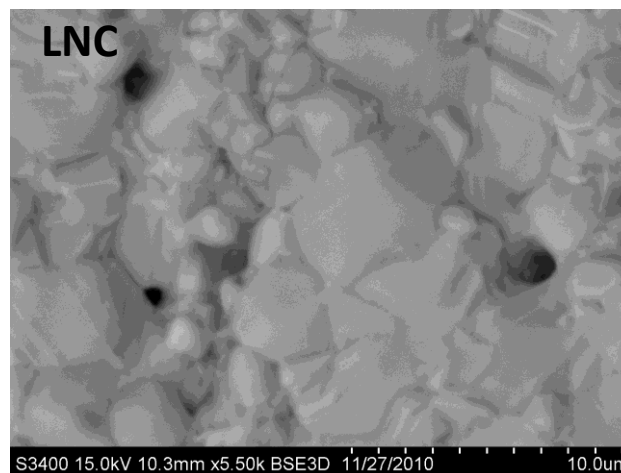
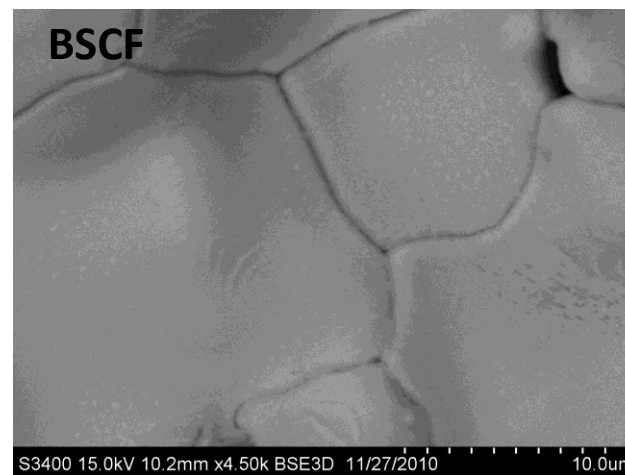
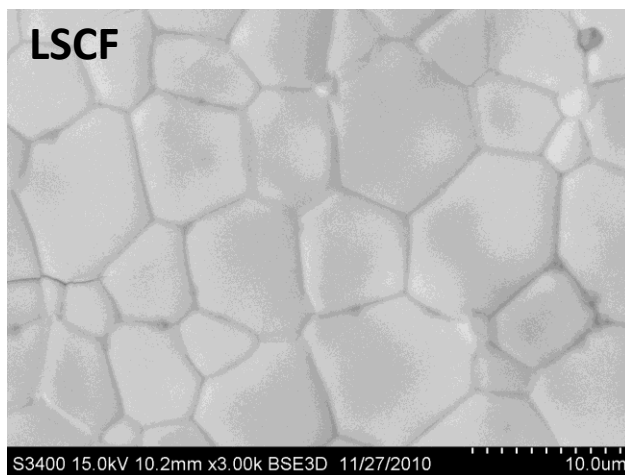
Pastyłka	Skład oczekiwany	Skład rzeczywisty
LSCF	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.41}\text{Co}_{0.19}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_3$
BSCF	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	$\text{Ba}_{0.48}\text{Sr}_{0.51}\text{Co}_{0.80}\text{Fe}_{0.18}\text{O}_3$
LNC	$\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$	$\text{La}_2\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.10}\text{O}_4$

