

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

DYSCYPLINA NAUKOWA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA, GÓRNICTWO I
ENERGETYKA
DZIEDZINA NAUK INŻYNIERYJNO -TECHNICZNYCH

Rozprawa doktorska

mgr inż. Stanisław Jagielski

**Modyfikacje mikrostruktury porowatej podłoży elektrody
paliwowej płaskich ogniw stałotlenkowych wytwarzanych
metodą wtrysku wysokociśnieniowego masy ceramicznej
oraz badania eksperymentalne wpływu przeprowadzonych
modyfikacji na proces elektrolizy pary wodnej w ogniwach SOE**

Promotor
prof. dr hab. inż. Jarosław Milewski

WARSZAWA 2024

Realizacja opisanych tutaj badań była możliwa dzięki wsparciu i zaangażowaniu wielu wspaniałych osób, z którymi miałem przyjemność współpracować u progu mojej działalności naukowej. Wszystkim im pragnę w tym miejscu podziękować.

Serdecznie dziękuję całemu zespołowi Zakładu Wysokotemperaturowych Procesów Elektrochemicznych IEN – PIB za stworzenie mi warunków do pracy, rozwoju zawodowego i osobistego oraz realizacji doktoratu. Wszystkie opisane przeze mnie osiągnięcia badawcze są owocem wysiłków całego zespołu.

Dziękuję zespołowi ogniów paliwowych w Oddziale Ceramiki CEREL IEN – PIB za niezbędne wsparcie w obszarze wytwarzania ogniów stałotlenkowych oraz wieloletnią współpracę w realizacji projektów badawczych w dziedzinie technologii SOC.

Szczególne podziękowania kieruję w stronę mojego Promotora prof. Jarosława Milewskiego za jego pomoc, cierpliwość oraz zaangażowanie, dzięki którym mogłem zrealizować moje studia doktorskie i napisać tę rozprawę.

Dziękuję także prof. Jakubowi Kupeckiemu, mojemu opiekunowi z ramienia Instytutu oraz kierownikowi projektów, w ramach których realizowane były opisane tu badania naukowe, za zaproszenie mnie do grona osób realizujących te projekty.

Najserdeczniejsze podziękowania składam moim najbliższym, rodzicom za formację oraz wykształcenie, dzięki którym mogłem to wszystko osiągnąć, mojej narzeczonej Oli za to, że była dla mnie źródłem nieocenionej motywacji i wsparcia w ostatnim etapie prac.

Doktorat zrealizowany w ramach programu Doktoratów Wdrożeniowych we współpracy z Ministerstwem Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Wykorzystane w badaniach, technologia ogniw stałotlenkowych oraz infrastruktura badawcza, w tym stanowisko pomiarowe są efektem wieloletniego rozwoju w ramach realizacji prac statutowych w Instytucie Energetyki – Państwowym Instytucie Badawczym.

Badania sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki na podstawie decyzji o numerze UMO-2018/31/D/ST8/00123 do projektu badawczego nr 2018/31/D/ST8/00123 pt. *Eksperymentalne i numeryczne badania wpływu mikrostruktury ceramicznych przewodników jonowych na przebieg procesu wytwarzania wodoru w stałotlenkowych ogniwach elektrochemicznych (SOC).*

Udział w realizacji projektu CPE-NEXTH2.4010.011.2022.2024 pt. *Opracowanie innowacyjnego stałotlenkowego elektrolizera (SOE) wytwarzanego niskokosztowymi technikami wytwórczymi jako kluczowego elementu nowoczesnych magazynów energii opartych na koncepcji power-to-gas* finansowanego ze środków NCBiR w ramach programu LIDER stanowił ważny obszar dla poznania i nauki zastosowanych technik pomiarów elektrochemicznych ogniw SOE oraz dla dodatkowych badań nad zastosowaniem różnych materiałów porotwórczych w produkcji elektrod dla ogniw stałotlenkowych.

