POLITECHNIKA WARSZAWSKA

WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

Rozprawa doktorska

mgr inż. Aleksandra Łysik

„Wielowarstwowa katoda węglanowego ogniwa paliwowego modyfikowana dodatkiem srebra"

Promotor

dr hab. inż. Tomasz Wejrzanowski, prof. uczelni

Promotor pomocniczy

dr inż. Karol Ćwieka

WARSZAWA 2022

Składam podziękowania za pomoc w realizacji pracy dla:

Promotora, Profesora Tomasza Wejrzanowskiego,

Promotora pomocniczego, Doktora inżyniera Karola Ćwieki

oraz

Profesora Jarosława Milewskiego,

Doktora Wena Xinga,

Magistra inżyniera Olafa Dybińskiego,

Magistra inżyniera Alexandra Martinchika,

Magistra inżyniera Jana Jamroza.

Badania zrealizowane w ramach niniejszej pracy doktorskiej
współfinansowane zostały ze środków:
Narodowego Centrum Nauki - „Badanie wpływu mikrostruktury i składu chemicznego na właściwości katalityczne porowatych elementów węglanowych ogniw paliwowych” (2017/27/B/ST8/02763)
oraz
Narodowego Centrum Badań i Rozwoju - „Innowacyjne węglanowo-ceramiczne materiały kompozytowe jako technologie wychwytu i separacji CO_2 dla zrównoważonej energetyki” (M-ERA_NET2/2016/04/2017)

Streszczenie

Światowe zapotrzebowanie na energię elektryczną stale wzrasta, co związane jest z postępującym rozwojem gospodarczym i społecznym. Obecnie, większość światowej produkcji energii pochodzi z elektrowni konwencjonalnych, wykorzystujących do swojego działania surowce nieodnawialne, takie jak paliwa kopalne. Dodatkowo, podczas ich działania, nie tylko uszczupla się zasoby surowców naturalnych, ale także emituje do atmosfery wiele substancji szkodliwych takich jak m.in. tlenki węgla czy azotu. W dobie kryzysu klimatycznego zachodzi zatem konieczność stosowania rozwiązań systemowych, zakładających nisko- lub bezemisyjną generację energii.

Jedno z obiecujących rozwiązań stanowią węglanowe ogniwa paliwowe (*ang. Molten Carbonate Fuel Cell - MCFC*). Zasada ich działania oparta jest o konwersję energii chemicznej dostarczanego paliwa w energię elektryczną poprzez zachodzące w urządzeniu reakcje elektrochemiczne. Pojedyncze ogniwo MCFC składa się z elektrod (katody i anody) rozdzielonych ciekłym (w temperaturze pracy – 600-650°C) elektrolitem. W typowym ogniwie MCFC, procesy elektrochemiczne zachodzące na katodzie są bardziej złożonej niż na anodzie a tym samym wolniejsze. Stąd główny nacisk badań zmierzających do zwiększenia wydajności ogniw MCFC zogniskowany jest na optymalizacji mikrostruktury i składu chemicznego katody.

Celem niniejszej pracy doktorskiej było zaprojektowanie, wytworzenie i charakterystyka wielowarstwowej katody modyfikowanej dodatkiem srebra, zapewniającej wzrost wydajności węglanowego ogniwa paliwowego. Materiały stosowane powszechnie jako katoda MCFC, zostały zmodyfikowane poprzez wprowadzenie wzmocnienia w postaci pianki niklowej oraz naniesienie warstwy srebra, o różnej grubości, przy użyciu techniki *tape casting*.

Mikrostruktura wytworzonych materiałów została scharakteryzowana za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej oraz badań porowatości metodą Archimedesa. Przeprowadzono również badania przewodności elektrycznej materiałów w funkcji temperatury. Efektywność wytworzonych katod analizowano na podstawie wyników wydajności w układzie pojedynczego ogniwa. Materiały, które w testach ogniwa uzyskały najwyższą efektywność poddano dalszym badaniom z wykorzystaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej, umożliwiającej pomiar składowych oporu wewnętrznego oraz ich analizę w powiązaniu z procesami zachodzącymi w ogniwie. Dla tej grupy materiałów przeprowadzono także analizę mikrostruktury po eksploatacji.

W celu określenia wpływu każdego z elementów wprowadzonych modyfikacji (pianka niklowa, warstwa srebra odlana techniką *tape casting*) na właściwości katody, a tym samym na pracę węglanowego ogniwa paliwowego, uzyskane wyniki zestawiono z danymi otrzymanymi dla jednowarstwowej katody, składającej się z taśmy niklowej odlanej techniką *tape casting* oraz katod dwuwarstwowych, składających się odpowiednio z warstwy niklu odlanej na piance niklowej oraz z warstwy niklu i srebra, bez wzmocnienia w postaci pianki.

Słowa kluczowe: węglanowe ogniwo paliwowe, katoda, srebro, nikiel, pianka niklowa

Abstract

The world's demand for electricity is continuously increasing due to economic and social development. Currently, most of the world's energy production comes from conventional power plants, which exploit non-renewable resources such as fossil fuels. Their operation not only depletes natural resources, but also emits harmful substances into the atmosphere, such as carbon and nitrogen oxides. Rapid progress of the climate change imposes to apply system solutions that assume low- or zero-emission energy generation.

One of the promising solutions is Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC). Its principle of operation is based on conversion of chemical energy of supplied fuel into electric energy through electrochemical reactions. A single MCFC cell consists of two electrodes (cathode and anode) separated by an electrolyte which is liquid at the operating temperature (600 – 650°C). In a typical MCFC, the electrochemical processes occurring at the cathode are more complex and slower than at the anode. Therefore, the major objectives of all research are to enhance the performance of the molten carbonate fuel cell by optimization of the microstructure and chemical composition of the cathode.

The objective of this thesis was to design, fabricate and characterize multilayer molten carbonate fuel cell cathode modified with silver addition in order to improve its efficiency. Materials commonly used as MCFC cathodes were modified by introducing nickel foam reinforcements and casting silver layers of various thickness using tape casting technique.

The microstructure of the materials fabricated within this studies was characterized by scanning electron microscopy and porosity studies using the Archimedes method. Temperature changes of the electrical conductivity of materials were also examined. The efficiency of the fabricated cathodes was analysed based on the results of the performance tests conducted under molten carbonate fuel cell operating conditions. The electrodes which implied the highest efficiency of the single cells were subjected to further investigations using electrochemical impedance spectroscopy, enabling dipper inside into understanding of the processes taking place at n the cathode. For this group of materials, post-operation microstructure analysis was also performed.

In order to determine the influence of each of the modified element (nickel foam, silver layer) the results were compared with the reference solutions obtained within previous studies.

Keywords: molten carbonate fuel cell, cathode, silver, nickel, nickel foam

Spis treści

1. Wstęp 13

1.1. Analiza polskiego i światowego rynku energetycznego 13

1.2. Węglanowe ogniwa paliwowe 20

1.3. Projektowanie struktury katody – mikrostruktura i skład chemiczny 26

2. Analiza stanu zagadnienia 28

2.1. Modyfikacje mikrostruktury katody węglanowego ogniwa paliwowego 28

2.2. Modyfikacje składu chemicznego katody węglanowego ogniwa paliwowego 29

3. Geneza pracy na tle nowoczesnych rozwiązań materiałowych 43

4. Cel naukowy i zakres pracy 45

5. Materiały i metody wytwarzania 46

6. Metody badawcze 51

6.1. Pomiary wielkości cząstek 51

6.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa 52

6.3. Pomiary porowatości metodą Archimedesa (hydrostatyczną) 53

6.4. Pomiary przewodności wytworzonych materiałów 54

6.4.1. Pomiary przewodności materiałów w temperaturze pokojowej 54

6.4.2. Pomiary przewodności materiałów w funkcji temperatury 55

6.5. Badania wydajności węglanowego ogniwa paliwowego 57

6.5.1. Badania wydajności węglanowego ogniwa paliwowego przy niskich przepływach gazów reakcyjnych 57

6.5.2. Badania wydajności węglanowego ogniwa paliwowego przy wysokich przepływach gazów reakcyjnych 59

6.6. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna 61

7. Wyniki i ich analiza 64

7.1. Charakterystyka proszków oraz pianek metali 64

7.2. Badania mikrostruktury wytworzonych materiałów 67

7.3. Pomiary przewodności 74

7.3.1. Pomiar przewodności materiałów w temperaturze pokojowej 74

7.3.2. Pomiar przewodności materiałów w funkcji temperatury..... 75

7.4. Badania wydajności węglanowego ogniwa paliwowego..... 77

7.4.1. Badania wydajności węglanowego ogniwa paliwowego przy niskich przepływach gazów reakcyjnych 77

7.4.2. Badania wydajności węglanowego ogniwa paliwowego przy wysokich przepływach gazów reakcyjnych 79

7.5. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna 82

7.6. Badania mikrostruktury analizowanych materiałów po eksploatacji 91

8. Podsumowanie i wnioski 98

9. Bibliografia 101

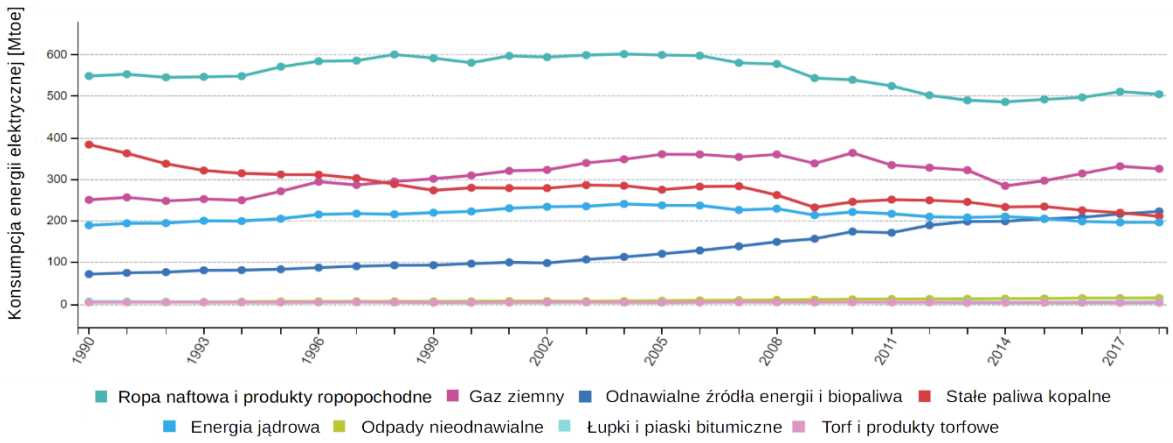
10. Spis rysunków..... 110

11. Spis tabel..... 113

1. Wstęp

1.1. Analiza polskiego i światowego rynku energetycznego

Z uwagi na postępujący rozwój technologiczny, światowa konsumpcja energii elektrycznej od wielu lat utrzymuje się na wysokim poziomie. Obecnie większość energii pozyskiwana jest przy wykorzystaniu metod konwencjonalnych bazujących na surowcach nieodnawialnych takich jak paliwa kopalne, czy ropa naftowa (rysunek 1.1). Malejące zasoby surowców naturalnych, a także panujący kryzys klimatyczny, stwarzają konieczność znacznego ograniczenia emisji substancji szkodliwych do atmosfery [1,2], co znajduje odwzorowanie m. in. w unijnej polityce klimatyczno-energetycznej do 2030 r. Zakłada ona m.in. redukcję emisji gazów cieplarnianych o co najmniej 40% (w stosunku do roku 1990), udział energii pozyskiwanej z odnawialnych źródeł energii (OZE) wynoszący min. 32% oraz 32,5% poprawę efektywności energetycznej [3].



Rys. 1.1 Ilość energii elektrycznej konsumowanej na przestrzeni lat 1990-2018, z uwzględnieniem rodzaju jej źródła [4]

W minionych latach, Polska poczyniła postępy w zmniejszeniu wpływu sektora energetycznego na środowisko naturalne m. in. poprzez modernizację oraz dywersyfikację struktur wytwarzania energii. Jednakże, zależność produkcji energii od paliw kopalnych jest nadal znacznie wyższa niż w przypadku innych państw członkowskich Unii Europejskiej. Wprowadzenie polityki energetycznej Polski do 2040 r. zakłada przeprowadzenie niskoemisyjnej transformacji energetycznej przy aktywnej roli odbiorcy końcowego, a także zaangażowaniu krajowego przemysłu. Transformacja ta, ma na celu zmniejszenie emisyjności sektora energetycznego poprzez działania takie jak wdrożenie energetyki jądrowej i energetyki wiatrowej na morzu, czy zwiększenie roli energetyki rozproszonej. Ponadto, dzięki inwestycjom w transformację sektora ciepłowniczego, elektryfikację transportu oraz promowaniu wykorzystywania lokalnych źródeł energii, działania prowadzone w ramach

transformacji mają w widoczny sposób poprawić jakość powietrza, która ma znaczący wpływ na zdrowie społeczeństwa [5].

Jednym z rozwiązań, pozwalającym na zmniejszenie emisyjności procesów pozyskiwania energii jest stosowanie alternatywnych źródeł energii (AZE) w rozproszonych systemach jej produkcji. Przykładem takiego rozwiązania są ogniwa paliwowe, których zasada działania oparta jest o konwersję energii chemicznej dostarczanego paliwa w energię elektryczną, poprzez reakcje elektrochemiczne. Sprawność tych urządzeń waha się w zakresie od 40 do 60% [6,7].

W zależności od rodzaju zastosowanego elektrolitu można wyróżnić takie rodzaje ogniw paliwowych jak: alkaliczne ogniwa paliwowe *(ang. Alkaline Fuel Cell – AFC)*, ogniwa paliwowe z kwasem fosforowym *(ang. Phosphoric Acid Fuel Cell – PAFC)*, ogniwa paliwowe z membraną do wymiany protonów *(ang. Proton Exchange Matrix Fuel Cell – PEMFC)*, ogniwa paliwowe zasilane bezpośrednio metanolem *(ang. Direct Methanol Fuel Cell – DMFC)*, będące modyfikacją ogniwa paliwowego z membraną do wymiany protonów, węglanowe ogniwa paliwowe *(ang. Molten Carbonate Fuel Cell – MCFC)* oraz stałotlenkowe ogniwa paliwowe *(ang. Solid Oxide Fuel Cell – SOFC)*. Szczegółową klasyfikację wymienionych rodzajów ogniw paliwowych przedstawiono w tabeli 1.1.

Innym rodzajem klasyfikacji ogniw paliwowych jest podział ze względu na temperaturę pracy, istotną z uwagi na obszar ich zastosowań. Wyróżnia się:

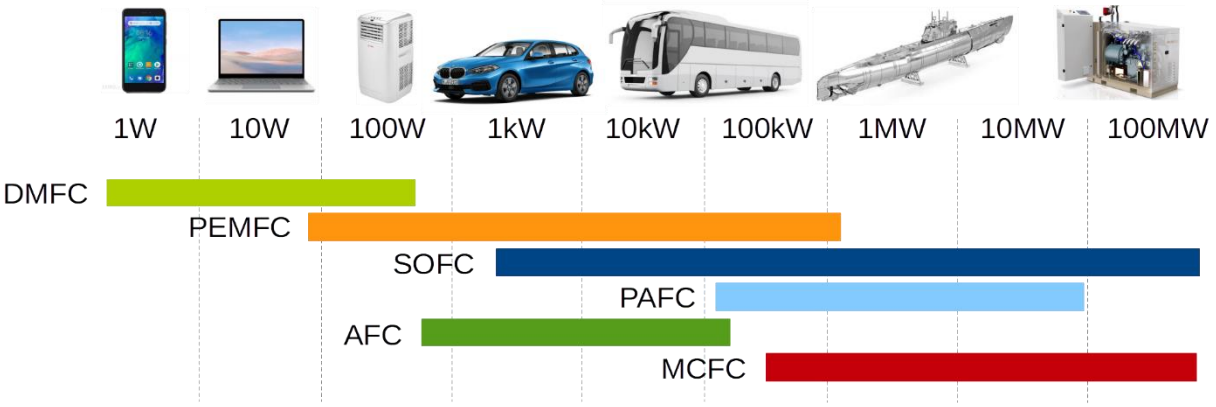
- niskotemperaturowe ogniwa paliwowe (temperatura pracy do ok. 150°C),
- średniotemperaturowe ogniwa paliwowe (temperatura pracy od ok. 150 do ok. 600°C),
- wysokotemperaturowe ogniwa paliwowe (temperatura pracy powyżej 600°C).

W zależności od rodzaju elektrolitu oraz temperatury pracy ogniwa paliwowe znajdują zastosowanie w różnego rodzaju sektorach (rysunek 1.2). Niskotemperaturowe ogniwa paliwowe, takie jak DMFC, czy PEMFC, stosowane są zwykle w aplikacjach przenośnych, takich jak telefony, powerbanki, czy komputery, ale także w sektorze transportu w pojazdach dwu- i trzykołowych, samochodach osobowych i dostawczych, autobusach, ciężarówkach, promach, łodziach podwodnych, a nawet statkach kosmicznych [11–13]. Ogniwa paliwowe, charakteryzujące się niską temperaturą pracy stosowane są także w przemyśle zbrojeniowym np. jako elementy zasilające urządzenia nawigacyjne, czy jako pomocnicze jednostki zasilające *(ang. Auxiliary Power Unit - APU)*, wykorzystywane np. do uruchamiania głównych silników większych urządzeń [14]. Wraz ze wzrostem temperatury pracy, maleją możliwości zastosowania ogniw paliwowych do zasilania urządzeń przenośnych. Ogniwa charakteryzujące się wyższą temperaturą pracy (SOFC i MCFC) są zatem wykorzystywane głównie

w zastosowaniach stacjonarnych, takich jak m. in. systemy kogeneracji energii (*ang. Combined Heat and Power – CHP*). Technologia ta wykorzystuje fakt, iż wysokotemperaturowe ogniwa paliwowe oprócz energii elektrycznej, generują także ciepło, które może być wtórnie wykorzystane na przykład do podwyższenia temperatury wody, wykorzystywanej w systemach grzewczych, zwiększając tym samym ogólną sprawność układu [15].

Tabela 1.1 Klasyfikacja ogniw paliwowych ze względu na zastosowany elektrolit oraz temperaturę pracy [8–10]

	Ogniwo paliwowe z elektrolitem alkaicznym **Alkaline Fuel Cell (AFC)**	Ogniwo paliwowe z membraną polimerową **Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)**	Ogniwo paliwowe z kwasem fosforowym **Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)**	Węglanowe ogniwo paliwowe **Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)**	Stałotlenkowe ogniwo paliwowe **Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)**
Elektrolit	roztwór KOH	membrana polimerowa	stężony H_3PO_4	mieszanina K_2CO_3 i Li_2CO_3	tlenki stałe np. ZrO_2
Temperatura pracy [°C]	80 – 120	40 – 140	150 – 220	650	500 – 1000
Paliwo	wodór, metan, hydrazyna	wodór	wodór, gaz ziemny, metan, biopaliwo	wodór, gaz ziemny, metan, biopaliwo	wodór, gaz ziemny, metan, biopaliwo
Utleniacz	tlen	tlen	tlen	dwutlenek węgla, tlen	tlen
Nośnik ładunku	OH^-	H^+	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}
Sprawność elektryczna	60 – 70 %	40 – 60 %	40 – 50 %	45 – 55 %	> 60 %
Zastosowania	Badania kosmosu, transport, zasilanie awaryjne	Rozproszone źródła energii, zasilanie awaryjne, napęd, pojazdy specjalne, transport	Rozproszone źródła energii	Scentralizowane, stacjonarne źródła energii	Duże systemy energetyczne, zasilanie pomocnicze



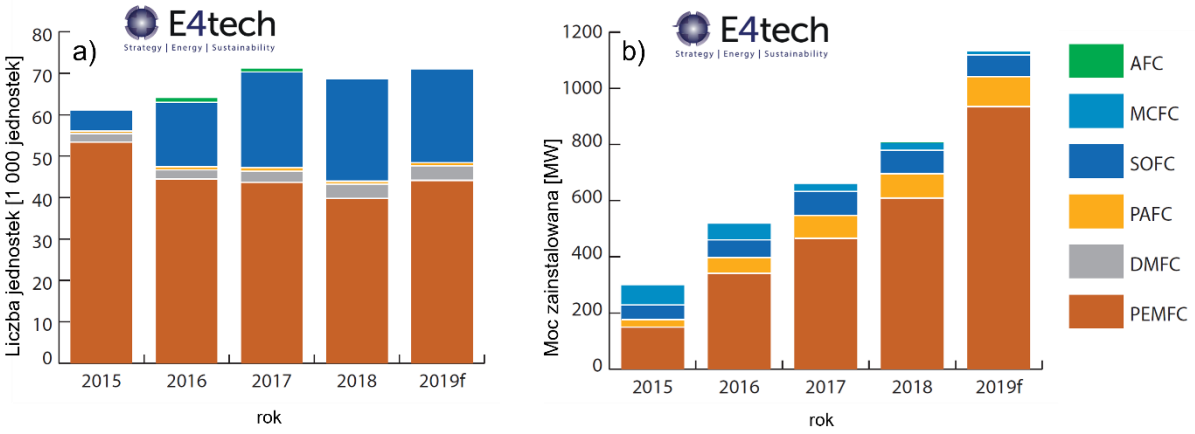
Rys. 1.2 Obszary zastosowań różnego rodzaju ogniw paliwowych (na podstawie [16])

Obecnie największą na świecie instalacją pojedynczych ogniw MCFC jest *Gyeonggi Energy Park* w Hwaseong w Korei Południowej (rysunek 1.3). Instalacja ta została uruchomiona w 2013 roku przez firmę POSCO ENERGY. Zainstalowana pojemność 58,8 MW umożliwia pokrycie 70% zużycia energii elektrycznej oraz 10% zużycia ciepła w Hwaseong [1,17].

Rys. 1.3 Gyeonggi Energy Park w Hwaseong w Korei Południowej [18]

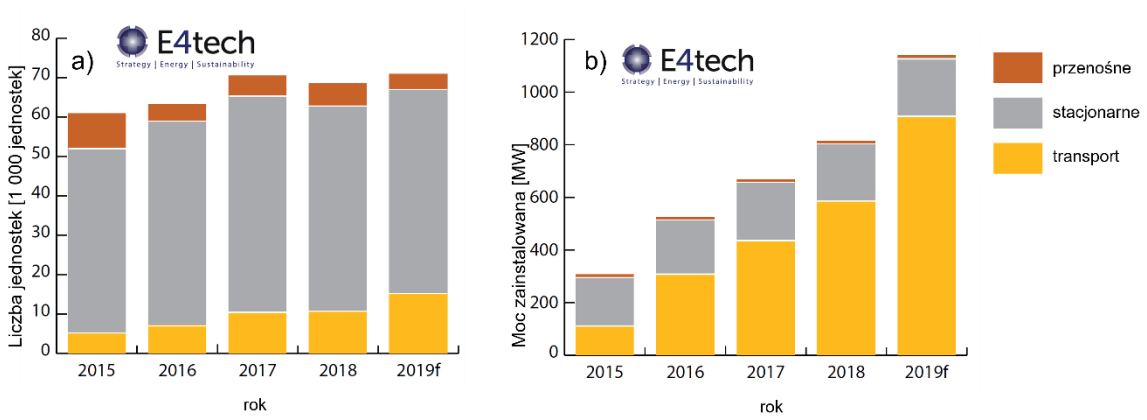
Zainteresowanie technologią ogniw paliwowych stale rośnie. W roku 2014 na rynku światowym wyprodukowane zostało 63 600 jednostek ogniw paliwowych różnego typu, podczas gdy w roku 2019 było to 70 900 jednostek. Na przestrzeni 5 lat, liczba ogniw paliwowych na rynku wzrosła zatem o 7 300 jednostek. Wraz ze wzrostem liczby jednostek ogniw paliwowych, wzrosła także generowana przez nie moc. W 2019 roku wynosiła ona 1 129,6 MW, podczas gdy w roku 2014 było to 185,4 MW, a zatem na przestrzeni 5 lat moc możliwa do uzyskania przy zastosowaniu ogniw paliwowych różnego typu, wzrosła o 944,2 MW [3,19]. Jak przedstawiono na rysunku 1.4 największy udział w rynku światowym od wielu lat mają ogniwa PEMFC (stosowane głównie w sektorze transportu). W 2019 roku na rynku pojawiło się 44 000 jednostek tych ogniw, o zainstalowanej mocy wynoszącej ponad 900 MW, co stanowi większość mocy zainstalowanej we wszystkich rodzajach ogniw paliwowych na świecie. Główni producenci tego typu ogniw to firmy Hyundai i Toyota.

Drugimi w kolejności pod względem zainstalowanej mocy są stałotlenkowe ogniwa paliwowe (SOFC), produkowane przez firmy Aisin, SOLIDpower oraz Bloom Energy. W 2019 roku zainstalowano 22 800 jednostek ogniw tego typu. Ogniwa typu PAFC odpowiadają za 100 MW zainstalowanej światowej mocy, a ogniwa MCFC za 10 MW [19].



Rys. 1.4 a) Liczba wyprodukowanych jednostek ogniw paliwowych w latach 2015-2019 z podziałem na rodzaj ogniwa, b) Moc zainstalowana w poszczególnych rodzajach ogniw paliwowych w latach 2015-2019 (na podstawie [19])

Przeważająca część wzrostu udziału mocy ogniw paliwowych w rynku światowym spowodowana jest rozwojem w sektorze transportu (rysunek 1.5), przede wszystkim w dziedzinie lekkich pojazdów zasilanych ogniwami paliwowymi, które są powszechnie stosowane m.in. w Japonii oraz Korei Południowej ale także pracami rozwojowymi dotyczącymi sektora pojazdów ciężkich takich jak autobusy, ciężarówki, czy pojazdy specjalne [7]. W 2019 roku za 2/3 mocy zainstalowanej w ogniwach, w sektorze transportu, odpowiadały ogniwa wyprodukowane przez firmę Hyundai oraz Toyota. Pozostała część mocy zainstalowana była w ogniwach firm Honda i Daimler, stosowanych głównie pojazdach ciężkich. Całkowita moc ogniw zainstalowanych w transporcie stanowiła 80% mocy zainstalowanej w ogniwach w skali światowej. W 2019 roku nastąpiła również zmiana głównego gracza w sektorze produkcji ogniw paliwowych stosowanych w transporcie. Po wieloletniej dominacji na rynku firmy Toyota (w 2019: 2 700 wyprodukowanych ogniw, 300 MW zainstalowanej mocy), pozycję lidera na rynku objęła firma Hyundai (w 2019: 4 750 wyprodukowanych ogniw, 450 MW zainstalowanej mocy). Moc zainstalowana w ogniwach do zastosowań stacjonarnych utrzymuje się na podobnym poziomie na przestrzeni lat. Rynek ogniw do zastosowań przenośnych jest zdominowany przez jeden typ ogniwa – DMFC. Ogniwa te produkowane są głównie przez europejską firmę DFC Energy, jednakże, udział zainstalowanej w nich mocy w całkowitej światowej mocy zainstalowanej w ogniwach paliwowych jest znikomy [19].



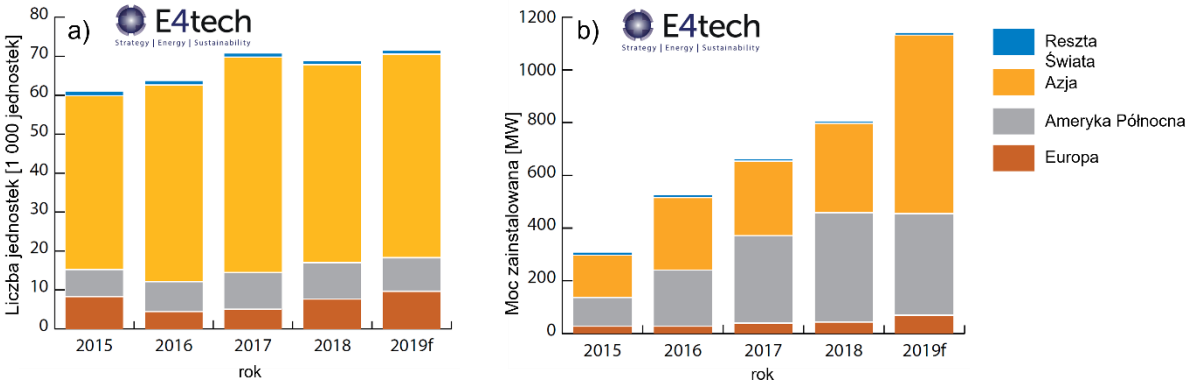
Rys. 1.5 a) Liczba wyprodukowanych jednostek ogniw paliwowych w latach 2015-2019 z podziałem na typ zastosowania, b) Moc zainstalowana w poszczególnych sektorach zastosowań ogniw paliwowych w latach 2015-2019 (na podstawie [19])

W związku z panującym kryzysem klimatycznym oraz stale zaostrzanymi wytycznymi dotyczącymi ograniczania emisji substancji szkodliwych do atmosfery, coraz więcej przedsiębiorstw wdraża do swoich zastosowań ogniwa paliwowe, z uwagi na fakt, iż podczas działania emitują one o ok. 30 – 50% mniej dwutlenku węgla oraz cząstek NO_x i SO_x, niż w przypadku zastosowania konwencjonalnych źródeł energii [20]. W celu przeprowadzenia dalszej analizy świat podzielony został na 4 regiony (rysunek 1.6): Azję (główni gracze: Hyundai, Toyota, Aisin, Fuji Electrics), Amerykę (główni gracze: FuelCell Energy, Bloom Energy, Doosan Fuel Cell), Europę (główni gracze: SolidPower, SFC Energy) oraz resztę świata, w której moc uzyskiwana w wyniku działania ogniw paliwowych jest znikoma [19,21].

Rys. 1.6 Główni gracze w poszczególnych regionach na rok 2019 (na podstawie [19])

Światowym liderem na rynku ogniw paliwowych jest Azja. Moc zainstalowana w ogniwach paliwowych w tym regionie (w szczególności w sektorze transportu) w 2019 r.

stanowiła 50% światowej mocy zainstalowanej we wszystkich typach ogniw paliwowych na całym świecie. Ponadto, Japonia, Korea Południowa i Chiny w swoich planach gospodarczych zakładają zwiększenie udziału wodoru w gospodarce krajowej, co będzie sprzyjało dalszemu rozwojowi sektora ogniw paliwowych w tych państwach. Zarówno Ameryka (8 600 jednostek), jak i Europa (9 700 jednostek) pod względem liczby zainstalowanych jednostek pozostają na podobnym poziomie rozwoju (rysunek 1.7a), jednakże moc zainstalowana w ogniwach na terenie Ameryki (328 MW) jest dużo większa niż w Europie (69 MW) (rysunek 1.7b) [19]. Podczas gdy na rynku azjatyckim oraz północnoamerykańskim odnotowywany jest stały wzrost liczby jednostek ogniw paliwowych oraz generowanej przez nie mocy, rozwój tego rynku na terenie Unii Europejskiej pozostaje niewielki [17,19,22,23]. W Europie prowadzone są jednak działania, mające na celu popularyzację i rozwój technologii ogniw paliwowych. Wśród nich można wyróżnić podjęcie partnerstwa publiczno-prywatnego *The Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking – FCH JU*, w ramach programu Horyzont 2020 [7], w ramach którego zrealizowano m. in. projekt *Ene.field* we współpracy z takimi firmami jak Baxi, Bosch, Ceres, Hexis, SOFCPower i Vaillant [24], czy projekt PACE *(Pathway to a Competitive European Fuel Cell micro-Cogeneration Market)*, skupiający 5 wiodących europejskich dostawców ogniw paliwowych: BDR Thermea, Bosch, SOLIDpower, Sunfire i Viessmann [25].



Rys. 1.7 a) Liczba jednostek ogniw paliwowych w latach 2015-2019 wyprodukowanych w poszczególnych regionach, b) Moc zainstalowana w ogniwach paliwowych w poszczególnych regionach w latach 2015-2019 [19]

Rynek ogniw paliwowych wykazuje duże możliwości rozwoju w skali globalnej. Obecnie, znajduje się on w fazie dojrzałości, jednak oczekuje się, że jego wkład w rynek globalny, w ciągu najbliższych sześciu lat, znacząco wzrośnie. Poważne ograniczenie przy zakupie ogniw paliwowych stanowią wysokie koszty wdrożenia technologii. Jednakże ostatnie innowacje, takie jak wprowadzenie wysoko wydajnych technologii przenośnych, prawdopodobnie pozwolą na obniżenie kosztów i dotarcie do szerszego segmentu odbiorców. Przemysł motoryzacyjny stanowi główny motor napędowy do rozwoju ogniw paliwowych na

rynku europejskim, jednak ze względu na rosnące zapotrzebowanie energetyczne w działalności przemysłowej, ogniwa paliwowe zyskują na popularności również w zastosowaniach stacjonarnych. Przewiduje się, że wielkość światowego rynku ogniw paliwowych osiągnie 22,19 mld USD w 2024 r. przy CAGR *(ang. Compound Annual Growth Rate)* wynoszącym 22% w latach 2019-2024 [10,20].

1.2. Węglanowe ogniwa paliwowe

Węglanowe ogniwa paliwowe *(ang. Molten Carbonate Fuel Cell – MCFC)* wraz ze stałotlenkowymi ogniwami paliwowymi *(ang. Solid Oxide Fuel Cell – SOFC)* zaliczane są do grupy wysokotemperaturowych ogniw paliwowych. Zastosowanie podwyższonej temperatury pracy, wynoszącej w przypadku węglanowych ogniw paliwowych 650°C, powoduje, że szybkość reakcji elektrochemicznych jest dużo wyższa niż w przypadku ogniw niskotemperaturowych, a także obniża wrażliwość ogniwa na obecność zanieczyszczeń w paliwie. Dzięki temu możliwe jest stosowanie gazów o czystości technicznej [26,27]. Ponadto, wysoka temperatura pracy umożliwia zastosowanie tego rodzaju ogniw w układach kogeneracyjnych *(ang. Combined Heat and Power – CHP)*, w których ciepło reakcji wykorzystywane jest do generowania dodatkowej energii elektrycznej [28–30].

W węglanowych ogniwach paliwowych, w temperaturze pracy, reforming paliwa może zachodzić wewnątrz urządzeń, co w znaczący sposób wpływa na podwyższenie ich sprawności, która może osiągać wartości do 60% [31–33]. Dodatkowo ogniwa te mogą pracować w skojarzeniu, jednocześnie dostarczając ciepło do układów zewnętrznych, a obecność dwutlenku węgla, który w przypadku niskotemperaturowych ogniw paliwowych stanowi zanieczyszczenie gazów wlotowych i powoduje zmniejszenie ich mocy, dodatkowo wspomaga pracę ogniwa [8,34]. W warunkach instalacji przemysłowych węglanowe ogniwa paliwowe pracują w stosach paliwowych, złożonych z kilkudziesięciu pojedynczych ogniw.

Budowa oraz parametry pracy ogniw paliwowych są w dużej mierze zdeterminowane są przez rodzaj zastosowanego elektrolitu. W węglanowych ogniwach paliwowych, w roli elektrolitu stosowana jest eutektyczna mieszanina węglanów litu i potasu $(Li/K)_2CO_3$ w stosunku (62/38)% mol. lub, rzadziej, litu i sodu $(Li/Na)_2CO_3$ w stosunku (58/42)% mol. W celu zapewnienia najwyższej przewodności jonowej dla transportu jonów węglanowych (CO_3^{2-}) w czasie pracy ogniwa konieczne jest utrzymanie temperatury pracy w zakresie od 600 do 650°C. W temperaturze tej, mieszanina węglanów litu i potasu przechodzi w stan ciekły. Elektrolit umieszczony jest w osnowie, wykonanej z porowatej ceramiki glinianu litu (γ-$LiAlO_2$), charakteryzującej się wielkością porów ok. 0,3 μm oraz porowatością ok. 50%.

Dzięki działaniu sił kapilarnych elektrolit zatrzymywany jest wewnątrz porów osnowy, co zapobiega jego wyciekom, zapewniając tym samym optymalne warunki do transportu jonów węglanowych. Osnowa wypełniona elektrolitem umiejscawiana jest między dwoma porowatymi elektrodami: anodą i katodą. Anoda wytwarzana jest z niklu bądź stopu Ni-Cr i charakteryzuje się wielkością porów od 5 do 7 μm oraz porowatością wynoszącą 60 – 70%. Katoda również stanowi spiek niklowy, który jest jednak utleniany *in situ* do tlenku niklu (NiO), podczas procesów rozruchu węglanowego ogniwa paliwowego. Jej porowatość, w stanie surowym, wynosi ok. 60 – 80%, a wielkość porów zawiera się w przedziale od 10 do 12 μm. Na skutek zachodzenia procesów utleniania elektrody, po eksploatacji, porowatość oraz wielkość porów zostają zmniejszone do wartości wynoszących odpowiednio 40 – 60% oraz 7 do 10 μm [35–37]. Tak określone właściwości umożliwiają transport masy poprzez elektrodę oraz jej infiltrację przez eutektyczną mieszaninę stopionych węglanów litu i potasu. Zapewnia to optymalny stopień wypełnienia katody przez elektrolit (15 – 30%) [38,39] oraz umożliwia zachodzenie reakcji redukcji tlenu. Parametry materiałów wykorzystywanych powszechnie w węglanowych ogniwach paliwowych przedstawiono na rysunku 1.8.

Do działania węglanowego ogniwa paliwowego niezbędny jest stały dostęp paliwa oraz utleniacza. Jako paliwo najczęściej wykorzystywany jest wodór, jednakże w zależności od zastosowanych rozwiązań technologicznych istnieje możliwość wykorzystania innego rodzaju paliwa takiego jak np. metan, czy gaz ziemny [40–42]. Utleniacz stanowi natomiast mieszanina dwutlenku węgla i powietrza. W zależności od zastosowanych gazów, równania reakcji zachodzących podczas pracy ogniwa mogą nieznacznie różnić się od siebie. Poniżej opisano mechanizmy reakcji dla węglanowego ogniwa paliwowego zasilanego wodorem oraz mieszaniną dwutlenku węgla i powietrza.

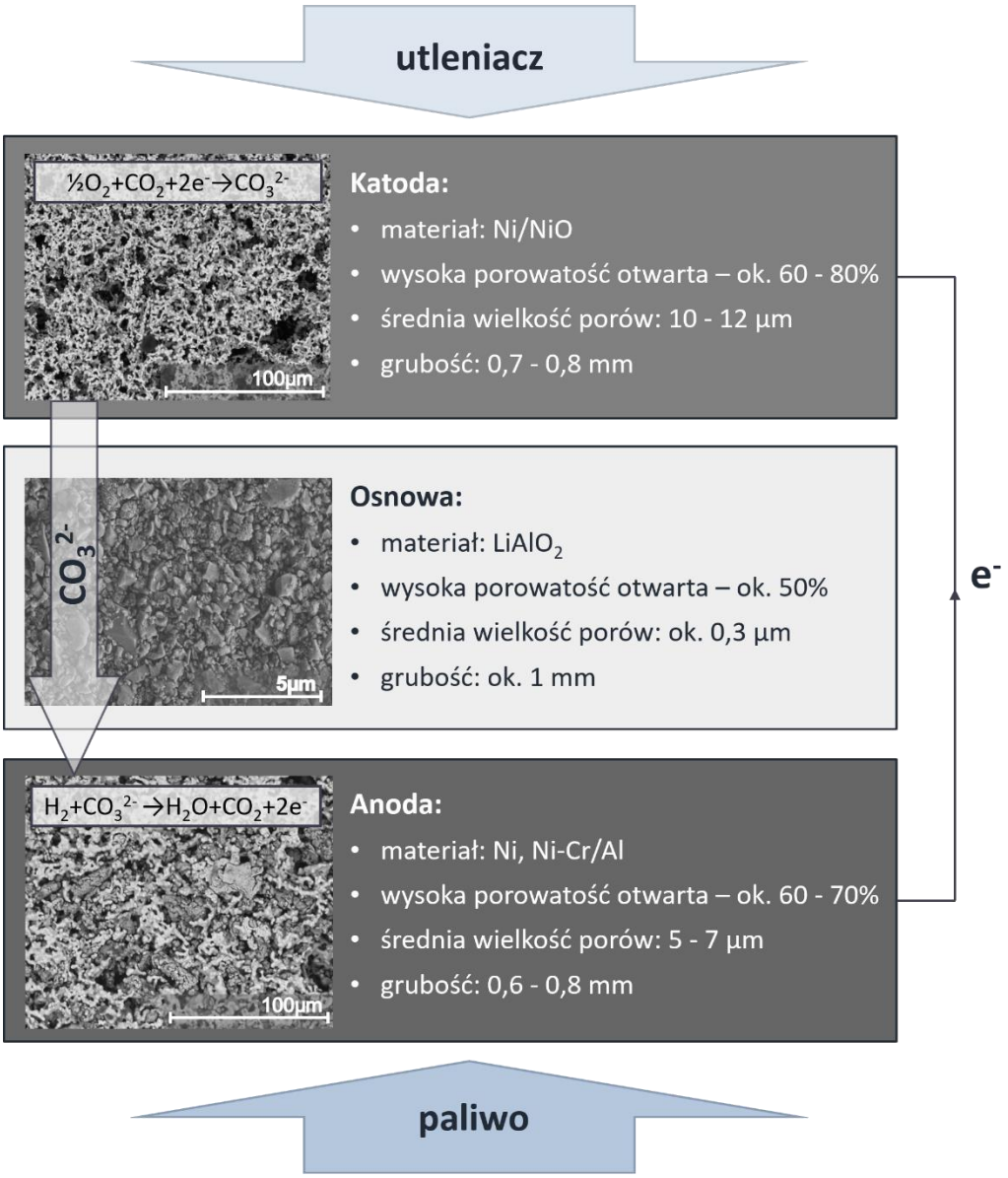
W czasie pracy ogniwa od strony katody dostarczany jest utleniacz, który następnie, w obecności katalizatora (katody) oraz wolnych elektronów poddawany jest reakcji redukcji:

$$0{,}5O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-} \tag{1}$$

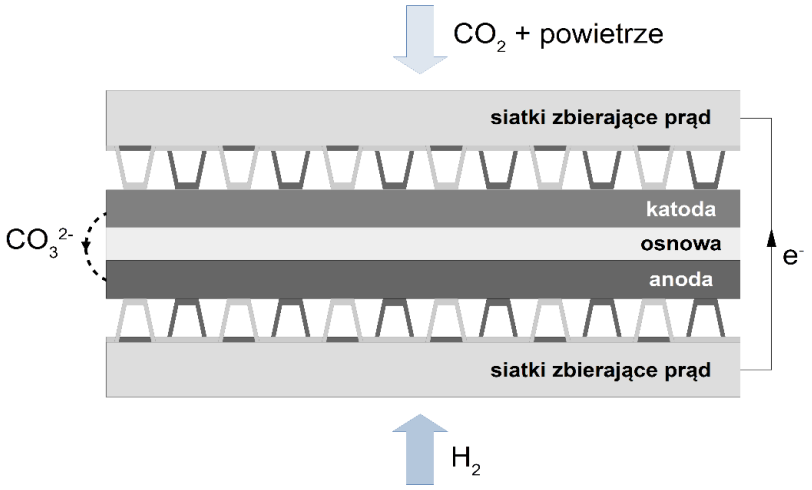
Produkt reakcji redukcji stanowią jony węglanowe, które następnie transportowane są w kierunku anody, poprzez osnowę wypełnioną elektrolitem. Na anodzie zachodzi reakcja utleniania wodoru:

$$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 2e^- \tag{2}$$

w efekcie której powstaje woda, dwutlenek węgla, ciepło oraz elektrony. Powstałe elektrony transportowane są zewnętrznym obwodem elektrycznym w kierunku katody, generując tym samym energię elektryczną. Schemat działania węglanowego ogniwa paliwowego przedstawiono na rysunku 1.9.