Charakterystyka spieków z materiałów perowskitowych



Widma XRD pastylek LSCF, BSCF i LNC oraz widma referencyjne

Charakterystyka spieków z materiałów perowskitowych



Obraz SEM (BSE) powierzchni pastylek LSCF, BSCF i LNC

Charakterystyka spieków z materiałów perowskitowych

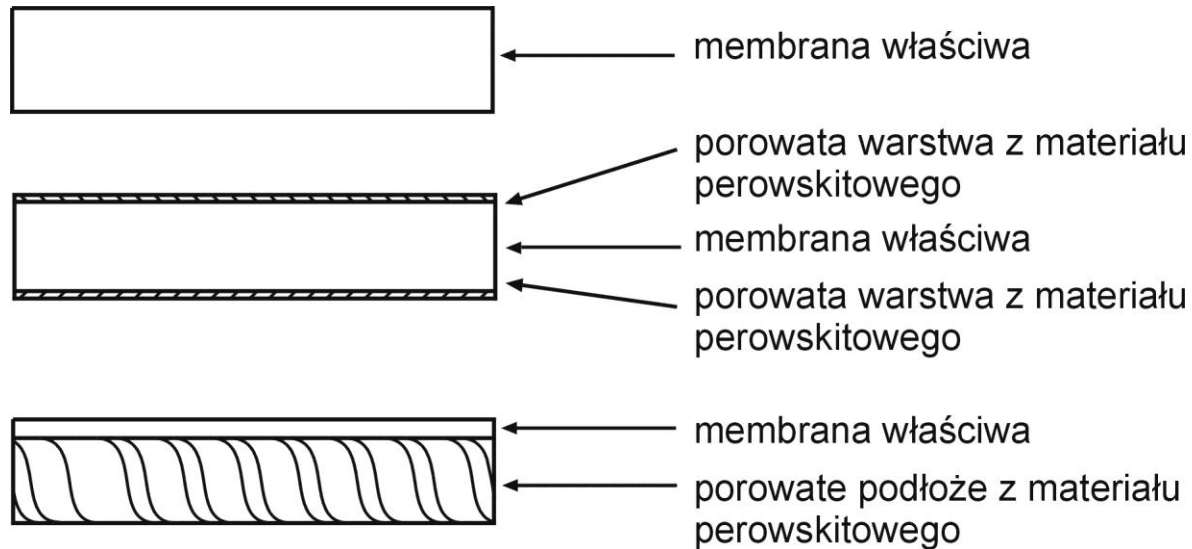


Bełki z perowskitu LNC po wypaleniu

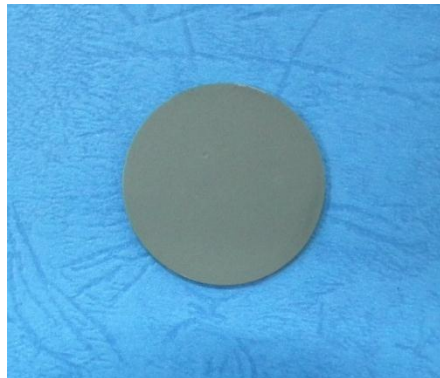
Wytrzymałość na zginanie i współczynnik rozszerzalności cieplnej tworzyw perowskitowych

Bełka	Wytrzymałość na zginanie R_g , MPa	Współczynnik rozszerzalności liniowej, $1/K$
LSCF	185	$15,2 \cdot 10^{-6}$
BSCF	57	$18,8 \cdot 10^{-6}$
LNC	191	$13,7 \cdot 10^{-6}$

Wykonanie membran płaskich z perowskitów LSCF, BSCF i LNC



Gęsta cienka membrana z perowskitu LNC po wypaleniu i oszlifowaniu

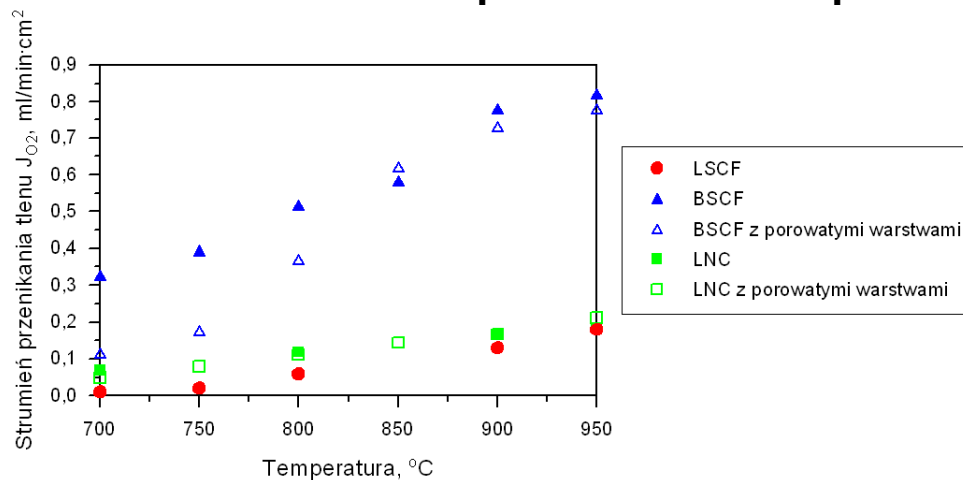


Gęsta cienka membrana z perowskitu BSCF z cienką porowatą warstwą

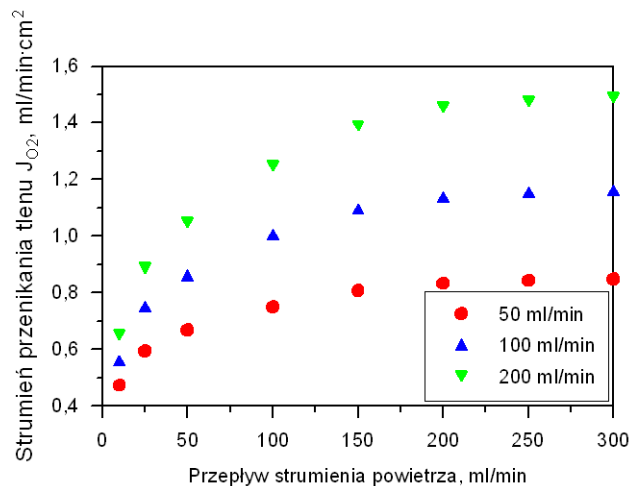


Cienka gęsta membrana LNC na porowatym podłożu

Przeprowadzenie badań strumienia przenikania tlenu przez membrany



Strumień przenikania tlenu w zależności od temperatury



Wpływ zmiany strumienia helu na gęstość strumienia tlenu w temperaturze 950°C dla membrany BSCF

Podsumowanie

- ❖ Metoda reakcji w fazie stałej umożliwia otrzymanie proszków perowskitowych o właściwościach odpowiednich do wytwarzania membran separujących tlen z powietrza.
- ❖ Wytypowano mieszany tlenek $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3+\delta}$ jako najlepiej rokujący materiał do wytwarzania membran.
- ❖ Uzyskanie korzystniejszej mikrostruktury membrany $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3+\delta}$ spowoduje zwiększenie przewodnictwa jonów tlenu.
- ❖ Zostanie wykonana synteza materiałów perowskitowych metodą spray pyrolysis.



Instalacja do wytwarzania proszków metodą spray pyrolysis

Dziękuję za uwagę