Rodzicom i Oleńce

Spis treści

Streszczenie	11
Abstract	15
Skróty i Symbole	19
1 Wstęp i cel pracy	21
1.1 Wprowadzenie i motywacja	21
1.2 Cel i zakres badań	27
2 Elektroliza stałotlenkowa SOE.....	31
2.1 Podstawy teoretyczne	31
2.2 Zasada działania	34
2.3 Straty polaryzacyjne w ogniwach SOE	38
2.4 Mechanizm redukcji pary wodnej na granicy trójfazowej (TPB)	40
3 Możliwości udoskonalień części paliwowej elektrolizerów SOE.....	44
3.1 Dobór środka porotwórczego oraz udziału jego dodatku.....	45
3.2 Dobór temperatury współspiekania warstw	69
3.3 Wykorzystanie alternatywnych metod wytwarzania.....	73
3.4 Podsumowanie przeglądu literaturowego	76
4 Metodyka badań	78
4.1 Wizualizacja mikrostruktur wykonanych podłoży oraz ich charakteryzacja metodą porozymetrii rtęciowej.....	78
4.2 Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS).....	79
4.2.1 Relacje Kramersa-Kroniga	82
4.2.2 Transformata rozkładu czasów relaksacji (DRT).....	84
4.3 Stanowisko pomiarowe do eksperymentalnych badań elektrochemicznych pojedynczych ogniw SOE	88
4.4 Procedura eksperymentalna i zmienne pomiarowe	91
5 Modyfikacje mikrostrukturalne podłoży elektrody paliwowej i preparatyka ogniw	95

5.1	Wytworzenie serii ogniów SOE 50 mm x 50 mm na modyfikowanych podłożach ..	95
5.1.1	Zastosowane materiały porotwórcze	95
5.1.2	Wytwarzanie podłoży elektrody paliwowej SOC metodą wtrysku wysokociśnieniowego masy ceramicznej.....	98
5.1.3	Wytworzenie w pełni funkcjonalnych ogniów SOE oraz optymalizacja temperatury spiekania warstwy elektrolitowej.....	102
5.2	Charakteryzacja podłoży ogniów SOE metodą porozymetrii rtęciowej oraz wizualizacja otrzymanych mikrostruktur.	105
5.2.1	Mikrostruktury podłoży z dodatkiem grafitu płatkowego.....	108
5.2.2	Mikrostruktury podłoży z dodatkiem PMMA.....	114
5.2.3	Mikrostruktury podłoży z dodatkiem skrobi ryżowej	118
5.2.4	Porównanie mikrostruktur podłoży z dodatkiem różnych materiałów porotwórczych.....	122
6	Charakterystyki elektrochemiczne ogniów SOE ze zmodyfikowanymi podłożami elektrody paliwowej	128
6.1	Opis modelu obwodu zastępczego	128
6.2	Identyfikacja procesów	130
6.3	Porównanie ogniów z dodatkiem grafitu płatkowego.....	135
6.4	Porównanie ogniów z różnymi materiałami elektrolitowymi.....	142
6.5	Porównanie ogniów z dodatkiem PMMA.....	150
6.6	Porównanie ogniów z dodatkiem skrobi ryżowej	156
6.7	Porównanie ogniów z dodatkiem różnych materiałów porotwórczych	162
7	Wnioski i podsumowanie	169
	Źródła literaturowe.....	177
	Spis rysunków i tabel	193