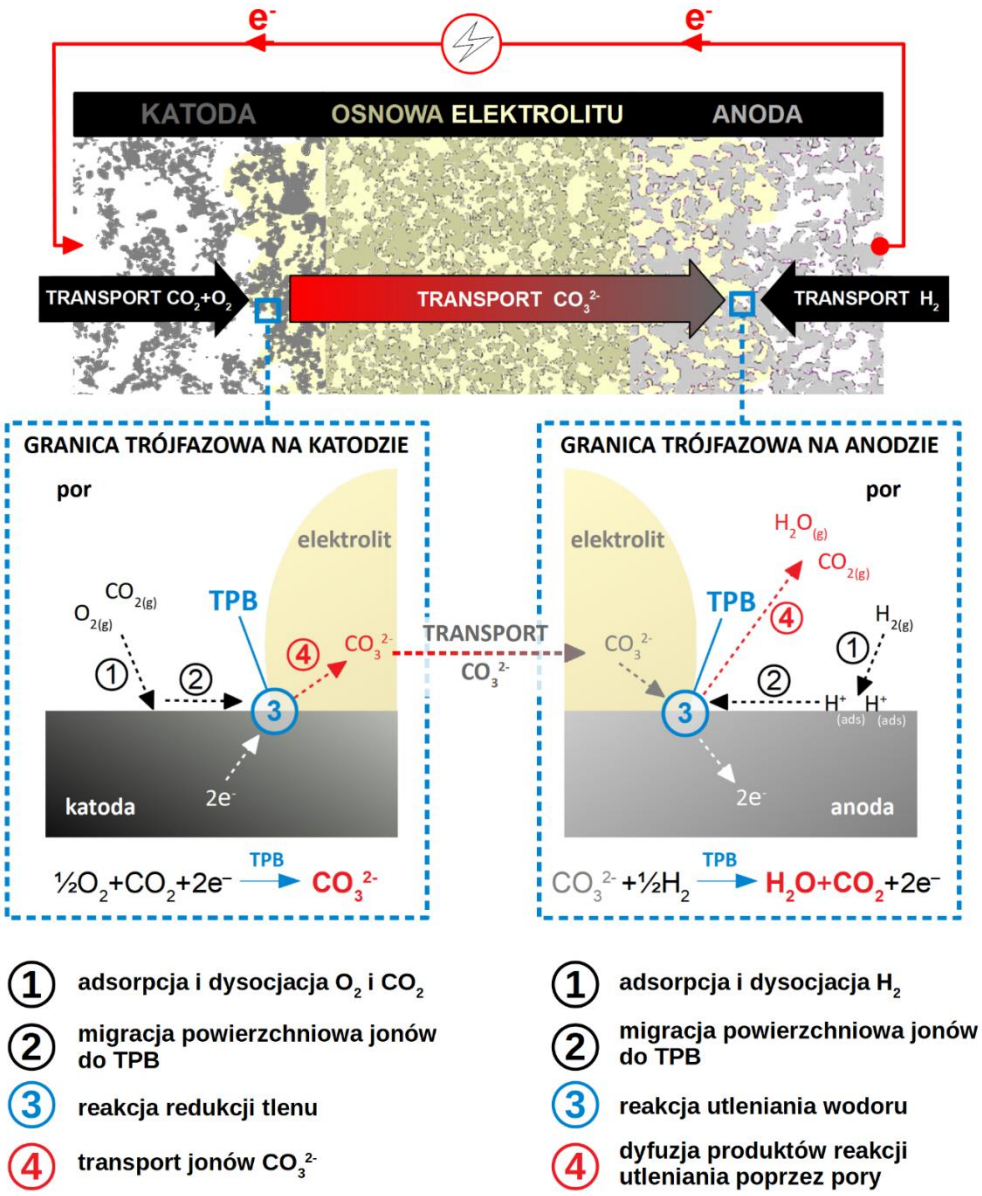


Rys. 1.8 Parametry materiałów stosowanych jako komponenty węglanowego ogniwa paliwowego (na podstawie [35,36])



Rys. 1.9 Schemat działania węglanowego ogniwa paliwowego

Przyjmuje się, że reakcje elektrodowe zachodzą na granicach potrójnych *(ang. Triple Phase Boundary – TPB)*, czyli liniach stanowiących styk trzech faz: powierzchni elektrody, gazu utleniającego, bądź paliwa oraz stopionego elektrolitu [43]. Do zajścia zarówno reakcji katodowej, jak i anodowej konieczne jest wystąpienie poprzedzających je procesów, na które składają się: transport elektronów pomiędzy siatkami zbierającymi prąd a miejscami reakcji poprzez fazę przewodzącą elektronowo (elektrodę), oddanie/przyjęcie elektronów poprzez jony zaadsorbowane z fazy gazowej na powierzchni elektrody w celu wytworzenia jonów węglanowych oraz transport powstałych jonów poprzez fazę przewodzącą jonowo (elektrolit) [44]. Schemat granicy potrójnej na anodzie oraz katodzie węglanowego ogniwa paliwowego przedstawiono na rysunku 1.10.



Rys. 1.10 Schemat granicy trójfazowej (TPB) na katodzie oraz anodzie węglanowego ogniwa paliwowego [45]

Podczas pracy węglanowego ogniwa paliwowego elektrolit, który na skutek działania podwyższonej temperatury przechodzi w stan ciekły zwilża powierzchnię anody oraz katody. Z uwagi na przepływ prądu poprzez przewodzący materiał elektrod, na ich powierzchni indukowany jest ujemny ładunek, co w połączeniu ze zjawiskiem zwilżania przez elektrolit, prowadzi do powstawania przypowierzchniowej strefy bogatej w kationy [44].

Reakcja redukcji tlenu charakteryzuje się najniższą szybkością, a zatem procesy zachodzące na katodzie stanowią czynnik ograniczający możliwą do uzyskania wydajność węglanowego ogniwa paliwowego. Istnieje zatem konieczność dogłębnego poznania i wyjaśnienia jej mechanizmów. W niniejszej tematyce przeprowadzonych zostało wiele badań, jednakże nie dostarczyły one szczegółowych informacji o złożonym mechanizmie reakcji. K. Czelej i inni [46] w swojej pracy przedstawili propozycję mechanizmu reakcji katodowej w węglanowych ogniwach paliwowych. Zakładając, że reakcja redukcji tlenu przebiega zgodnie z równaniem (1) oraz zachodzi w obecności mieszaniny tlenu i dwutlenku węgla, przeprowadzono symulacje z pierwszych zasad *(ab initio)* w skali atomowej, z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości. Obliczenia wykonane zostały dla powierzchni swobodnej (111) tlenku niklu, wykazującej rekonstrukcję oktopolarną p(2×2), która występuje najczęściej w warunkach bogatych w tlen [47]. Na podstawie uzyskanych wyników zbudowany został model numeryczny, umożliwiający rozważenie prawdopodobnych scenariuszy konwersji dwutlenku węgla do jonów węglanowych w warunkach pracy ogniwa. W reakcji redukcji tlenu substrat stanowi tlen zaadsorbowany na powierzchni tlenku niklu, który następnie w wyniku reakcji z CO_2 bierze udział w tworzeniu jonów węglanowych (CO_3^{2-}). Tym samym, w wyniku desorpcji anionu, na powierzchni katody powstają wakanse tlenowe. Następnie wakanse te uzupełniane są w wyniku dysocjacji zaadsorbowanego tlenu cząsteczkowego, który ulega aktywacji z uwagi na zjawisko przenoszenia ładunku z podłoża i ponownie bierze udział w tworzeniu jonów węglanowych. Na podstawie przeprowadzonych symulacji stwierdzono, iż reakcja ta może zachodzić w skutek występowania sekwencji mechanizmów *Mars-van Krevelen* oraz *Eley-Rideal,* co znajduje potwierdzenie w przeprowadzonych wcześniej badaniach eksperymentalnych [48,49].

W nowszych badaniach postuluje się, że na przebieg reakcji katodowej poza udziałem powierzchni granic potrójnych w strukturze elektrody, istotny wpływ ma również powierzchnia właściwa granicy międzyfazowej elektrolit–gaz. S. Haj Ibrahim i inni [50] w swojej pracy zasymulowali efekt kapilarnego podciągania ciekłego elektrolitu w porach katody, której model 3D uzyskano na podstawie badań mikro-tomografii rentgenowskiej. W wyniku przeprowadzonych obliczeń zwizualizowano rozkład przestrzenny elektrolitu w porach

elektrody. Analiza ilościowa struktury pozwoliła zauważyć, że pory o mniejszych średnicach wypełniane są całkowicie elektrolitem, podczas gdy w przypadku porów o większej średnicy, na ich powierzchni powstaje jedynie cienka warstwa elektrolitu. W pracy zestawiono wyniki wydajności dla ogniw z katodami o różnym rozkładzie wielkości porów oraz wyliczone dla poszczególnych katod wartości gęstości granic potrójnych i powierzchni właściwej granicy międzyfazowej elektrolit–gaz. Najwyższe wartości gęstości mocy oraz powierzchni właściwej granicy międzyfazowej elektrolit–gaz, uzyskano dla katody o dwumodalnym rozkładzie wielkości porów. Jednakże, gęstość granic potrójnych dla tej próbki była najniższa spośród analizowanych. Może to zostać wytłumaczone poprzez fakt istnienia dodatkowego mechanizmu reakcji redukcji tlenu. Obecność cienkiej warstwy elektrolitu na powierzchni porów o większej średnicy, wynikająca z faktu, iż nikiel stanowi materiał dobrze zwilżalny przez eutektyczną mieszaninę węglanów litu i potasu, powoduje znaczące zmniejszenie drogi dyfuzji tlenu do powierzchni elektrody, w odniesieniu do porów o mniejszych średnicach, wypełnionych całkowicie przez elektrolit. Ułatwia to jego transport do obszaru, w którym następuje redukcja i adsorpcja na powierzchni elektrody. Podobny mechanizm zaobserwowano w pracach [51,52].

Jony węglanowe powstałe w wyniku reakcji katodowej transportowane są w kierunku anody poprzez elektrolit w stanie ciekłym, na skutek działania mechanizmu *oxo-Grotthuss* [53].

Na powierzchni anody zachodzi reakcja utleniania paliwa oraz transformacja jonów węglanowych do dwutlenku węgla. Tlen odłączony od jonów węglanowych reaguje z wodorem, tworząc produkt uboczny działania węglanowego ogniwa paliwowego w postaci wody. Ze względu na fakt, iż reakcja anodowa zachodzi z większą szybkością niż reakcja katodowa, jej mechanizm nie był dotychczas szerzej analizowany w literaturze [46,54,55].

Przedstawione powyżej mechanizmy w jednoznaczny sposób nakreślają kierunek prowadzonych badań. W celu zwiększenia aplikacyjności węglanowych ogniw paliwowych konieczne jest zwiększenie ich wydajności. Z uwagi na fakt, iż reakcje katodowe charakteryzują się najniższą szybkością, elektroda ta uznawana jest za czynnik ograniczający możliwe do uzyskania osiągi. Dlatego też, katoda MCFC stanowi główny przedmiot badań materiałowych w dziedzinie węglanowych ogniw paliwowych. Z punktu widzenia zachodzących reakcji elektrochemicznych istotne jest zwiększenie deficytu jonów tlenu. Jest to możliwe do zrealizowania poprzez zastosowanie materiału, charakteryzującego się dobrymi właściwościami katalitycznymi w reakcji redukcji tlenu, a także wysoką przewodnością elektronową. Ponadto, projektowana mikrostruktura powinna umożliwiać transport gazów reakcyjnych w głąb elektrody oraz wnikanie w nią elektrolitu, na skutek działania sił

kapilarnych, w celu zwiększenia udziału granic potrójnych w strukturze oraz rozwinięcia powierzchni granicy międzyfazowej elektrolit-gaz.

1.3. Projektowanie struktury katody – mikrostruktura i skład chemiczny

Podczas pracy węglanowego ogniwa paliwowego ma miejsce wiele równocześnie zachodzących procesów o złożonych mechanizmach, wyjaśnionych w Rozdziale 1.2 Większość prowadzonych badań, w tym badania przeprowadzone w ramach niniejszej pracy doktorskiej, skupia się na tematyce katody, z uwagi na fakt, iż szybkość reakcji elektrodowej, limitowanej głównie reakcją redukcji tlenu, jest najniższa spośród zachodzących w ogniwie, co czyni ją czynnikiem ograniczającym wydajność całego urządzenia [35].

Materiały stosowane na katodę węglanowego ogniwa paliwowego powinny charakteryzować się odpowiednią mikrostrukturą oraz składem chemicznym, tak aby zapewnić możliwie dużą gęstość granic potrójnych oraz powierzchnię granicy międzyfazowej elektrolit–gaz w strukturze, zwiększając tym samym aktywność katalityczną elektrody. Istotne aspekty stanowią także opory kontaktowe oraz trwałość materiału w podwyższonej temperaturze w środowisku stopionych węglanów [35].

Mikrostruktura katody węglanowego ogniwa paliwowego jest uwarunkowana poprzez zasadę jego działania. Elektrody powinny umożliwiać transport reagentów gazowych do miejsc zachodzenia reakcji, a także zapewniać obecność elektrolitu, jednocześnie przeciwdziałając wypełnieniu przez niego całej objętości wszystkich porów. Zatem, mikrostruktura katody projektowana jest tak, aby zapewnić kompromis pomiędzy transportem masy, a aktywnością katalityczną materiału [54,56,57]. Jako katody węglanowego ogniwa paliwowego powszechnie stosowane są spieki o wysokiej porowatości otwartej, charakteryzujące się przepuszczalnością gazów oraz cieczy. Dzięki temu możliwe jest zapewnienie przestrzeni potrzebnej do transportu reagentów oraz rozwiniętej powierzchni właściwej, stanowiącej obszar ich kontaktu z aktywną powierzchnią katalizatora – elektrody [35,36]. Obecnie stosowane są elektrody o wielomodalnym rozkładzie wielkości porów. Pory o większej średnicy umożliwiają transport gazowych reagentów do miejsc reakcji, natomiast mniejsze pory, o średnicy rzędu kilku mikrometrów, ułatwiają wnikanie elektrolitu w głąb elektrody, poprzez działanie sił kapilarnych [57–59].

Innym istotnym czynnikiem, dla projektowania mikrostruktury i składu chemicznego katody węglanowego ogniwa paliwowego, są dwa rodzaje przewodnictwa, występujące podczas jego pracy. Przewodnictwo jonowe elektrolitu poprzez transport anionów węglanowych przez elektrolit znajdujący się w osnowie oraz przewodnictwo elektronowe

materiałów elektrod. W przypadku przewodnictwa jonowego, najistotniejszy czynnik stanowi rodzaj zastosowanego elektrolitu. W węglanowych ogniwach paliwowych stosowana jest eutektyczna mieszanina węglanów litu oraz potasu, która w temperaturze pracy ogniwa przechodzi w stan ciekły. Wykorzystując do produkcji komponentów materiały o kontrolowanej zwilżalności przez elektrolit, umożliwia się jego wnikanie w głąb elektrody poprzez działanie sił kapilarnych, jednocześnie zapobiegając wypełnieniu przez elektrolit całej objętości porów katody, co uniemożliwiłoby powstawanie granic potrójnych, a tym samym zachodzenie reakcji elektrochemicznych i działanie ogniwa [60]. Materiały stosowane na elektrody, powinny charakteryzować się także wysoką przewodnością elektryczną, co jest istotne z punktu widzenia transferu elektronów od anody do katody. Ponadto, zastosowanie materiałów o wysokim przewodnictwie elektronowym, umożliwia zmniejszenie oporów na styku katody oraz siatek zbierających prąd [61]. W obecnie stosowanych rozwiązaniach, opory te są wysokie z uwagi na fakt, iż nikiel, podczas procesów rozruchu ogniwa, ulega procesom utleniania *in situ*. Powstały tlenek niklu charakteryzuje się dużo niższą przewodnością elektryczną niż nikiel. Ponadto, siatki zbierające prąd wykonane są ze stali o wysokiej zawartości chromu, który w wyniku utlenienia tworzy słabo przewodzącą warstwę tlenku chromu.

Innym istotnym aspektem jest wydłużenie czasu pracy węglanowego ogniwa paliwowego, poprzez ograniczenie rozpuszczalności elektrod w środowisku elektrolitu, zmniejszając tym samym stopień degradacji materiałów w czasie. Ograniczenie rozpuszczalności, zwiększenie aktywności katalitycznej elektrody oraz obniżenie oporów kontaktowych, realizowane jest głównie poprzez projektowanie składu chemicznego komponentów węglanowego ogniwa paliwowego.

Podsumowując, w celu dalszego rozwoju technologii węglanowych ogniw paliwowych konieczne jest prowadzenie badań zmierzających do zwiększenia wydajności oraz trwałości urządzeń, poprzez symultaniczne projektowanie mikrostruktury oraz składu chemicznego materiałów stosowanych na jego komponenty.

2. Analiza stanu zagadnienia

Z uwagi na czynniki przedstawione w Rozdziale 1.3, materiały stosowane jako katoda węglanowego ogniwa paliwowego powinny charakteryzować się szeregiem właściwości takich jak: duża powierzchnia właściwa, wysoka porowatość otwarta, odpowiednia średnica oraz rozkład wielkości porów, wysoka przewodność elektryczna, czy stabilność chemiczna w warunkach pracy ogniwa [33,35,36,60]. Dotychczas przeprowadzonych zostało wiele badań mających na celu zwiększenie stabilności katody MCFC w środowisku stopionych węglanów, czy poprawę jej właściwości mechanicznych oraz elektrochemicznych. Wyniki badań dostępne w literaturze można podzielić na badania dotyczące mikrostruktury elektrod węglanowego ogniwa paliwowego oraz ich składu chemicznego.

2.1. Modyfikacje mikrostruktury katody węglanowego ogniwa paliwowego

W ramach prowadzonych badań T. Wejrzanowski i inni [58] przeanalizowali wpływ wielkości średniej średnicy porów na właściwości katody węglanowego ogniwa paliwowego. Wytworzone zostały cztery warianty elektrody: katoda referencyjna, nie zawierająca dodatkowych porogenów, oraz jej trzy modyfikacje poprzez dodatek 7,5% wag. skrobi, 10% wag. poliwinyobutarylu (PVB) oraz ich mieszaniny (7,5% wag. skrobi, 5,0% wag. PVB). Analiza właściwości wytworzonych materiałów wykazała, że katoda referencyjna charakteryzowała się najmniejszą porowatością (50%) i najwyższą powierzchnią właściwą (35 μm^{-1}). W wyniku dodatku porogenów, część niewielkich porów występujących w katodzie referencyjnej zastępowana była przez pory o większej średnicy, co powodowało wzrost porowatości elektrod i spadek ich powierzchni właściwych. Dodatek skrobi (porogenu o mniejszej wielkości cząstek niż PVB) nie wpłynął w znaczący sposób na strukturę katody, podczas gdy dodatek PVB spowodował znaczący wzrost średniej wielkości porów. W wyniku testów materiałów w warunkach pracy węglanowego ogniwa paliwowego stwierdzono także, że wartości maksymalnej gęstości mocy uzyskane dla katody z dodatkiem skrobi, były wyższe niż dla katody z dodatkiem PVB. Jest to spowodowane faktem, iż dodatek porogenu o większych średnicach cząstek ułatwił transport reagentów gazowych, kosztem zmniejszenia powierzchni właściwej komponentu. Natomiast, po wprowadzeniu do struktury katody mieszaniny porogenów o różnych wielkościach cząstek, uzyskano wartości maksymalnej gęstości mocy dwa razy większe niż w przypadku zastosowania katody referencyjnej. Zjawisko to spowodowane jest faktem, iż pory o większej średnicy, są wypełniane elektrolitem jedynie częściowo, dzięki czemu możliwy jest efektywny transport reagentów gazowych do miejsc reakcji, podczas gdy pory o mniejszej średnicy akumulują elektrolit na skutek działania sił

kapilarnych. Zwiększa to powierzchnię granicy międzyfazowej elektrolit-gaz, wpływając tym samym w korzystny sposób na wydajność węglanowego ogniwa paliwowego [50,58,62].

Przeprowadzono także badania, w których wytworzono dwuwarstwowe katody węglanowego ogniwa paliwowego, składające się z warstwy niklu odlanej techniką *tape casting* bezpośrednio na powierzchni pianki niklowej [62,63]. Badania wydajności wykazały niewielki (10%) wzrost maksymalnej gęstości mocy uzyskany po zastosowaniu katody ze wsparciem pianki niklowej. Ponadto, wprowadzenie pianki niklowej do struktury elektrody w znaczący sposób zwiększyło jej wytrzymałość na zginanie oraz rozciąganie, a także ograniczyło kruchość. Poprawa właściwości mechanicznych elektrody jest istotna ze względu na proces montażu stosów paliwowych, podczas którego komponenty w sposób mechaniczny umiejscawiane są w ogniwie. Zastosowanie niklowej pianki metalicznej pozwoliło także na ograniczenie skurczu materiałów po procesach obróbki cieplnej, co stanowi zaletę w kontekście dalszego rozwoju i skalowania technologii węglanowych ogniw paliwowych.

Należy zwrócić uwagę, że w większości prac dostępnych w literaturze tematem badań jest modyfikacja składu chemicznego komponentów ogniwa, zazwyczaj mająca na celu poprawę przewodności elektrycznej i jonowej lub trwałości materiałów. Wpływ mikrostruktury komponentów na wydajność węglanowego ogniwa paliwowego jest często pomijany. Istotny wkład w optymalizację mikrostruktury ma Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, gdzie przeprowadzono pionierskie badania stanowiące nie tylko temat artykułów [50,58,61,64–68], ale także rozpraw doktorskich [45] i szeregu prac dyplomowych [69–74].

2.2. Modyfikacje składu chemicznego katody węglanowego ogniwa paliwowego

W dziedzinie modyfikacji składu chemicznego katody węglanowego ogniwa paliwowego przeprowadzonych zostało wiele badań. Cząstki innych faz wprowadzane były do struktury elektrody niklowej przy zastosowaniu szerokiego spektrum metod takich jak dodatek objętościowy, stopowanie, enkapsulacja, fuzja mechaniczna, metoda zol-żel, czy zaawansowane metody inżynierii powierzchni. W dalszej części rozdziału przedstawiono wyniki uzyskane dla różnego rodzaju domieszek.

Tytan

Jednym z pierwiastków, który zbadany został w roli domieszki do katody węglanowego ogniwa paliwowego jest tytan, wprowadzany w celu zwiększenia trwałości ogniwa poprzez zmniejszenie rozpuszczalności jego elektrody. Przeprowadzono badania zarówno nad

domieszkowaniem niklu tytanem (stopy Ni-Ti), jak i nanoszeniem go metodami inżynierii powierzchni takimi jak zol-żel, czy ALD *(ang. Atomic Laser Deposition)*.

Na stopach Ni-Ti przeprowadzone zostały badania odporności na korozję w środowisku stopionych węglanów [75], a także zależności szybkości utleniania od temperatury [76]. We wspomnianej pracy [75], na podstawie pomiarów potencjału stacjonarnego w funkcji czasu, wykazano, iż w przypadku stopu Ni-Ti szybkość powstawania warstwy pasywnej jest dużo większa niż dla czystego niklu, co w znaczący sposób zmniejsza rozpuszczalność materiału w środowisku elektrolitu. Wpływ utleniania na stop Ni-Ti zbadany został dla stopów o zawartości tytanu 5, 10 oraz 15% wag. Próbki przygotowano metodą przetapiania w łuku elektrycznym w atmosferze argonu. Tak wytworzone materiały poddane zostały oddziaływaniu tlenu w temperaturach 650 – 850°C, podczas którego dokonano pomiarów szybkości ich utleniania. Dla stopów była ona niższa niż dla czystego niklu i rosła wraz ze wzrostem temperatury.

Tytan wprowadzany był także do katod węglanowego ogniwa paliwowego w sposób powierzchniowy. M. Hong i inni [77] w ramach badań wytworzyli katodę, techniką *tape casting*, przy użyciu proszku niklu pokrytego warstwą TiO_2 naniesioną metodą zol-żel. Tak wprowadzony dodatek nie spowodował istotnej zmiany porowatości oraz wielkości porów elektrody, dodatkowo powodując znaczne zmniejszenie jej rozpuszczalności, a zatem wydłużenie czasu pracy ogniwa. W przypadku dodatku 2,5% mol oraz 5% mol TiO_2, rozpuszczalność katody w środowisku elektrolitu spadła odpowiednio o 48 i 77%. Przeprowadzone badania wymagają uzupełnienia o badania właściwości elektrochemicznych wytworzonych materiałów pod kątem zastosowania ich w węglanowym ogniwie paliwowym, jednakże wykorzystana metoda wydaje się być obiecująca do zastosowań przemysłowych.

Innym sposobem wprowadzania cząstek TiO_2 do katody niklowej jest nanoszenie cienkich warstw metodą ALD [77,78]. Podczas pracy ogniwa, na skutek obecności stopionych węglanów (Li_2CO_3/K_2CO_3), tlenek tytanu osadzony na powierzchni elektrody ulega procesom litowania i przemianie w związek $LiTiO_3$. Zjawisko to jest korzystne z uwagi na fakt, że tlenek tytanu domieszkowany litem charakteryzuje się większą, niż czysty dwutlenek tytanu, stabilnością termodynamiczną w warunkach pracy ogniwa. Wprowadzenie tytanu na powierzchnię elektrody powoduje, że całkowita oporność układu podczas pracy jest niższa niż w przypadku ogniwa referencyjnego. Uzyskiwane wartości były dodatkowo tym niższe, im mniejsza była grubość warstwy. Jednakże, pomimo tego wydajność węglanowego ogniwa paliwowego z modyfikowaną katodą była zbliżona do wydajności ogniwa referencyjnego.

Dodatek tytanu zmniejszył rozpuszczalność elektrody o ok. 50%, co w znaczny sposób zwiększyło trwałość ogniwa.

Podjęte zostały również próby nanoszenia TiO_2 na płytki niklowe metodą napylania [79]. Wytworzone powłoki charakteryzowały się grubością w zakresie od 200 do 800 nm oraz wysokim rozwinięciem powierzchni, co jest korzystne z uwagi związaną z tym wysoką powierzchnię właściwą próbki, mogącą brać udział w reakcjach katodowych. Jednakże, w wyniku przeprowadzonych testów korozyjnych w środowisku stopionych węglanów stwierdzono, że stabilność powłoki jest niewystarczająca. Ponadto, wyniki uzyskane podczas badań elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej wskazywały, że przewodność płytki niklowej modyfikowanej tlenkiem tytanu jest niższa niż w przypadku płytki z czystego niklu. Proces nanoszenia powłok tytanowych metodą napylania wymaga zatem optymalizacji, aby mógł on zostać zastosowany przy produkcji katod węglanowych ogniw paliwowych. Dodatek tytanu w sposób korzystny wpłynął na trwałość katody węglanowego ogniwa paliwowego, zwiększając jej stabilność w temperaturze 650°C, w środowisku stopionych węglanów. Jednakże, pod kątem zwiększenia aktywności katalitycznej układu nie przyniósł on spodziewanych rezultatów.

Kobalt

Kobalt, stosowany do domieszkowania tlenku niklu może być wprowadzany do materiału w dwóch postaciach: jako czysty tlenek (Co_3O_4), który następnie ulega procesom domieszkowania litem podczas pracy ogniwa, bądź jako tlenek domieszkowany litem ($LiCoO_2$) na etapie przygotowywania materiałów. Pomimo, że $LiCoO_2$ charakteryzuje się wyższą niż NiO stabilnością w zasadowym środowisku stopionych węglanów, jego przewodność elektryczna, szczególnie przy wysokich ciśnieniach parcjalnych dwutlenku węgla, jest niższa niż w przypadku tlenku niklu. Fakt ten w połączeniu z dużym kosztem materiału, niską wytrzymałością mechaniczną oraz wysokim oporem kontaktowym w miejscu styku z siatkami zbierającymi prąd, spowodowały, że zaprzestano prób wytworzenia porowatej elektrody złożonej jedynie z $LiCoO_2$ [80–82]. Badaniom poddano jednakże wpływ domieszki $LiCoO_2$ na właściwości niklowej elektrody, zarówno w systemach podwójnych jak i potrójnych. W tym celu kobalt wprowadzany był do materiału elektrody metodami objętościowymi oraz powierzchniowymi.

W przypadku badania wpływu dodatku kobaltu w układach podwójnych, jednym z zastosowanych sposobów było wprowadzenie go bezpośrednio do gęstwy, która następnie została odlana metodą *tape casting* [83]. Tak przygotowaną taśmę po wyschnięciu poddano

procesowi spiekania. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że dodatek kobaltu nie spowodował zaburzenia rozkładu wielkości porów oraz porowatości elektrody, która utrzymywała się na poziomie ok. 80%, a także zwiększył stabilność katody w środowisku stopionych węglanów, poprzez zmniejszenie jej rozpuszczalności. Napięcia uzyskiwane podczas testów ogniwa osiągały jednak wartości niższe niż dla ogniw z katodą referencyjną (NiO). P. Ganesan i inni [84] w swojej pracy również przeprowadzili domieszkowanie materiału katody kobaltem, w sposób objętościowy. Podczas prowadzonych badań przygotowano proszek mieszaniny NiO i $LiCoO_2$, a także NiO i Co_3O_4 poprzez przeprowadzenie reakcji w stanie stałym. Z tak przygotowanych proszków wytworzono gęstwy, które następnie odlano metodą *tape casting*. Zarówno w przypadku elektrody z dodatkiem tlenku kobaltu domieszkowanego litem, jak i czystego tlenku kobaltu odnotowano znaczący spadek rozpuszczalności materiału, jednakże napięcie uzyskiwane podczas testów ogniwa było nieznacznie niższe niż w przypadku ogniw z katodą referencyjną (NiO).

Innymi metodami stosowanymi w celu wprowadzenia do materiału katody domieszki tlenku kobaltu są m. in. metoda fuzji mechanicznej [85], czy metoda enkapsulacji niklu kobaltem [86]. W obu przypadkach, podobnie jak we wcześniej opisanych pracach, w wyniku przeprowadzonych badań autorzy uzyskali ograniczenie rozpuszczalności elektrody, jednakże wartości prądowe uzyskiwane podczas testów wydajności węglanowego ogniwa paliwowego z modyfikowaną katodą były zbliżone bądź niższe od wartości uzyskiwanych dla ogniw referencyjnych.

Kobalt wprowadzany był do materiału katody węglanowego ogniwa paliwowego również w sposób powierzchniowy, metodami takimi jak: elektroliza w warunkach potencjostatycznych [87], elektroforeza *(ang. EPD – electrophoretic deposition)* [21], czy metoda zol-żel [88–92]. We wszystkich przypadkach autorzy odnotowali znaczny spadek rozpuszczalności elektrody, przy zachowaniu jej porowatości oraz wielkości porów. Napięcia uzyskiwane podczas testów wydajności ogniwa były zbliżone bądź nieznacznie wyższe od napięć uzyskiwanych dla ogniw referencyjnych. Ponadto, elektrody wytworzone metodą elektroforezy charakteryzowały się dobrymi właściwościami mechanicznymi, co stanowi dodatkową zaletę podczas procesu ich montażu w węglanowym ogniwie paliwowym.

Y. Kim i inni w swojej pracy [93] porównali właściwości katod domieszkowanych nanometrycznym oraz mikrometrycznym proszkiem Co_3O_4, a także pokrytych warstwą Co_3O_4, naniesioną metodą zol-żel. Z przeprowadzonych badań wynika, iż główną przeszkodę przy modyfikacji objętościowej materiału katody, stanowi aglomeracja cząstek tlenku kobaltu. Aby jej uniknąć autorzy poddawali mieszaninę proszków niklu i tlenku kobaltu wstępnemu

wyżarzaniu w temperaturze 300°C, przed dodaniem ich do gęstwy, która następnie odlewana była metodą *tape casting*. Dodatek Co_3O_4 zarówno w postaci objętościowej jak i powierzchniowej w znaczący sposób obniżył rozpuszczalność elektrody. Ponadto, zaobserwowano, że wszystkie modyfikowane elektrody uzyskały wartości OCV, odpowiadające wartościom uzyskiwanym dla katod referencyjnych (NiO). Z przeprowadzonych badań wynika, iż tlenek kobaltu wprowadzany w postaci domieszki objętościowej, w znaczący sposób wydłuża żywotność układu, poprzez zmniejszenie rozpuszczalności materiału katody w środowisku stopionych węglanów. Jego wpływ na wartości napięcia uzyskiwane w ogniwie jest niewielki.

Przeprowadzone zostały również badania nad domieszkowaniem w systemach potrójnych $LiCoO_2$-$LiFeO_2$-NiO [81,94,95]. W układach tych NiO oraz $LiCoO_2$ miały zwiększyć przewodność elektryczną układu, natomiast $LiFeO_2$ dodawany był w celu zmniejszenia rozpuszczalności elektrody. We wszystkich przypadkach proszki mieszaniny trzech wymienionych składników wytworzone zostały metodą zol-żel, a następnie użyto ich do przygotowania gęstwy, odlanej później metodą *tape casting*. A. Ringued´e i inni [94] w swojej pracy przygotowali materiały o zawartości $LiCoO_2$ od 0 do 25% mol. w 3 systemach, zawierających $LiFeO_2$ oraz NiO w stosunkach odpowiednio 1:1, 3:1 i 1:3. Podczas prowadzonych badań zaobserwowano, że wraz ze wzrostem zawartości $LiCoO_2$ w układzie do pewnej zawartości, rosła jego przewodność elektryczna, która następnie po przekroczeniu tej wartości, ulegała obniżeniu. Najwyższa przewodność, porównywalna z przewodnością elektrod wytworzonych z czystego NiO, odnotowana została dla systemu w którym $LiFeO_2$ oraz NiO pozostawały w stosunku 1:3.

Lit

Elektrolit stosowany w węglanowym ogniwie paliwowym stanowi eutektyczną mieszaninę węglanów litu i potasu. Podczas procesów rozruchu ogniwa, nikiel, będący materiałem katody jest utleniany *in situ* do tlenku niklu, który następnie ulega procesom litowania, na skutek obecności elektrolitu [96]. M. J. Escudero i inni [97] w swojej pracy zbadali stabilność oraz aktywność katalityczną tlenku niklu domieszkowanego litem ($Li_xNi_{1-x}O$, gdzie $x = 0,3 \div 0,4$). W ramach prowadzonych badań tlenki $Li_{0,4}Ni_{0,6}O$, $Li_{0,35}Ni_{0,65}O$, $Li_{0,3}Ni_{0,7}O$ wytworzone zostały metodą mokrej syntezy. Następnie poprzez sprasowanie i spieczenie proszków, wytworzono próbki, które poddane zostały dalszym badaniom. Wytworzone materiały charakteryzowały się morfologią i aktywnością katalityczną zbliżoną do tlenku niklu, jednakże uzyskane wartości impedancji były o rząd wielkości niższe.

Dodatek litu spowodował także zmniejszenie rozpuszczalności elektrody w środowisku elektrolitu, wydłużając tym samym czas pracy ogniwa.

M. Kang i inni [98] w swojej pracy wytworzyli katody węglanowego ogniwa paliwowego domieszkowane 25, 35 i 45% wag. elektrolitu. W ramach procesu wytwarzania proszek niklu wraz z eutektyczną mieszaniną węglanów litu i potasu poddany został mieleniu w młynie kulowym, a następnie uformowany metodą odlewania na sucho *(ang. dry casting)*. Tak przygotowane materiały poddano badaniom elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej oraz testom wydajności w warunkach pracy węglanowego ogniwa paliwowego. Dla materiału o zawartości 25% wag. elektrolitu uzyskano maksymalne napięcie wynoszące 0,867 V, podczas gdy dla katody niemodyfikowanej otrzymano 0,819 V. Wprowadzenie elektrolitu do struktury elektrody spowodowało także rozwinięcie powierzchni elektrody oraz zmniejszenie oporu transferu ładunku. Natomiast, dodatek większej ilości elektrolitu skutkował zmniejszeniem wydajności ogniwa.

Inną metodą wprowadzenia litu do katody węglanowego ogniwa paliwowego było naniesienie warstwy nanocząstek $LiNiO_2$ na konwencjonalną katodę niklową metodą *tape casting* [99]. Wprowadzenie warstwy $LiNiO_2$ spowodowało zwiększenie powierzchni aktywnej elektrody, jej polaryzacji i przewodności elektrycznej oraz obniżenie oporu transferu ładunku. Umożliwiło to obniżenie temperatury pracy ogniwa z 650°C do 600°C. Dla węglanowego ogniwa paliwowego z dwuwarstwową katodą maksymalne uzyskane napięcie wynosiło 0,87 V, podczas gdy dla ogniwa z niemodyfikowaną katodą otrzymano 0,81 V.

Magnez

Tlenek magnezu (MgO) wprowadzany był do materiału katody węglanowego ogniwa paliwowego w celu zmniejszenia rozpuszczalności tlenku niklu w środowisku stopionych węglanów [100]. Choi i inni [101] w swojej pracy zbadali wpływ dodatku 5 oraz 10% wag. MgO wprowadzonego w sposób objętościowy na porowatość, rozpuszczalność oraz przewodność materiału katody. We wszystkich przypadkach dodatek tlenku magnezu spowodował zwiększenie porowatości elektrod, co stanowi zjawisko korzystne z uwagi na możliwość zastosowania większych przepływów gazów, a także rozwinięcie powierzchni właściwej, na której zachodzą reakcje katodowe. Dodatek 10% wag. MgO spowodował, jednakże spadek przewodności elektrycznej o ok. 14 S/cm^2 w odniesieniu do czystego tlenku niklu, a także spadek właściwości wytrzymałościowych elektrod. W przypadku mniejszego dodatku tlenku magnezu, przewodność elektrody była zbliżona do przewodności NiO.

Inną metodę wprowadzenia magnezu do katody niklowej stanowiło domieszkowanie jej złożonym tlenkiem $MgFe_2O_4$ [102]. Tlenek ten wybrany został na podstawie wcześniejszych doniesień literaturowych, dotyczących pozytywnych efektów domieszkowania katody węglanowego ogniwa paliwowego tlenkami z układów $LiCoO_2$-$LiFe_2O_4$. W swojej pracy, autorzy dokonali modyfikacji $LiFe_2O_4$ przy użyciu magnezu, w celu zwiększenia jego przewodności. Z wykorzystaniem techniki *tape casting* wytworzono katodę o zawartości 3% wag. $MgFe_2O_4$. Następnie próbka ostała wyżarzona i poddana analizie wydajności w węglanowym ogniwie paliwowym. Zbadano także rozpuszczalność wytworzonego materiału w środowisku stopionych węglanów. Rozpuszczalność katody modyfikowanej $MgFe_2O_4$ stanowiła 0,25% rozpuszczalności katody z NiO, natomiast wydajność ogniwa z modyfikowaną katodą była zbliżona do wydajności ogniwa referencyjnego. Dodatek magnezu stanowi zatem obiecującą modyfikację pod kątem ograniczenia rozpuszczalności katody w środowisku stopionych węglanów, nie przynosząc jednocześnie wymiernych korzyści w zakresie uzyskiwanych gęstości mocy.

Tlenek itru

Tlenek itru (Y_2O_3) wprowadzony został do materiału katody węglanowego ogniwa paliwowego w celu zmniejszenia jej rozpuszczalności w środowisku stopionych węglanów, a także zwiększenia jej aktywności katalitycznej w reakcji redukcji tlenu. Proces wytwórczy przebiegał wieloetapowo i obejmował kolejno przygotowanie gęstw, poprzez mielenie składników w młynie kulowym, formowanie taśm z gęstwy metodą *tape casting* oraz wyżarzanie tak uzyskanych materiałów. Przygotowano próbki zawierające kolejno 0,3, 0,6 oraz 1,0% wag. Y_2O_3, a następnie zbadano ich właściwości. Dodatek tlenku itru spowodował obniżenie rozpuszczalności elektrody o rząd wielkości w odniesieniu do katody referencyjnej (NiO). Ponadto, wraz ze wzrostem zawartości tlenku itru, odnotowano spadek oporności elektrody. Optymalne właściwości uzyskano dla próbki o zawartości 1% wag. Y_2O_3 [103].