Streszczenie

Przedmiotem niniejszej rozprawy są badania modyfikacji mikrostrukturalnych oraz badania eksperymentalne ogniw stałotlenkowych SOC pracujących w trybie elektrolizy pary wodnej (SOE). Technologia ta przeznaczona jest do realizacji koncepcji Power-to-Gas, na potrzeby magazynowania energii w dużej skali. Może zostać wykorzystania np. w celu zwiększenia wykorzystania mocy zainstalowanych w OZE lub do poprawy elastyczności pracy bloków węglowych. Rozwój ogniw SOE jako kluczowego elementu elektrolizera ma na celu obniżenie nakładu energii elektrycznej na jednostkę produkowanego w procesie elektrolizy wodoru dzięki obniżeniu strat związanych z zachodzącymi wewnątrz procesami fizycznymi i elektrochemicznymi. Wykonane prace badawcze dzieliły się na dwa następujące po sobie etapy: modyfikacje materiałowe wewnątrz podłoża elektrody paliwowej płaskich ogniw SOE oraz badania elektrochemiczne wpływu wprowadzonych modyfikacji na pracę ogniwa. Sformułowana we wstępie pracy hipoteza badawcza odniosła się do obu etapów prac. Etap badań materiałowych osadzony był w rozwijanej w Instytucie Energetyki – Państwowym Instytucie Badawczym technologii produkcji ogniw stałotlenkowych. Technologia ta oparta jest o metodę wtrysku wysokociśnieniowego masy ceramicznej do wytwarzania kompozytowych, porowatych podłoży z cermetu Ni/YSZ. Z uwagi na fakt, iż tak produkowane podłoża posiadają względnie dużą grubość ($\sim 1000\ \mu\text{m}$), stanowią potencjalnie istotną barierę dla dyfuzyjnego transportu reagentów doprowadzanych i odprowadzanych z miejsc aktywnych elektrochemicznie w elektrodzie paliwowej ogniwa SOE. Dlatego celem tego etapu badań było wprowadzenie modyfikacji do ustalonego procesu produkcji podłoży według wspomnianej technologii, dla uzyskania polepszonych parametrów mikrostrukturalnych sprzyjających dyfuzji masy wewnątrz struktury porowatej. Były to m.in. porowatość otwarta czy rozkład wielkości porów. Na podstawie przeglądu literatury określono trzy metody modyfikacji materiałowych: zwiększenie dodatku objętościowego pirolizowalnego materiału porotwórczego w masie ceramicznej, dobór alternatywnych do *state-of-the-art* materiałów porotwórczych oraz obniżenie temperatury współspiekania podłoża i warstwy elektrolitowej poprzez dobór alternatywnego materiału elektrolitowego. Wykonano łącznie jedenaście podłoży dla ogniw SOE o zmodyfikowanej mikrostrukturze porowatej. Parametry mikrostrukturalne zmierzono i opisano za pomocą porozymetrii rtęciowej, obrazowania SEM i innych technik. Na potrzeby etapu drugiego, badań elektrochemicznych, na zmodyfikowanych podłożach wykonano pełne ogniwa SOE według tej samej preparatyki

wszystkich warstw funkcjonalnych. Następnie ogniwa zostały poddane kompleksowym testom eksperymentalnym na dedykowanym stanowisku badawczym dla wyznaczenia ich charakterystyk pracy w trybie wysokotemperaturowej elektrolizy pary wodnej SOE. Celem badań elektrochemicznych było określenie wpływu dokonanych modyfikacji mikrostrukturalnych w podłożach ogniw na ich osiągi, w szczególności składowe oporności, które mogły być bezpośrednio przypisane procesom dyfuzji masy wewnątrz struktur porowatych podłoży. Na podstawie wyników badań z obu etapów zweryfikowano postawioną hipotezę badawczą dla każdej z wykorzystanych metod modyfikacji procesu wytwarzania oraz poddano ocenie aplikacyjność rezultatów dla dalszych prac nad rozwojem technologii ogniw stałotlenkowych prowadzonych w Instytucie Energetyki – Państwowym Instytucie Badawczym.

W rozdziale 1 rozprawy zawarto wprowadzenie do pracy opisujące tło gospodarcze rozwoju technologii elektrolizy stałotlenkowej SOE. Nakreślono genezę polityki dążącej do budowy gospodarki opartej o wodór jako nośnik energii oraz opisano przykłady wdrożenia tej polityki w Polsce i Europie, jak największe projekty budowy instalacji elektrolizerów czy opublikowane dokumenty rządowe zawierające konkretne cele rozwoju gospodarki wodorowej. Porównano koncepcję Power-to-Gas z innymi metodami magazynowania energii oraz wyszczególniono zalety technologii elektrolizy SOE na tle pozostałych, ugruntowanych technologii elektrolizy (AE i PEME). Wspomniano także rolę Instytutu Energetyki – Państwowego Instytutu Badawczego w rozwoju technologii ogniw stałotlenkowych na rzecz realizacji gospodarki wodorowej w Polsce. W drugiej części rozdziału pierwszego zdefiniowano cel i zakres badań zawartych w rozprawie, sformułowano hipotezę badawczą oraz podano szczegółowe cele badawcze.

Rozdział 2 zawiera wstęp teoretyczny do elektrolizerów stałotlenkowych (SOE). Opisano fundamentalne wartości i zależności termodynamiczne. Za pomocą schematu ogniwa wyjaśniono jego zasadę działania z podaniem zachodzących na elektrodach reakcji półokowych elektrolizy wody. Zawarto opis obszarów pracy elektrolizera SOE względem jego gospodarki cieplnej. Podano różne definicje sprawności oraz rodzaje strat zachodzące w pracujących ogniwach SOE. Ostatnim elementem rozdziału 2 jest szczegółowy opis mechanizmu redukcji pary wodnej na granicy trójfazowej TPB w elektrodzie paliwowej ogniwa SOE. Na podstawie źródeł literaturowych wymieniono poszczególne reakcje składające się na przebieg procesów elektrodowych.

Główną część przeglądu literatury zrealizowanego na rzecz przeprowadzonych badań zawarto w rozdziale 3. Opisano obszerny zbiór artykułów skupionych wokół modyfikacji mikrostrukturalnych podłoży Ni/YSZ dla ogniw stałotlenkowych SOC wykonanych metodami należącymi do grupy *Sacrificial Template Methods*, w których strukturę porowatą osiąga się poprzez dodatek pirolizowalnego materiału porotwórczego do masy ceramicznej przeznaczonej do formowania. Technologia formowania podłoży Ni/YSZ, na której oparte zostały badania w rozprawie, należy do tej samej grupy metod wytwarzania. W tabelach zestawiono zebrane z literatury parametry mikrostrukturalne (m.in. porowatość otwarta, zamknięta) uzyskane w wyniku różnych modyfikacji procesu produkcji (m.in. dobór materiału porotwórczego i jego dodatku). Zawarto także pochodzące ze źródeł obrazy SEM opisywanych tam mikrostruktur porowatych Ni/YSZ. Przegląd literaturowy uzupełniono o artykuły opisujące zmiany mikrostrukturalne podłoży uzyskane w wyniku obniżenia temperatury współspiekania warstw oraz wykorzystujące alternatywne metody wytwarzania dla uzyskania bardziej zaawansowanych mikrostruktur porowatych. Rozdział podsumowano wymienieniem walorów nowości przeprowadzonych na rzecz rozprawy badań naukowych w świetle wykonanego przeglądu literaturowego.

W rozdziale 4 zawarto podstawy teoretyczne wykorzystanych w badaniach technik pomiarów materiałowych oraz elektrochemicznych. Były to porozymetria rtęciowa oraz elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna EIS. Dla techniki EIS wymieniono główne zależności matematyczne, metody weryfikacji poprawności danych oraz techniki analizy, jak transformata rozkładu czasów relaksacji DRT czy modelowanie obwodów zastępczych. W drugiej części rozdziału 4 zawarto szczegółowy opis procedury badawczej pomiarów elektrochemicznych ogniw SOE. Opisano dedykowane stanowisko pomiarowe do badań eksperymentalnych. W tabelach zestawiono wartości zmiennych dla pomiarów i -V i EIS oraz podstawowe ustawienia dla tych pomiarów.

Rozdział 5 rozprawy zawiera raport z całości przeprowadzonych badań materiałowych nad zmodyfikowanymi podłożami dla ogniw SOE. W pierwszej części opisano proces wytwarzania podłoży oraz pełnych ogniw SOE według technologii dostępnej w IEN — PIB. Wyszczególniono zmienne jak dobór materiałów porotwórczych: grafitu płatkowego PMMA i skrobi ryżowej (z podaniem charakterystyk tych materiałów), zwiększenie dodatku materiału porotwórczego do masy ceramicznej, obniżenie temperatury współspiekania warstw oraz metodę wdrożenia wymienionych modyfikacji do procesu produkcji podłoży metodą wtrysku wysokociśnieniowego masy ceramicznej. W tabelach zestawiono parametry wszystkich

jedenastu wykonanych próbek pełnych ogniw SOE. W kolejnej części rozdziału 5 przedstawiono wyniki badań mikrostrukturalnych zmodyfikowanych podłoży ogniw SOE wraz z dyskusją i analizą. Na podstawie danych pomiarowych z porozymetrii rtęciowej (wartości porowatości otwartej, wykresów rozkładu wielkości porów), obrazów SEM mikrostruktur przekrojów poprzecznych ogniw oraz dodatkowej analizy graficznej opisano wpływ modyfikacji wprowadzonych do procesu wytwarzania na zmianę istotnych dla warunków dyfuzji masy parametrów mikrostruktury porowatej podłoży.