Niob

Niob, a w szczególności jego tlenki są materiałami znanymi z dobrych właściwości katalitycznych w reakcjach utleniania, jednakże jak wykazały badania, mogą być one stosowane także jako katalizator w reakcjach redukcji np. tlenu [104]. W przeprowadzonych dotychczas badaniach podjęto próby wytworzenia katody węglanowego ogniwa paliwowego z utlenionego powierzchniowo stopu niklu z niobem. Niob wprowadzany był na powierzchnię

niklu, stanowiącego materiał katody, poprzez elektrochemiczną redukcję jonów niobu (IV) z roztworu mieszaniny eutektycznej fluorków sodu i litu. Wprowadzenie niobu na powierzchnię katody spowodowało spadek jej rozpuszczalności w środowisku stopionych węglanów o 9 ppm, w odniesieniu do rozpuszczalności tlenku niklu. Może być to tłumaczone tworzeniem się na powierzchni elektrody złożonego tlenku $NiO-Nb_2O_5$, który obniża aktywność powierzchni [105,106]. Przeprowadzono także próbę nanoszenia cienkiej warstwy Nb_2O_5 na powierzchnię komercyjnej katody niklowej metodą ALD [104]. We wspomnianej pracy wytworzone zostały cztery próbki o grubości warstw odpowiednio 5, 20, 50 i 300 nm. Dla próbek z warstwą Nb_2O_5 o grubości od 20 do 300 nm odnotowano spadek rozpuszczalności elektrody. Wartości OCV uzyskiwane podczas badań były zbliżone do wartości uzyskiwanych dla czystego NiO. Analiza XPS wykazała, że na powierzchni elektrody obecna jest mieszanina faz Ni-Nb-Li-O, co może świadczyć o katalitycznym działaniu warstwy tlenku niobu. Pomimo tego, rola niobu w mechanizmie reakcji redukcji tlenu na katodzie węglanowego ogniwa paliwowego nie jest wyjaśniona. Konieczne jest zatem przeprowadzenie bardziej szczegółowych badań z zakresu kinetyki reakcji.

Cer

Kolejnym pierwiastkiem rozważanym jako dodatek do katody węglanowego ogniwa paliwowego jest tlenek ceru (CeO_2). Tlenek ten wprowadzany jest w celu zwiększenia stabilności tlenku niklu w środowisku stopionych węglanów. Jednakże, materiał ten stanowi również obiecujący dodatek katalityczny z uwagi na fakt, iż tlenki ceru stosowane są obecnie m. in. jako katalizatory trójdrożne w przemyśle motoryzacyjnym [107].

Jednym ze sposobów wprowadzenia tlenku ceru do objętości katody jest proces impregnacji proszku niklu przy użyciu azotanu ceru [107,108]. Następnie, tak przygotowany proszek wykorzystywany jest do wytworzenia katody węglanowego ogniwa paliwowego. Badania [107] wykazały, że spadek porowatości modyfikowanego materiału, na skutek utleniania *in situ* jest niższy, niż w przypadku katod wytworzonych z czystego niklu, a rozkład wielkości porów w obu elektrodach jest porównywalny. Ponadto, w próbce poddanej modyfikacjom, odnotowano zwiększenie szybkości reakcji utleniania. Podczas badań autorzy przeanalizowali także wpływ obecności tlenku ceru na przebieg procesu litowania. W wyniku analizy obrazów dyfrakcyjnych stwierdzono, że zawartość litu w próbkach zawierających CeO_2 jest większa niż w przypadku próbek z NiO, a zatem katody z dodatkiem ceru powinny charakteryzować się lepszą przewodnością oraz stabilnością chemiczną. M. J. Escudero i inni [108] dowiedli także, że rozpuszczalność katod niklowych modyfikowanych tlenkiem ceru

w środowisku stopionych węglanów jest niższa niż w przypadku materiałów nie poddanych modyfikacjom. Zatem, korzystny wpływ obecności tlenku ceru na przebieg reakcji redukcji tlenu, wynika najprawdopodobniej z faktu, iż CeO_2 pełni rolę donora tlenu, co zwiększa szybkość jej zachodzenia.

Przeprowadzono również badania mające na celu ustalenie wpływu obecności warstwy tlenku ceru naniesionej na powierzchnię katody węglanowego ogniwa paliwowego na jej właściwości. V. Albin i inni [79] w swojej pracy przeanalizowali właściwości warstw CeO_2 nanoszonych metodą napylania. Na płytkach niklowych wytworzone zostały warstwy tlenku ceru o grubościach 0,6 i 1,2 μm. Charakteryzowały się one dobrym rozwinięciem powierzchni i wysoką jakością, jednakże po długotrwałej ekspozycji w środowisku stopionych węglanów adhezja powłoki do powierzchni niklowej wyraźnie słabła, co stanowi istotną wadę powłok wytwarzanych metodą napylania. Inną metodą nanoszenia powłok zastosowaną dla tlenku ceru było ALD *(ang. Atomic Laser Deposition)* [109]. Na komercyjnie dostępne katody niklowe naniesiono warstwy CeO_2 o grubościach 27 oraz 127 nm. W wyniku przeprowadzonych badań ustalono, że powierzchniowy dodatek tlenku ceru do katody węglanowego ogniwa paliwowego powoduje znaczący spadek jej rozpuszczalności (o ok. 50% w porównaniu do katody nie poddanej modyfikacjom), a właściwości elektrochemiczne wytworzonych materiałów zbliżone są do właściwości materiałów wykorzystywanych komercyjnie. Jednakże czas, niezbędny do uzyskania stabilnej katody o rozwiniętej powierzchni, w przypadku elektrody pokrytej CeO_2 nanoszonym metodą ALD jest dłuższy niż w przypadku powszechnie stosowanych materiałów.

Ze względu na właściwości katalityczne oraz stabilność w podwyższonych temperaturach w środowisku stopionych węglanów, modyfikacje z zastosowaniem ceru stanowią obiecujący kierunek badań.

Lantan

Tlenek lantanu znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle i technice. Jest on stosowany m.in. jako katalizator w przemyśle motoryzacyjnym, w procesach produkcji etanolu, a także jako ogniotrwały tlenek w światłach wapiennych [110]. W przypadku katody węglanowego ogniwa paliwowego może być on wprowadzany w celu obniżenia jej rozpuszczalności w środowisku stopionych węglanów. Z dotychczas przeprowadzonych badań wynika, że umożliwia on na ograniczenie rozpuszczalności katody w największym stopniu, w odniesieniu do dodatków innych prostych tlenków pierwiastków ziem rzadkich [110–114]. Brak jest jednak badań dotyczących wpływu dodatku lantanu na możliwe do uzyskania osiągi węglanowego ogniwa paliwowego.

Złożone tlenki metali ziem rzadkich:

Do grupy tej zaliczane są przewodniki o mieszanej przewodności elektronowojonowej MIECs *(ang. Mixed Ionic and Electronic Conductors)* o strukturze perowskitu takie jak np. $La_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_3$, $Ba_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_3$, $Gd_xSr_{1-x}CoO_3$. Z uwagi na mieszany typ przewodnictwa, materiały te zostały szeroko przeanalizowane pod kątem zastosowania w stałotlenkowym ogniwie paliwowym (SOFC). Wykazują one również wysoką aktywność katalityczną w reakcji redukcji tlenu, a zatem stanowią potencjalne rozwiązanie do zastosowania w postaci domieszki do katody węglanowego ogniwa paliwowego [115].

LSCF ($La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$) naniesiony został na powierzchnię porowatej katody niklowej, która uprzednio poddana została procesom litowania i utleniania *in situ* w ogniwie, metodą odsysania próżniowego. W efekcie uzyskano porowatą warstwę, w której cząsteczki LSCF znajdowały się nie tylko na powierzchni katody, ale także na wewnętrznych ścianach porów. Następnie przygotowane próbki, o różnej zawartości LSCF, poddano badaniom właściwości elektrochemicznych oraz stabilności chemicznej w roztworze stopionych węglanów. We wszystkich przypadkach gęstości mocy, uzyskiwane dla próbek poddanych modyfikacjom powierzchniowym, były wyższe niż wartości uzyskiwane dla katody niklowej. Wprowadzenie LSCF na powierzchnię elektrody zmniejszyło także jej rozpuszczalność w środowisku elektrolitu [115].

Inny przykład materiału, o mieszanym typie przewodnictwa, analizowanego pod kątem zastosowania jako domieszka do katody węglanowego ogniwa paliwowego, stanowi GSC ($Gd_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$). Wprowadzony został on na powierzchnię niklowej katody, przygotowanej tak jak w przypadku proszku LSCF [115], metodą odsysania próżniowego. Dodatek GSC pozwala nie tylko na zwiększenie szybkości reakcji redukcji tlenu, zachodzącej na katodzie i obniżenie jej rozpuszczalności w środowisku stopionych węglanów, ale umożliwia także obniżenie temperatury pracy ogniwa do ok. 600°C, co w sposób korzystny wpływa na trwałość jego komponentów [116].

Tlenki bizmutu domieszkowane pierwiastkami ziem rzadkich

Za miejsce zachodzenia katodowej reakcji elektrochemicznej uważane są granice potrójne, a zatem jednym ze sposobów zwiększenia szybkości reakcji jest rozwinięcie ich powierzchni. Może ono zostać zrealizowane poprzez dodatek do niklowej katody, materiału o niskiej zwilżalności. Przykładem materiałów mogących znaleźć zastosowanie we wspomnianym rozwiązaniu, są materiały bazujące na tlenku bizmutu. Zostały one przeanalizowane pod kątem zastosowania ich w SOFC, ze względu na dobrą przewodność

jonów tlenu. Ponadto, materiały te charakteryzują się niewielką zwilżalnością przez mieszaninę stopionych węglanów litu i potasu, stanowiącą elektrolit węglanowego ogniwa paliwowego [117]. Tlenek bizmutu stabilizowany itrem oraz samarem $Bi_{1.5}Y_{0.3}Sm_{0.2}O_3$ (BYS), o strukturze fluorytu, jest obecnie stosowany w procesach dehydrokondensacji utleniającej metanu, z uwagi na dobre właściwości katalityczne oraz budowę strukturalną, charakteryzującą się wysoką przepuszczalnością tlenu [118–120]. Prowadzone są również badania nad wykorzystaniem tego tlenku do modyfikacji właściwości elektrod stałotlenkowego ogniwa paliwowego [121].

H. Nguyen i inni [117] w swojej pracy zbadali wpływ powierzchniowego dodatku BYS do katody MCFC, na wydajność ogniwa. BYS wprowadzony został na powierzchnię porowatej katody niklowej metodą infiltracji. Na skutek tak przeprowadzonego procesu na powierzchni elektrody powstała porowata warstwa, a cząsteczki BYS, podobnie jak w przypadku wspomnianego wcześniej LSCF [115], znajdowały się również na wewnętrznych ścianach porów. Podczas testów wydajności ogniwa, gęstości mocy uzyskiwane przy zastosowaniu katody z dodatkiem BYS, były wyższe niż osiągane w ogniwie z katodą nie poddaną modyfikacjom. Ponadto, zastosowanie domieszki BYS, pozwoliło na obniżenie temperatury pracy ogniwa do ok. 600°C.

Na podstawie przeprowadzonych badań, można stwierdzić, iż materiały na bazie tlenku bizmutu wykazują właściwości, które w zastosowaniu jako domieszka do materiału katody węglanowego ogniwa paliwowego, w znaczący sposób mogą poprawić jego wydajność. Istnieje jednak konieczność prowadzenia dalszych badań, mających na celu optymalizację składu chemicznego i właściwości kompozytowych elektrod MCFC.

Srebro

Srebro było materiałem pierwotnie stosowanym do wytwarzania katod MCFC, ze względu na swoją stabilność termodynamiczną w atmosferze tlenu w podwyższonych temperaturach. Wykazuje ono jednak także dużą rozpuszczalność w środowisku stopionych węglanów [33]. Domieszki srebra stosowane były w przypadku innego rodzaju ogniw paliwowych, takich jak np. SOFC [122–125]. W przypadku ogniwa stałotlenkowego srebro wprowadzone do katody z BSCF ($Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$) pozwoliło na uzyskanie wyższych gęstości mocy niż w przypadku ogniwa z katodą niepoddaną modyfikacji [126,127].

R. Vinodh i inni [128] w swojej pracy badali wpływ domieszki Ag na węglową katodę alkaicznego ogniwa paliwowego (AFC). W tym przypadku srebro pełniło rolę katalizatora, jednak zbadano także jego stabilność w wysokich temperaturach i na podstawie uzyskanych

wyników stwierdzono, iż może ono stanowić interesujący przedmiot badań w zastosowaniach do użytku wysokotemperaturowego, a zatem stwarza ono możliwości do poprawy właściwości prądowych węglanowych ogniw paliwowych, przy domieszkowanej katodzie NiO/Ag.

W ramach wstępnych badań prowadzących do określenia tematyki niniejszej rozprawy doktorskiej, autorka pracy udowodniła także pozytywny wpływ warstwy srebra, nanoszonej techniką *tape casting* na powierzchnię katody węglanowego ogniwa paliwowego, na jego wydajność [129]. W pracy tej, na podłoże stanowiące powszechnie stosowaną katodę niklową naniesiono warstwę srebra. W wyniku przeprowadzonej analizy dowiedziono, że obecność tej warstwy zwiększa uzyskiwaną podczas pracy ogniwa maksymalną gęstość mocy o 50% w odniesieniu do ogniwa z katodą nie poddaną modyfikacjom. Jest to spowodowane faktem, iż srebro charakteryzuje się wysoką przewodnością elektryczną oraz aktywnością katalityczną w reakcji redukcji tlenu. Ponadto, z uwagi na fakt, iż nie jest ono zwilżalne przez eutektyczną mieszaninę węglanów litu i potasu, pełniącą rolę elektrolitu, powierzchnia metaliczna warstwy stanowi dodatkową powierzchnię aktywną, na której mogą zachodzić reakcje katodowe.

Podsumowanie

Podsumowanie badań, których tematykę stanowiły modyfikacje składu chemicznego katody węglanowego ogniwa paliwowego przedstawiono w tabeli 2.1. Zaprezentowane wyniki wskazują, że dodatek tytanu i jego tlenku, tlenków kobaltu, tlenku magnezu domieszkowanego żelazem, tlenku itru, niobu i jego tlenku, tlenku ceru, tlenku lantanu oraz złożonych tlenków metali ziem rzadkich, takich jak LSCF ($La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$) czy GSC ($Gd_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$) powodują zmniejszenie rozpuszczalności katody w warunkach pracy ogniwa, zwiększając tym samym jego trwałość. Badań, prezentujących modyfikacje, mające pozytywny wpływ na właściwości elektrochemiczne katody MCFC oraz osiągi ogniwa, jest stosunkowo mniej. Dowiedziono, że dodatki tlenku itru oraz srebra zmniejszają oporność elektrody, umożliwiając uzyskanie wyższej wydajności, niż w przypadku ogniwa z katodą nie poddaną modyfikacjom. Zwiększenie osiąganych maksymalnych gęstości mocy umożliwia także dodatek LSCF ($La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$) oraz BYS ($Bi_{1.5}Y_{0.3}Sm_{0.2}O_3$).

W celu rozwoju technologii węglanowych ogniw paliwowych konieczne jest zatem dalsze poszukiwanie rozwiązania, które umożliwiłoby zwiększenie osiąganych wartości maksymalnych gęstości mocy.

Tabela 2.1 Podsumowanie przeprowadzonych dotychczas modyfikacji składu chemicznego katody węglanowego ogniwa paliwowego

Modyfikacja składu chemicznego		Wpływ dodatku chemicznego na mikrostrukturę i właściwości katody MCFC	Źródło
materiał	**metoda**		
Ni-Ti	stopowanie	– spadek rozpuszczalności katody	[75,76]
TiO_2	zol-żel	– spadek rozpuszczalności katody	[77]
	ALD	– zmniejszenie oporności układu, – spadek rozpuszczalności katody, – wydajność zbliżona do ogniwa z niemodyfikowaną katodą	[77,78]
	napylanie	– spadek rozpuszczalności katody, – zmniejszenie przewodności układu, – niska stabilność warstwy w warunkach pracy ogniwa	[79]
CoO	fuzja mechaniczna	– spadek rozpuszczalności katody, – wartości napięcia uzyskiwane podczas pracy ogniwa nieznacznie niższe, niż w przypadku zastosowania katody niemodyfikowanej	[85]
Co_3O_4	enkapsulacja cząstek niklu tlenkiem ceru	– spadek rozpuszczalności katody, – wartości napięcia uzyskiwane podczas pracy ogniwa nieznacznie niższe, niż w przypadku zastosowania katody niemodyfikowanej	[86]
Co_3O_4, $LiCoO_2$	dodatek objętościowy	– spadek rozpuszczalności katody, – wartości napięcia uzyskiwane podczas pracy ogniwa nieznacznie niższe, niż w przypadku zastosowania katody niemodyfikowanej	[84]
$LiCoO_2$	warstwa naniesiona techniką *tape casting*	– spadek rozpuszczalności katody, – wartości napięcia uzyskiwane podczas pracy ogniwa nieznacznie niższe, niż w przypadku zastosowania katody niemodyfikowanej	[83]
	elektroliza w warunkach potencjostatycznych	– spadek rozpuszczalności katody, – wartości napięcia uzyskiwane podczas pracy ogniwa zbliżone, do wartości uzyskanych przy zastosowaniu katody niemodyfikowanej	[87]
Co_3O_4, $LiCoO_2$, $LiMg_{0,05}Co_{0,95}O_2$, Co/Ce	zol- żel	– spadek rozpuszczalności katody, – wartości napięcia uzyskiwane podczas pracy ogniwa zbliżone, do wartości uzyskanych przy zastosowaniu katody niemodyfikowanej	[88–93]
$LiCoO_2$-$LiFeO_2$		– spadek rozpuszczalności katody,	[81,94,95]

		– wartości napięcia uzyskiwane podczas pracy ogniwa zbliżone, do wartości uzyskanych przy zastosowaniu katody niemodyfikowanej	
MgO	dodatek objętościowy	– wzrost porowatości katody, – przewodność zbliżona do przewodności katody niemodyfikowanej	[101]
$MgFe_2O_4$	dodatek objętościowy	– spadek rozpuszczalności katody, – wydajność zbliżona do ogniwa z niemodyfikowaną katodą	[102]
Y_2O_3	dodatek objętościowy	– spadek rozpuszczalności i oporności katody	[103]
Nb	elektrochemiczna redukcja jonów niobu (IV)	– spadek rozpuszczalności katody	[105,106]
Nb_2O_5	ALD	– spadek rozpuszczalności katody, – uzyskane wartości OCV zbliżone do ogniwa z niemodyfikowaną katodą	[104]
CeO_2	impregnacja proszku niklu	– wzrost porowatości i spadek rozpuszczalności katody	[107,108]
	napylanie	– wysokie rozwinięcie powierzchni katody, – niewystarczająca adhezja warstwy do podłoża Ni	[79]
	ALD	– spadek rozpuszczalności katody, – właściwości elektrochemiczne materiału zbliżone do właściwości katody niemodyfikowanej	[109]
La_2O_3	synteza w stanie stałym	– spadek rozpuszczalności katody	[110–114]
LSCF	odsysanie próżniowe	– spadek rozpuszczalności katody, – wzrost maksymalnej gęstości mocy uzyskiwanej podczas pracy ogniwa	[115]
GSC	odsysanie próżniowe	– spadek rozpuszczalności katody, – wzrost szybkości reakcji redukcji tlenu	[116]
BYS	infiltracja	– wzrost maksymalnej gęstości mocy uzyskiwanej podczas pracy ogniwa	[117]
Ag	warstwa naniesiona techniką *tape casting*	– wzrost maksymalnej gęstości mocy uzyskiwanej podczas pracy ogniwa	[129]

3. Geneza pracy na tle nowoczesnych rozwiązań materiałowych

Z uwagi na wysokie światowe zapotrzebowanie energetyczne oraz panujący kryzys klimatyczny istnieje konieczność poszukiwania alternatywnych źródeł energii, umożliwiających zmniejszenie wpływu sektora energetycznego na środowisko. Przykład takiego typu rozwiązania stanowią węglanowe ogniwa paliwowe (MCFC) działające w rozproszonych systemach produkcji energii. Jednakże, dalszy rozwój oraz zwiększenie aplikacyjności tego typu rozwiązań wymaga przeprowadzenia badań, mających na celu poprawę wydajności oraz trwałości eksploatacyjnej urządzeń. Jest to realizowane m. in. poprzez projektowanie oraz optymalizację składu chemicznego i mikrostruktury materiałów stosowanych na poszczególne komponenty węglanowego ogniwa paliwowego. Badania te mają na celu poprawę właściwości elektrochemicznych materiałów oraz ograniczenie ich rozpuszczalności w środowisku elektrolitu, w warunkach pracy ogniwa.

Jak wspomniano w Rozdziale 1.3, z uwagi na kinetykę reakcji, główny czynnik ograniczający wydajność węglanowego ogniwa paliwowego stanowi katoda. Dotychczas prowadzone badania w większości skupiały się na tematyce modyfikacji składu chemicznego tej elektrody pod kątem zwiększenia jej trwałości, poprzez zmniejszenie rozpuszczalności materiału w warunkach pracy ogniwa. Opracowane rozwiązania umożliwiają ograniczenie degradacji komponentów, tym samym wydłużając czas pracy węglanowego ogniwa paliwowego. Jednakże, jak dotąd nie odnotowano znaczącej poprawy wydajności urządzeń, na skutek modyfikacji składu chemicznego ich elektrod.

Rozwiązanie zastosowane w ramach niniejszej pracy doktorskiej, ma na celu wykorzystanie synergicznego działania dodatku srebra na właściwości katalityczne i przewodność elektrody oraz poprawy właściwości mechanicznych wytwarzanych materiałów poprzez wprowadzenie do ich struktury pianki niklowej. Srebro, jako pierwiastek chemiczny o najwyższej przewodności elektrycznej, stanowi obiecującą domieszkę do katody węglanowego ogniwa paliwowego. Jego obecność ułatwi transport elektronów, poprzez zmniejszenie oporności elektrody oraz zwiększy jej aktywność katalityczną w reakcji redukcji tlenu, co w pozytywny sposób wpłynie na wydajność węglanowego ogniwa paliwowego. Ponadto, z uwagi na fakt iż srebro jest słabo zwilżalne przez eutektyczną mieszaninę węglanów litu i potasu, wykorzystywaną jako elektrolit węglanowego ogniwa paliwowego, jego obecność w strukturze katody, zwiększy gęstość granic potrójnych, które uznawane są za miejsca zachodzenia reakcji elektrodowych. Zwiększenie gęstości TPB w strukturze, jest jednoznaczne z występowaniem większej liczby miejsc aktywnych do zachodzenia reakcji

elektrochemicznych, co w znaczący sposób zwiększa wydajność ogniwa. Wprowadzenie do struktury katody wzmocnienia w postaci pianki niklowej, ma na celu uniknięcie zmian wymiarów elektrod na skutek przeprowadzonej obróbki cieplnej oraz zwiększenie ich trwałości podczas montażu komponentów ogniwa. Ponadto, zastosowane zostaną techniki wytwarzania, które z uwagi na szerokie zastosowanie w przemyśle, dają potencjalną możliwość komercjalizacji wypracowanego w ramach niniejszej pracy doktorskiej rozwiązania i zastosowania go w produkcji na większą skalę.

Badania w dziedzinie projektowania i modyfikacji składu chemicznego komponentów węglanowego ogniwa paliwowego, w celu zwiększenia jego wydajności, wraz z badaniami w obszarze projektowania mikrostruktury tych komponentów, stanowią część szerszego obszaru działalności naukowej zespołu badawczego Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. Prowadzone badania realizowane były we współpracy z zespołem badawczym Instytutu Techniki Cieplnej oraz Wydziałem Fizyki Politechniki Warszawskiej. Politechnika Warszawska jest obecnie liderem badań w Polsce w obszarze technologii węglanowych ogniw paliwowych [126]. Prace badawcze prowadzone były również w ramach szerokiej współpracy międzynarodowej z partnerami zagranicznymi takimi jak: SINTEF (Norwegia), University of Oslo (Norwegia), czy University of Aveiro (Portugalia).

4. Cel naukowy i zakres pracy

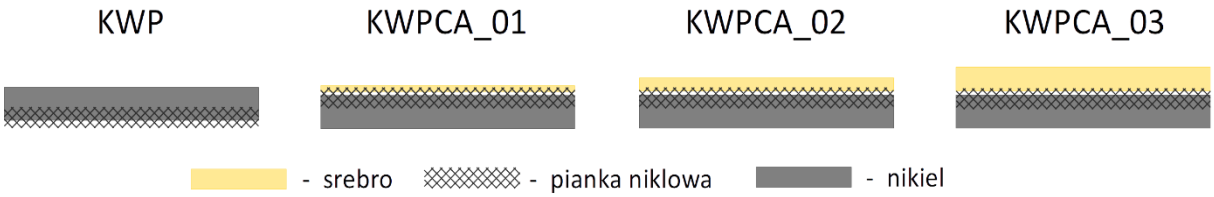
Celem niniejszej pracy doktorskiej było zaprojektowanie, wytworzenie i charakteryzacja wielowarstwowej katody węglanowego ogniwa paliwowego modyfikowanej dodatkiem srebra, zapewniającej wzrost jego wydajności.

Zakres pracy obejmował:

- wytworzenie dwu- oraz trójwarstwowych katod węglanowego ogniwa paliwowego. Katody dwuwarstwowe składały się z warstwy niklu oraz pianki niklowej, natomiast w przypadku katod trójwarstwowych wprowadzona została dodatkowo warstwa srebra o różnej grubości,
- przeprowadzenie obserwacji mikrostruktury wytworzonych materiałów z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej,
- przeprowadzenie pomiarów przewodności elektrycznej wytworzonych materiałów w temperaturze pokojowej,
- przeprowadzenie pomiarów przewodności elektrycznej wytworzonych materiałów w funkcji temperatury,
- przeprowadzenie pomiarów osiągów węglanowego ogniwa paliwowego z modyfikowaną katodą w rzeczywistych warunkach pracy urządzenia, przy zastosowaniu dwóch natężeń przepływu gazów,
- przeprowadzenie badań właściwości elektrochemicznych i pomiar składowych oporów wewnętrznych z wykorzystaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej,
- zbadanie trwałości wytworzonych materiałów, poprzez przeprowadzenie obserwacji ich mikrostruktury po eksploatacji, z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej.

5. Materiały i metody wytwarzania

W ramach prowadzonych badań wytworzona została dwuwarstwowa katoda referencyjna (KWP), składająca się z warstwy niklu odlanej bezpośrednio na piance niklowej (Gelon Lib Co. Ltd., grubość 0,5 mm, 100 ppi, gęstość powierzchniowa 250 g cm^{-2}) oraz trzy katody trójwarstwowe modyfikowane dodatkiem warstwy srebra o różnej grubości (KWPCA_01 – 03). Schemat wytworzonych materiałów przedstawiono na rysunku 5.1.



Rys. 5.1 Schemat wytworzonych materiałów na piance

Procesy wytwarzania materiałów przebiegały wielostopniowo i w przypadku dwuwarstwowej katody referencyjnej obejmowały Etap I, II oraz V, natomiast w przypadku trójwarstwowej katody modyfikowanej dodatkiem srebra, Etapy od I do V. Schemat procesu wytwarzania materiałów przedstawiono na rysunku 5.4.

ETAP I: przygotowanie gęstwy na warstwę niklu

Do wytworzenia masy lejnej na warstwę niklu wykorzystano wysokoobrotowy mieszalnik planetarny THINKY ARV – 930TWIN. Mieszanina plastyfikatora (glikol polietylenowy, PEG400) i spoiw polimerowych (karboksymetyloceluloza, CMC oraz hydroksypropylometyloceluloza) została poddana mieszaniu z prędkością 200 obr/min przez 5 min, pod ciśnieniem 40 kPa, w celu jej wstępnej homogenizacji. Następnie do gęstwy dodano rozpuszczalnik (woda destylowana), kolejny plastyfikator (gliceryna) oraz antyspieniacz i ponownie poddano mieszaniu z prędkością 600 obr/min przez 10 min, pod ciśnieniem 40 kPa. W kolejnym kroku do mieszaniny dodano dwa rodzaje porogenów (skrobię oraz poliwinylobutyral, PVB), a następnie wymieszano ją z prędkością 800 obr/min przez 10 min, pod ciśnieniem 40 kPa. Na końcu do masy lejnej dodano proszek niklu i ponownie poddano mieszaniu w warunkach analogicznych do poprzedniego kroku.

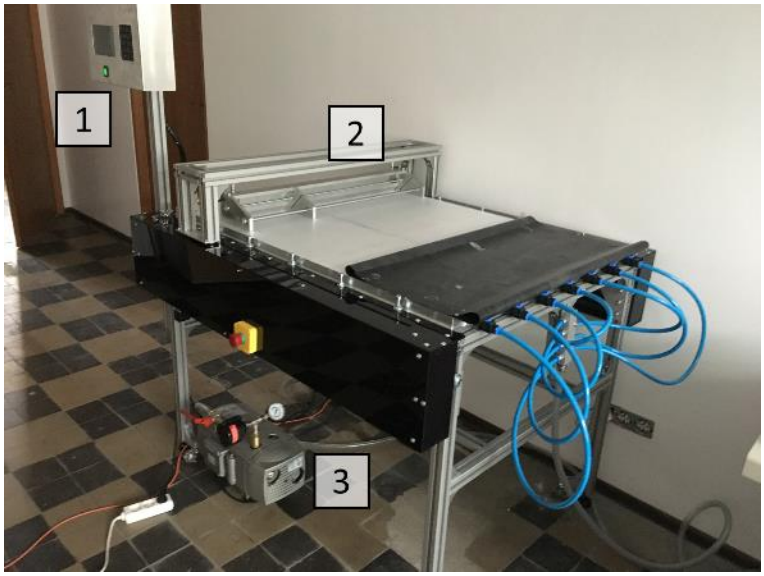
ETAP II: formowanie warstwy niklu

Po zakończeniu procesu przygotowywania gęstwy przeprowadzono formowanie z wykorzystaniem techniki *tape casting*. Warstwa niklu odlana została bezpośrednio na podłożu w postaci pianki niklowej. Do tego celu wykorzystane zostało stanowisko laboratoryjne wyposażone w zasobnik do rozprowadzania gęstwy typu ‘doctor-blade’

(rysunek 5.2). Dla wszystkich wytwarzanych materiałów proces formowania warstwy niklu przeprowadzony został w niezmiennych warunkach, przy nastawie wysokości ostrza zasobnika typu ‘doctor-blade’ równej 1,5 mm (tabela 5.1), z szybkością przesuwu 1,0 $cm \cdot min^{-1}$. Po procesie odlewania, materiały pozostawiono do wyschnięcia, w temperaturze pokojowej przez 24 h.

Tabela 5.1 Parametry procesu formowania taśm KWP oraz KWPCA_01 - 03

Próbka: / Nastaw ostrza:	KWP	KWPCA_01	KWPCA_02	KWPCA_03
Warstwa Ni [mm]	1,5	1,5	1,5	1,5
Warstwa Ag [mm]	0,0	0,1	0,2	0,3



Rys. 5.2 Stanowisko laboratoryjne do wytwarzania materiałów techniką *tape casting*: 1) moduł sterujący, 2) zasobnik do formowania z gęstwy 'doctor blade', 3) pompa próżniowa

ETAP III: przygotowanie gęstwy na warstwę srebra

Procedura przygotowania gęstwy na warstwę srebra przeprowadzona została w sposób analogiczny do przedstawionej w Etapie I. Jednakże, w Etapie III zastosowano tylko jeden rodzaj porogenu – skrobię, a w ostatnim kroku procesu mieszania, zamiast proszku niklu, do gęstwy dodany został proszek srebra. Do przygotowania masy lejnej na warstwy srebra, wykorzystano mieszalnik planetarny THINKY ARV – 930TWIN.

ETAP IV: formowanie warstwy srebra

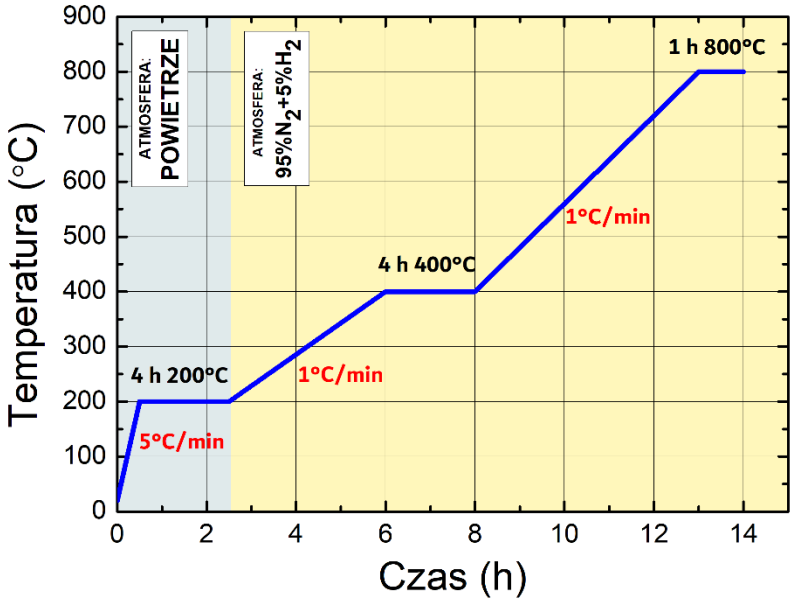
W celu przeprowadzenia procesów formowania warstw srebra, taśmy w stanie surowym, wytworzone w Etapie II, obrócono tak, aby powierzchnię, na której odlane zostały warstwy srebra ponownie stanowiła pianka niklowa. Następnie przeprowadzono procesy odlewania

metodą *tape casting*, przy parametrach nastawy ostrza przedstawionych w tabeli 5.1, z szybkością przesuwu 1,0 cm·min^{-1}. Wytworzone materiały pozostawiono do wyschnięcia, w temperaturze pokojowej przez 24 h.

ETAP V: przeprowadzenie obróbki cieplnej

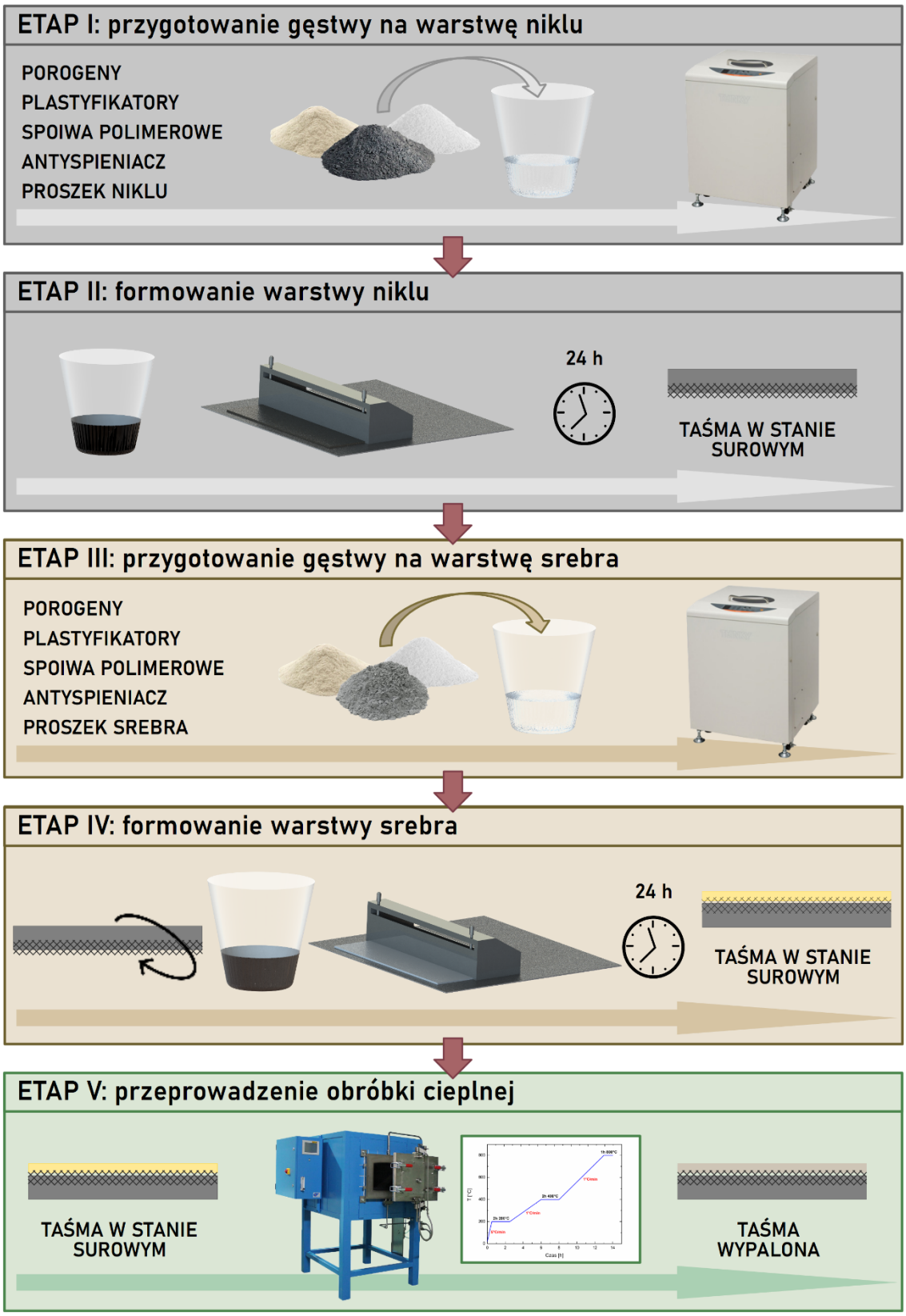
Wytworzone taśmy w stanie surowym poddane zostały obróbce cieplnej z wykorzystaniem pieca retortowego Czylok FCF-V70CR. Aby zapobiec występowaniu odkształceń, podczas procesów wyżarzania, próbki umieszczone zostały pomiędzy ceramicznymi porowatymi płytami (Keralpor S) o grubości 1,6 mm i porowatości otwartej wynoszącej 38%. Proces prowadzony był w atmosferze redukującej (mieszanka 95% N_2+5% H_2) przy wydatku 4 L·min^{-1}. Proces wyżarzania przebiegał wieloetapowo, zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 5.3 i obejmował:

1. Nagrzewanie materiałów wraz z piecem do temperatury 200°C z szybkością 5°C·min^{-1} i dwugodzinny przystanek temperaturowy, w atmosferze powietrza, w celu usunięcia substancji lotnych,
2. Nagrzewanie do temperatury 400°C z szybkością 1°C·min^{-1} i dwugodzinny przystanek temperaturowy, w atmosferze redukującej, w celu wypalenia spoiw polimerowych,
3. Nagrzewanie do temperatury 800°C z szybkością 1°C·min^{-1} i godzinny przystanek temperaturowy, w atmosferze redukującej, w celu spieczenia proszków metalicznych i uzyskania porowatej struktury.



Rys. 5.3 Schemat obróbki cieplnej

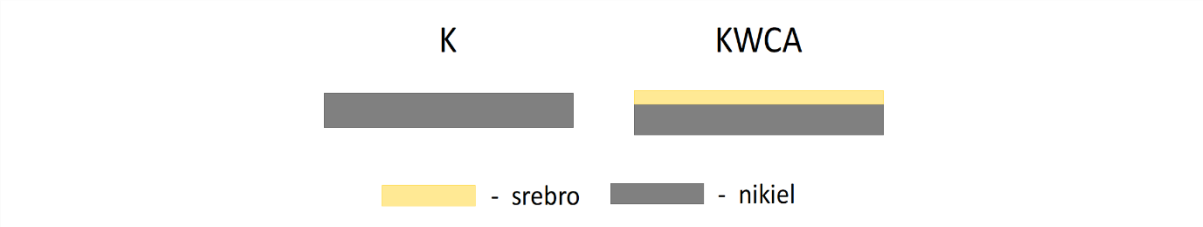
Wytworzone materiały poddane zostały charakteryzacji mikrostruktury i właściwości przy zastosowaniu metod opisanych w Rozdziale 6.



Rys. 5.4 Schemat procesu wytwarzania materiałów

Przedstawione powyżej materiały stanowią przedmiot niniejszej rozprawy doktorskiej. Natomiast, skład chemiczny gęstw na poszczególne komponenty, jego optymalizacja oraz technika wytwarzania materiałów do zastosowania w węglanowych ogniwach paliwowych, nie są przedmiotem prezentowanej analizy i zostały opracowane w wyniku wcześniejszych prac prowadzonych przez Zespół Badawczy Zakładu Projektowania Materiałów Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej.

W celu pogłębienia analizy i zbadania wpływu poszczególnych komponentów katod wielowarstwowych na pracę węglanowego ogniwa paliwowego wytworzona została również jednowarstwowa katoda bez pianki (K) oraz katoda bez pianki z warstwą srebra (KWCA). Grubość warstwy srebra wybrana została na podstawie wyników przedstawionych w Rozdziale 7.4.1 i odpowiadała grubości warstwy srebra na katodzie piankowej (KWPCA_02), dla której uzyskano najkorzystniejsze wyniki testów wydajności w warunkach pracy węglanowego ogniwa paliwowego przy niskich wartościach przepływu gazów. Schemat wytworzonych materiałów przedstawiono na rysunku 5.5.



Rys. 5.5 Schemat wytworzonych materiałów bez pianki

Procesy wytwarzania katod K oraz KWCA przebiegały analogicznie do przedstawionych we wcześniejszej części rozdziału, z tą różnicą, że odlewanie warstwy niklu odbywało się na podłożu polimerowym, a odlewanie warstwy srebra, bezpośrednio na taśmie niklowej w stanie surowym. W przypadku katody niklowej (K) procedura wytwarzania obejmowała Etap I, II oraz V, natomiast w przypadku dwuwarstwowej katody niklowej modyfikowanej dodatkiem srebra (KWCA), Etapy od I do V. Parametry procesu formowania taśm K oraz KWCA przedstawiono w tabeli 5.2.