Rozdział 6 stanowi raport z badań elektrochemicznych jedenastu ogniw SOE o zmodyfikowanych podłożach. We wstępie rozdziału znajduje się szczegółowy opis metodyki analizy danych pomiarowych EIS. Zaproponowano składający się z sześciu elementów model obwodu zastępczego, który zwalidowano wynikami EIS rzeczywistych ogniw. Głównym kryterium doboru modelu była możliwość dopasowania do wszystkich pomiarów oraz wyraźne różnice w stałych czasowych jego elementów. W dalszej części rozdziału zawarto opis wyników i-V i EIS oraz dyskusję dla każdej z serii porównywanych ogniw: trzech serii ogniw o zmiennym dodatku objętościowym materiału porotwórczego w podłożu, serii ogniw o zmiennym materiale porotwórczym przy jednakowym dodatku oraz serii ogniw o zmiennej temperaturze współspiekania warstw. Określono wpływ opisanych w rozdziale 5 modyfikacji mikrostrukturalnych podłoży ogniw SOE na ich osiągi elektrochemiczne, w tym składowe oporności bezpośrednio przypisane poszczególnym procesom dyfuzyjnym.

Ostatni rozdział, 7, stanowi podsumowanie przeprowadzonych prac oraz prezentuje główne wnioski badawcze, syntetyzując konkluzje z badań materiałowych i elektrochemicznych. Dla każdej z wprowadzonych zmiennych w procesie wytwarzania podłoży ogniw zweryfikowano postawioną w rozprawie hipotezę badawczą. Dodatkowo ocenie poddano aplikacyjność wypracowanych modyfikacji mikrostrukturalnych oraz metodyki badawczej dla wdrożenia w rozwój technologii ogniw stałotlenkowych w Instytucie Energetyki – Państwowym Instytucie Badawczym.

Słowa kluczowe: wodór, wysokotemperaturowa elektroliza stałotlenkowa (SOE), SOEC, elektroliza wody, materiały porotwórcze, elektroda paliwowa, modyfikacje mikrostrukturalne, wtrysk wysokociśnieniowy masy ceramicznej, osiągi elektrochemiczne.

Abstract

Title: Modifications of the porous microstructure of solid oxide cell flat fuel electrode supports produced by high pressure injection moulding of ceramic mass and experimental studies of the impact of the modifications on the process of water electrolysis in SOE cells

The subject of this dissertation is microstructural modifications and experimental tests of solid oxide cells operating in the high-temperature water electrolysis mode (SOE). This technology is intended to implement the Power-to-Gas concept for large-scale energy storage. It can be used, for example, to increase the use of installed capacity in renewable energy sources or to improve the flexibility of operation of coal units.

The development of SOE cells as a key element of the electrolyzer is aimed at reducing the electricity input per unit of hydrogen produced in the electrolysis process by reducing losses related to the physical and electrochemical processes taking place inside. The research work carried out was divided into two successive stages: material modifications inside the fuel support of flat SOE cells and electrochemical tests of the impact of the introduced modifications on the operation of the cell. The research hypothesis formulated in the introduction of the work referred to both stages of the work. The material research stage was embedded in the solid oxide cell production technology developed at the Institute of Power Engineering. This technology is based on the high-pressure injection moulding method of ceramic mass for the production of composite, porous fuel substrates from Ni/YSZ cermet. Due to the fact that the substrates produced in this way have a relatively large thickness ($\sim 1000\text{ }\mu\text{m}$), they constitute a potentially significant barrier to the diffusive transport of reagents supplied to and discharged from the electrochemically active sites in the fuel electrode of the SOE cell. Therefore, the aim of this stage of research was to introduce modifications to the established substrate production process according to the mentioned technology in order to obtain improved microstructural parameters, favouring mass diffusion inside the porous structure. These included: open porosity or pore size distribution. Based on a literature review, three material modification methods were identified: increasing the volume addition of pyrolyzable pore-forming material in the ceramic mass, selecting alternative to state-of-the-art pore-forming materials, and reducing the co-sintering temperature of the substrate and electrolyte layers by selecting an alternative electrolyte material. A total number of eleven different fuel supports were manufactured with modified porous microstructures. Microstructural parameters were measured and described using