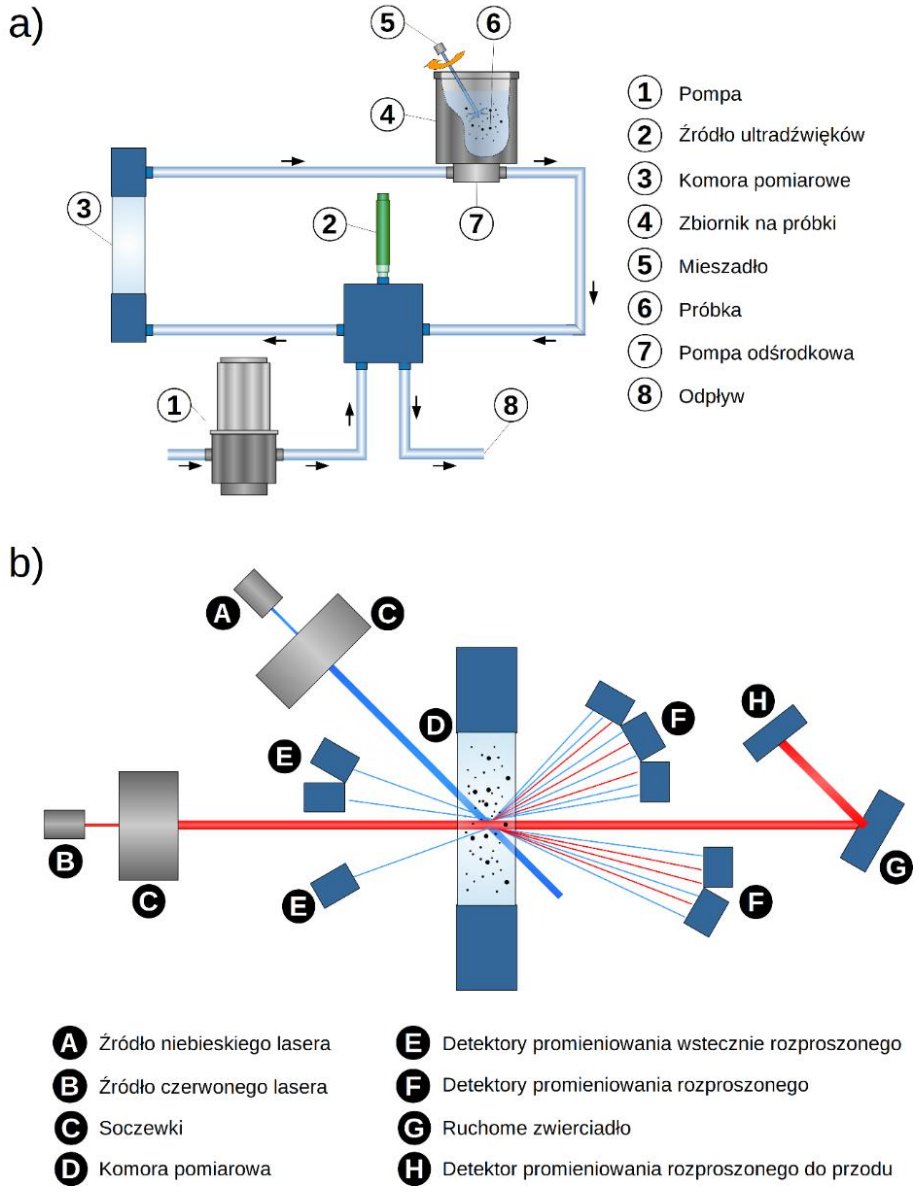
Tabela 5.2 Parametry procesu formowania taśm K oraz KWCA

Próbka: / Nastaw ostrza:	K	KWCA
Warstwa Ni [mm]	1,5	1,5
Warstwa Ag [mm]	0,0	0,2

6. Metody badawcze

6.1. Pomiary wielkości cząstek

Pomiary wielkości cząstek proszków niklu oraz srebra przeprowadzone zostały z wykorzystaniem metody dyfrakcji laserowej przy użyciu analizatora HORIBA LA-950 Laser Particle Size Analyzer (rysunek 6.1a). Jest to nieinwazyjna metoda pomiaru rozkładu wielkości cząstek, działająca w oparciu o adsorpcję oraz dyfrakcję promieni światła laserowego. Dzięki zastosowaniu wiązek laserowych o dwóch różnych długościach fal (światło czerwone, 650 nm oraz niebieskie, 405 nm), możliwe jest prowadzenie pomiarów w szerokim zakresie wielkości cząstek od 0,01 do 3000 µm [130].



Rys. 6.1 Schemat a) układu pomiarowego, b) metody pomiaru wielkości cząstek w urządzeniu HORIBA LA-950 [45]

Podczas pomiaru, wiązka niespolaryzowanego światła przechodzi przez zawiesinę cząstek proszku w wodzie. W zależności od wielkości cząstek intensywność oraz kąt załamania rozpraszanej na ciele stałym wiązki światła, będzie różny. Duże cząstki rozpraszają światło intensywnie przy wysokiej wartości kąta załamania, natomiast małe cząstki rozpraszają światło mniej intensywnie, a kąty załamania są mniejsze. Parametry te rejestrowane są przez światłoczułe detektory. Następnie zarejestrowany sygnał poddawany jest dekonwolucji, podczas której określana jest funkcja opisująca występujące zakłócenia, w celu ich odfiltrowania od zarejestrowanych danych. Na podstawie tak uzyskanych dyfraktogramów, poprzez zastosowanie modeli matematycznych opartych na teorii rozpraszania światła, obliczany jest rozkład wielkości cząstek [131]. Schemat, obrazujący metodę pomiarową przedstawiony jest na rysunku 6.1b.

Początkowo do obliczeń stosowana była aproksymacja Fraunhofera, w której zakłada się, że cząstki są kuliste, nieprzeźroczyste, rozpraszają światło pod szerokimi i wąskimi kątami w taki sam sposób oraz, że oddziałują ze światłem w inny sposób niż ośrodek, w jakim są zawieszone. Jednakże, zastosowanie powyższych założeń zaburzało dokładność pomiarową dla cząstek o średnicy mniejszej niż 20 μm. Obecnie, stosowana jest teoria rozpraszania Mie, która poprzez wykorzystanie jawnych postaci rozwiązań elektromagnetycznych równań Maxwella oraz uwzględnienie zjawiska adsorpcji światła na badanych cząstkach, zwiększa czułość metody dla cząstek o małej średnicy [131]. Szczegółowy opis stosowanych modeli matematycznych przedstawiony jest w normie ISO 133320 [132].

Wyniki przedstawione w pracy opracowano na podstawie protokołów, generowanych przez oprogramowanie dostarczone przez producenta urządzenia HORIBA LA-950, w których zawarte jest zestawienie: parametrów pomiaru (wartości transmitancji i współczynników załamania dla poszczególnych źródeł światła, rodzaj medium, szybkość cyrkulacji medium, szybkość mieszania, moc ultradźwięków), wartości charakteryzujących rozkład wielkości cząstek proszku (mediana, średnia arytmetyczna i geometryczna, odchylenie standardowe, dominanta, wartości średnic d10 i d90), histogram rozkładu wielkości cząstek oraz tabelaryczne zestawienie liczbowe.

6.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Obserwacje morfologii substratów wykorzystanych do wytworzenia materiałów analizowanych w niniejszej pracy doktorskiej oraz mikrostruktury powierzchni i przełomów próbek, przed i po eksploatacji przeprowadzono z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej *(ang. Scanning Electron Microscopy - SEM)* przy użyciu mikroskopów

Hitachi TM1000, Hitachi S-3500, Hitachi S-5500 i Hitachi SU8000. Badania przeprowadzono przy wykorzystaniu dwóch trybów:

- SE (*ang. Secondary Electron)*, w którym sygnał pochodzi od elektronów wtórnych. Wykorzystanie tego rodzaju sygnału umożliwia uzyskanie wysokiego kontrastu topograficznego oraz dużej głębi ostrości, niezbędnych do obserwacji m.in. rozwiniętych struktur o dużej porowatości
- BSE *(ang. Backscattered Electron)*, w którym sygnał pochodzi od elektronów wstecznie rozproszonych, a obrazy charakteryzują się mniejszą niż w trybie SE głębią ostrości i kontrastem topograficznym. Zastosowanie sygnału pochodzącego od elektronów wstecznie rozproszonych, umożliwia uzyskanie informacji na temat zróżnicowania chemicznego badanego obszaru, z uwagi na różnice w masach atomowych poszczególnych pierwiastków.

6.3. Pomiary porowatości metodą Archimedesa (hydrostatyczną)

Wyznaczanie porowatości materiału metodą Archimedesa realizowanej jest poprzez wykonanie pomiarów masy próbek w trzech stanach:

- suchym,
- zanurzonym w cieczy immersyjnej, której rolę pełni woda destylowana (podczas pomiaru masy, próbka umieszczona jest na szalce wagi, zanurzonej w cieczy immersyjnej),
- nasiąkniętej cieczą (pomiar masy odbywa się w powietrzu).

Po dokonaniu pomiaru w stanie suchym, w celu zapewnienia pełnej penetracji przestrzeni porowej przez ciecz immersyjną, próbki gotowane są w wodzie destylowanej przez 1 h.

Na podstawie wyników przeprowadzonych pomiarów, wyznaczane są: gęstość pozorna (3) oraz porowatość całkowita (4), otwarta (5) i zamknięta (6).

$$\rho_p = \frac{m_s}{m_n - m_w} \tag{3}$$

$$P_c = \frac{\rho_t - \rho_p}{\rho_t} \cdot 100\% \tag{4}$$

$$P_o = \frac{m_n - m_s}{m_n - m_w} \cdot 100\% \tag{5}$$

$$P_z = P_c - P_o \tag{6}$$

gdzie:

ρ_p – gęstość pozorna [g/cm^3]

ρ_t – gęstość teoretyczna [g/cm^3]

m_s – masa próbki suchej [g]

m_n – masa próbki nasyconej cieczą immersyjną [g]

m_w – masa próbki zanurzonej w cieczy immersyjnej[g]

P_c – porowatość całkowita [%]

P_o – porowatość otwarta [%]

P_z – porowatość zamknięta [%]

W przypadku materiałów wielowarstwowych wartości porowatości otwartej poszczególnych warstw oszacowane zostały z wykorzystaniem reguły mieszanin.

6.4. Pomiary przewodności wytworzonych materiałów

6.4.1. Pomiary przewodności materiałów w temperaturze pokojowej

Pomiary przewodności wytworzonych materiałów w temperaturze pokojowej przeprowadzono przy zastosowaniu sondy czteropunktowej firmy Ossila [133]. Badaniom poddano próbki o powierzchni 1 cm^2. Podczas pomiarów wyznaczany był opór powierzchniowy (R_s), który definiowany jest jako iloraz oporności (ρ) oraz grubości próbki (t):

$$R_s = \frac{\rho}{t} \tag{7}$$

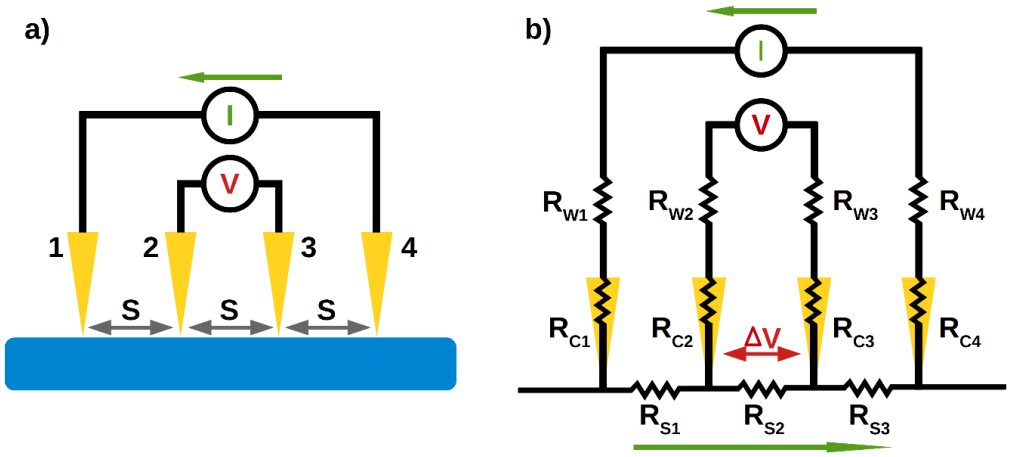
Znajomość oporu powierzchniowego [Ω/cm^2] oraz grubości próbki [cm] umożliwia wyznaczenie charakterystyki elektrycznej materiałów.

Podstawową metodę pomiarową stanowi technika Kelvina, która realizowana jest poprzez zastosowanie sondy czteropunktowej (rysunek 6.2a). Sonda ta składa się z czterech sond elektrycznych pozostających w kontakcie z powierzchnią badanego materiału. Są one umieszczone w jednej linii, z zachowaniem odstępów o równej długości (s). Podczas prowadzenia badań, prąd elektryczny (I) przykładany jest do dwóch zewnętrznych sond (1, 4). Wykonywany jest pomiar wypadkowego spadku napięcia (ΔV) pomiędzy sondami wewnętrznymi (2, 3), a następnie, na jego podstawie wyznaczany jest opór powierzchniowy próbki:

$$R_s = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{\Delta V}{I} \tag{8}$$

Do przeprowadzenia pomiarów powinny zostać spełnione dwa warunki: grubość próbki nie może przekraczać 40% odległości pomiędzy sondami, oraz wielkość próbki powinna być wystarczająco duża. Jeżeli warunki te nie są spełnione, wówczas konieczne jest zastosowanie geometrycznych współczynników korekcyjnych uwzględniających wielkość, kształt i grubość próbki [134].

Jedną z podstawowych zalet stosowania sondy czteropunktowej do wykonywania charakterystyki elektrycznej materiału stanowi możliwość wyeliminowania wpływu rezystancji styków oraz przewodów na wykonywane pomiary. Schemat rezystancji obwodu przedstawiono na rysunku 6.2b.



Rys. 6.2 a) Schemat ideowy sondy czteropunktowej, b) schemat obwodu zastępczego sondy czteropunktowej; zielone strzałki oznaczają kierunek przepływu prądu (na podstawie [134])

Przyłożony podczas pomiaru prąd (I) wpływa do próbki oraz opuszcza ją przez sondy zewnętrzne (1,4). Z uwagi na fakt, iż woltomierze charakteryzują się wysoką impedancją elektryczną, aby zapobiec wpływaniu oporu własnego urządzenia na mierzony obwód, prąd nie przepływa przez dwie wewnętrzne sondy (2, 3), między którymi prowadzony jest pomiar napięcia. Na skutek tego, rezystancje przewodów (R_{W2} i R_{W3}) oraz rezystancje styków (R_{C2} i R_{C3}) nie mają wpływu na wynik pomiaru. Mierzony spadek napięcia (ΔV) odwzorowuje zatem, rezystancję próbki (R_{S2}) [134].

6.4.2. Pomiary przewodności materiałów w funkcji temperatury

W celu zbadania przewodności wytworzonych materiałów w funkcji temperatury przeprowadzono pomiary z wykorzystaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej *(ang. Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS)*. Jest to metoda zmiennoprądowa, w której analizowana jest odpowiedź na pobudzenie układu poprzez przyłożenie zmiennego, sinusoidalnego sygnału napięciowego o niewielkiej amplitudzie, wynoszącej zwykle kilkadziesiąt miliwoltów. W wyniku pomiarów wyjściowego natężenia prądu (I) oraz przesunięcia fazowego pomiędzy sygnałem pobudzającym i odpowiedzią układu (φ), wyznaczana jest zespolona impedancja badanej próbki (Z):

$$Z(j\omega) = \frac{U(j\omega)}{I(j\omega)} = |Z|e^{j\varphi} = Z' - jZ'' \quad (9)$$

gdzie Z' – część rzeczywista, Z'' – cześć urojona impedancji zespolonej i ω – częstotliwość sygnału [135].

Jedną z najpowszechniej stosowanych graficznych metod reprezentacji otrzymanych wyników jest wykres Nyquista. Składowe impedancji zespolonej, wyznaczane z równania 9, są od siebie odseparowane i przedstawione na wykresie w taki sposób, że wartości składowej rzeczywistej znajdują się na osi odciętych, a składowej zespolonej na osi rzędnych. Typowe wykresy Nyquista składają się z jednego lub kilku półokręgów. Jednakże, w wielu rzeczywistych przypadkach wykresy te charakteryzują się dużo bardziej skomplikowanym przebiegiem m. in. z uwagi na fakt, iż procesy o podobnych stałych czasowych wykazują różne wkłady w poszczególnych zakresach częstotliwości [136]. Korzystając z wykresów Nyquista możliwe jest wyznaczenie całkowitego oporu badanej próbki (R_t), który stanowi punkt styku ostatniego półokręgu z osią odciętych. W połączeniu ze znajomością długości (l) i pola powierzchni (S) próbki, można wyznaczyć jej przewodność, korzystając z równania:

$$\sigma_t = R_t \frac{l}{S} \quad (10)$$

Badanie elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej przeprowadzono z wykorzystaniem analizatora widma Novocontrol alpha – N, dla materiałów po obróbce cieplnej. Pomiary prowadzono na prostopadłościennych próbkach, o powierzchni ok. 1 cm^2 i grubości ok. 0,7 mm, w przedziale częstotliwości od 10^0 Hz do 10^6 Hz, w temperaturach od ok. 100°C do ok. 700°C, z krokiem temperaturowym wynoszącym 20°C. Elektrodę pomiarową stanowiła płytka stalowa, pokryta warstwą złota.

Przed rozpoczęciem analizy materiały wygrzewane były w temperaturze 650°C przez 48 h, w atmosferze otoczenia. Proces ten miał na celu utlenienie niklu, obecnego w warstwach odlanych metodą *tape casing*, do tlenku niklu. W warunkach pracy węglanowego ogniwa paliwowego proces ten zachodzi *in situ* podczas jego rozruchu, a zatem aby móc odnieść wyniki pomiarów przewodności, do wyników wydajności uzyskanych podczas testów materiałów w warunkach pracy ogniwa, konieczne było wcześniejsze utlenienie badanych próbek. Ponadto, w przypadku pominięcia etapu wygrzewania, prowadzone pomiary, nie byłyby miarodajne oraz interpretowalne, z uwagi na samoistne zachodzenie gwałtownych procesów utleniania w podwyższonej temperaturze.

Dane rejestrowane były w cyklu chłodzenia, który następował po etapie wygrzewania próbek. Wszystkie pomiary prowadzone były w atmosferze otoczenia, która w sposób akceptowalny odzwierciedla środowisko gazu utleniającego, stosowanego w węglanowych

ogniwach paliwowych. Następnie, dla każdej z analizowanych temperatur, przygotowywano wykres Nyquista i wyznaczano całkowity opór analizowanego materiału. Na tej podstawie, w połączeniu ze znajomością parametrów geometrycznych próbek, wyznaczano wartości przewodności, które reprezentowane były w funkcji temperatury.

W przeciwieństwie do pomiarów opisywanych w Rozdziale 6.6, badania elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej, mające na celu wyznaczenie przewodności materiałów w funkcji temperatury, nie były prowadzone w układach symetrycznych, a na pojedynczych próbkach.

Pomiary przewodności materiałów w funkcji temperatury zostały zrealizowane we współpracy z Zakładem Joniki Ciała Stałego, Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej.

6.5. Badania wydajności węglanowego ogniwa paliwowego

W celu zbadania wpływu modyfikacji przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy doktorskiej, na wydajność węglanowego ogniwa paliwowego, wytworzone materiały zostały poddane badaniom w warunkach jego pracy. Z uwagi na ograniczone możliwości zastosowania przepływów gazów reakcyjnych o różnych wielkościach, badania wydajności węglanowego ogniwa paliwowego przeprowadzone zostały na dwóch różnych stanowiskach.

6.5.1. Badania wydajności węglanowego ogniwa paliwowego przy niskich przepływach gazów reakcyjnych

Do przeprowadzenia badań wydajności przy niskich przepływach gazów reakcyjnych (ok. 2,5 $mL \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$), wykorzystano ogniwo paliwowe znajdujące się w Instytucie Techniki Cieplnej (rysunek 6.3a), które umożliwia prowadzenie testów dla ogniw o czynnej powierzchni wynoszącej 20,25 cm^2. Podczas prowadzonych badań, wykonano pomiary właściwości prądowo-napięciowych, układów, w których jedyny zmienny komponent stanowiła katoda (tabela 6.1).

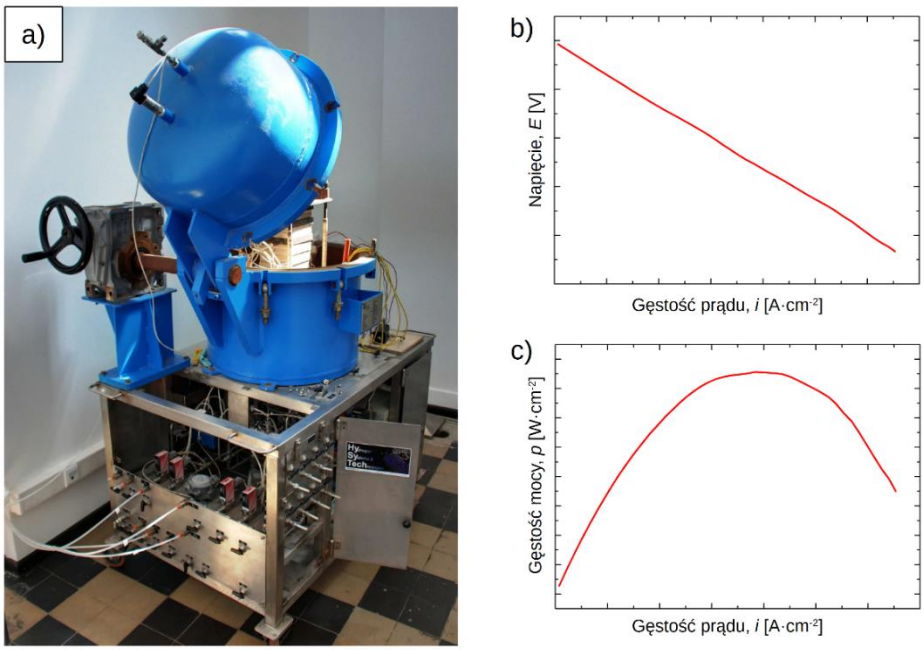
Przygotowany układ umieszczano pomiędzy płytami separatorowymi, do których od strony anody doprowadzane było paliwo (80% obj. H_2 i 20% obj. CO_2), a od strony katody mieszanina dwutlenku węgla i utleniacza (70% obj. powietrza i 30% obj. CO_2). Przed rozpoczęciem pomiarów, przeprowadzany był proces tzw. „kondycjonowania ogniwa". Układ pomiarowy nagrzewano od temperatury od 25°C do 450°C przez 21 h, w atmosferze powietrza, a następnie od 450°C do 650°C przez 13 h, w atmosferze bogatej w H_2/CO_2. W tym czasie elektrolit przechodził do stanu ciekłego, wnikając jednocześnie w pory osnowy i zapewniając jego dostęp do elektrod. Natomiast katoda ulegała utlenianiu *in situ*, w efekcie którego

następowało utlenianie niklu do tlenku niklu, a zatem powierzchnia właściwa elektrody rosła. Na tym etapie następowało również usuwanie ewentualnych pozostałości spoiw polimerowych, poprzez ich rozkład termiczny. Podczas prowadzonych pomiarów, temperatura pracy urządzenia wynosiła 650°C.

Analizę wydajności ogniwa przeprowadzono w oparciu o pomiary charakterystyk napięcia oraz gęstości mocy generowanej przez ogniwo w funkcji gęstości prądu (rysunek 6.3b, c).

Tabela 6.1 Komponenty węglanowego ogniwa paliwowego do testów w warunkach niskich przepływów gazów reakcyjnych

			Warunki gazowe		
Komponent	**Materiał**	**Grubość [mm]**	**Rodzaj gazu**	**Stosunek molowy składowych**	**Całkowite natężenie przepływu [mL·min^{-1}]**
anoda	jednowarstwowa taśma Ni	0,81	paliwo	70:30 (H_2:CO_2)	2,5
osnowa	$LiAlO_2$	0,90	-	-	-
elektrolit	eutektyczna mieszanina 62% wag. Li_2CO_3 i 38% wag. K_2CO_3	-	-	-	-
katoda	w zależności od eksperymentu:				
	- dwuwarstwowa taśma KWP (Ni + pianka Ni),	0,69			
	- trójwarstwowe taśmy składające się z warstwy niklu, pianki niklowej oraz warstwy srebra o różnej grubości:		utleniacz	80:20 (powietrze:CO_2)	2,5
	KWPCA_01,	0,69			
	KWPCA_02,	0,71			
	KWPCA_03	0,73			
siatki zbierające prąd	perforowane siatki tłoczone ze stali 310	-	-	-	-



Rys. 6.3 a) Urządzenie do pomiaru wydajności elektrod w warunkach pracy węglanowego ogniwa paliwowego, b), c) przykłady charakterystyk prądowo-napięciowych

6.5.2. Badania wydajności węglanowego ogniwa paliwowego przy wysokich przepływach gazów reakcyjnych

Do przeprowadzenia testów wydajności przy wysokich przepływach gazów reakcyjnych (50 $mL \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$), wykorzystano urządzenie eksperymentalne, którego schemat przedstawiono na rysunku 6.4a, znajdujące się w SINTEF (Oslo, Norwegia). Analogicznie do badań opisanych w Rozdziale 6.5.1 wykonano pomiary właściwości prądowo-napięciowych układów, w których jedyny zmienny komponent stanowiła katoda (tabela 6.2). Układ pomiarowy wykorzystywany do badań wydajności miał powierzchnię czynną 1 cm^2, a jego schemat przedstawiono na rysunku 6.4b.

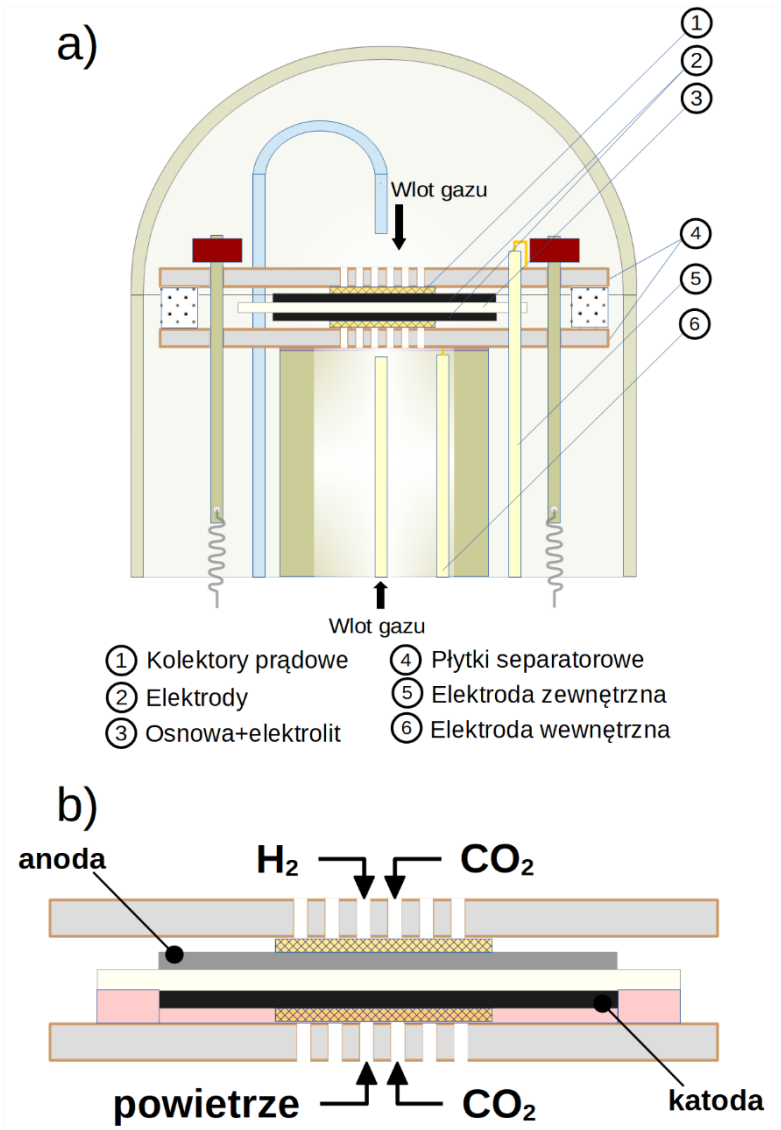
Przed wykonaniem pomiarów napięcia oraz gęstości mocy analizowanych układów, przeprowadzane było „kondycjonowanie ogniwa", którego cele były analogiczne do opisanych w Rozdziale 6.5.1 Ogniwo ogrzewano do temperatury 550°C z szybkością 3°$C \cdot min^{-1}$ w atmosferze zawierającej 10% CO_2 oraz 20% O_2, równoważonej N_2 (przepływ 50 $mL \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$) po stronie katody i anody. Po zakończeniu procesu kondycjonowania pomiary przeprowadzono w temperaturze 650°C. W trakcie badań od strony anody doprowadzane było paliwo (80% obj. H_2 i 20% obj. CO_2), a od strony katody gaz utleniający (70% obj. powietrza i 30% obj. CO_2).

Po ustabilizowaniu się warunków, wartości napięcia i gęstości prądu ogniwa mierzone były bezpośrednio na dwóch elektrodach. Oceny wydajności ogniw z poszczególnymi

katodami dokonano na podstawie wartości maksymalnej gęstości mocy (p_{max}), generowanej w poszczególnych ogniwach.

Tabela 6.2 Komponenty oraz warunki gazowe węglanowego ogniwa paliwowego do testów w warunkach wysokich przepływów gazów reakcyjnych

Komponent	**Materiał**	**Grubość [mm]**	**Warunki gazowe**		
			Rodzaj gazu	**Stosunek molowy składowych**	**Całkowite natężenie przepływu [mL·min^{-1}]**
anoda	jednowarstwowa taśma Ni	0,81	paliwo	70:30 (H_2:CO_2)	50
osnowa	$LiAlO_2$	0,90	-	-	-
elektrolit	eutektyczna mieszanina 62% wag. Li_2CO_3 i 38% wag. K_2CO_3	-	-	-	-
katoda	w zależności od eksperymentu:		utleniacz	80:20 (powietrze:CO_2)	50
	- jednowarstwowa taśma niklowa K,	0,66			
	- dwuwarstwowa taśma KWCA (Ni + Ag),	0,67			
	- dwuwarstwowa taśma KWP (Ni + pianka Ni),	0,69			
	- trójwarstwowa taśma KWPCA (Ni + pianka Ni + Ag)	0,71			
siatki zbierające prąd	złota siatka	-	-	-	-



Rys. 6.4 a) Schemat układu pomiarowego, b) szczegółowa konfiguracja układu do pomiarów wydajności węglanowego ogniwa paliwowego (na podstawie [55])

6.6. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

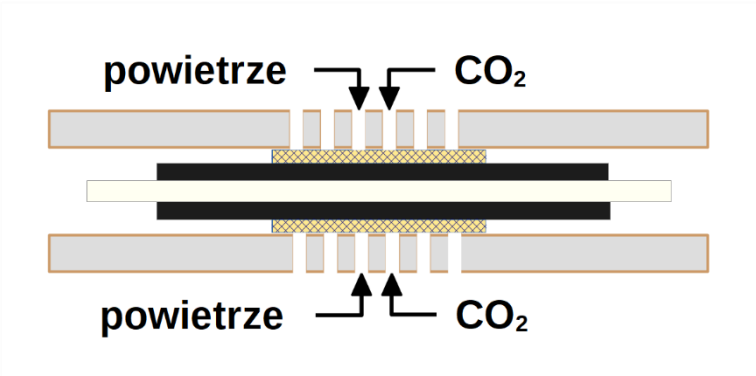
W celu oceny wpływu mikrostruktury oraz składu chemicznego na właściwości elektrochemiczne katod węglanowego ogniwa paliwowego, we współpracy z SINTEF (Oslo, Norwegia), przeprowadzono pomiary elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej.

Pomiary polaryzacji oraz rezystancji wytworzonych materiałów przeprowadzone zostały na stanowisku, wykorzystanym także do pomiarów wydajności węglanowego ogniwa paliwowego (rysunek 6.4a), w układzie symetrycznym (rysunek 6.5) o powierzchni czynnej 1 cm^2. Katody oddzielone były od siebie osnową (γ-$LiAlO_2$) oraz elektrolitem ($(Li_{0.62}/K_{0.38})_2CO_3$). Podczas pomiarów, do powierzchni próbek przylegały kolektory prądowe (złota siatka), a gazy doprowadzane były poprzez kanały w płytach separatorowych (stal 316L

z warstwą złota naniesioną metodą elektrochemiczną). Powyższy układ zamontowany był w dedykowanym stanowisku ProboStat (Norwegian Electro Ceramics AS).

Pomiary EIS wykonywane były z wykorzystaniem potencjostatu GAMRY Reference 3000, w zakresie częstotliwości od 10^{-2} do 10^{4} Hz, w temperaturze pracy węglanowego ogniwa paliwowego (650°C), przy natężeniu przepływu gazów wynoszącym 50 $mLmin^{-1}cm^{-2}$. Stosowane podczas pomiarów mieszaniny gazowe składały się z 10, 20 lub 30% CO_2, co odpowiada ciśnieniu parcjalnemu odpowiednio pCO_2 = 0,1, 0,2 i 0,3 bar oraz 10, 15, 20 i 30% tlenu (pO_2 = odpowiednio 0,1, 0,15, 0,2 i 0,3 bar). W celu utrzymania przepływu masowego, odpowiadającego testom wydajności w warunkach pracy węglanowego ogniwa paliwowego, powyższe mieszaniny równoważone były azotem. Mieszanina $\%O_2$ = 15% (pO_2 = 0,15 bar) i $\%CO_2$ = 30% (pO_2 = 0,3 bar) odwzorowuje warunki występujące podczas pracy węglanowego ogniwa paliwowego.

Wyniki pomiarów EIS otrzymywane są w postaci wykresów Nyquista, składających się z półokręgów związanych z określonymi zakresami częstotliwości pomiarowej. Reprezentują one odpowiednio rezystancję: omową (R_o), transferu ładunku (R_{ct}) oraz transportu masy (R_{mt}). Na podstawie uzyskanych wyników, przy zastosowaniu układu zastępczego (rysunek 6.6), wyznaczono składowe polaryzacji takie jak wewnętrzny opór omowy (R_o), opór transferu ładunku (R_{ct}) oraz opór transportu masy (R_{mt}).



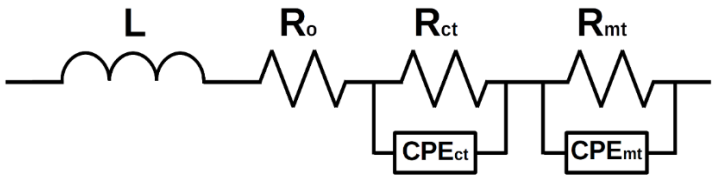
Rys. 6.5 Szczegółowa konfiguracja układu do pomiarów EIS (na podstawie [61])

W celu interpretacji wyników zastosowany został układ zastępczy $L \times R_o(R_{ct}\text{-}CPE_{ct}) \times (R_{mt}\text{-}CPE_{mt})$, który jest powszechnie wykorzystywany do reprezentacji impedancji porowatych elektrod w środowisku stopionych węglanów (rysunek 6.6). Układ ten składa się z następujących elementów:

- Cewki indukcyjnej (L), reprezentującej indukcyjność ogniwa oraz indukcyjność pasożytniczą aparatury pomiarowej,
- Rezystora (R_o), reprezentującego rezystancję omową,

- Układu rezystora (R_{ct}), reprezentującego rezystancję transferu ładunku połączonego w sposób równoległy z elementem stałofazowym (CPE_{ct}), odwzorowującym chropowatość powierzchni elektrod, z uwzględnieniem pojemności warstwy podwójnej,
- Układu rezystora (R_{mt}), reprezentującego rezystancję transportu masy, połączonego w sposób równoległy z elementem stałofazowym (CPE_{mt}), uwzględniającym pojemności związaną z procesami dyfuzji.

Wszystkie wspomniane elementy układu zastępczego połączone były ze sobą w sposób szeregowy [137,138].



Rys. 6.6 Schemat układu zastępczego zastosowanego do analizy pomiarów EIS

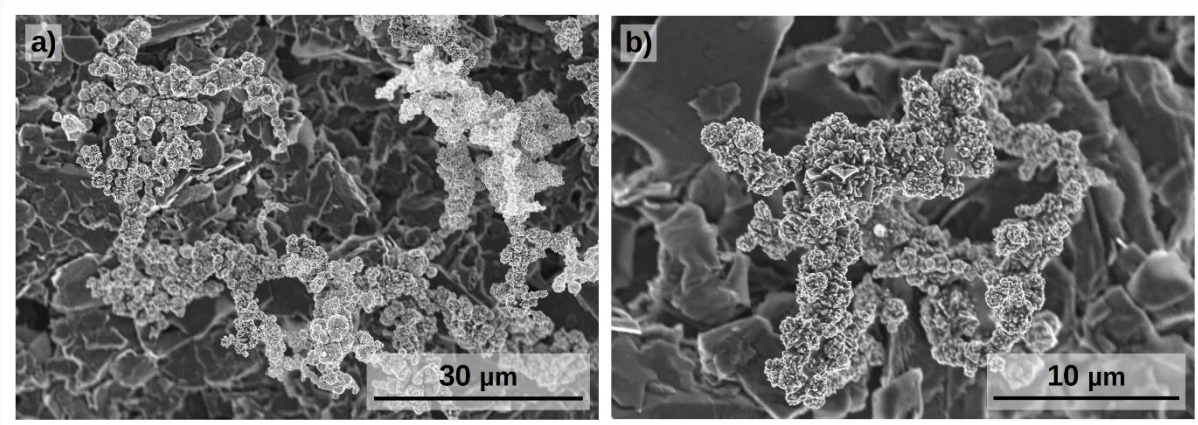
7. Wyniki i ich analiza

7.1. Charakterystyka proszków oraz pianek metali

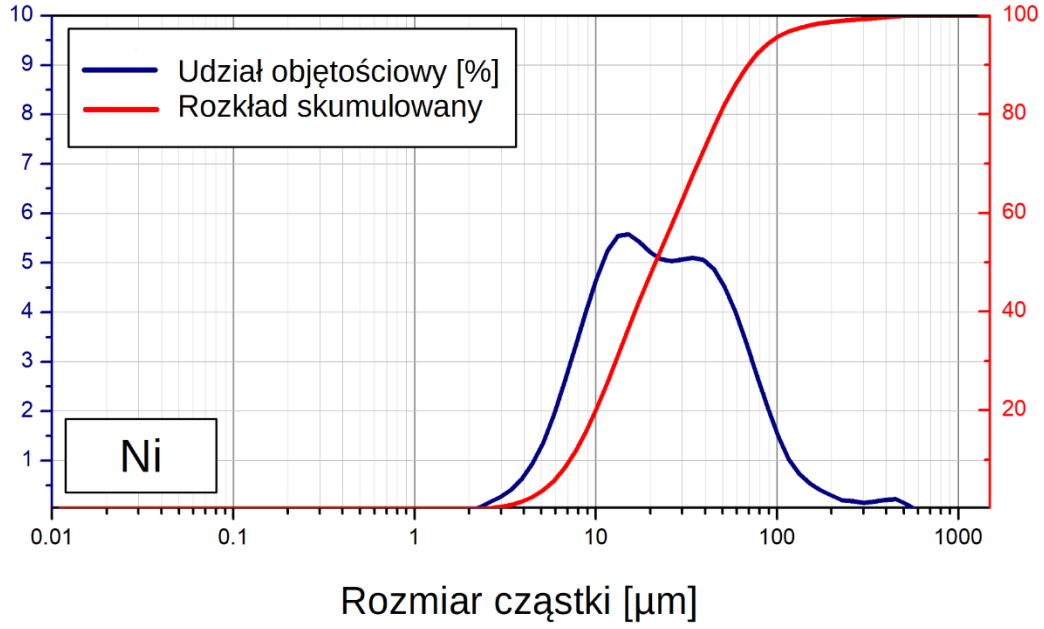
Charakterystyce poddano proszki niklu oraz srebra, stanowiące metaliczne składniki gęstw do wytworzenia trójwarstwowej katody węglanowego ogniwa paliwowego oraz piankę niklową. Analizę przeprowadzono z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (Hitachi SU-8000, Hitachi S-5500) oraz metody dyfrakcji laserowej (HORIBA LA-950 Laser Particle Size Analyzer).

Do wytworzenia warstwy niklowej katody MCFC wykorzystany został proszek niklu Vale T255. Proszek ten jest uzyskiwany metodą rafinacji gazem karbonylowym i charakteryzuje się dobrą spiekalnością oraz jednorodnym rozkładem wielkości cząstek. Umożliwia to otrzymywanie spieków o wysokiej porowatości otwartej, dzięki czemu, jest on szeroko wykorzystywany w przemyśle do produkcji materiałów porowatych do zastosowania m. in. jako elektrody akumulatorowe [139].

Proszek niklu charakteryzuje się wysoką czystością oraz trójwymiarową, łańcuchową strukturą (rysunek 7.1). Powierzchnia cząstek niklu jest rozwinięta, co jest korzystne nie tylko z uwagi na zwiększanie powierzchni katalitycznej katody ale także z punktu widzenia porowatości projektowanych materiałów. Ze względu na łańcuchową strukturę proszku określenie średniej wielkości pojedynczej cząstki niklu jest problematyczne. Producent deklaruje, iż wynosi ona ok. 2,2 – 2,6 µm. Natomiast, z pomiaru rozkładu wielkości cząstek (rysunek 7.2) wynika, że w objętości proszku przeważają aglomeraty o średniej średnicy ok. 11 µm oraz ok. 50 µm.

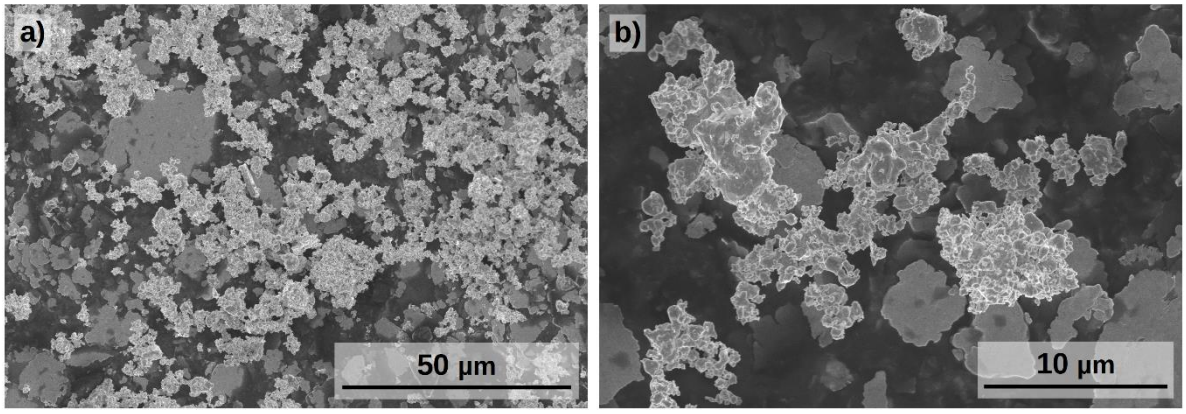


Rys. 7.1 Obrazy SEM proszku niklu Vale T255

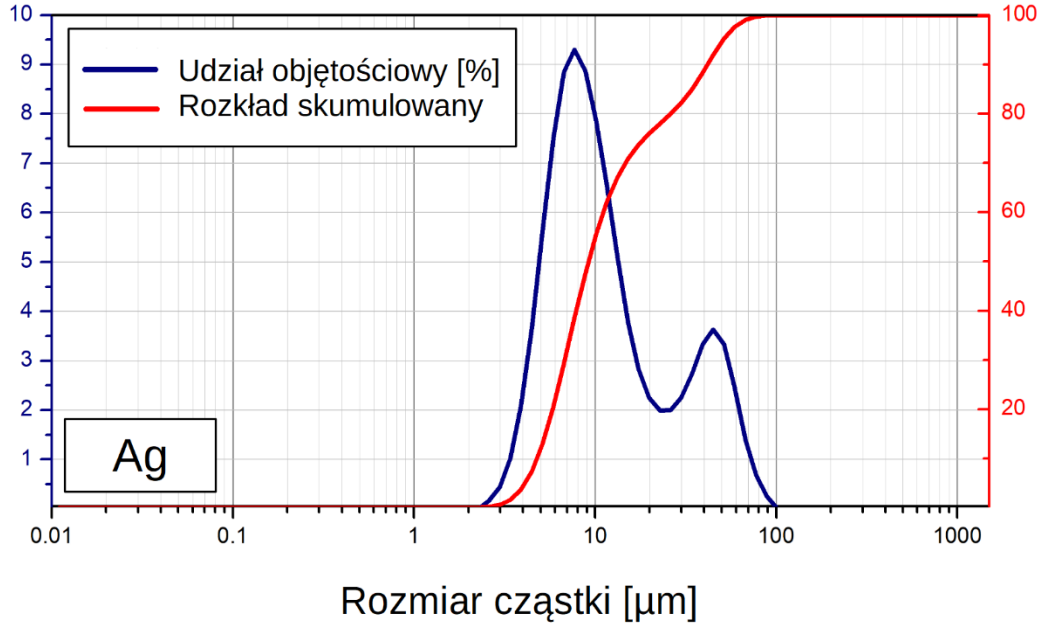


Rys. 7.2 Rozkład wielkości cząstek proszku niklu

Na rysunku 7.3 przedstawiono obrazy SEM proszku (Mennica Metale Sp. z o. o.), wykorzystanego do wytworzenia warstwy srebra na katodach analizowanych w ramach niniejszej pracy doktorskiej. Cząstki proszku charakteryzują się nieregularnym kształtem, zróżnicowaną wielkością oraz, podobnie jak w przypadku cząstek proszku niklu, wysokim rozwinięciem powierzchni. W połączeniu z wysoką aktywnością katalityczną srebra w reakcji redukcji tlenu, właściwości te będą w sposób korzystny wpływać na wyniki uzyskiwane podczas pracy węglanowego ogniwa paliwowego. Wśród zobrazowanych cząstek oraz w wynikach pomiaru rozkładu wielkości cząstek (rysunek 7.4), widoczne są liczne aglomeraty, które jednak zostają rozbite na etapie przygotowywania gęstwy. Najszerzej reprezentowana jest frakcja cząstek o średniej średnicy wynoszącej ok. 8 µm. Widoczny jest także znaczący udział aglomeratów o średniej średnicy wynoszącej ok. 45 µm.

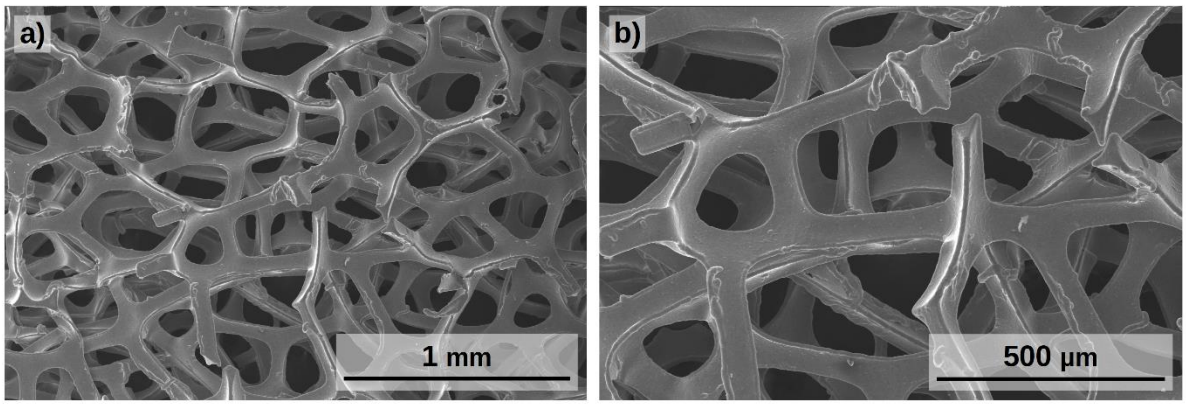


Rys. 7.3 Obrazy SEM proszku srebra



Rys. 7.4 Rozkład wielkości cząstek proszku srebra

Do wytworzenia katod MCFC wykorzystane zostały także pianki niklowe (Gelon Lib Co.) o grubości 0,5 mm, gęstości upakowania porów 100 ppi oraz gęstości powierzchniowej 250 g/cm^2 (rysunek 7.5). Pianki te charakteryzują się ciągłością struktury, wysoką porowatością otwartą (tabela 7.1) oraz zróżnicowaną wielkością porów, wynoszącą od ok. 120 µm do ok. 340 µm.



Rys. 7.5 Obrazy SEM pianki niklowej

Tabela 7.1 Wyniki pomiarów porowatości pianki niklowej metodą Archimedesa

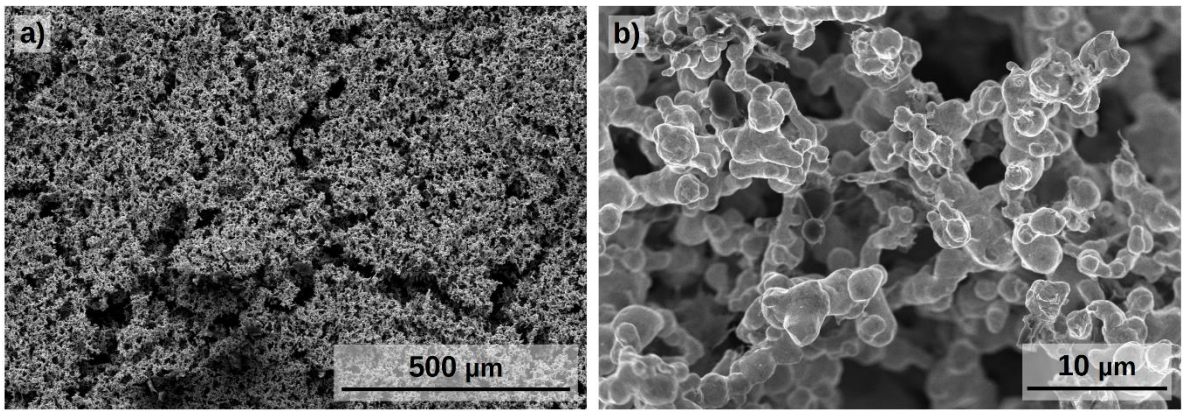
	Porowatość [%]		
	całkowita	**otwarta**	**zamknięta**
pianka niklowa	92,65 ± 0,01	92,05 ± 0,12	0,60 ±0 ,01

Opisane powyżej materiały wykorzystano do wytworzenia wielowarstwowych katod węglanowego ogniwa paliwowego, których charakterystykę przedstawiono w Rozdziale 7.2.

7.2. Badania mikrostruktury wytworzonych materiałów

W ramach niniejszej pracy doktorskiej wytworzone zostały materiały o różnej grubości warstwy srebra. Warstwy srebra i niklu, zostały odlane metodą formowania z gęstwy – *tape casting*, po dwóch stronach pianki niklowej. Na początku na piance, odlana została warstwa niklu. Następnie po wyschnięciu, taśma została obrócona i odlano warstwę srebra. Po wyschnięciu taśmy w stanie surowym poddano kilkuetapowemu procesowi obróbki cieplnej z przystankami temperaturowymi mającymi na celu odpowiednio: usunięcie związków lotnych, wypalenie spoiw polimerowych oraz spieczenie cząstek metalicznych (Rozdział 5). Tak przygotowane materiały poddano obserwacjom mikroskopowym przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej.

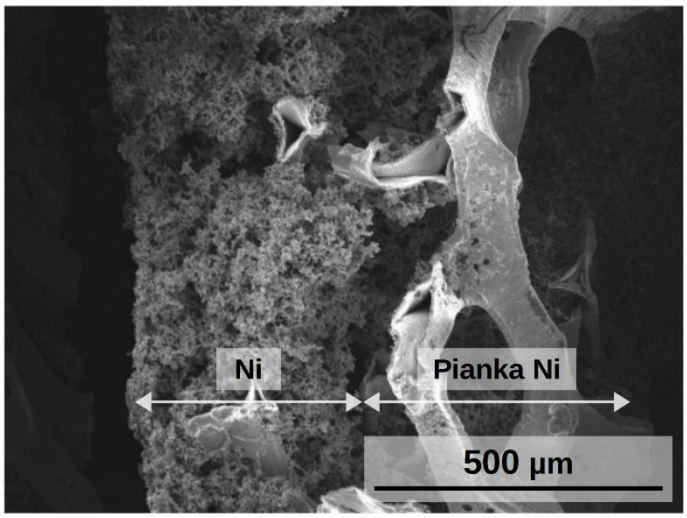
Na rysunku 7.6 przedstawiono obrazy SEM powierzchni warstwy niklowej próbki KWP. Uzyskana na skutek przeprowadzonego procesu wytwarzania struktura charakteryzuje się wysoką porowatością otwartą, umożliwiającą dostęp gazów reakcyjnych oraz elektrolitu do granic potrójnych, a także znaczącym rozwinięciem powierzchni, na której mogą zachodzić reakcje katodowe. Proces spiekania został przeprowadzony poprawnie, o czym świadczą szyjki widoczne pomiędzy poszczególnymi cząstkami niklu (rysunek 7.6b). W strukturze próbki widoczne są nieliczne pozostałości spoiw polimerowych, które jednak ulegną rozkładowi termicznemu w trakcie procesów kondycjonowania ogniwa i nie mają wpływu na osiągi uzyskiwane podczas testów wydajności.



Rys. 7.6 Obrazy SEM powierzchni warstwy niklu próbki KWP

Na rysunku 7.7 przedstawiono obraz SEM przekroju próbki KWP, na którym widoczna jest warstwa niklu, częściowo wnikająca w piankę niklową. Pianka charakteryzuje się dużą wielkością porów, co ułatwia transport gazów utleniających do miejsc, w których zachodzi

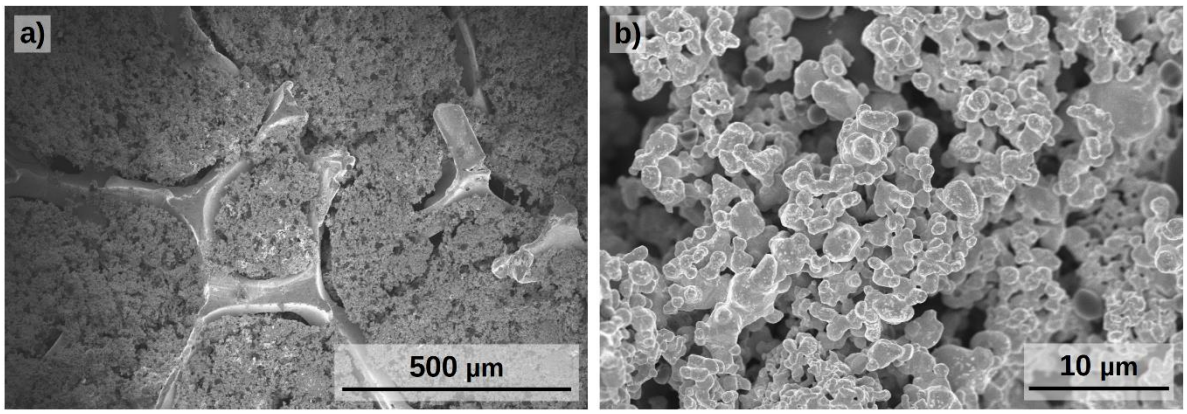
reakcja katodowa. Natomiast, mniejsza wielkość porów w warstwie niklowej, odlanej metodą *tape casting* zapewnia dostęp elektrolitu na skutek działania sił kapilarnych, jednocześnie przeciwdziałając całkowitemu wypełnieniu przez niego objętości porów obecnych w materiale.



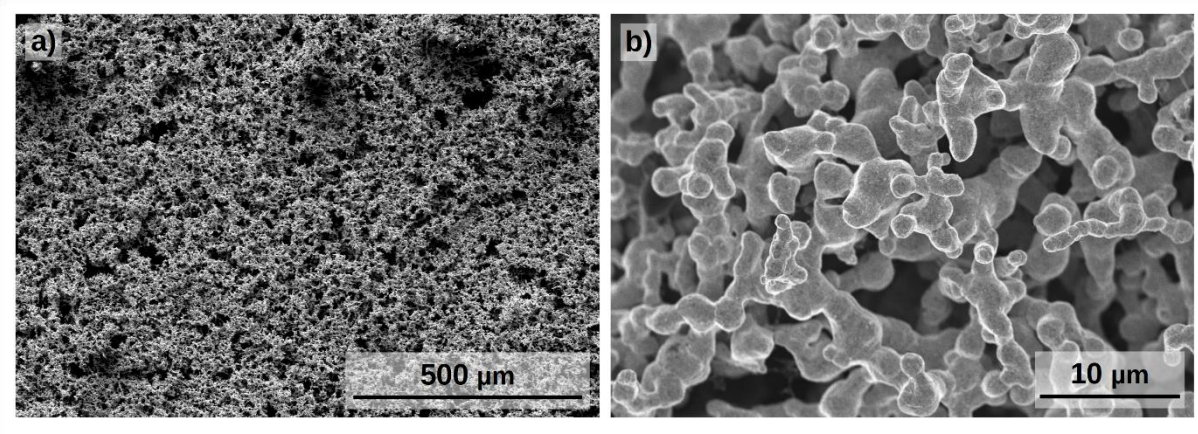
Rys. 7.7 Obraz SEM przekroju próbki KWP

Z uwagi na małą grubość warstwy srebra w próbce KWPCA_01, na jej powierzchni widoczne są fragmenty pianki niklowej, na której została odlana. Cząstki srebra w większości rozmieszczone są wewnątrz porów wspomnianej pianki (rysunek 7.8a). Zarówno warstwa srebra (rysunek 7.8), jak i warstwa niklu (rysunek 7.9) charakteryzują dużą porowatością otwartą oraz wysokim rozwinięciem powierzchni. Proces spiekania próbki przebiegł prawidłowo, na co wskazują szyjki widoczne między cząsteczkami srebra (rysunek 7.8b) oraz niklu (rysunek 7.9b).

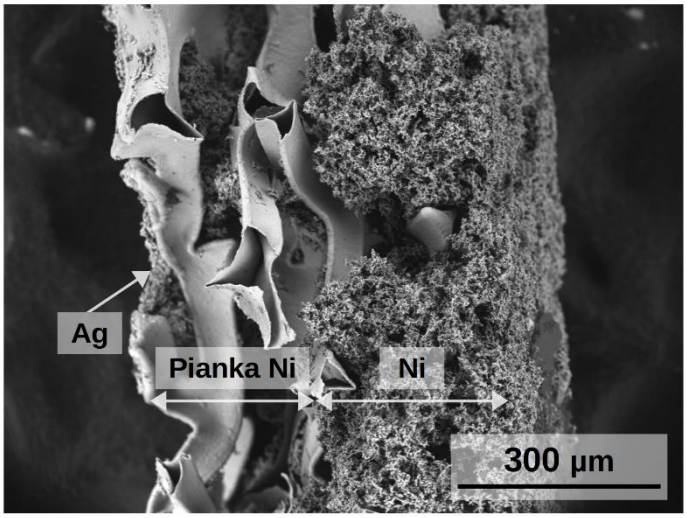
Na rysunku 7.10 warstwa srebra jest prawie niewidoczna, z uwagi na fakt, iż w większości znajduje się ona wewnątrz porów pianki niklowej. Natomiast, nie wypełnia ona powierzchni porów pianki całkowicie. Zatem, pomiędzy warstwą srebra, a warstwą niklu widoczna jest przestrzeń, sprzyjająca transportowi gazów reakcyjnych do granic potrójnych.



Rys. 7.8 Obrazy SEM powierzchni warstwy srebra próbki KWPCA_01



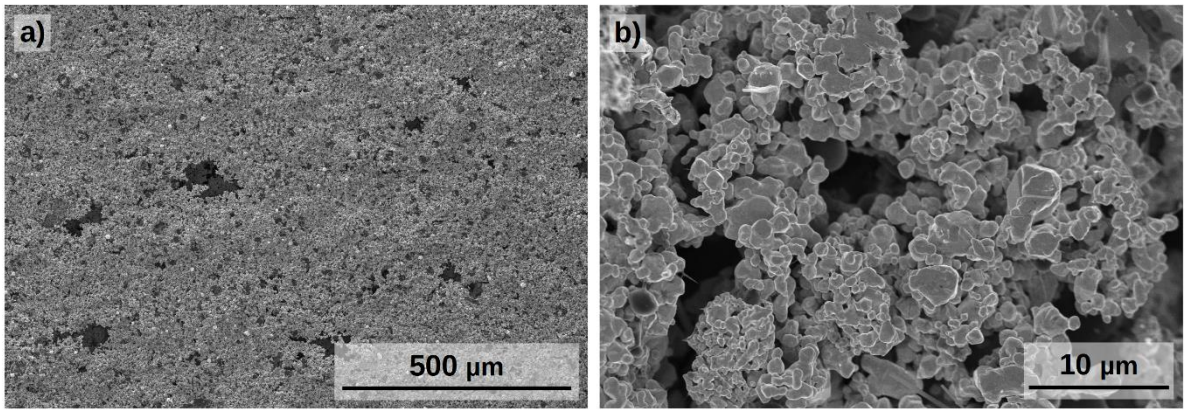
Rys. 7.9 Obrazy SEM powierzchni warstwy niklu próbki KWPCA_01



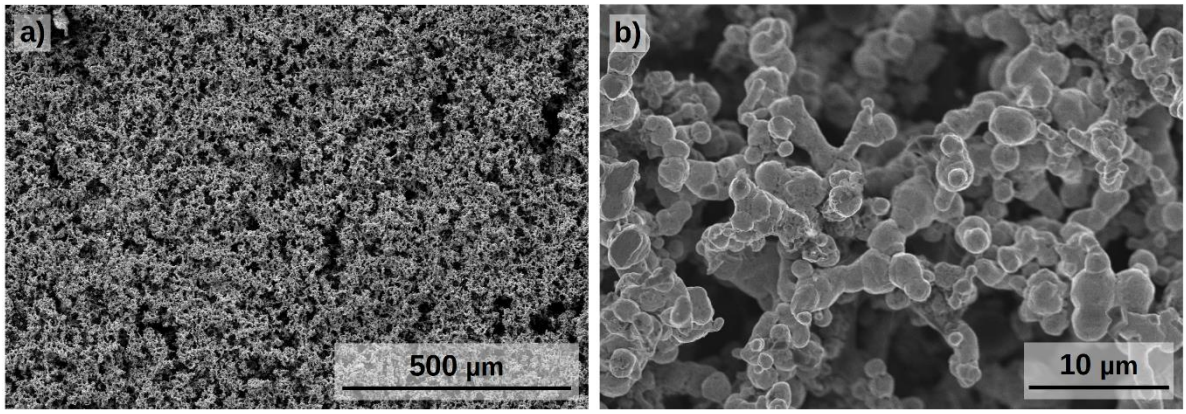
Rys. 7.10 Obraz SEM przekroju próbki KWPCA_01

Próbka KWPCA_02 charakteryzuje się pośrednią grubością warstwy srebra. W przeciwieństwie do próbki KWPCA_01, na powierzchni warstwy Ag nie są już widoczne fragmenty pianki niklowej (rysunek 7.11a). Analogicznie do opisywanych wcześniej materiałów, próbka KWPCA_02 charakteryzuje się dużą porowatością otwartą oraz wysokim rozwinięciem powierzchni, a proces jej spiekania przebiegł w sposób prawidłowy, o czym świadczą szyjki powstałe między cząstkami proszków, widoczne w obu warstwach odlanych techniką *tape casting* (rysunek 7.11b, rysunek 7.12b).

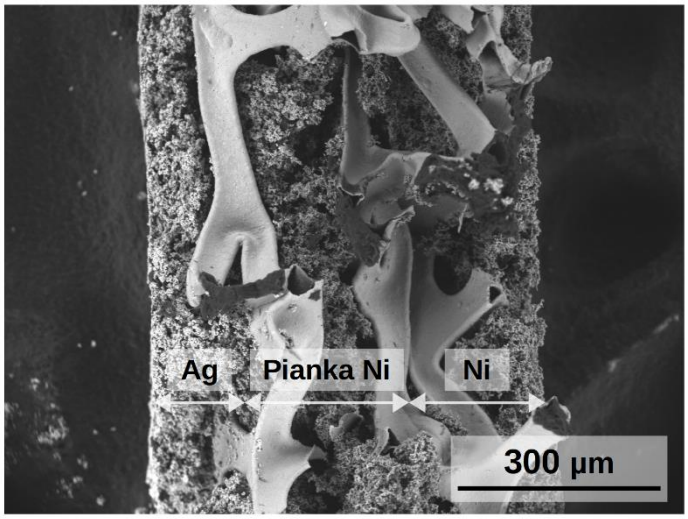
Na przekroju próbki KWPCA_02 (rysunek 7.13) widoczne są warstwy srebra oraz niklu, oddzielone od siebie pianką niklową. W próbce brak jest widocznych nieciągłości oraz innych wad mikrostruktury, które mogłyby dyskwalifikować ją do zastosowania jako katoda węglanowego ogniwa paliwowego.



Rys. 7.11 Obrazy SEM powierzchni warstwy srebra próbki KWPCA_02



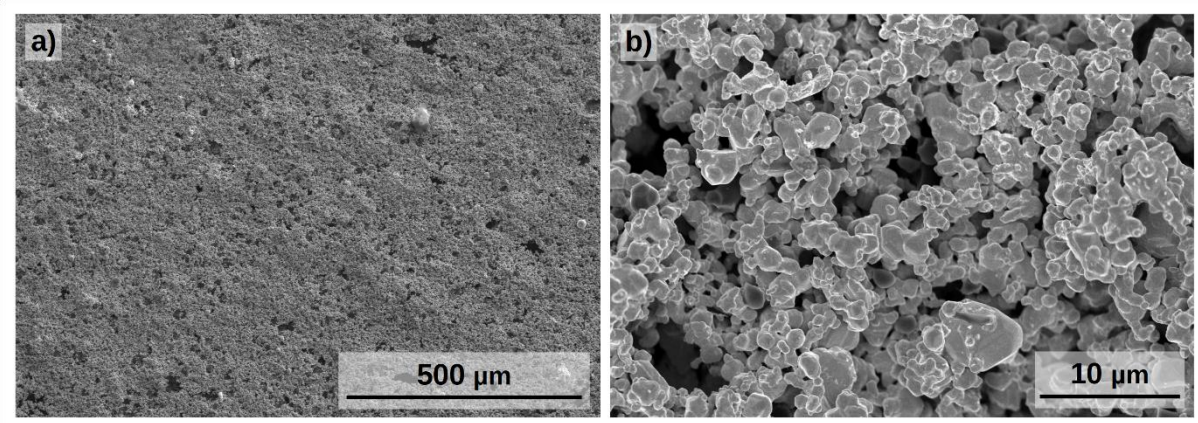
Rys. 7.12 Obrazy SEM powierzchni warstwy niklu próbki KWPCA_02



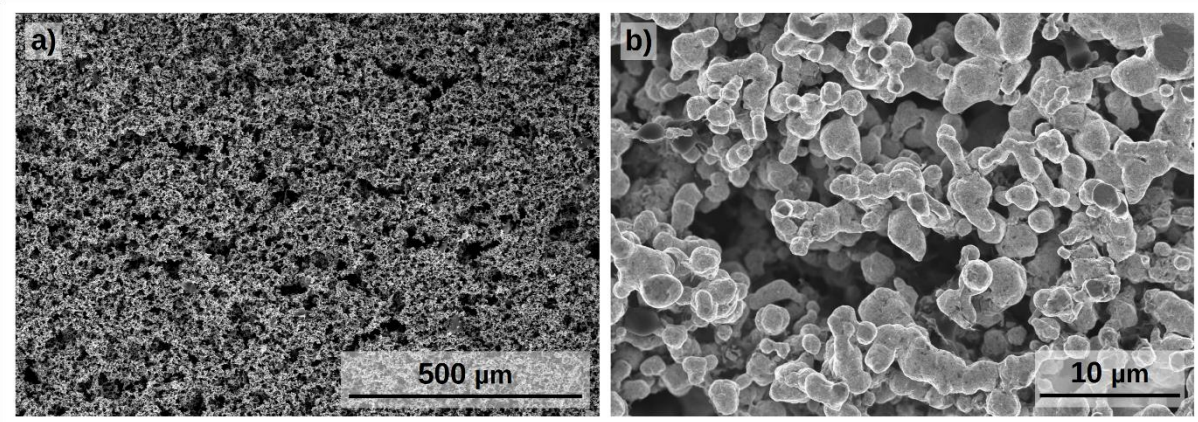
Rys. 7.13 Obraz SEM przekroju próbki KWPCA_02

Grubość warstwy srebra na próbce KWPCA_03 jest największa spośród analizowanych materiałów. Tak jak próbki KWPCA_01 i KWPCA_02 charakteryzuje się ona wysoką porowatością otwartą, a także rozwiniętą powierzchnią właściwą w obu warstwach

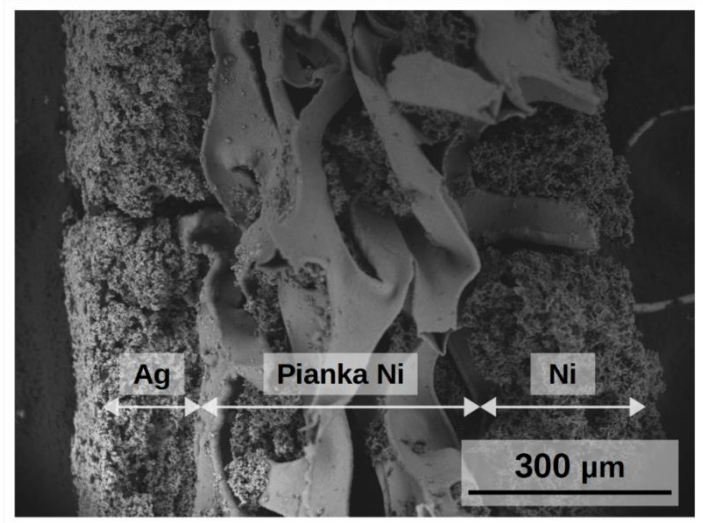
(rysunek 7.14, rysunek 7.15). Na przekroju próbki wyraźnie widoczne są poszczególne warstwy oddzielone od siebie pianką niklową (rysunek 7.16).



Rys. 7.14 Obrazy SEM powierzchni warstwy srebra próbki KWPCA_03



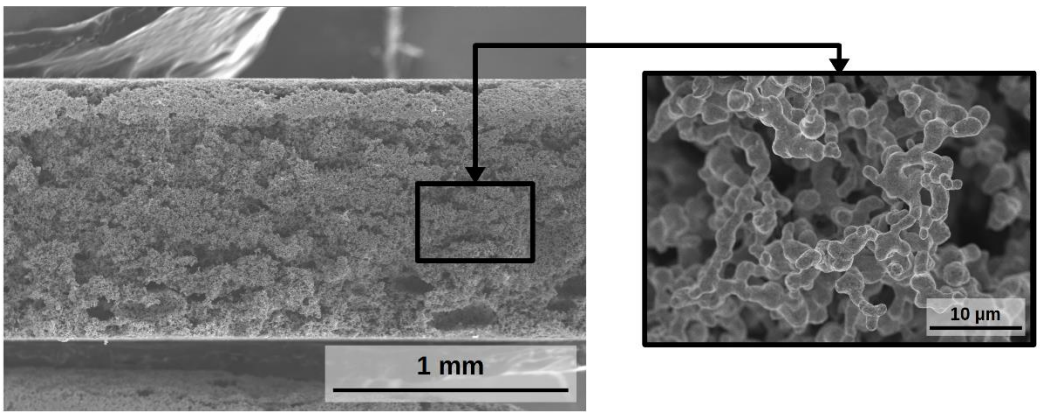
Rys. 7.15 Obrazy SEM powierzchni warstwy niklu próbki KWPCA_03



Rys. 7.16 Obraz SEM przekroju próbki KWPCA_03

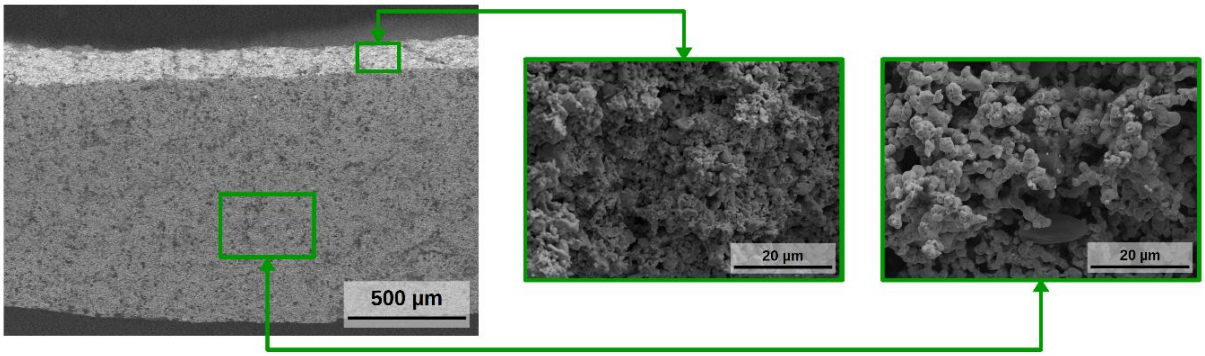
Na rysunku 7.17 przedstawiono obrazy SEM jednowarstwowej katody oznaczonej jako K, która składa się jedynie z warstwy niklu odlanej techniką *tape casting*. Próbka

charakteryzuje się jednolitą strukturą na przekroju oraz wysoką porowatością otwartą i rozwiniętą powierzchnią. Podobnie jak wcześniej, procesy obróbki cieplnej przeprowadzone zostały w sposób prawidłowy, o czym świadczy obecność w strukturze szyjek, powstałych między cząstkami proszku niklu na skutek spiekania. Na obrazie brak jest pozostałości spoiw polimerowych, stosowanych na etapie przygotowywania gęstwy, czy niejednorodności bądź nieciągłości mikrostrukturalnych, które mogłyby dyskwalifikować próbkę do zastosowania jako katoda węglanowego ogniwa paliwowego.



Rys. 7.17 Obrazy SEM jednowarstwowej próbki K

Próbka KWCA (rysunek 7.18) składa się z warstwy srebra (jasny obszar) oraz warstwy niklu (ciemny obszar) odlanych metodą *tape casting* bezpośrednio na sobie. Warstwy te analogicznie do opisywanych wcześniej charakteryzuje się dużą porowatością otwartą oraz rozwiniętą powierzchnią właściwą. W warstwie niklu widoczne są nieliczne pozostałości spoiw polimerowych, które jednak zostaną usunięte na skutek rozkładu termicznego, podczas procesów kondycjonowania ogniwa. Na obrazach nie ma widocznych uszkodzeń oraz nieciągłości strukturalnych.



Rys. 7.18 Obrazy SEM dwuwarstwowej próbki KWCA

W tabeli 7.2 przedstawiono wyniki pomiarów porowatości oraz grubości wytworzonych materiałów. Porowatość otwarta dla wszystkich próbek zawiera się w zakresie od ok. 70%

do ok. 80%, natomiast porowatość otwarta warstw niklu oraz srebra w poszczególnych próbkach, oszacowana na podstawie reguły mieszanin, jest do siebie zbliżona i wynosi odpowiednio ok. 68 i 60%. Dodatkowo, w materiałach, w których obecna jest pianka niklowa, stanowi ona komponent o najwyższej porowatości, wynoszącej ok. 92%.

Tabela 7.2 Parametry wytworzonych materiałów

Próbka	Materiał	Porowatość otwarta [%]		Grubość [mm]
K	Ni	68,20 ± 0,02		0,66
KWCA	Ni	68,36 ± 0,01	69,81	0,67
	Ag		60,93	
KWP	Ni	81,99 ± 0,06	68,85	0,69
	pianka Ni		92,05	
KWPCA_01	Ni	78,02 ± 0,04	68,24	0,69
	pianka Ni		92,05	
	Ag		60,18	
KWPCA_02	Ni	76,48 ± 0,04	68,13	0,71
	pianka Ni		92,05	
	Ag		60,21	
KWPCA_03	Ni	77,08 ± 0,03	68,35	0,73
	pianka Ni		92,05	
	Ag		60,37	

Podsumowując, wysoka porowatość otwarta oraz rozwinięta powierzchnia właściwa wytworzonych katod węglanowego ogniwa paliwowego są cechami korzystnymi z punktu widzenia, odpowiednio, transportu gazów do granic potrójnych zwiększania gęstości tych granic w strukturze materiału. Wysoka porowatość otwarta materiału wraz z dwumodalnym rozkładem wielkości porów sprzyja również rozwijaniu granicy międzyfazowej elektrolit–gaz. Ponadto, jak opisano w Rozdziale 1.2, porowatość otwarta materiału po procesach obróbki cieplnej, na poziomie 60 – 80%, zapewnia optymalny stopień wypełnienia katody przez elektrolit po zajściu procesów utleniania *in siu*.

Jako, że procesy obróbki cieplnej materiałów prowadzone są w atmosferze redukującej, podczas procesów kondycjonowania węglanowego ogniwa paliwowego, w obecności gazów utleniających, opisane powyżej materiały będą ulegały procesom utleniania *in situ*. Na skutek

występowania tego zjawiska, cząsteczki niklu w warstwach odlanych techniką *tape casting*, ulegały będą transformacji do tlenku niklu, który charakteryzuje się większym rozwinięciem powierzchni, tworząc tym samym wysoko rozwinięte struktury hierarchiczne i zwiększając powierzchnię granic potrójnych.

7.3. Pomiary przewodności

7.3.1. Pomiar przewodności materiałów w temperaturze pokojowej

Pomiarom przewodności w temperaturze pokojowej poddano dwuwarstwową katodę KWP oraz trójwarstwowe katody KWPCA_01 – 03. Badania przeprowadzone zostały dla materiałów po procesach obróbki cieplnej, w stanie nieutlenionym. Z uwagi na fakt, iż zastosowana metoda umożliwia wyznaczenie oporności oraz przewodności powierzchniowej, dla próbek trójwarstwowych pomiary przeprowadzone zostały dwukrotnie – od strony warstwy niklu oraz od strony warstwy srebra. W przypadku próbki KWP pomiar przeprowadzono jedynie od strony warstwy niklu odlanej techniką *tape casting*. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 7.3 oraz na rysunku 7.19. Zgodnie z założeniami metody wykorzystanej do przeprowadzenia badań, próbki powinny być płasko-równoległe oraz wykonane z litego materiału. Zatem, stosunkowo duże zarejestrowane wartości błędów pomiarowych, najprawdopodobniej wynikają z faktu, iż próbki charakteryzują się wysoką porowatością. Ponadto, przed badaniem, próbki nie zostały poddane preparatyce metalograficznej, a zatem nie były one płasko-równoległe. Dlatego charakterystyki prądowo-napięciowe, z których wyznaczana jest przewodność i oporność, nie są mierzone na założonej drodze równej odległości między elektrodami a powierzchnia styku elektrod z dostępną powierzchnią próbki nie jest jednakowa. Poddanie materiałów procesom szlifowania i polerowania, spowodowałoby znaczące zmniejszenie grubości warstw niklu oraz srebra, co wpłynęłoby na wyniki pomiarów w sposób większy, niż fakt iż powierzchnie, na których prowadzone było badanie, nie były idealnie płaskie. Co więcej, preparatyka w znaczący sposób wpłynęłaby także na strukturę badanych materiałów.

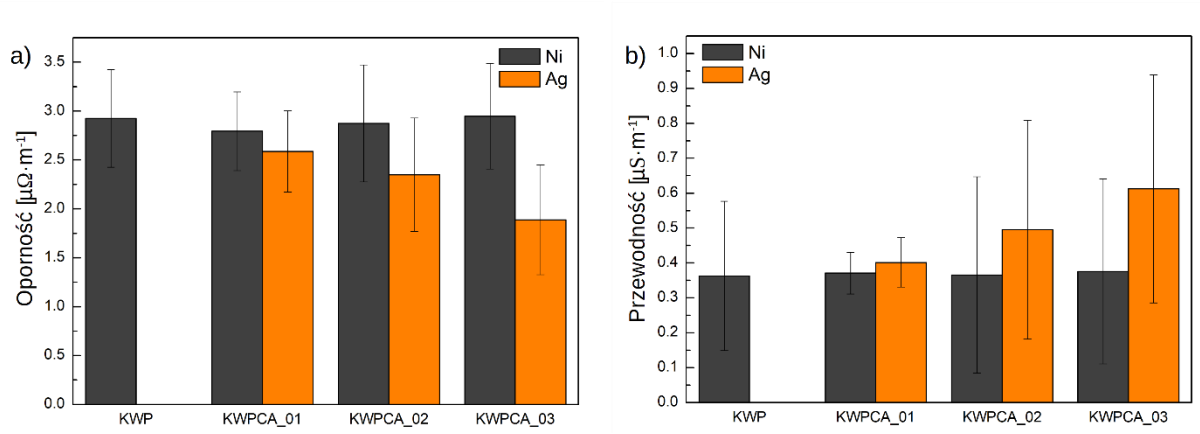
W przypadku katod trójwarstwowych wartości oporności powierzchniowej warstwy niklu były wyższe niż zmierzone od strony warstwy srebra (rysunek 7.19a), co wynika z faktu, iż srebro charakteryzuje się dużo niższą opornością (15,87 nΩ·m) niż nikiel (69,3 nΩ·m). Natomiast, wartości oporności powierzchniowej warstwy niklu, dla wszystkich katod trójwarstwowych, były do siebie zbliżone.

Wartości przewodności warstwy srebra na katodach trójwarstwowych były wyższe od przewodności warstwy niklu odpowiednio o 8, 35 oraz 63% dla katod KWPCA_01, 02 i 03,

przy czym zaobserwowano wzrost przewodności wraz ze wzrostem grubości warstwy, co jest zgodne z przewidywaniami. Pomimo tego, że wartości przedstawione w tabeli 7.3 odpowiadają wartościom oporności i przewodności powierzchniowej, to ze względu na specyfikę pomiaru, jest on prowadzony na pewnej głębokości, a zatem w przypadku próbek o mniejszej grubości warstwy srebra, pewien udział w zmierzonych wartościach ma pianka niklowa. Z uwagi na fakt, iż w węglanowym ogniwie paliwowym, katody umieszczane były w taki sposób, aby warstwa srebra przylegała do siatek zbierających prąd, zwiększenie przewodności katody od strony tej warstwy będzie korzystnie wpływać na efektywność transportu elektronów w głąb elektrody, co może mieć również korzystny wpływ na zwiększenie szybkości reakcji redukcji tlenu.

Tabela 7.3 Wyniki pomiarów oporności oraz przewodności w temperaturze pokojowej

Próbka		Oporność [$\mu\Omega\cdot m^{-1}$]	Przewodność [$\mu S\cdot m^{-1}$]
KWP	Ni	2,92 ± 0,49	0,36 ± 0,21
KWPCA_01	Ni	2,79 ± 0,40	0,37 ± 0,06
	Ag	2,59 ± 0,41	0,40 ± 0,07
KWPCA_02	Ni	2,87 ± 0,60	0,37 ± 0,28
	Ag	2,35 ± 0,58	0,50 ± 0,31
KWPCA_03	Ni	2,95 ± 0,54	0,38 ± 0,26
	Ag	1,89 ± 0,56	0,61 ± 0,33



Rys. 7.19 Wyniki pomiarów a) oporności oraz b) przewodności w temperaturze pokojowej

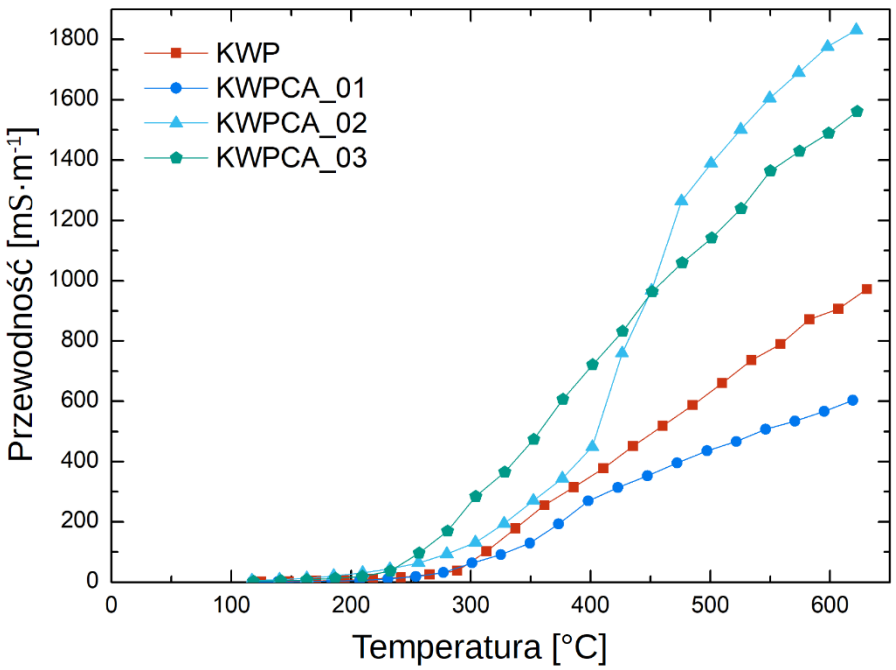
7.3.2. Pomiar przewodności materiałów w funkcji temperatury

Jak opisano w Rozdziale 6.4.2 aby móc odnieść wyniki pomiarów przewodności materiałów w funkcji temperatury, do wyników uzyskanych podczas ich testów w warunkach pracy węglanowego ogniwa paliwowego, przed wykonaniem badania próbki wygrzewane były

w temperaturze 650°C przez 48 h w atmosferze otoczenia. Proces ten miał na celu odwzorowanie utleniania *in situ*, zachodzącego podczas procesów kondycjonowania ogniwa. Zatem, badaniom poddane zostały materiały w stanie utlenionym. Na rysunku 7.20 przedstawiono wyniki pomiarów przewodności materiałów w funkcji temperatury. Dla wszystkich badanych próbek wartości przewodności rosną wraz ze wzrostem temperatury, jednakże wzrost ten nie jest liniowy. Do temperatur o wartości ok. 200°C oraz ok. 300°C, wzrost przewodności odpowiednio katod KWP i KWPCA_01 oraz KWPCA_02 i 03 jest niewielki. Natomiast, po przekroczeniu wspomnianych temperatur przewodność materiałów gwałtownie wzrasta. W temperaturze ok. 650°C, odpowiadającej temperaturze pracy ogniwa, zarejestrowane wartości przewodności wynoszą ok. 972, 604, 1832 i 1562 $mS \cdot m^{-1}$, odpowiednio dla próbek KWP i KWPCA_01 – 03.

Spośród trójwarstwowych katod modyfikowanych dodatkiem warstwy srebra, jedynie dla katody KWPCA_01, odnotowane wartości przewodności w całym zakresie temperatur są niższe niż uzyskane dla katody niepoddanej modyfikacjom (KWP). Wynika to najprawdopodobniej z faktu iż, z uwagi na niewielką grubość warstwy srebra, w niektórych obszarach, na powierzchni elektrody widoczna jest pianka niklowa, która wystaje ponad powierzchnię warstwy srebra (rysunek 7.8). Na skutek długotrwałego oddziaływania podwyższonej temperatury w warstwie Ag zachodzą nieznaczne deformacje, które powodują dodatkowe osiadanie warstwy wewnątrz porów pianki niklowej. Na skutek tego, powierzchnia styku między próbką KWPCA_01 a elektrodą pomiarową zmniejsza się, a zatem kontakt elektryczny podczas badań jest dużo gorszy niż w przypadku pomiarów wykonywanych dla próbek o większej grubości warstwy.

Naniesienie na powierzchnię pianki niklowej warstwy srebra o większej grubości (KWPCA_02, 03) powoduje wzrost przewodności elektrycznej elektrod w całym zakresie analizowanych temperatur, w odniesieniu do wyników uzyskanych dla katody dwuwarstwowej (KWP). Do ok. 450°C przewodność próbki KWPCA_03 jest wyższa niż przewodność próbki KWPCA_02. Powyżej tej temperatury przewodność próbki KWPCA_02 gwałtownie rośnie, tak że w temperaturach powyżej 600°C najwyższą spośród badanych materiałów przewodnością charakteryzuje się próbka KWPCA_02, o pośredniej grubości warstwy. Należy przypuszczać, że niestety katoda KWPCA_03 uległa silniejszemu utlenieniu. Aby zweryfikować ten wynik należałoby powtórzyć badanie tej próbki.



Rys. 7.20 Zależność przewodności wytworzonych materiałów w funkcji temperatury

7.4. Badania wydajności węglanowego ogniwa paliwowego

7.4.1. Badania wydajności węglanowego ogniwa paliwowego przy niskich przepływach gazów reakcyjnych

Próbki KWP oraz KWPCA_01 – 03 poddane zostały testom w warunkach pracy węglanowego ogniwa paliwowego przy niskich przepływach gazów reakcyjnych (ok. 2,5 $mL \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$). Do przeprowadzenia badań wykorzystano urządzenie eksperymentalne znajdujące się w Instytucie Techniki Cieplnej (rysunek 6.3a). Wyniki testów wydajności w postaci charakterystyk napięcia oraz gęstości mocy w funkcji gęstości prądu, przedstawiono na rysunku 7.21.

Dla wszystkich analizowanych materiałów wartości napięcia otwartego obwodu OCV *(ang. Open Circuit Value)* zarejestrowane podczas badań, były do siebie zbliżone i wynosiły odpowiednio 0,95, 1,09, 1,08 i 1,00 V dla katod KWP oraz KWPCA_01 – 03 (rysunek 7.21a). Wartości te odpowiadają uzyskiwanym powszechnie podczas badań węglanowych ogniw paliwowych. Analizując spadek wartości napięcia w funkcji gęstości prądu można stwierdzić, że dla katod KWP, KWPCA_02 i 03 wykazuje on charakter zbliżony do liniowego. Zatem, węglanowe ogniwa paliwowe zarówno z dwuwarstwową katodą KWP, jak i katodami trójwarstwowymi KWPCA_01, 02 charakteryzują się dobrą stabilnością pracy. Przebieg krzywej (rysunek 7.21a), zarejestrowanej dla próbki o najmniejszej grubości warstwy srebra

(KWPCA_01) odbiega od liniowości, co wskazywać może na fakt, iż stabilność pracy ogniwa będzie gorsza.

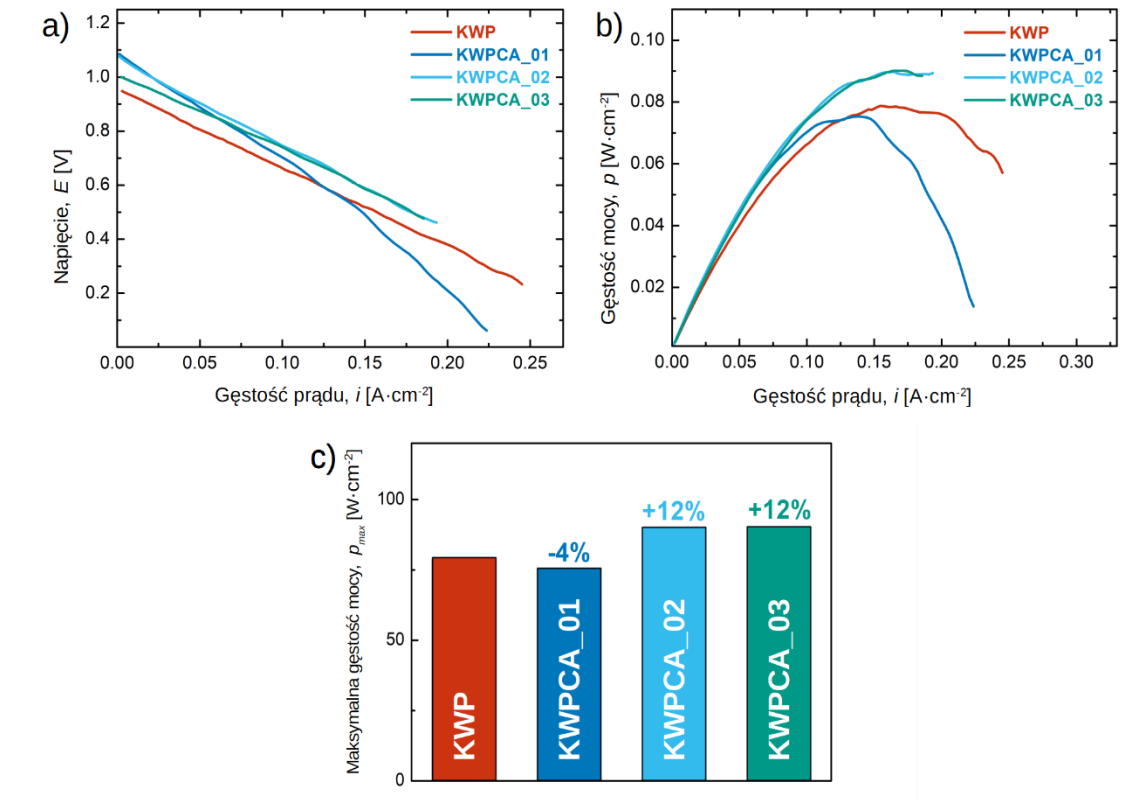
Parametrem powszechnie stosowanym do opisywania wydajności ogniw paliwowych jest maksymalna uzyskana gęstość mocy. Dla katod KWP oraz KWPCA_01 – 03 wynosi ona odpowiednio 79, 75, 90 i 90 $mW \cdot cm^{-2}$ (rysunek 7.21b, c).

Wartość maksymalnej gęstości mocy zarejestrowana dla próbki charakteryzującej się najmniejszym udziałem warstwy srebra w strukturze była najniższa spośród badanych materiałów. Jest to najprawdopodobniej spowodowane faktem, iż grubość warstwy srebra jest zbyt mała, aby korzyści wynikające z jej wprowadzenia do struktury katody MCFC, przewyższały negatywny wpływ zmniejszenia ogólnej porowatości otwartej materiału (porowatość otwarta próbki KWP wynosi 81,99%, a próbki KWPCA_01 78,02%). Ponadto, jak opisywano w Rozdziale 7.2 oraz 7.3.2, na powierzchni próbki KWPCA_01, od strony warstwy srebra, w poszczególnych obszarach widoczna jest pianka niklowa. Na skutek długotrwałego odziaływania podwyższonej temperatury, w materiałach zachodzą nieznaczne deformacje, które powodują jednak dodatkowe osiadanie cząstek srebra wewnątrz porów pianki niklowej. Na skutek tego, powierzchnia styku pomiędzy katodą, a siatkami zbierającymi prąd zmniejsza się, powodując tym samym pogorszenie kontaktu elektrycznego i zwiększenie oporów kontaktowych.

Wprowadzenie warstwy srebra do struktury zarówno próbki KWPCA_02 (nastaw ostrza zasobnika typu ‘doctor-blade’ = 0,2 mm), jak i KWPCA_03 (nastaw ostrza zasobnika typu ‘doctor-blade’ = 0,3 mm) spowodowało wzrost maksymalnej gęstości mocy o 12% w odniesieniu do katody nie poddanej modyfikacjom (KWP). Wzrost wydajności ogniwa wynika najprawdopodobniej z faktu, iż podczas jego pracy srebro pełni rolę katalizatora w reakcji redukcji tlenu, zwiększając tym samym jej szybkość, która uznawana jest za czynnik ograniczający możliwe do uzyskania osiągi.

Podsumowując, w wyniku przeprowadzenia testów wytworzonych materiałów w warunkach pracy węglanowego ogniwa paliwowego, przy przepływach gazów reakcyjnych wynoszących ok. 2,5 $mL \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$, najwyższe wartości maksymalnej gęstości mocy uzyskano dla katod KWPCA_02 i 03. Były one o 12% wyższe niż wartości zarejestrowane dla dwuwarstwowej katody KWP, nie poddanej modyfikacjom poprzez dodatek warstwy srebra. Jako, że osiągi uzyskane dla próbki z warstwą srebra odlaną przy nastawie ostrza zasobnika typu ‘doctor-blade’, wynoszącej 0,3 mm (KWPCA_03), były co do wartości równe osiągniętym dla próbki KWPCA_02 (nastaw ostrza zasobnika typu ‘doctor-blade’ = 0,2 mm), ze względów ekonomicznych oraz z uwagi na możliwość komercjalizacji opracowanego

rozwiązania w przyszłości, dalszej, szczegółowej analizie poddano próbkę o mniejszej grubości warstwy (KWPCA_02).



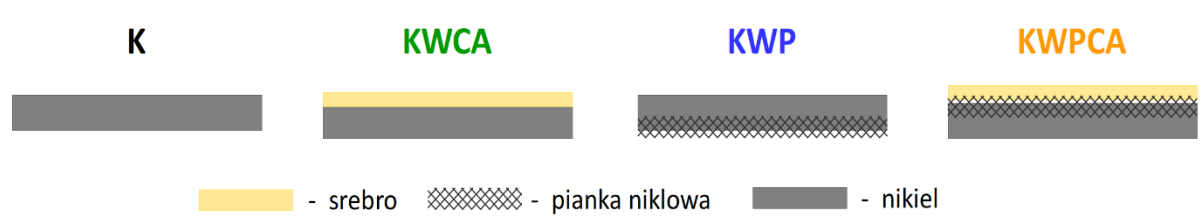
Rys. 7.21 Zależności a) napięcia, b) gęstości mocy od gęstości prądu oraz c) maksymalne gęstości mocy, zarejestrowane podczas testów katod K oraz KWPCA_01 - 03 w warunkach pracy węglanowego ogniwa paliwowego

7.4.2. Badania wydajności węglanowego ogniwa paliwowego przy wysokich przepływach gazów reakcyjnych

Z uwagi na fakt, iż najlepsze wyniki wydajności węglanowego ogniwa paliwowego przy niskich przepływach gazów, uzyskano przy zastosowaniu katody KWPCA_02, w dalszej części pracy została ona poddana dogłębnej analizie poprzez przeprowadzenie testów wydajności przy większym wydatku gazów reakcyjnych, badania elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej oraz charakteryzację mikrostruktury po eksploatacji. Z uwagi na fakt, iż w dalszej części pracy katoda KWPCA_02 stanowi jedyną trójwarstwową elektrodę poddawaną analizie, dla zachowania przejrzystości oznaczeń, została ona oznaczona jako KWPCA.

W celu określenia wpływu poszczególnych składowych materiału (warstwa niklu, warstwa srebra, pianka niklowa) na wyniki uzyskiwane w warunkach pracy ogniwa, dalsze badania przeprowadzono dla katody niklowej bez pianki (K), katody niklowej, bez pianki, z warstwą srebra (KWCA), katody niklowej na piance (KWP) oraz katody niklowej na piance

z warstwą srebra (KWPCA). Schematyczne rysunki materiałów przedstawiono na rysunku 7.22.



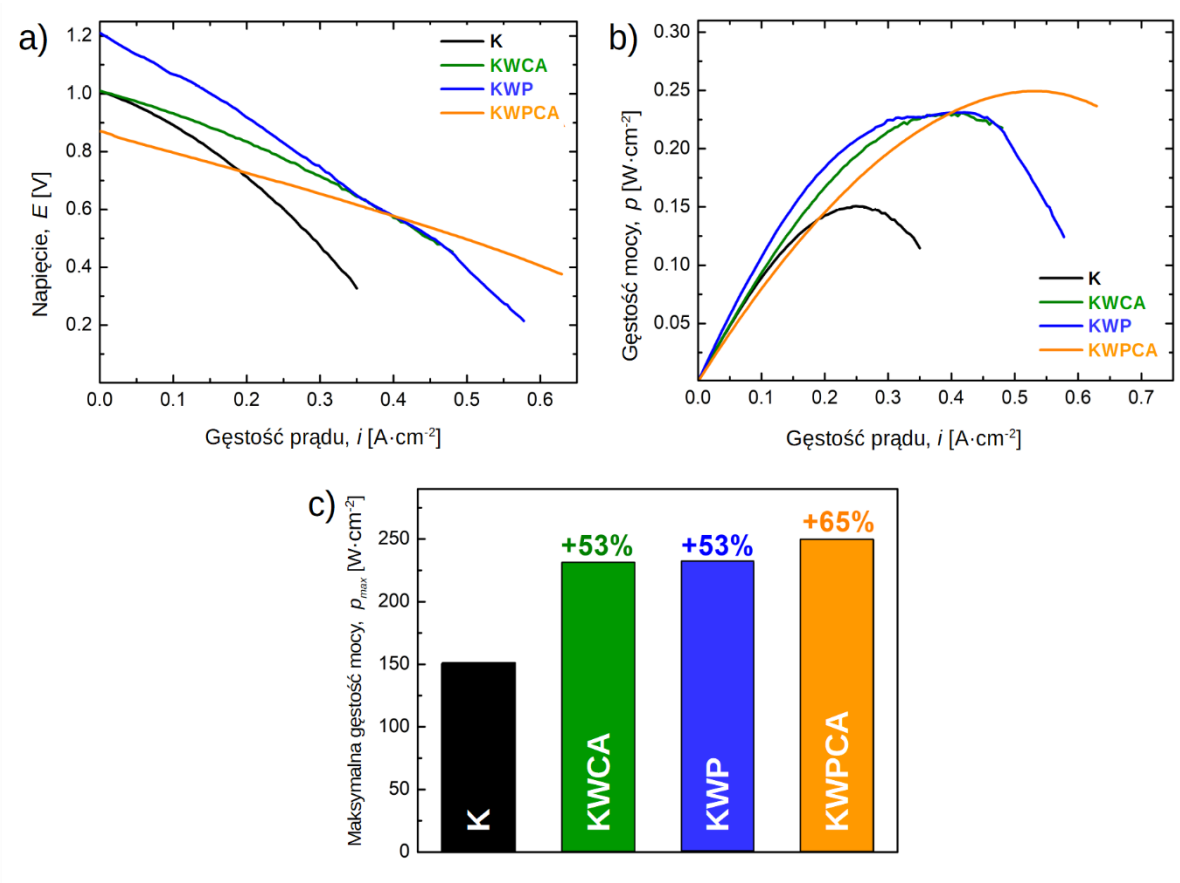
Rys. 7.22 Schemat materiałów poddanych badaniom metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej: K - katoda składająca się z jednej warstwy Ni, KCA - katoda dwuwarstwowa z warstwą Ni oraz Ag, KWP - katoda dwuwarstwowa z warstwą Ni oraz pianką Ni, KWPCA – katoda trójwarstwowa z warstwą Ni, Ag oraz pianką Ni

Badania materiałów w warunkach pracy węglanowego ogniwa paliwowego, przy wysokich przepływach gazów reakcyjnych (50 $mL \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$), przeprowadzono z wykorzystaniem urządzenia eksperymentalnego, znajdującego się w instytucie SINTEF (rysunek 6.4a). Wyniki testów wydajności w postaci charakterystyk napięcia oraz gęstości mocy w funkcji gęstości prądu, przedstawiono na rysunku 7.23a i b.

Wartości OCV zarejestrowane podczas badań (rysunek 7.23a) różniły się pomiędzy analizowanymi katodami. Dla katody K oraz KWCA wynosiły one ok. 1 V, co stanowi wartość powszechnie osiąganą dla węglanowych ogniw paliwowych. Przy zastosowaniu katody KWP wartość OCV była wyższa i wynosiła 1,21 V, co jest wartością zbliżoną do teoretycznej (1,23 V). Natomiast, w przypadku katody KWPCA, uzyskana wartość OCV była najniższa i wynosiła 0,87 V. Jednakże, w przeciwieństwie do pozostałych elektrod, spadek wartości napięcia w funkcji gęstości prądu, dla próbki KWPCA, był zbliżony do liniowego. Brak gwałtownego spadku napięcia pod obciążeniem urządzenia wskazuje na fakt, iż ogniwo z katodą KWPCA, charakteryzuje się dobrą stabilnością pracy. Ponadto, przy gęstościach prądu powyżej 0,4 $A \cdot cm^{-2}$ wartości napięcia rejestrowane dla katody KWPCA były najwyższe spośród badanych materiałów. Podczas prowadzonych badań, do uszczelnienia układu, stosowane były uszczelki wykonane z mikanitu, który jest materiałem o strukturze warstwowej. Zatem, różnice w rejestrowanych wartościach OCV, najprawdopodobniej stanowią odzwierciedlenie skuteczności uszczelnienia układu pomiarowego. Kolejną możliwą przyczynę różnic w odnotowanych wartościach OCV stanowi skład mieszaniny gazów (H_2+CO_2), wykorzystywanej jako paliwo. W takich warunkach anoda niklowa może promować tworzenie się tlenku węgla (CO) oraz węgla (C), w przeciwieństwie do sytuacji, w której do anody dostarczany jest czysty wodór [140].

Na rysunku 7.23c. przedstawiono maksymalne gęstości mocy uzyskane dla ogniw z poszczególnymi katodami. Dla katod K, KWCA, KWP i KWPCA wynosiły one odpowiednio

151, 231, 231 i 249 mW·cm^{-2}. Wprowadzenie do struktury katody zarówno warstwy srebra (KWCA), jak i pianki niklowej (KWP), spowodowało wzrost wartości maksymalnej gęstości mocy o 53%, w porównaniu z katodą niepoddaną modyfikacjom (K). Najwyższe wartości uzyskano dla katody trójwarstwowej (KWPCA), co stanowi potwierdzenie połączenia korzyści wynikających z zastosowania zarówno dodatku pianki niklowej, jak i warstwy srebra.



Rys. 7.23 Zależności a) napięcia, b) gęstości mocy od gęstości prądu oraz c) maksymalne gęstości mocy, zarejestrowane podczas testów katod K, KWCA, KWP i KWPCA w warunkach pracy węglanowego ogniwa paliwowego (na podstawie [61])

Wartości maksymalnej gęstości mocy uzyskane dla próbek KWP oraz KWPCA podczas testów w warunkach pracy węglanowego ogniwa paliwowego przy wysokich przepływach (50 mL·min^{-1}·cm^{-2}) gazów reakcyjnych były ponad 2,5 razy wyższe, niż uzyskane przy niskich wartościach przepływów (ok. 2,5 mL·min^{-1}·cm^{-2}) i wynosiły odpowiednio 231 i 249 mW·cm^{-2} oraz 79 i 90 mW·cm^{-2}. Tak znacząca różnica wartości wynika z faktu, iż w warunkach wysokich przepływów gazów reakcyjnych, podczas pracy ogniwa występuje bardzo duży naddatek tlenu, co powoduje zwiększenie efektywności reakcji jego redukcji, która zachodzi na powierzchni katody MCFC. Zastosowanie wysokich przepływów gazów reakcyjnych (50 mL·min^{-1}·cm^{-2}) w badaniach laboratoryjnych umożliwiło uwypuklenie efektów wprowadzenia do struktury katody poszczególnych modyfikacji oraz dogłębne zbadanie ich charakteru (Rozdział 7.5).

Jednakże, w warunkach przemysłowych, ze względów ekonomicznych, zazwyczaj stosuje się niższe wartości przepływów gazów reakcyjnych (ok. 2,5 $mL \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$).

7.5. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

W niniejszym rozdziale zaprezentowano analizę właściwości elektrochemicznych wytworzonych materiałów, przeprowadzoną z wykorzystaniem metody elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Na rysunkach 7.24 i 7.26 przedstawiono wykresy Nyquista, obrazujące zarejestrowane dane wraz z ich dopasowaniem, a w tabeli 7.4 oraz na rysunkach 7.25 i 7.27 wartości poszczególnych składowych rezystancji badanych elektrod, w zależności od składu mieszaniny gazów dostarczanych podczas badania do układu pomiarowego. Wartości poszczególnych składowych rezystancji wyznaczone zostały z wykorzystaniem układu zastępczego przedstawionego na rysunku 6.6.

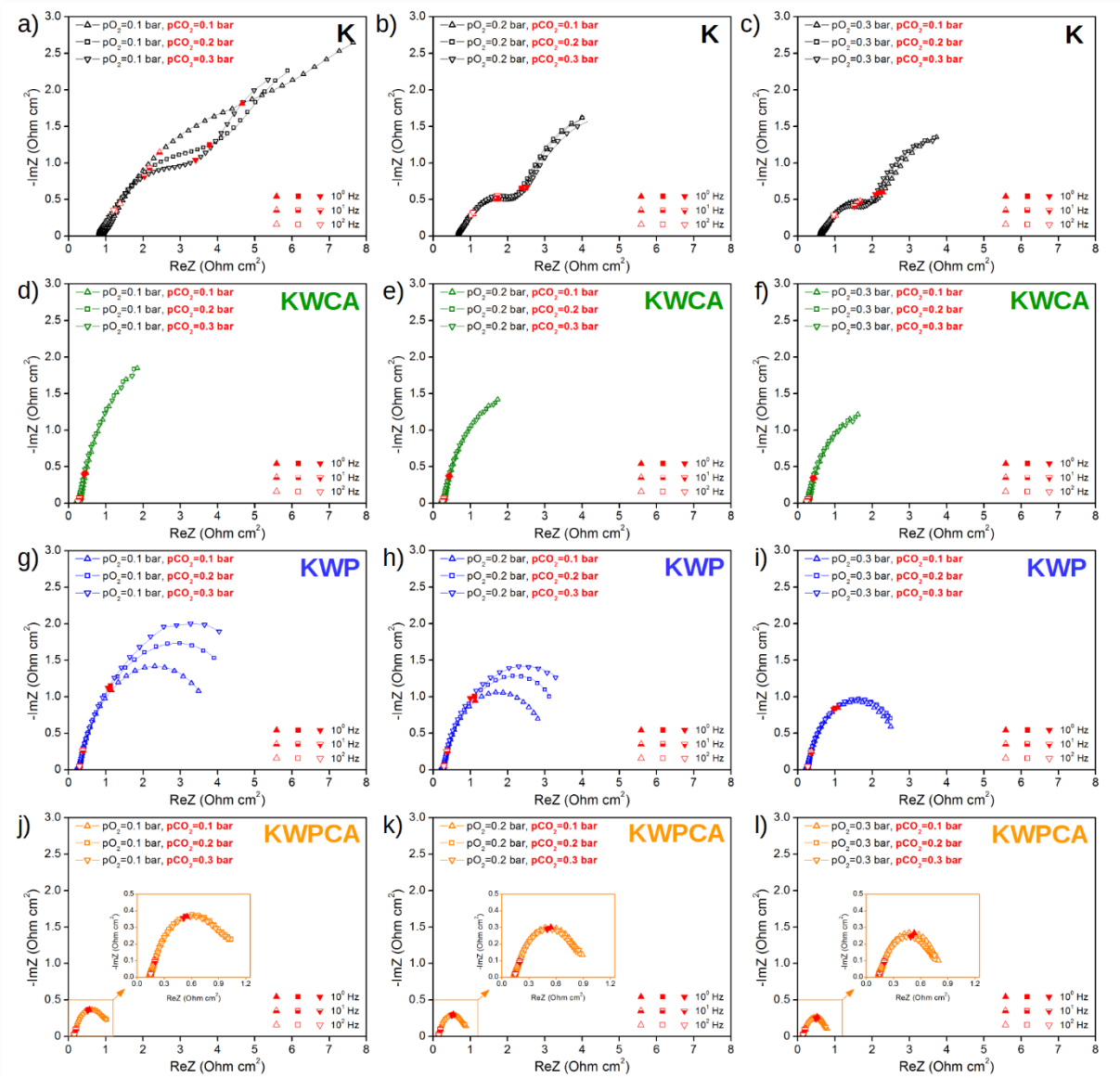
Standardowe krzywe impedancji elektrod porowatych składają się z dwóch łuków – łuku o wysokiej częstotliwości, związanego z oporem transferu ładunku R_{ct} (kinetyka reakcji elektrodowych) oraz łuku o niskiej częstotliwości związanego z oporem transportu masy R_{mt} (dyfuzja gazu w przestrzeni porowej lub rozpuszczanie i dyfuzja gazu w kierunku elektrolitu). Półokręgi te mogą nakładać się na siebie w zakresach częstotliwości, w których pewne procesy o podobnych stałych czasowych mają różne wkłady [136], co widoczne jest m. in. na wykresach Nyquista dla konwencjonalnej katody niklowej (rysunek 7.24a – c, rysunek 7.26a – c).

Na rysunku 7.24 przedstawiono wykresy Nyquista obrazujące wpływ zmian ciśnienia parcjalnego dwutlenku węgla na rejestrowane wartości impedancji dla poszczególnych elektrod. Przy ciśnieniu cząstkowym tlenu wynoszącym 0,3 bara (nadpodaż O_2 w stosunku do warunków panujących podczas pracy węglanowego ogniwa paliwowego) wpływ pCO_2 na rejestrowane wartości impedancji, dla wszystkich analizowanych materiałów jest znikomy (rysunek 7.24c, f, i, l). W przypadku katod nie posiadających warstwy srebra (K, KWP), wraz ze zmniejszaniem ciśnienia cząstkowego tlenu, wpływ ciśnienia parcjalnego dwutlenku węgla na obraz widm spektroskopowych jest coraz bardziej zauważalny.

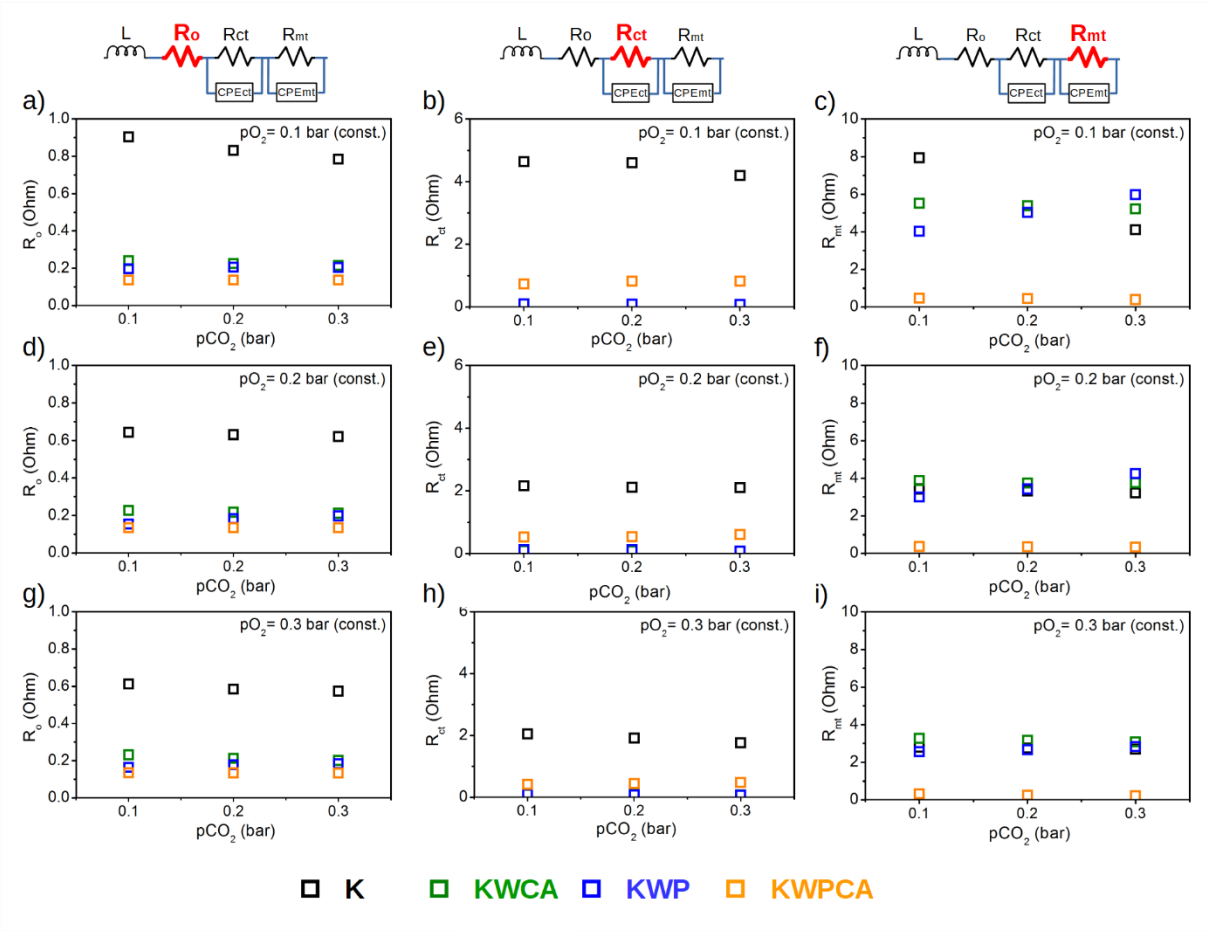
Przy pO_2 wynoszącym odpowiednio 0,1 bara dla katod K i KWP (rysunek 7.25c) oraz 0,2 bara dla katody KWP (rysunek 7.25f) zmiana pCO_2 wywołuje znaczące zmiany składowej oporu odpowiadającej za transport masy (R_{mt}). Dla katody K, przy pO_2 = 0,1 bara, wszystkie składowe rezystancji (R_o, R_{ct} i R_{mt}) maleją wraz ze wzrostem pCO_2 (tabela 7.4, rysunek 7.25a – c). Wartości R_o spadają z 0,90 do 0,78 Ω, R_{ct} z 4,64 do 4,19 Ω, a R_{mt} z 7,94 do 4,10 Ω. Natomiast dla katody KWP, przy pO_2 = 0,1 i 0,2 bar (tabela 7.4, rysunek 7.25a – f), zależność dla R_{mt} jest odwrotna – wartości składowych rezystancji związanych z transportem

masy rosną (odpowiednio z 4,03 do 5,97 Ω i z 3,00 do 4,24 Ω) wraz ze wzrostem pCO_2. W przypadku katod KCA oraz KWPCA wpływ ciśnienia parcjalnego dwutlenku węgla, na wartości poszczególnych składowych rezystancji, jest znikomy (tabela 7.4, rysunek 7.25). Zatem, widma impedancyjne katod KCA oraz KWPCA pozostają niezmienione bez względu na wartości pCO_2, przy stałym pO_2 (rysunek 7.24d – f, j – l).

Podsumowując, przy odpowiednio wysokim ciśnieniu parcjalnym tlenu (0,3 bar), zmiany ciśnienia parcjalnego dwutlenku węgla, nie wpływają istotnie na składowe rezystancji badanych materiałów. Natomiast, w przypadku katod, nie pokrytych warstwą srebra (K, KWP), wraz z obniżaniem pO_2, zmienne pCO_2 ma coraz większy wpływ na zarejestrowane dla nich widma spektroskopowe.



Rys. 7.24 Wyniki pomiarów EIS dla analizowanych katod pracujących w warunkach ogniwa symetrycznego, w temperaturze 650°C, przy stałym ciśnieniu O_2 i zmiennych ciśnieniach parcjalnych CO_2 (pCO_2 = 0,1, 0,2, 0,3 bar); na podstawie [61]



Rys. 7.25 Zestawienie wartości rezystancji: omowej (R_o), transferu ładunku (R_{ct}) oraz transferu masy (R_{mt}) dla analizowanych katod, w temperaturze 650°C, pod stałym ciśnieniem parcjalnym O_2 i zmiennym ciśnieniem parcjalnym CO_2; na podstawie [61]

Na rysunku 7.26 przedstawiono wyniki pomiarów zarejestrowanych z wykorzystaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej dla katod K, KCA, KWP i KWPCA, przy stałym ciśnieniu parcjalnym dwutlenku węgla i zmiennym ciśnieniu parcjalnym tlenu. W przeciwieństwie do zmian pCO_2 (rysunek 7.24), zmiany pO_2 mają znaczący wpływ na widma impedancyjne wszystkich badanych materiałów.

Wartości wewnętrznego oporu omowego R_o, wyznaczonego dla katod KWP, KCA i KWPCA, przy każdym badanym pCO_2, są do siebie zbliżone, a zmiany ciśnienia parcjalnego tlenu wpływają na nie w sposób pomijalnie mały (tabela 7.4, rysunek 7.27a, d, g). Wartości R_o wyznaczone dla katod KCA (0,20 – 0,24 Ω), KWP (0,15 - 0,21 Ω) oraz KWPCA (0,13 – 0,14 Ω) są nawet 4-krotnie niższe niż te, wyznaczone dla katody K (0,57 - 0,90 Ω). Pomiędzy pO_2 = 0,1 bar, a 0,2 bara obserwowane są znaczące (25 – 30%) spadki wewnętrznego oporu omowego katody K (wyższe niż pomiędzy pO_2 = 0,2 a 0,3 bara), a zatem węglanowe ogniwo paliwowe z jednowarstwową, konwencjonalną katodą niklową (K), charakteryzuje się wyraźnie

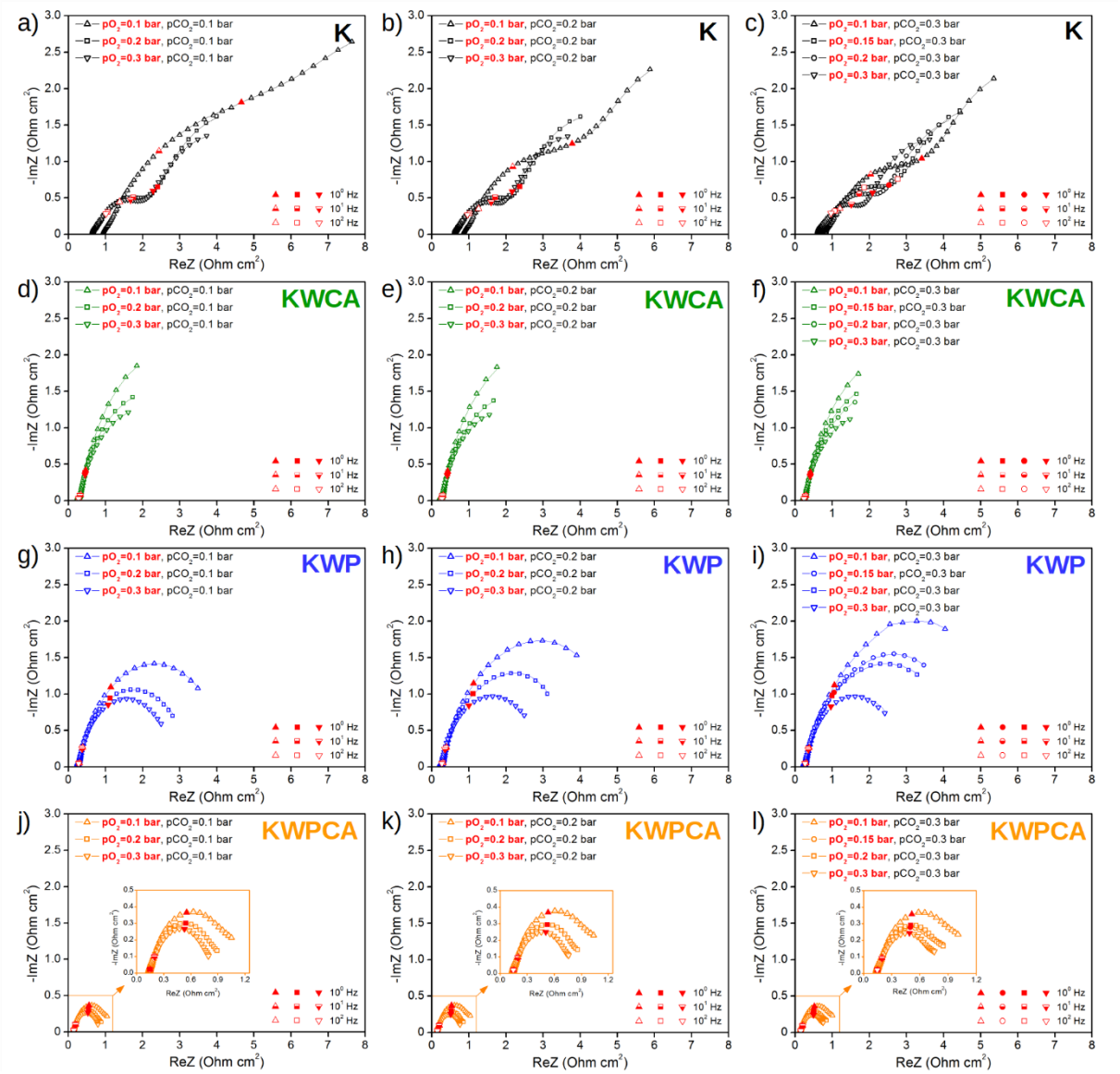
wyższymi wartościami rezystancji w warunkach pracy z mieszaniną gazową ubogą w tlen (pO_2 = 0,1 bar). Dla wszystkich analizowanych warunków, wartości wewnętrznego oporu omowego dla katody KWPCA są najniższe spośród badanych materiałów.

Charakterystyki oporu transferu ładunku oraz transportu masy dla konwencjonalnej katody niklowej (K) są analogiczne do tej związanej z wewnętrznym oporem omowym. Przy stałym ciśnieniu parcjalnym dwutlenku węgla, wartości R_{ct} oraz R_{mt}, podobnie jak R_o, wykazują znaczący spadek (odpowiednio o ponad 50 i 25 – 50%) pomiędzy parcjalnymi ciśnieniami tlenu o wartościach 0,1 i 0,2 bara. Spadek ten jest wyższy niż w przypadku zmiany pO_2 z 0,2 na 0,3 bara.

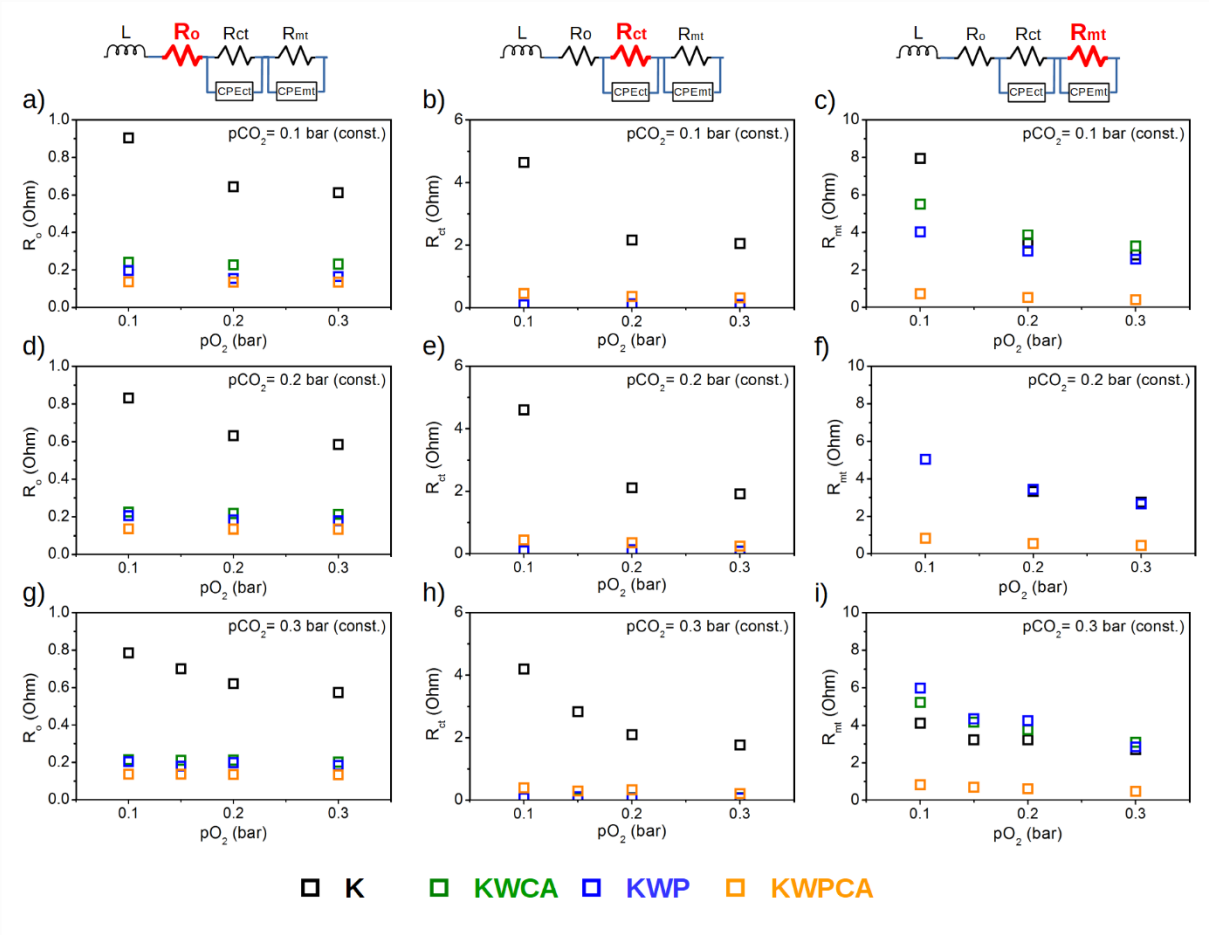
Wartości oporu transferu ładunku (R_{ct}) dla katod KCA, KWP i KWPCA są znacząco niższe, niż wyznaczone dla katody K (tabela 7.4). Przy wartości pO_2 = 0,1 bar, ich spadek dla katody KWPCA sięga 10 razy, podczas gdy dla katod KCA i KWP rejestrowane wartości są nawet do 40 razy niższe.

W przypadku składowych rezystancji związanych z transportem masy (R_{mt}), dla katod K oraz KCA, ich wartości maleją wraz ze wzrostem ciśnienia parcjalnego dwutlenku węgla, podczas gdy w przypadku katody KWP, zależność jest odwrotna. Wartości R_{mt} dla katod K, KCA i KWP, przy pCO_2 = 0,2 bar, w całym zakresie pO_2 są zbliżone. Przy wartości pCO_2 = 0,3 bar, R_{mt} wyznaczone dla katody K jest niższe niż dla katod KWP i KCA. We wszystkich analizowanych warunkach gazowych wartości składowej rezystancji związanej z transportem masy, wyznaczone dla katody KWPCA, są najniższe i znacząco zredukowane w porównaniu z wartościami wyznaczonymi dla pozostałych katod.

Podsumowując, zmiany ciśnienia parcjalnego tlenu mają większy wpływ na procesy zachodzące na katodzie węglanowego ogniwa paliwowego niż zmiany ciśnienia parcjalnego dwutlenku węgla. Wpływ ten jest znacząco wyraźniej widoczny dla elektrod nie pokrytych warstwą srebra, a trójwarstwowa katoda KWPCA w większości przypadków wykazuje najniższe wartości rezystancji poszczególnych składowych oraz pozostaje niewrażliwa na zmienne wartości ciśnienia cząstkowego tlenu.



Rys. 7.26 Wyniki EIS dla analizowanych katod pracujących w warunkach ogniwa symetrycznego, w temperaturze 650°C, przy stałym ciśnieniu CO_2 i zmiennych ciśnieniach parcjalnych O_2 (pO_2 = 0,1, 0,2, 0,3 bar); na podstawie [61]



Rys. 7.27 Zestawienie wartości rezystancji: omowej (R_o), transferu ładunku (R_{ct}) oraz transferu masy (R_{mt}) dla analizowanych katod, w temperaturze 650°C, pod stałym ciśnieniem parcjalnym CO_2 i zmiennym ciśnieniem parcjalnym O_2; na podstawie [61]

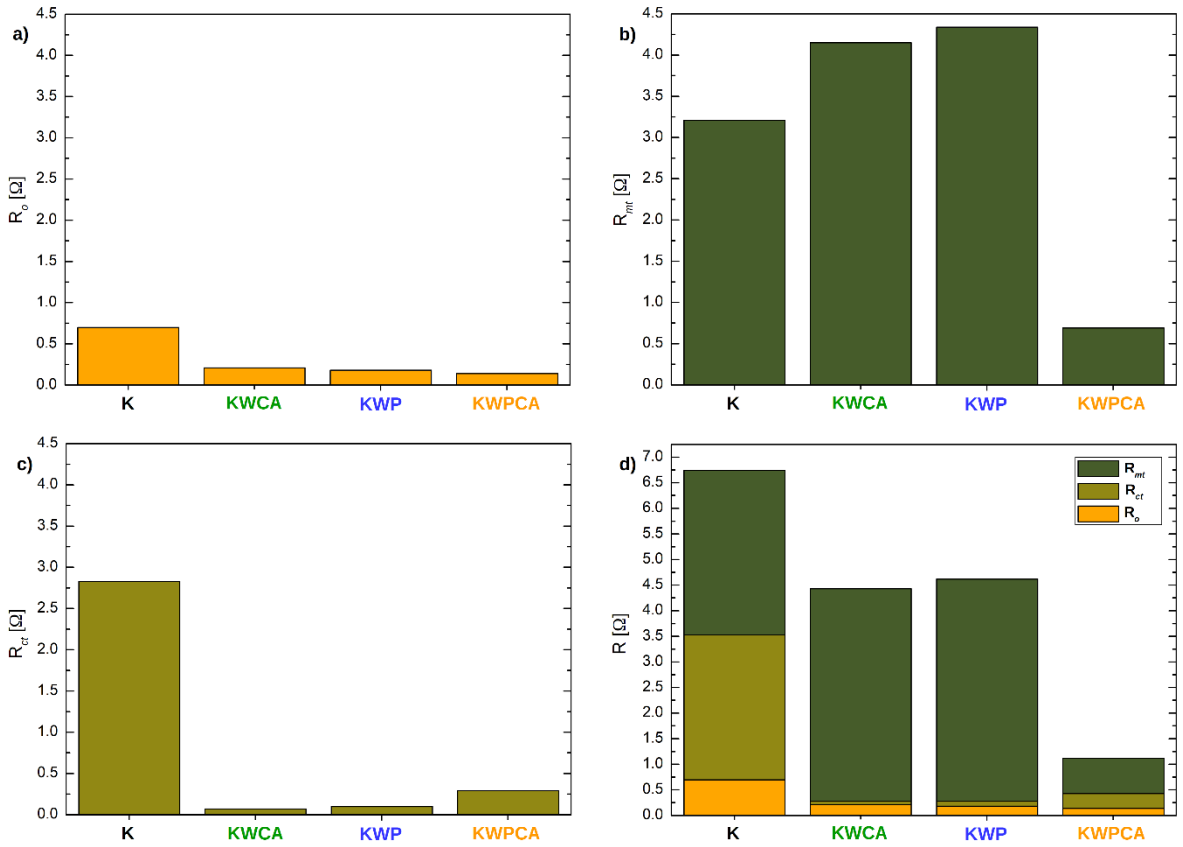
Tabela 7.4 Ilościowa charakterystyka składowych oporności ogniwa (R_o, R_{ct}, R_{mt}) w zależności od zastosowanego rodzaju katody oraz składu mieszaniny gazów (równoważonej N_2)

Materiał	**Mieszanina gazów**				**Składowe rezystancji**		
	%O_2 [%]	**pO_2 [bar]**	**%CO_2 [%]**	**pCO_2 [bar]**	**R_o [Ω]**	**R_{ct} [Ω]**	**R_{mt} [Ω]**
NiO **(K)**	10	0,1	10	0,1	0,90	4,64	7,94
			20	0,2	0,83	4,60	5,03
			30	0,3	0,78	4,19	4,10
	15	0,15	30	0,3	0,70	2,83	3,21
	20	0,2	10	0,1	0,64	2,16	3,43
			20	0,2	0,63	2,11	3,31
			30	0,3	0,62	2,10	3,22
	30	0,3	10	0,1	0,61	2,04	2,80
			20	0,2	0,58	1,91	2,74
			30	0,3	0,57	1,76	2,69

NiO+Ag (KCA)	10	0,1	10	0,1	0,24	0,10	5,51
			20	0,2	0,22	0,08	5,38
			30	0,3	0,21	0,07	5,21
	15	0,15	30	0,3	0,21	0,07	4,15
	20	0,2	10	0,1	0,23	0,09	3,87
			20	0,2	0,22	0,08	3,73
			30	0,3	0,21	0,07	3,75
	30	0,3	10	0,1	0,23	0,10	3,27
			20	0,2	0,21	0,08	3,17
			30	0,3	0,20	0,07	3,08
NiO + pianka (KWP)	10	0,1	10	0,1	0,20	0,09	4,03
			20	0,2	0,21	0,09	5,03
			30	0,3	0,20	0,07	5,97
	15	0,15	30	0,3	0,18	0,10	4,34
	20	0,2	10	0,1	0,15	0,13	3,00
			20	0,2	0,18	0,13	3,42
			30	0,3	0,20	0,07	4,24
	30	0,3	10	0,1	0,16	0,10	2,56
			20	0,2	0,18	0,08	2,66
			30	0,3	0,18	0,07	2,84
NiO + pianka + Ag (KWPCA)	10	0,1	10	0,1	0,14	0,46	0,73
			20	0,2	0,14	0,44	0,82
			30	0,3	0,14	0,39	0,81
	15	0,15	30	0,3	0,14	0,29	0,69
	20	0,2	10	0,1	0,13	0,36	0,52
			20	0,2	0,13	0,35	0,53
			30	0,3	0,13	0,32	0,61
	30	0,3	10	0,1	0,13	0,32	0,41
			20	0,2	0,13	0,24	0,44
			30	0,3	0,13	0,21	0,47

Na rysunku 7.28 przedstawione zostały składowe oporności materiałów badanych w warunkach gazowych odwzorowujących środowisko pracy węglanowego ogniwa paliwowego (temperatura 650°C, pO_2 = 0,15 bar, pCO_2 = 0,3 bar). Najwyższy wewnętrzny opór omowy R_o zarejestrowano dla konwencjonalnej katody niklowej K (rysunek 7.28a).

Wprowadzenie do struktury katody zarówno pianki niklowej (KWP), warstwy srebra (KCA), jak i obu tych czynników jednocześnie (KWPCA), powoduje znaczący spadek R_o, do wartości odpowiednio 0,18 Ω, 0,21 Ω i 0,14 Ω. W przypadku składowej oporu związanego z transportem masy R_{mt} (rysunek 7.28b), najwyższe wartości zarejestrowano dla próbki KWP (4,34 Ω). Dla katod KCA i K wynosiły one odpowiednio 4,15 Ω i 3,21 Ω. Natomiast, w przypadku próbki KWPCA zaobserwowano znaczący spadek R_{mt} do wartości 0,69 Ω. W przypadku oporu związanego z transferem ładunku R_{ct} (rysunek 7.28c), modyfikacja struktury katody poprzez wprowadzenie warstwy srebra (KCA) lub pianki niklowej (KWP), powoduje jego znaczący spadek w porównaniu z katodą niemodyfikowaną (K), odpowiednio do 0,07 Ω i 0,10 Ω z wartości 2,83 Ω. Jednoczesne wprowadzenie pianki niklowej i warstwy srebra (KWPCA) również skutkuje spadkiem wartości R_{ct} (0,29 Ω), jednakże jest on mniejszy niż w przypadku elektrod dwuwarstwowych (KCA, KWP). Ponadto, sumaryczna wartość rejestrowanych składowych oporu, dla katody KWPCA jest najniższa spośród badanych materiałów (rysunek 7.28d).



Rys. 7.28 Wartości składowych oporu: omowego (R_o), transferu ładunku (R_{ct}) oraz transferu masy (R_{mt}) dla analizowanych katod, w warunkach odwzorowujących warunki pracy węglanowego ogniwa paliwowego (temperatura 650°C, pO2 = 0,15 bar i pO2 = 0,3 bar)

Podsumowując, konwencjonalna katoda niklowa (K) charakteryzuje się najwyższą rezystancją spośród badanych materiałów. Wszystkie jej składowe wykazują istotny spadek wartości wraz ze wzrostem ciśnienia parcjalnego tlenu przy stałym ciśnieniu parcjalnym dwutlenku węgla. Natomiast, przy stałym pO_2 zmiany pCO_2, nie wpływają w sposób istotny na ich wartości. Jest to związane z faktem, iż warunki gazowe bogate w tlen sprzyjają zwiększaniu szybkości reakcji redukcji tlenu oraz zmniejszaniu jej energii aktywacji [48,141–143].

Wprowadzenie do struktury katody warstwy srebra (KCA) w znaczący sposób obniża składowe związane z wewnętrznym oporem omowym oraz transferem ładunku, w porównaniu z jednowarstwową katodą niklową K. Wartości składowej rezystancji związanej z transportem masy R_{mt} dla katody KCA są zbliżone do uzyskiwanych dla katody K, poza warunkami gazowymi pO_2 = 0,1 bar, pCO_2 = 0,1 bar, przy których zarejestrowano ok. 25% redukcję wartości R_{mt} w odniesieniu do wartości uzyskiwanych dla konwencjonalnej katody niklowej K. Zarejestrowano również spadek wartości oporu transferu ładunku R_{ct}, co jest wynikiem obniżenia oporów kontaktowych pomiędzy powierzchnią katody, a powierzchnią siatek zbierających prąd. Następuje to na skutek naniesienia warstwy srebra, które charakteryzuje się bardzo niską rezystywnością ($1{,}49\times10^{-8}$ Ω·m) oraz wysoką stabilnością w atmosferze utleniającej, w warunkach pracy węglanowego ogniwa paliwowego, w porównaniu z niklem, który podczas pracy węglanowego ogniwa paliwowego jest utleniany *in situ* [144,145]. Ponadto, szybkość tworzenia się jonów węglanowych (CO_3^{2-}), w wyniku rekombinacji aktywowanego tlenu i dwutlenku węgla, również może zostać zwiększona przez obecność katalizatora – srebra [146,147]. Zatem, dwuwarstwowa katoda KCA może znaleźć potencjalne zastosowanie w warunkach pracy ubogich w tlen (gdzie pO_2 jest niższe niż powszechnie stosowane 0,15 bar).

W przypadku dwuwarstwowej katody z dodatkiem pianki niklowej (KWP), również zarejestrowano znaczący spadek wartości wewnętrznego oporu omowego, w porównaniu z jednowarstwową katodą niklową K. Wartości R_o oraz R_{ct} wykazują tendencje analogiczne do rejestrowanych dla katody KCA, w całym zakresie stosowanych ciśnień parcjalnych tlenu i dwutlenku węgla. Niska rezystancja wewnętrzna, jest najprawdopodobniej skutkiem obecności pianki niklowej przylegającej do siatek zbierających prąd. Wynika to z wysokiej przewodności elektrycznej pianki oraz faktu, iż wykazuje ona dużo niższą podatność na utlenianie *in situ* w warunkach pracy ogniwa, niż porowaty spiek z drobnych cząstek niklu (warstwa Ni). Pory w warstwie pianki, charakteryzują się dużą średnicą (50 – 250 μm), w wyniku czego nie są one nasączane stopionym elektrolitem, a zatem pozostają przepuszczalne dla gazów reakcyjnych, które następnie docierają do granic potrójnych

w warstwie niklu. Pomimo ułatwionego transportu reagentów gazowych poprzez warstwę pianki Ni, opór transportu masy dla katody KWP, rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia parcjalnego dwutlenku węgla, co stanowi efekt odwrotny niż w przypadku pozostałych materiałów. Wynika to najprawdopodobniej z ujemnego rzędu reakcji redukcji tlenu w MCFC (tworzeniu tlenków, redukcji tlenu oraz tworzeniu jonów węglanowych sprzyja wysokie ciśnienie parcjalne tlenu i niskie ciśnienie parcjalne dwutlenku węgla).

Trójwarstwowa katoda KWPCA stanowi połączenie wszystkich pozytywnych cech, wynikających z wprowadzenia zarówno pianki niklowej, jak i warstwy srebra do struktury materiału. Wyznaczone wartości R_o i R_{mt} są najniższe spośród zarejestrowanych dla wszystkich badanych materiałów. Wartości R_{ct} dla katody KWPCA są zbliżone do zarejestrowanych dla katod KCA i KWP, a zatem znacząco niższe w porównaniu do powszechnie stosowanej, konwencjonalnej katody niklowej K. Katoda KWPCA, składająca się z warstwy niklu, pianki niklowej oraz warstwy srebra łączy w sobie korzyści wynikające ze zwiększonej przewodności elektrycznej oraz zmniejszonych oporów kontaktowych (warstwa Ag), wysokiej przepuszczalności dla reagentów gazowych (pianka Ni), wysokiej aktywności katalitycznej w reakcji redukcji tlenu (warstwa Ag oraz Ni, która w trakcie ogniwa utleniana jest do NiO) oraz odpowiedniej interakcji z elektrolitem (warstwa Ni).

7.6. Badania mikrostruktury analizowanych materiałów po eksploatacji

Próbki KWPCA, KWCA, KWP oraz K, po eksploatacji, poddano analizie mikrostruktury z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (Hitachi SU-8000), w celu zbadania trwałości analizowanych materiałów w warunkach pracy ogniwa.

Na rysunku 7.29 przedstawiono przekrój poprzeczny katody KWPCA. Widoczna jest warstwa srebra, pianka niklowa oraz warstwa niklu, przylegająca do osnowy. Warstwa srebra po eksploatacji uległa w pewnym stopniu deformacji, na skutek długotrwałego działania podwyższonej temperatury oraz nacisku przyłożonego podczas montażu ogniwa. Na rysunku 7.29a, b widoczne jest, że szyjki powstałe między cząstkami srebra podczas procesu spiekania, rozwinęły się w trakcie eksploatacji. Pomimo zmian w strukturze warstwy, jej porowatość pozostała na poziomie zbliżonym do tego przed eksploatacją, co jest istotne pod kątem przepuszczalności gazów reakcyjnych. Warstwa niklu odlana techniką *tape casting* (rysunek 7.29e, f) podczas procesów rozruchu ogniwa uległa utlenianiu *in situ*, a więc cząstki proszku niklu utleniły się do tlenku niklu. Na skutek tego powstała hierarchiczna struktura o dobrze rozwiniętej powierzchni właściwej, w porównaniu z uzyskaną w efekcie procesu spiekania (rysunek 7.12). W warstwie niklu widoczne są nieliczne ślady obecności elektrolitu

(rysunek 7.29c), który zaciągnięty został na skutek działania sił kapilarnych. Znajdują się one jednak jedynie w warstwie Ni odlanej techniką *tape casting*, a zatem mikrostruktura próbki KWPCA zaprojektowana została w sposób poprawny, umożliwiający uniknięcie wypełnienia wszystkich porów elektrody przez elektrolit.

Z uwagi na obecność na obrazie SEM przekroju próbki KWCA, siatki zbierającej prąd, która pokryta jest warstwą złota, w trybie BSE (rysunek 7.30d) warstwa srebra jest mniej wyraźnie widoczna niż w przypadku próbki KWPCA (rysunek 7.29d). Dzieje się tak, ponieważ złoto charakteryzuje się większą liczbą atomową niż srebro, a zatem liczba elektronów wstecznie rozproszonych, zarejestrowana dla obszaru siatek zbierających prąd, jest wyższa niż w obszarach warstwy srebra. Tym samym jasność tego obszaru również jest większa. Podobnie jak w przypadku elektrody KWPCA, warstwa srebra (rysunek 7.30a, b) uległa w pewnym stopniu zdeformowaniu na skutek symultanicznego działania temperatury i nacisku. Jednakże, z uwagi na fakt, iż warstwa srebra w próbce KWCA odlana została bezpośrednio na warstwie niklu, a zatem na płaskim podłożu, deformacja ta jest mniejsza, w porównaniu z warstwą srebra odlaną na piance (KWPCA), w przypadku której działanie temperatury i nacisku powoduje jej osiadanie we wnętrzach porów pianki niklowej. Struktura warstwy niklu (rysunek 7.30e, f) jest analogiczna do opisanej dla próbki KWPCA.

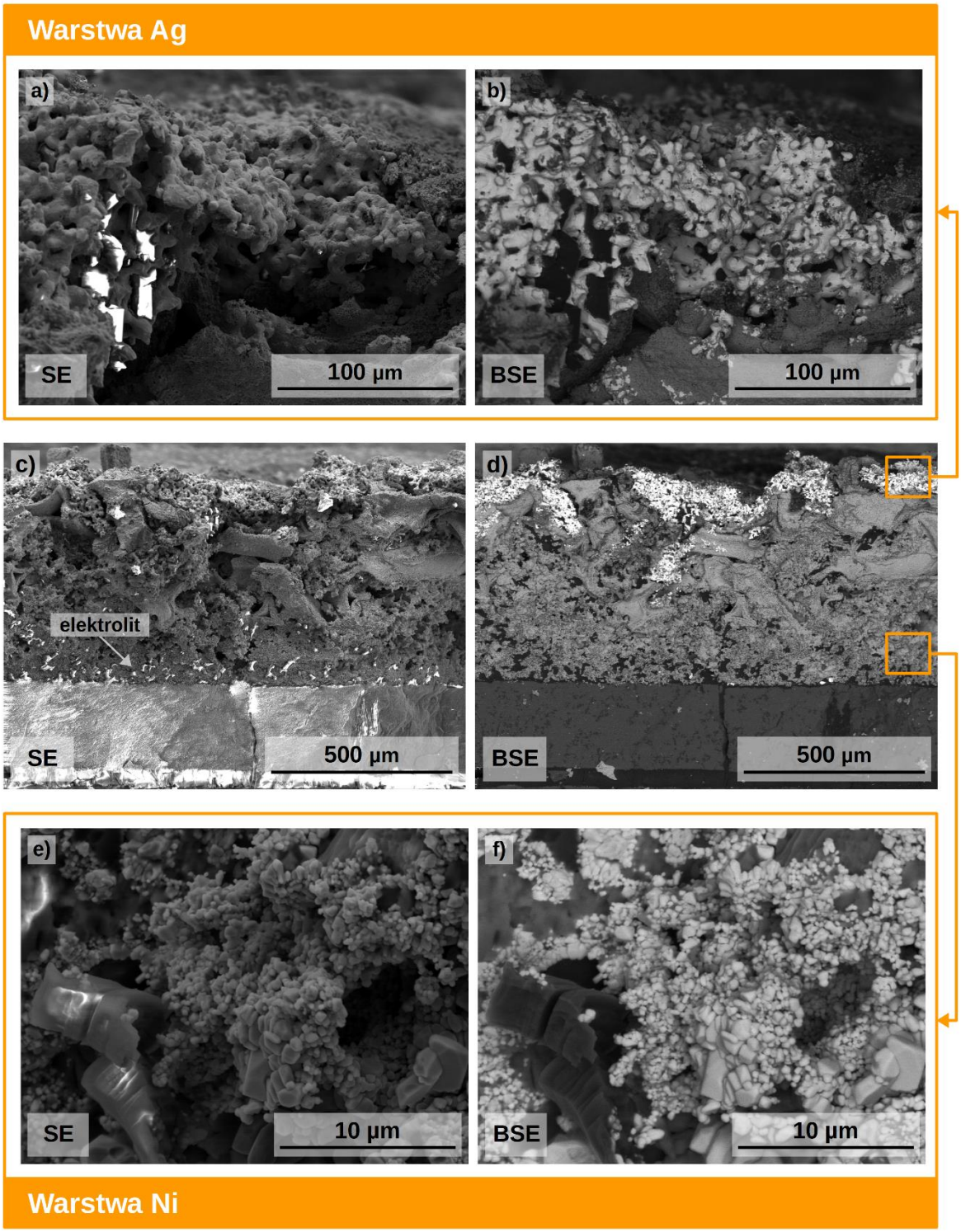
W strukturze próbki KWP (rysunek 7.31) po eksploatacji brak jest widocznych deformacji. Powierzchnia pianki niklowej (rysunek 7.31a, b), która umiejscowiona była od strony doprowadzenia do katody gazu utleniającego, uległa procesom utleniania *in situ*, tak samo jak warstwa niklu odlana techniką *tape casting* (rysunek 7.31e, f). Jednakże, w przeciwieństwie do warstwy Ni, utlenienie powierzchni pianki niklu nie zwiększyło jej powierzchni właściwej w sposób znaczący. Na rysunku 7.31e widoczna jest hierarchiczna struktura cząstek NiO, powstała na skutek utleniania *in situ*. W pobliżu osnowy, w warstwie tlenku niklu (rysunek 7.31c) widoczne są pozostałości elektrolitu, zaciągnięte na skutek działania sił kapilarnych.

Na rysunku 7.32 przedstawiono strukturę próbki K po eksploatacji. Jej mikrostruktura uległa znacznemu rozbudowaniu, na skutek transformacji niklu do tlenku niklu, analogicznie do próbek opisanych powyżej. W próbce brak jest widocznych deformacji.

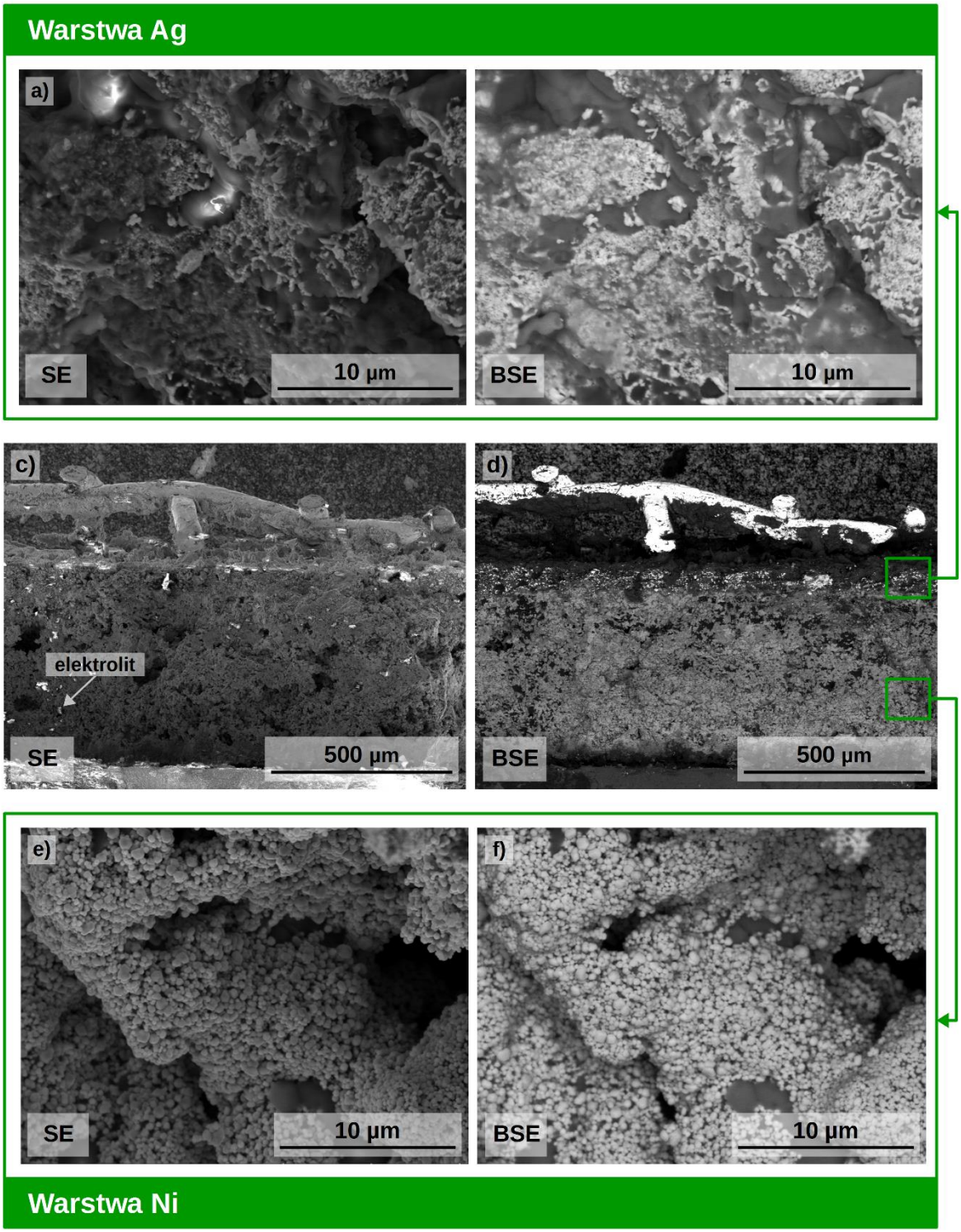
Wszystkie analizowane po eksploatacji materiały zachowały zaprojektowaną strukturę o wysokiej porowatości. W przypadku katody trójwarstwowej KWPCA (rysunek 7.29a, b) deformacja warstwy srebra na skutek działania temperatury oraz nacisku była większa niż dla katody dwuwarstwowej KWCA (rysunek 7.30a, b). Jest to spowodowane faktem, iż warstwa srebra odlana na piance niklowej, podczas eksploatacji osiada wewnątrz porów pianki o dużej

średnicy. Warstwa srebra na katodzie KWCA została natomiast odlana na płaskim podłożu o zbliżonej porowatości, a zatem efekt ten nie był zauważalny. W przypadku wszystkich katod, w warstwach niklu odlanych metodą *tape casting* (rysunek 7.29e, f, rysunek 7.30e, f, rysunek 7.31e, f, rysunek 7.32a, b) zaobserwowano znaczące rozwinięcie powierzchni, w porównaniu do obrazów próbek przed eksploatacją (rysunek 7.6, rysunek 7.12, rysunek 7.17, rysunek 7.18). Na skutek zachodzenia procesów utleniania *in situ*, w warstwach tych, powstała struktura hierarchiczna o znaczącym rozwinięciu powierzchni właściwej.

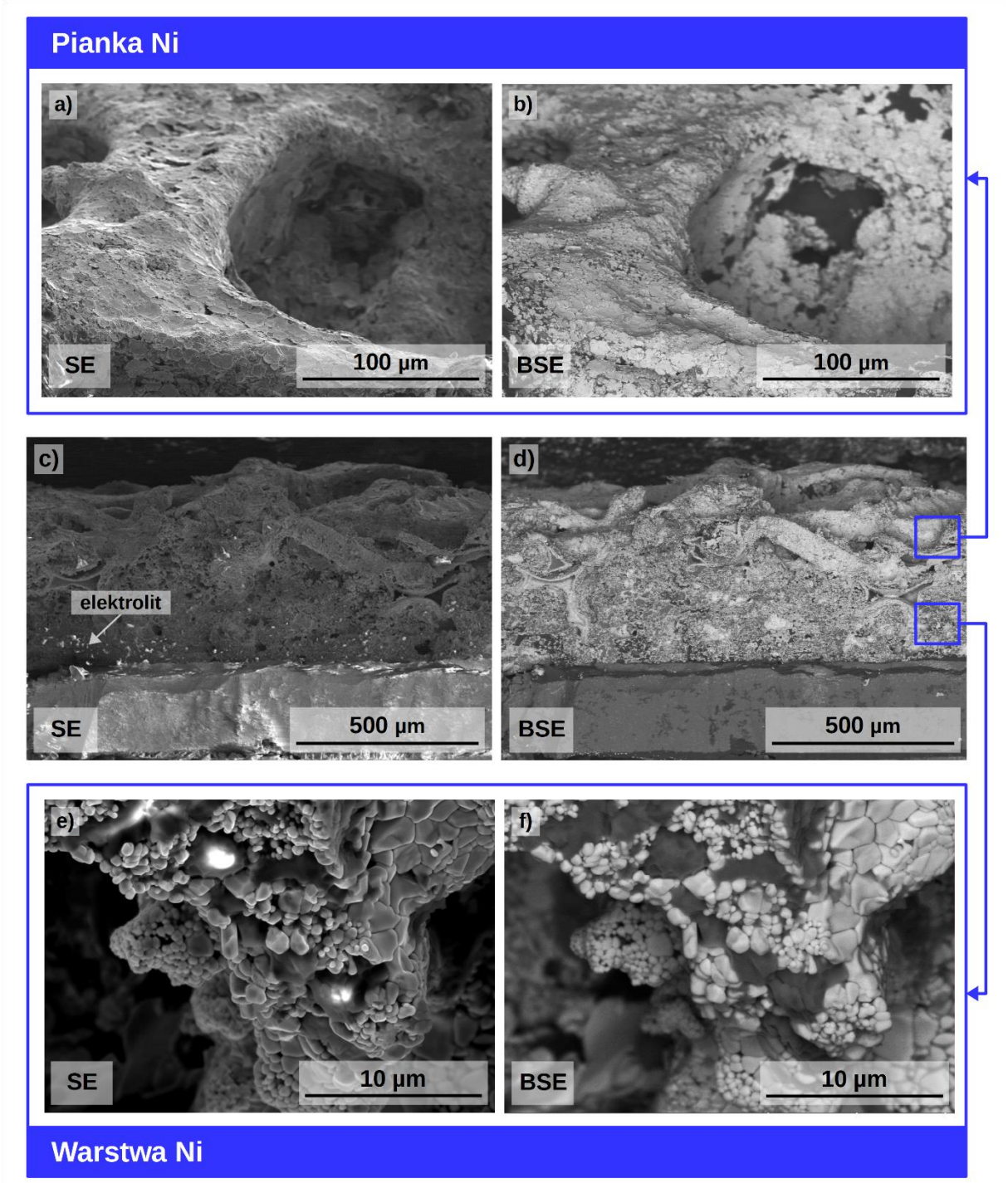
Podsumowując, wytworzone materiały po eksploatacji zachowały zaprojektowaną strukturę, a w szczególności dużą porowatość oraz zróżnicowaną wielkość porów, określoną w zależności od funkcji jaką pełni dana warstwa. Brak jest także widocznych uszkodzeń mechanicznych, które dyskwalifikowałyby materiały do zastosowania jako katoda węglanowego ogniwa paliwowego.



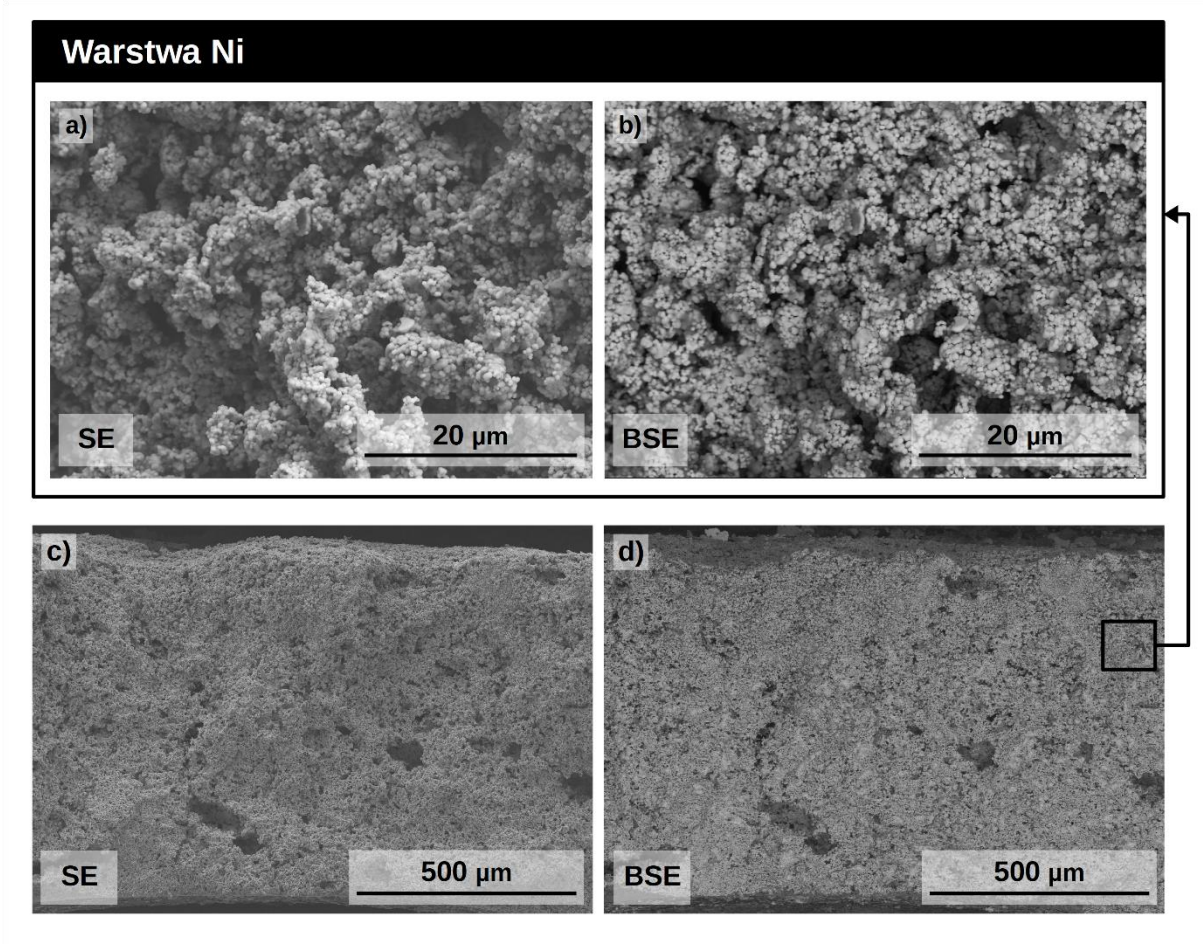
Rys. 7.29 Obrazy SEM próbki KWPCA po eksploatacji: a), b) warstwa srebra, c), d) przekrój próbki, e), f) warstwa niklu



Rys. 7.30 Obrazy SEM próbki KWCA po eksploatacji: a), b) warstwa srebra, c), d) przekrój próbki, e), f) warstwa niklu



Rys. 7.31 Obrazy SEM próbki KWP po eksploatacji: a), b) pianka niklowa, c), d) przekrój próbki, e), f) warstwa niklu



Rys. 7.32 Obrazy SEM próbki K po eksploatacji: a), b) warstwa niklu, c), d) przekrój próbki

8. Podsumowanie i wnioski

W ramach niniejszej pracy doktorskiej zaprojektowano, wytworzono oraz scharakteryzowano wielowarstwowe katody węglanowego ogniwa paliwowego, a także zbadano wpływ ich zastosowania na wydajność urządzeń.

W pierwszej części pracy, analizie poddane zostały trzy trójwarstwowe katody zawierające wzmocnienie w postaci pianki niklowej (KWPCA_01 – 03), różniące się od siebie grubością warstwy srebra, naniesionej techniką *tape casting* oraz katoda niklowa zawierająca wzmocnienie w postaci pianki niklowej (KWP), która traktowana była jako elektroda referencyjna. Materiały te poddano charakterystyce pod kątem analizy mikrostruktury oraz przewodności elektrycznej w funkcji temperatury. Przeprowadzono także testy wydajności w warunkach pracy węglanowego ogniwa paliwowego. Podczas badań zastosowano przepływy gazów reakcyjnych o małej wielkości **(**ok. 2,5 $mL \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$**)**.

Następnie, katoda, która charakteryzowała się najkorzystniejszymi właściwościami pod kątem zastosowania w węglanowym ogniwie paliwowym, poddana została testom wydajności w warunkach pracy ogniwa przy zwiększonych wartościach przepływów gazów reakcyjnych **(**50 $mL \cdot min^{-1} \cdot cm^{-2}$**)** oraz dalszej analizie z wykorzystaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej, a także charakteryzacji mikrostruktury po eksploatacji. W celu określenia wpływu poszczególnych komponentów (warstwa niklu odlana techniką *tape casting*, pianka niklowa, warstwa srebra odlana techniką *tape casting*) na pracę węglanowego ogniwa paliwowego, wyniki uzyskane podczas pogłębionej analizy próbki KWPCA, zestawione zostały z danymi otrzymanymi dla katody jednowarstwowej K (warstwa niklu odlana techniką *tape casting*) oraz katod dwuwarstwowych składających się z warstwy niklu odlanej techniką *tape casting* i odpowiednio pianki niklowej (KWP), bądź warstwy srebra odlanej techniką *tape casting* (KWCA).

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań można sformułowa następujące wnioski, przedstawione w kolejności od najbardziej ogólnych do szczegółowych:

- Skład chemiczny oraz mikrostruktura komponentów węglanowego ogniwa paliwowego stanowią czynniki mające istotny wpływ na wydajność ogniwa.
- Skład chemiczny katody węglanowego ogniwa paliwowego może być modyfikowany poprzez nanoszenie warstw materiałów innych niż powszechnie stosowany nikiel metodą *tape casting*.
- Mikrostruktura katody węglanowego ogniwa paliwowego może być modyfikowana poprzez wprowadzenie pianki niklowej.

- Srebro jest materiałem o właściwościach korzystnych pod kątem zastosowania w węglanowych ogniwach paliwowych z uwagi na wysoką przewodność elektryczną, aktywność katalityczną w reakcji redukcji tlenu oraz trwałość termodynamiczną w warunkach pracy ogniwa.
- Pianka niklowa charakteryzuje się wysoką porowatością otwartą, która korzystnie wpływa na efektywność transportu gazów. Ponadto, jej wprowadzenie do struktury zwiększa trwałość i wytrzymałość elektrody, co jest istotne podczas montażu stosów paliwowych.
- Zaprojektowana w ramach niniejszej pracy doktorskiej struktura katody MCFC charakteryzuje się odpowiednią porowatością otwartą (60 – 80%) oraz trwałością w warunkach pracy węglanowego ogniwa paliwowego.
- Najlepsze osiągi w testach materiałów w warunkach pracy węglanowego ogniwa paliwowego uzyskano dla katody trójwarstwowej z warstwą srebra odlaną przy nastawie ostrza zasobnika typu 'doctor-blade' wynoszącym 0,2 mm.
- Zwiększanie nastawy ostrza zasobnika typu 'doctor-blade' powyżej 0,2 mm nie powodowało zwiększenia maksymalnej gęstości mocy uzyskiwanej podczas testów materiałów w warunkach pracy węglanowego ogniwa paliwowego.
- Wprowadzenie do struktury katody węglanowego ogniwa paliwowego zarówno pianki niklowej, jak i warstwy srebra powoduje wzrost wydajności urządzenia, na skutek obniżania wewnętrznego oporu omowego oraz oporu transferu ładunku. Ponadto, srebro z uwagi na swoje właściwości katalityczne zwiększa także szybkość reakcji redukcji tlenu, uznawanej za czynnik ograniczający możliwe do uzyskania wartości maksymalnej gęstości mocy.
- Trójwarstwowy materiał składający się z warstwy niklu odlanej techniką *tape casting*, pianki niklowej oraz warstwy srebra odlanej techniką *tape casting*, łączy w sobie korzyści wynikające z zastosowania zarówno pianki niklowej, jak i wprowadzenia do struktury domieszki w postaci srebra. Charakteryzuje się on takimi właściwościami jak: zwiększona przewodność elektryczna oraz zmniejszone opory kontaktowe (Ag), wysoka przepuszczalność dla reagentów gazowych (pianka Ni), czy wysoka aktywność katalityczna w reakcji redukcji tlenu (Ag, warstwa Ni odlana techniką *tape casting* i utleniona *in situ*).

9. Bibliografia

[1] POSCO ENERGY: Fuel Cell Product. http://eng.poscoenergy.com/_service/business/battery/product_dfc3000.asp (dostęp: 12/16/2020).

[2] E. Michaelides, Alternative Energy Sources, Springer, 2012.

[3] D. Hart, F. Lehner, R. Rose, J. Lewis, The Fuel Cell Industry Review 2018, 2018.

[4] Energy statistics - an overview - Statistics Explained. https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Energy_statistics_-_an_overview (dostęp: 04/19/2021).

[5] Polityka Energetyczna Polski do 2040 r., Warszawa, 2021.

[6] P. Fullenkamp, D. Holody, U.S. Clean Energy Hydrogen and Fuel Cell Technologies: A Competitiveness Analysis, 2016.

[7] A. Leśniak, Światowy rynek ogniw paliwowych, Prz. Elektrotechniczny. 96 (2020) 197–202.

[8] T. Golec, Opracowanie zintegrowanych technologii wytwarzania paliw i energii z biomasy, odpadów rolniczych i innych, Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji, Warszawa, 2015.

[9] Energy Efficiency & Renewable Energy, 2015.

[10] E. Prasad, Fuel Cell Market by Type (Solid Oxide Fuel Cells, Proton Exchange Membrane Fuel Cell, Molten Carbonate Fuel Cell, Phosphoric Acid Fuel Cells, and Others), and by Application (Portable, Stationary, Transport) - Global Opportunity Analysis and Industry Fore, 2016.

[11] B. Emonts, L. Blum, T. Grube, W. Lehnert, J. Mergel, M. Muller, R. Peters, Technical Advancement of Fuel-Cell Research and Development, in: Fuel Cell Sci. Eng., 2012: pp. 3–32.

[12] F. Vogler, G. Sattler, Hydrogen-fueled marine transportation, in: Compend. Hydrog. Energy, Elsevier, 2016: pp. 35–65.

[13] F. Barbir, Fuel Cell Applications, in: PEM Fuel Cells, Elsevier, 2013: pp. 373–434.

[14] P. Agnolucci, Prospects of fuel cell auxiliary power units in the civil markets, Int. J. Hydrogen Energy. 32 (2007) 4306–4318.

[15] K.-D. Kreuer, ed., Fuel Cells: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology, 2013.

[16] Antig | Type of Fuell Cells. http://www.antig.com/technology/technology_fuel_cell_types.htm (dostęp: 03/24/2021).

[17] D. Hart, F. Lehner, S. Jones, J. Lewis, The Fuel Cell Industry Review 2018, 2019.

[18] World's Largest Fuel Cell Plant Opens in South Korea. https://www.powermag.com/worlds-largest-fuel-cell-plant-opens-in-south-korea/ (dostęp: 12/16/2020).

[19] The Fuel Cell Industry Review 2019, 2019.

[20] Global Fuel Cell Market (PEMFC, PAFC, MCFC and SOFC): Insights, Trends and Forecast (2020-2024), 2020.

[21] Fuel Cell Market: Global Industry Trends, Size, Share, Growth, Opportunities and Forecast 2019-2024, 2019.

[22] The Fuel Cell Industry Review 2012, 2012.

[23] D. Hart, F. Lehner, R. Rose, J. Lewis, The Fuel Cell Industry Review 2014, 2014.

[24] ene.field. http://enefield.eu/ (dostęp: 08/07/2020).

[25] Home - PACE. http://www.pace-energy.eu/ (dostęp: 08/07/2020).

[26] M. Bagotsky, Vladimir, S; Skundin, Alexander, M; Volfkovich, Yurij, Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors, 2015.

[27] S. Srinivasan, Fuel Cells: From Fundamentals to Applications, 2006.

[28] U. Desideri, S. Proietti, P. Sdringola, G. Cinti, F. Curbis, MCFC-based CO_2 capture system for small scale CHP plants, Int. J. Hydrogen Energy. 37 (2012) 19295–19303.

[29] L. Barelli, G. Bidini, F. Gallorini, P.A. Ottaviano, Design optimization of a SOFC-based CHP system through dynamic analysis, Int. J. Hydrogen Energy. 38 (2013) 354–369.

[30] S.S. Hosseini, M. Mehrpooya, A.S. Alsagri, A.A. Alrobaian, Introducing, evaluation and exergetic performance assessment of a novel hybrid system composed of MCFC, methanol synthesis process, and a combined power cycle, Energy Convers. Manag. 197 (2019) 111878.

[31] S.H. Clarke, A.L. Dicks, K. Pointon, T.A. Smith, A. Swann, Catalytic aspects of the steam reforming of hydrocarbons in internal reforming fuel cells, Catal. Today. 38 (1997) 411–423.

[32] A.L. Dicks, Advances in catalysts for internal reforming in high temperature fuel cells, J. Power Sources. 71 (1998) 111–122.

[33] S. Mitsushima, K. Matsuzawa, N. Kamiya, K. ichiro Ota, Improvement of MCFC cathode stability by additives, Electrochim. Acta. 47 (2002) 3823–3830.

[34] B. Bosio, E. Arato, P. Greppi, Technology and Applicatons of Molten Carbonate Fuel Cells, in: Fueal Cell Sci. Eng., 2012: pp. 67–95.

[35] A. Kulkarni, S. Giddey, Materials issues and recent developments in molten carbonate fuel cells, J. Solid State Electrochem. 16 (2012) 3123–3146.

[36] E. Antolini, The stability of molten carbonate fuel cell electrodes: A review of recent improvements, Appl. Energy. 88 (2011) 4274–4293.

[37] V.S. Batra, S. Bali, S. Venkatesh, Fabrication of porous components for molten carbonate fuel cell, Ceram. Int. 29 (2003) 547–553.

[38] J.R. Selman, L.G. Marianowski, Fuel Cells, in: G.R. Atwood (Ed.), Molten Salt Technol., 1984: pp. 323–394.

[39] Y.J. Kim, T.K. Kim, K.J. Lee, C.G. Lee, Performance analysis with various amounts of electrolyte in a molten carbonate fuel cell, J. Electrochem. Sci. Technol. 7 (2016) 234–240.

[40] M. Farooque, H.C. Maru, Carbonate fuel cells: Milliwatts to megawatts, J. Power Sources. 160 (2006) 827–834.

[41] N.J. Cherepy, R. Krueger, K.J. Fiet, A.F. Jankowski, J.F. Cooper, Direct Conversion of Carbon Fuels in a Molten Carbonate Fuel Cell, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A80.

[42] A.C. Rady, S. Giddey, S.P.S. Badwal, B.P. Ladewig, S. Bhattacharya, Review of fuels for direct carbon fuel cells, Energy and Fuels. 26 (2012) 1471–1488.

[43] J.D. Fehribach, R. O'hayre, Triple Phase Boundaries in solid-oxide cathodes, Soc. Ind. Appl. Math. 70 (2009) 510–530.

[44] N.P. Brandon, D.J. Brett, Engineering porous materials for fuel cell applications., Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci. 364 (2006) 147–159.

[45] K. Ćwieka, Projektowanie mikrostruktury elektrod węglanowego ogniwa paliwowego, Politechnika Warszawska, n.d.

[46] K. Czelej, K. Cwieka, J.C. Colmenares, K.J. Kurzydlowski, Atomistic insight into the electrode reaction mechanism of the cathode in molten carbonate fuel cells, J. Mater. Chem. A. 5 (2017) 13763–13768.

[47] W.B. Zhang, B.Y. Tang, Stability of the polar NiO(111) surface, J. Chem. Phys. 128 (2008).

[48] C.-Y. Yuh, J.R. Selman, The polarization of molten carbonate fuel cell electrodes, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 3642–3648.

[49] K. Hemmes, J.R. Selman, O_2-reduction at high temperature: MCFC, in: W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm, H. Yokokawa (Eds.), Handb. Fuel Cells – Fundam. Technol. Appl., John Wiley & Sons, Inc., 2010.

[50] S. Haj Ibrahim, T. Wejrzanowski, P. Sobczak, K. Cwieka, A. Lysik, J. Skibinski, G.J. Oliver, Insight into cathode microstructure effect on the performance of molten carbonate fuel cell, J. Power Sources. 491 (2021) 229562.

[51] R.C. Makkus, K. Hemmes, J.H.W. de Wit, A Comparative Study of NiO(Li), $LiFeO_2$, and $LiCoO_2$ Porous Cathodes for Molten Carbonate Fuel Cells, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 3429.

[52] M. Kawase, K. Asano, H. Murata, Y. Mugikura, T. Watanabe, Y. Ito, In situ microobservation of the cathode in molten carbonate fuel cells, J. Appl. Electrochem. 2002 322. 32 (2002) 185–191.

[53] D. Corradini, F.X. Coudert, R. Vuilleumier, Carbon dioxide transport in molten calcium carbonate occurs through an oxo-Grotthuss mechanism via a pyrocarbonate anion, Nat. Chem. 8 (2016) 454–460.

[54] C. Lee, B. Kang, H. Seo, H. Lim, Effect of gas-phase transport in molten carbonate fuel cell, 540 (2003).

[55] K. Czelej, K. Cwieka, J.C. Colmenares, K.J. Kurzydlowski, Catalytic activity of NiO cathode in molten carbonate fuel cells, Appl. Catal. B Environ. 222 (2018) 73–75.

[56] T. Wejrzanowski, S.H. Ibrahim, K. Cwieka, J. Milewski, K.J. Kurzydlowski, Design of open-porous materials for high-temperature fuel cells, J. Power Technol. 96 (2016) 178–182.

[57] T. Wejrzanowski, J. Gluch, S. Haj Ibrahim, K. Cwieka, J. Milewski, E. Zschech, Characterization of Spatial Distribution of Electrolyte in Molten Carbonate Fuel Cell Cathodes, Adv. Eng. Mater. 20 (2018) 1–6.

[58] T. Wejrzanowski, S. Haj Ibrahim, K. Cwieka, M. Loeffler, J. Milewski, E. Zschech, C.G. Lee, Multi-modal porous microstructure for high temperature fuel cell application, J. Power Sources. 373 (2018) 85–94.

[59] D. Westhoff, J. Skibinski, O. Šedivý, B. Wysocki, T. Wejrzanowski, V. Schmidt, Investigation of the relationship between morphology and permeability for open-cell foams using virtual materials testing, Mater. Des. 147 (2018) 1–10.

[60] G.L. Lee, J.R. Selman, L. Pomp, Comparison of MCFC Cathode Materials by Porous Electrode Performance Modeling, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 390–396.

[61] K. Ćwieka, A. Lysik, T. Wejrzanowski, T. Norby, W. Xing, Microstructure and electrochemical behavior of layered cathodes for molten carbonate fuel cell, J. Power Sources. 500 (2021) 229949.

[62] T. Wejrzanowski, K. Cwieka, J. Skibinski, A. Lysik, S.H. Ibrahim, J. Milewski, W. Xing, Microstructure driven design of porous electrodes for molten carbonate fuel cell application : recent progress, (2019).

[63] T. Wejrzanowski, K. Cwieka, J. Skibinski, T. Brynk, S. Haj Ibrahim, J. Milewski, W. Xing, Metallic foam supported electrodes for molten carbonate fuel cells, Mater. Des. 193 (2020) 108864.

[64] T. Wejrzanowski, K. Cwieka, J. Milewski, K.J. Kurzydlowski, Optimization of the Microstructure of Molten Carbonate Fuel Cell Anode, Mater. Sci. Forum. 890 (2017) 274–277.

[65] K. Cwieka, S. Haj Ibrahim, J. Milewski, T. Wejrzanowski, Effect of anode porosity on the performance of molten carbonate fuel cell, J. Power Technol. 98 (2018) 228–237.

[66] S. Haj Ibrahim, J. Skibinski, G.J. Oliver, T. Wejrzanowski, Microstructure effect on the permeability of the tape-cast open-porous materials, Mater. Des. 167 (2019) 107639.

[67] T. Wejrzanowski, K. Cwieka, J. Skibinski, A. Lysik, S.H. Ibrahim, J. Milewski, W. Xing, C.-G. Lee, Microstructure driven design of porous electrodes for molten carbonate fuel cell application: Recent progress, Int. J. Hydrogen Energy. (2019).

[68] T. Wejrzanowski, K. Cwieka, J. Skibinski, T. Brynk, S.H. Ibrahim, J. Milewski, W. Xing, Metallic foam supported electrodes for high temperature fuel cells, (2019).

[69] S. Haj Ibrahim, Modelowanie wpływu struktury na właściwości funkcjonalne elementów ogniwa węglanowego Samih Haj Ibrahim, Politechnika Warszawska, 2016.

[70] K. Leszczewski, Modelowanie wpływu mikrostruktury na przepuszczalnośc katody węglanowego ogniwa paliwowego, Politechnika Warszawska, 2017.

[71] R.R. Nowacki, Struktura warstwowa katody węglanowego ogniwa paliwowego: proces wytwarzania oraz właściwości, Politechnika Warszawska, 2018.

[72] B. Najder, Projekt, budowa i uruchomienie laboratoryjnego stanowiska do pomiaru przepuszczalności elektrod węglanowego ogniwa paliwowego, Politechnika Warszawska, 2020.

[73] P. Sobczak, Modelowanie wpływu mikrostruktury na proces podciągania kapilarnego elektrolitu w porowatych elektrodach ogniwa węglanowego, Politechnika Warszawska, 2020.

[74] A.M. Pielużek, Anoda węglanowego ogniwa paliwowego ze szkieletem piankowym: wytwarzanie i charakteryzacja, Politechnika Warszawska, 2020.

[75] C. Belhomme, E. Gourba, M. Cassir, C. Tessier, Chemical and electrochemical behaviour of Ni-Ti in the cathodic conditions used in molten carbonate fuel cells, J. Electroanal. Chem. 503 (2001) 69–77.

[76] C.L. Zeng, M.C. Li, G.Q. Liu, W.T. Wu, Air oxidation of Ni–Ti alloys at 650–850°C, Oxid. Met. 58 (2002) 171–184.

[77] M.Z. Hong, H.S. Lee, M.H. Kim, E.J. Park, H.W. Ha, K. Kim, TiO_2-coated Ni powder as a new cathode material for molten carbonate fuel cells, J. Power Sources. 156 (2006) 158–165.

[78] A. Meléndez-Ceballos, S.M. Fernández-Valverde, C. Barrera-Díaz, V. Albin, V. Lair, A. Ringuedé, M. Cassir, TiO_2 protective coating processed by Atomic Layer Deposition for the improvement of MCFC cathode, Int. J. Hydrogen Energy. 38 (2013) 13443–13452.

[79] V. Albin, L. Mendoza, A. Goux, A. Ringuedé, A. Billard, P. Briois, M. Cassir, Morphological, structural and electrochemical analysis of sputter-deposited ceria and titania coatings for MCFC application, J. Power Sources. 160 (2006) 821–826.

[80] A. Durairajan, H. Colon-mercado, B. Haran, R. White, B. Popov, Electrochemical characterization of cobalt-encapsulated nickel as cathodes for MCFC, 104 (2002).

[81] A. Wijayasinghe, B. Bergman, C. Lagergren, A study on $LiCoO_2$-rich cathode materials for the MCFC based on the $LiCoO_2$-$LiFeO_2$-NiO ternary system, Electrochim. Acta. 49 (2004) 4709–4717.

[82] K.-I. Ota, Y. Takeishi, S. Shibata, H. Yoshitake, N. Kamiya, N. Yamazaki, Solubility of cobalt oxide in molten carbonate, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 3322–3326.

[83] S.G. Kim, S.P. Yoon, J. Han, S.W. Nam, T.H. Lim, I.H. Oh, S.A. Hong, A study on the chemical stability and electrode performance of modified NiO cathodes for molten carbonate fuel cells, Electrochim. Acta. 49 (2004) 3081–3089.

[84] P. Ganesan, H. Colon, B. Haran, R. White, B.N. Popov, Study of cobalt-doped lithium-nickel oxides as cathodes for MCFC, J. Power Sources. 111 (2002) 109–120.

[85] T. Fukui, H. Okawa, T. Hotta, M. Naito, T. Yokoyama, Synthesis of CoO/Ni Composite Powders for Molten Carbonate Fuel Cells, J. Am. Ceram. Soc. 84 (2001) 233–235.

[86] A. Durairajan, H. Colon-Mercado, B. Haran, R. White, B. Popov, Electrochemical characterization of cobalt-encapsulated nickel as cathodes for MCFC, J. Power Sources. 104 (2002) 157–168.

[87] L.J. Chen, J. Zuo, C.J. Lin, A Novel MCFC Cathode Material Modified by the EPD Technique, Fuel Cells. 3 (2003) 220–223.

[88] E. Simonetti, R. Presti, Characterization of Ni porous electrode covered by a thin film of $LiMg_{0.05}Co_{0.95}O_2$, J. Power Sources. 160 (2006) 816–820.

[89] M.H. Kim, M.Z. Hong, Y.S. Kim, E. Park, H. Lee, H.W. Ha, K. Kim, Cobalt and cerium coated Ni powder as a new candidate cathode material for MCFC, Electrochim. Acta. 51 (2006) 6145–6151.

[90] S.T. Kuk, Y.S. Song, K. Kim, Properties of a new type of cathode for molten carbonate fuel cells, J. Power Sources. 83 (1999) 50–56.

[91] S.T. Kuk, Y.S. Song, S. Suh, J.Y. Kim, K. Kim, The formation of $LiCoO_2$ on a NiO cathode for a molten carbonate fuel cell using electroplating, J. Mater. Chem. 11 (2001) 630–635.

[92] H. Lee, M. Hong, S. Bae, H. Lee, E. Park, K. Kim, A novel approach to preparing nano-size Co_3O_4-coated Ni powder by the Pechini method for MCFC cathodes, J. Mater. Chem. 13 (2003) 2626–2632.

[93] Y.S. Kim, C.-W. Yi, H.S. Choi, K. Kim, Modification of Ni-based cathode material for molten carbonate fuel cells using CO_3O_4, J. Power Sources. 196 (2011) 1886–1893.

[94] A. Ringuedé, A. Wijayasinghe, V. Albin, C. Lagergren, M. Cassir, B. Bergman, Solubility and electrochemical studies of $LiFeO_2$-$LiCoO_2$-NiO materials for the MCFC cathode application, J. Power Sources. 160 (2006) 789–795.

[95] A. Wijayasinghe, C. Lagergren, B. Bergman, New Cathode Materials for Molten Carbonate Fuel Cells, Fuel Cells. 2 (2002) 181–188.

[96] E. Antolini, Behaviour of Ni, NiO and $Li_xNi_{1-x}O$ in molten alkali carbonates, J. Mater. Sci. 35 (2000) 1501–1505.

[97] M.J. Escudero, T. Rodrigo, J. Soler, L. Daza, Electrochemical behaviour of lithium-nickel oxides in molten carbonate, J. Power Sources. 118 (2003) 23–34.

[98] M.G. Kang, S.A. Song, S.C. Jang, I.H. Oh, J. Han, S.P. Yoon, S.H. Kim, S.G. Oh, Fabrication of electrolyte-impregnated cathode by dry casting method for molten carbonate fuel cells, Korean J. Chem. Eng. 29 (2012) 876–885.

[99] S.A. Song, H.T. Kim, K. Kim, S.N. Lim, S.P. Yoon, S.C. Jang, Effect of $LiNiO_2$-coated cathode on cell performance in molten carbonate fuel cells, Int. J. Hydrogen Energy. 44 (2019) 12085–12093.

[100] K. Mustafa, M. Anwar, M. Akmal Rana, Z.S. Khan, Development of cobalt doped lithiated NiO nano-composites and hot corrosion testing of LiAlO matrices for molten carbonate fuel cell (MCFC) applications, Mater. Chem. Phys. 164 (2015) 198–205.

[101] H.J. Choi, S.K. Ihm, T.H. Lim, S.A. Hong, An evaluation of a stabilized NiO cathode for the reduction of NiO dissolution in molten carbonate fuel cells, J. Power Sources. 61 (1996) 239–245.

[102] H. Okawa, J.H. Lee, T. Hotta, S. Ohara, S. Takahashi, T. Shibahashi, Y. Yamamasu, Performance of NiO/$MgFe_2O_4$ composite cathode for a molten carbonate fuel cell, J. Power Sources. 131 (2004) 251–255.

[103] B. Huang, X. Ye, S. Wang, Q. Yu, H. Nie, Q. Hu, J. Shi, K. Hu, T. Wen, Electrochemical performance of Y_2O_3/NiO cathode in the molten $Li_{0.62}/K_{0.38}$ carbonates eutectics, Mater. Res. Bull. 41 (2006) 1935–1948.

[104] A. Meléndez-Ceballos, S.M. Fernández-Valverde, V. Albin, V. Lair, J. Chávez-Carvayar, A. Ringuedé, M. Cassir, Investigation on niobium oxide coatings for protecting and enhancing the performance of Ni cathode in the MCFC, Int. J. Hydrogen Energy. 41 (2016) 18721–18731.

[105] B. Fang, H. Chen, A new candidate material for molten carbonate fuel cell cathodes, J. Electroanal. Chem. 501 (2001) 128–131.

[106] B. Fang, C. Zhou, X. Liu, S. Duan, Performance of a novel Ni/Nb cathode material for molten carbonate fuel cells (MCFC), J. Appl. Electrochem. 31 (2001) 201–205.

[107] L. Daza, C.M. Rangel, J. Baranda, M.T. Casais, M.J. Martínez, J.A. Alonso, Modified nickel oxides as cathode materials for MCFC, J. Power Sources. 86 (2000) 329–333.

[108] M.J. Escudero, T. Rodrigo, L. Daza, Molten carbonate fuel cell cathodes: Improvement of the electrocatalytic activity, Catal. Today. 107–108 (2005) 377–387.

[109] A. Meléndez-Ceballos, V. Albin, S.M. Fernández-Valverde, A. Ringuedé, M. Cassir, Electrochemical properties of Atomic layer deposition processed CeO_2 as a protective layer for the molten carbonate fuel cell cathode, Electrochim. Acta. 140 (2014) 174–181.

[110] M.J. Escudero, X.R. Nóvoa, T. Rodrigo, L. Daza, Influence of lanthanum oxide as quality promoter on cathodes for MCFC, J. Power Sources. 106 (2002) 196–205.

[111] K. Matsuzawa, G. Tatezawa, Y. Matsuda, H. Ryoke, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota, Effect of rare earth addition to molten carbonate on the solubility of NiO, Electrochem. Soc. (2004) 666–679.

[112] K. Matsuzawa, G. Tatezawa, Y. Matsuda, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota, Effects of Rare-Earth Additives in Li/Na Eutectic Carbonate for Decreasing the Solubility of NiO, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A1116.

[113] K. Ota, Y. Matsuda, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, N. Kamiya, Effect of rare earth oxides for improvement of MCFC, J. Power Sources. 160 (2006) 811–815.

[114] K. Matsuzawa, T. Mizusaki, S. Mitsushima, N. Kamiya, K.I. Ota, The effect of La oxide additive on the solubility of NiO in molten carbonates, J. Power Sources. 140 (2005) 258–263.

[115] S.A. Song, S.C. Jang, J. Han, S.P. Yoon, S.W. Nam, I.H. Oh, S.G. Oh, Electrode performance of a new $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ coated cathode for molten carbonate fuel cells, Int. J. Hydrogen Energy. 37 (2012) 19304–19311.

[116] S.A. Song, S.C. Jang, J. Han, S.P. Yoon, S.W. Nam, I.H. Oh, T.H. Lim, Enhancement of cell performance using a gadolinium strontium cobaltite coated cathode in molten carbonate fuel cells, J. Power Sources. 196 (2011) 9900–9905.

[117] H.V.P. Nguyen, M.G. Kang, H.C. Ham, S.H. Choi, J. Han, S.W. Nam, S.-A. Hong, S.P. Yoon, A New Cathode for Reduced-Temperature Molten Carbonate Fuel Cells, J. Electrochem. Soc. 161 (2014) F1458–F1467.

[118] Y. Zeng, F.T. Akin, Y.S. Lin, Oxidative coupling of methane on fluorite-structured samarium-yttrium-bismuth oxide, Appl. Catal. A Gen. 213 (2001) 33–45.

[119] Y. Zeng, Y.S. Lin, Oxidative coupling of methane on improved bismuth oxide membrane reactors, AIChE J. 47 (2001) 436–444.

[120] Y. Zeng, Y.S. Lin, Synthesis and properties of copper and samarium doped yttria-bismuth oxide powders and membranes, J. Mater. Sci. 36 (2001) 1271–1276.

[121] Z. Jiang, L. Zhang, L. Cai, C. Xia, Bismuth oxide-coated (La,Sr)MnO_3 cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells with yttria-stabilized zirconia electrolytes, Electrochim. Acta. 54 (2009) 3059–3065.

[122] L. Sun, H. Zhao, Q. Li, L. Huo, J. Viricelle, Study of oxygen reduction mechanism on Ag modified $Sm_{1.8}Ce_{0.2}CuO_4$ cathode for solid oxide fuel cell, Int. J. Hydrogen Energy. 38 (2013) 14060–14066.

[123] R. Sazinas, B. Andersen, Kjelld, S.B. Simonsen, P. Holtappels, K.K. Hansen, Silver Modified Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells, 166 (2019).

[124] Z. Jamil, E. Ruiz-Trejo, P. Boldrin, N.P. Brandon, Anode fabrication for solid oxide fuel cells: Electroless and electrodeposition of nickel and silver into doped ceria scaffolds, Int. J. Hydrogen Energy. 41 (2016) 9627–9637.

[125] Y. Lin, R. Ran, Z. Shao, Silver-modified $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$Ld as cathodes for a proton conducting solid-oxide fuel cell, Int. J. Hydrogen Energy. 35 (2010) 8281–8288.

[126] J. Molenda, J. Kupecki, R. Baron, M. Blesznowski, G. Brus, T. Brylewski, M. Bucko, J. Chmielowiec, K. Cwieka, M. Gazda, A. Gil, P. Jasinski, Z. Jaworski, J. Karczewski, M. Kawalec, R. Kluczowski, M. Krauz, F. Krok, B. Lukasik, M. Malys, A. Mazur, A. Mielewczyk-Gryn, J. Milewski, S. Molin, G. Mordarski, M. Mosialek, K. Motylinski, E.N. Naumovich, P. Nowak, G. Pasciak, P. Pianko-Oprych, D. Pomykalska, M. Rekas, A. Sciazko, K. Swierczek, J. Szmyd, S. Wachowski, T. Wejrzanowski, W. Wrobel, K. Zagorski, W. Zajac, A. Zurawska, Status report on high temperature fuel cells in Poland – Recent advances and achievements, Int. J. Hydrogen Energy. 42 (2017) 4366–4403.

[127] M. Dudek, A. Kędra, M. Tatko, M. Zimowska, M. Mosiałek, A. Michna, Composite cathode materials Ag-$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ for solid oxide fuel cells, J. Solid State Electrochem. 18 (2014) 3011–3021.

[128] R. Vinodh, D. Sangeetha, Carbon supported silver (Ag/C) electrocatalysts for alkaline membrane fuel cells, J. Mater. Sci. 47 (2012) 852–859.

[129] A. Lysik, K. Cwieka, T. Wejrzanowski, J. Skibinski, J. Milewski, F.M.B. Marques, T. Norby, W. Xing, Silver coated cathode for molten carbonate fuel cells, Int. J. Hydrogen Energy. 45 (2020) 19847–19857.

[130] Laser Diffraction Particle Size Analyzer LA-950 - HORIBA. https://www.horiba.com/pl/scientific/products/particle-characterization/particle-size-analysis/details/la-950-laser-particle-size-analyzer-108/ (dostęp: 05/10/2021).

[131] Horiba Scientific, A Guidebook to Particle Size Analysis, 2017.

[132] International Organisation for Standarization, ISO 13320:2020 -Particle size analysis - Laser diffraction methods, 2020.

[133] Four-Point Probe Measurement Guide | Ossila. https://www.ossila.com/pages/four-point-probe-measurement-guide (dostęp: 06/09/2021).

[134] Sheet Resistance Equations and Theory | Complete Guide | Ossila. https://www.ossila.com/pages/sheet-resistance-theory (dostęp: 06/09/2021).

[135] W. Bogusz, F. Krok, Elektrolity stałe, Warszawa, 1995.

[136] L. Giorgi, M. Carewska, S. Scaccia, E. Simonetti, E. Giacometti, R. Tulli, Development of molten carbonate fuel cell using novel cathode material, Int. J. Hydrogen Energy. 21 (1996) 491–496.

[137] G. Accardo, D. Frattini, S.P. Yoon, H.C. Ham, S.W. Nam, Performance and properties of anodes reinforced with metal oxide nanoparticles for molten carbonate fuel cells, J. Power Sources. 370 (2017) 52–60.

[138] A. Meléndez-Ceballos, V. Albin, C. Crapart, V. Lair, A. Ringuedé, M. Cassir, Influence of Cs and Rb additions in Li–K and Li–Na molten carbonates on the behaviour of MCFC commercial porous Ni cathode, Int. J. Hydrogen Energy. 42 (2017) 1853–1858.

[139] Nickel Powder. http://www.vale.com/canada/en/business/mining/nickel/products/nickel-powder/Pages/default.aspx (dostęp: 08/18/2021).

[140] Y. Nabae, K.D. Pointon, J.T.S. Irvine, Ni/C Slurries Based on Molten Carbonates as a Fuel for Hybrid Direct Carbon Fuel Cells, J. Electrochem. Soc. 156 (2009) B716.

[141] S.A. Song, M.G. Kang, J. Han, S.P. Yoon, S.W. Nam, I.-H. Oh, D.K. Choi, An Ag-Coated NiO Cathode for MCFCs Operating at Low Temperatures, J. Electrochem. Soc. 158 (2011) B660.

[142] K. Janowitz, M. Kah, H. Wendt, Molten carbonate fuel cell research Part I. Comparing cathodic oxygen reduction in lithium/potassium and lithium/sodium carbonate melts, Electrochim. Acta. 45 (1999) 1025–1037.

[143] J. Milewski, G. Discepoli, U. Desideri, Modeling the performance of MCFC for various fuel and oxidant compositions, Int. J. Hydrogen Energy. 39 (2014) 11713–11721.

[144] F.J. Pérez, D. Duday, M.P. Hierro, C. Gómez, M. Romero, M.T. Casais, J.A. Alonso, M.J. Martínez, L. Daza, Analysis by electrochemical impedance spectroscopy of new MCFC cathode materials, J. Power Sources. 86 (2000) 309–315.

[145] J. Molenda, P. Wilk, J. Marzec, Structural, electrical and electrochemical properties of $LiNiO_2$, Solid State Ionics. 146 (2002) 73–79.

[146] I. Stensgaard, E. Laegsgaard, F. Besenbacher, The reaction of carbon dioxide with an oxygen precovered Ag(110) surface, J. Chem. Phys. 103 (1995) 9825–9831.

[147] V.N. Nekrasov, A.A. Lystsov, O. V. Limanovskaya, N.N. Batalov, M.A. Konopelko, Oxygen reduction on gold electrode in Li_2CO_3 / K_2CO_3 (62 / 38 mol %) molten electrolyte: Experimental and simulation analysis, Electrochim. Acta. 182 (2015) 61–66.

10.Spis rysunków

Rys. 1.1 Ilość energii elektrycznej konsumowanej na przestrzeni lat 1990-2018, z uwzględnieniem rodzaju jej źródła [4] 13
Rys. 1.2 Obszary zastosowań różnego rodzaju ogniw paliwowych (na podstawie [16]) 16
Rys. 1.3 Gyeonggi Energy Park w Hwaseong w Korei Południowej [18] 16
Rys. 1.4 a) Liczba wyprodukowanych jednostek ogniw paliwowych w latach 2015-2019 z podziałem na rodzaj ogniwa, b) Moc zainstalowana w poszczególnych rodzajach ogniw paliwowych w latach 2015-2019 (na podstawie [19] 17
Rys. 1.5 a) Liczba wyprodukowanych jednostek ogniw paliwowych w latach 2015-2019 z podziałem na typ zastosowania, b) Moc zainstalowana w poszczególnych sektorach zastosowań ogniw paliwowych w latach 2015-2019 (na podstawie [19]) 18
Rys. 1.6 Główni gracze w poszczególnych regionach na rok 2019 (na podstawie [19]) 18
Rys. 1.7 a) Liczba jednostek ogniw paliwowych w latach 2015-2019 wyprodukowanych w poszczególnych regionach, b) Moc zainstalowana w ogniwach paliwowych w poszczególnych regionach w latach 2015-2019 [19] 19
Rys. 1.8 Parametry materiałów stosowanych jako komponenty węglanowego ogniwa paliwowego (na podstawie [35,36]) 22
Rys. 1.9 Schemat działania węglanowego ogniwa paliwowego 22
Rys. 1.10 Schemat granicy trójfazowej (TPB) na katodzie oraz anodzie węglanowego ogniwa paliwowego [45] 23
Rys. 5.1 Schemat wytworzonych materiałów na piance 46
Rys. 5.2 Stanowisko laboratoryjne do wytwarzania materiałów techniką *tape casting*: 1) moduł sterujący, 2) zasobnik do formowania z gęstwy 'doctor blade', 3) pompa próżniowa 47
Rys. 5.3 Schemat obróbki cieplnej 48
Rys. 5.4 Schemat procesu wytwarzania materiałów 49
Rys. 5.5 Schemat wytworzonych materiałów bez pianki 50
Rys. 6.1 Schemat a) układu pomiarowego, b) metody pomiaru wielkości cząstek w urządzeniu HORIBA LA-950 [45] 51
Rys. 6.2 a) Schemat ideowy sondy czteropunktowej, b) schemat obwodu zastępczego sondy czteropunktowej; zielone strzałki oznaczają kierunek przepływu prądu (na podstawie [134])55
Rys. 6.3 a) Urządzenie do pomiaru wydajności elektrod w warunkach pracy węglanowego ogniwa paliwowego, b), c) przykłady charakterystyk prądowo-napięciowych 59

Rys. 6.4 a) Schemat układu pomiarowego, b) szczegółowa konfiguracja układu do pomiarów wydajności węglanowego ogniwa paliwowego (na podstawie [55]) 61
Rys. 6.5 Szczegółowa konfiguracja układu do pomiarów EIS (na podstawie [61]) 62
Rys. 6.6 Schemat układu zastępczego zastosowanego do analizy pomiarów EIS 63
Rys. 7.1 Obrazy SEM proszku niklu Vale T255 64
Rys. 7.2 Rozkład wielkości cząstek proszku niklu 65
Rys. 7.3 Obrazy SEM proszku srebra 65
Rys. 7.4 Rozkład wielkości cząstek proszku srebra 66
Rys. 7.5 Obrazy SEM pianki niklowej 66
Rys. 7.6 Obrazy SEM powierzchni warstwy niklu próbki KWP 67
Rys. 7.7 Obraz SEM przekroju próbki KWP 68
Rys. 7.8 Obrazy SEM powierzchni warstwy srebra próbki KWPCA_01 68
Rys. 7.9 Obrazy SEM powierzchni warstwy niklu próbki KWPCA_01 69
Rys. 7.10 Obraz SEM przekroju próbki KWPCA_01 69
Rys. 7.11 Obrazy SEM powierzchni warstwy srebra próbki KWPCA_02 70
Rys. 7.12 Obrazy SEM powierzchni warstwy niklu próbki KWPCA_02 70
Rys. 7.13 Obraz SEM przekroju próbki KWPCA_02 70
Rys. 7.14 Obrazy SEM powierzchni warstwy srebra próbki KWPCA_03 71
Rys. 7.15 Obrazy SEM powierzchni warstwy niklu próbki KWPCA_03 71
Rys. 7.16 Obraz SEM przekroju próbki KWPCA_03 71
Rys. 7.17 Obrazy SEM jednowarstwowej próbki K 72
Rys. 7.18 Obrazy SEM dwuwarstwowej próbki KWCA 72
Rys. 7.19 Wyniki pomiarów a) oporności oraz b) przewodności w temperaturze pokojowej 75
Rys. 7.20 Zależność przewodności wytworzonych materiałów w funkcji temperatury 77
Rys. 7.21 Zależności a) napięcia, b) gęstości mocy od gęstości prądu oraz c) maksymalne gęstości mocy, zarejestrowane podczas testów katod K oraz KWPCA_01 - 03 w warunkach pracy węglanowego ogniwa paliwowego 79
Rys. 7.22 Schemat materiałów poddanych badaniom metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej: K - katoda składająca się z jednej warstwy Ni, KCA - katoda dwuwarstwowa z warstwą Ni oraz Ag, KWP - katoda dwuwarstwowa z warstwą Ni oraz pianką Ni, KWPCA – katoda trójwarstwowa z warstwą Ni, Ag oraz pianką Ni 80
Rys. 7.23 Zależności a) napięcia, b) gęstości mocy od gęstości prądu oraz c) maksymalne gęstości mocy, zarejestrowane podczas testów katod K, KWCA, KWP i KWPCA w warunkach pracy węglanowego ogniwa paliwowego (na podstawie [61]) 81

Rys. 7.24 Wyniki pomiarów EIS dla analizowanych katod pracujących w warunkach ogniwa symetrycznego, w temperaturze 650°C, przy stałym ciśnieniu O_2 i zmiennych ciśnieniach parcjalnych CO_2 (pCO_2 = 0,1, 0,2, 0,3 bar); na podstawie [61] 83
Rys. 7.25 Zestawienie wartości rezystancji: omowej (R_o), transferu ładunku (R_{ct}) oraz transferu masy (R_{mt}) dla analizowanych katod, w temperaturze 650°C, pod stałym ciśnieniem parcjalnym O_2 i zmiennym ciśnieniem parcjalnym CO_2; na podstawie [61] 84
Rys. 7.26 Wyniki EIS dla analizowanych katod pracujących w warunkach ogniwa symetrycznego, w temperaturze 650°C, przy stałym ciśnieniu CO_2 i zmiennych ciśnieniach parcjalnych O_2 (pO_2 = 0,1, 0,2, 0,3 bar); na podstawie [61] 86
Rys. 7.27 Zestawienie wartości rezystancji: omowej (R_o), transferu ładunku (R_{ct}) oraz transferu masy (R_{mt}) dla analizowanych katod, w temperaturze 650°C, pod stałym ciśnieniem parcjalnym CO_2 i zmiennym ciśnieniem parcjalnym O_2; na podstawie [61] 87
Rys. 7.28 Wartości składowych oporu: omowego (R_o), transferu ładunku (R_{ct}) oraz transferu masy (R_{mt}) dla analizowanych katod, w warunkach odwzorowujących warunki pracy węglanowego ogniwa paliwowego (temperatura 650°C, pO2 = 0,15 bar i pO2 = 0,3 bar) 89
Rys. 7.29 Obrazy SEM próbki KWPCA po eksploatacji: a), b) warstwa srebra, c), d) przekrój próbki, e), f) warstwa niklu 94
Rys. 7.30 Obrazy SEM próbki KWCA po eksploatacji: a), b) warstwa srebra, c), d) przekrój próbki, e), f) warstwa niklu 95
Rys. 7.31 Obrazy SEM próbki KWP po eksploatacji: a), b) pianka niklowa, c), d) przekrój próbki, e), f) warstwa niklu 96
Rys. 7.32 Obrazy SEM próbki K po eksploatacji: a), b) warstwa niklu, c), d) przekrój próbki 97

11.Spis tabel

Tabela 1.1 Klasyfikacja ogniw paliwowych ze względu na zastosowany elektrolit oraz temperaturę pracy [8–10] 15
Tabela 2.1 Podsumowanie przeprowadzonych dotychczas modyfikacji składu chemicznego katody węglanowego ogniwa paliwowego 41
Tabela 5.1 Parametry procesu formowania taśm KWP oraz KWPCA_01 - 03..... 47
Tabela 5.2 Parametry procesu formowania taśm K oraz KWCA 50
Tabela 6.1 Komponenty węglanowego ogniwa paliwowego do testów w warunkach niskich przepływów gazów reakcyjnych 58
Tabela 6.2 Komponenty oraz warunki gazowe węglanowego ogniwa paliwowego do testów w warunkach wysokich przepływów gazów reakcyjnych 60
Tabela 7.1 Wyniki pomiarów porowatości pianki niklowej metodą Archimedesa 66
Tabela 7.2 Parametry wytworzonych materiałów 73
Tabela 7.3 Wyniki pomiarów oporności oraz przewodności w temperaturze pokojowej 75
Tabela 7.4 Ilościowa charakterystyka składowych oporności ogniwa (R_o, R_{ct}, R_{mt}) w zależności od zastosowanego rodzaju katody oraz składu mieszaniny gazów (równoważonej N_2) 87