mercury porosimetry, SEM imaging and other techniques. For the needs of the second stage, electrochemical tests, full SOE cells were made on modified fuel supports according to the same preparation of all functional layers. Then, the cells were subjected to comprehensive experimental tests on a dedicated test stand to determine their operating characteristics in the high-temperature water electrolysis mode. The aim of the electrochemical tests was to determine the impact of microstructural modifications made in the cell supports on their performance, in particular the resistance components that could be directly attributed to mass diffusion processes inside the porous structures of the fuel supports. Based on the research results from both stages, the research hypothesis was verified for each of the methods used to modify the production process and the applicability of the results for further work on the development of solid oxide cell technology carried out at the Institute of Power Engineering was assessed.

Chapter 1 of the dissertation contains an introduction to the work describing the economic background of the development of SOE solid oxide electrolysis technology. The origins of the policy aimed at building an economy based on hydrogen as an energy carrier were outlined and examples of the implementation of this policy in Poland and Europe were described, such as the largest projects for the construction of electrolyzer installations and published government documents containing specific goals for the development of the hydrogen economy. The Power-to-Gas concept was compared with other energy storage methods and the advantages of SOE electrolysis technology compared to other well-established electrolysis technologies (AE and PEME) were detailed. The role of the Institute of Power Engineering in the development of solid oxide cell technology for the implementation of the hydrogen economy in Poland was also mentioned. The second part of chapter 1 defines the purpose and scope of the research included in the dissertation, formulates a research hypothesis and provides detailed research objectives.

Chapter 2 contains a theoretical introduction to high-temperature electrolysis in SOE cells. Fundamental thermodynamic definitions and relations are described. Using a cell diagram, its principle of operation was explained, along with the half-reactions of hydrogen production taking place at the electrodes. A description of the operating areas of the SOE electrolyzer in relation to its thermal management was included. Various definitions of efficiency and types of losses occurring in operating SOE cells are given. The last element of Chapter 2 is a detailed description of the mechanism of water vapor reduction at the three-phase TPB boundary in the fuel electrode of the SOE cell. Based on literature sources, individual reactions constituting the course of electrode processes are listed.

The main part of the literature review for the carried out research is included in chapter 3. An extensive collection of articles focused on the modification of microstructural Ni/YSZ fuel supports for solid oxide cells made using methods belonging to the Sacrificial Template Methods group, in which the porous structure is achieved by the addition of a pyrolyzable material to ceramic mass. The Ni/YSZ substrate forming technology, on which the research in the thesis was based, belongs to the same group of manufacturing methods. The tables summarize microstructural parameters collected from the literature (including open and closed porosity) obtained as a result of various modifications of the production process (including the selection of the pore-forming material and its additive). SEM images of the Ni/YSZ porous microstructures described there are also included. The literature review was supplemented with articles describing microstructural changes in substrates obtained as a result of lowering the co-sintering temperature of the layers and using alternative manufacturing methods to obtain more advanced porous microstructures. The chapter is summarized by listing the novelties of the scientific research conducted for the dissertation in the light of the literature review.

The theoretical foundations of the material and electrochemical measurement techniques used in the research are included in Chapter 4. These were mercury porosimetry and electrochemical impedance spectroscopy EIS. For the EIS technique, the main mathematical relationships, methods for verifying data correctness and analysis techniques such as the distribution of relaxation times DRT and equivalent circuit modelling are listed. The second part of Chapter 4 contains a detailed description of the research procedure for electrochemical measurements of SOE cells. A dedicated measurement station for experimental research is described. The tables list the variables for i-V and EIS measurements and the basic settings for these measurements.

Chapter 5 of the thesis contains a report on all material tests carried out on modified fuel supports for SOE cells. The first part describes the process of producing supports and full SOE cells according to the technology available at the Institute of Power Engineering. Variables such as the selection of pore-forming materials: PMMA, flake graphite and rice starch (with the characteristics of these materials), increasing the addition of pore-forming material to the ceramic mass, lowering the co-sintering temperature of the layers and the methods of implementing the above-mentioned modifications into the substrate production process by high-pressure injection of the ceramic mass are specified. The tables list the parameters of all eleven samples of full SOE cells. The next part of Chapter 5 presents the results of microstructural tests of modified fuel supports of SOE cells, along with discussion and analysis. On the basis of measurement data from mercury porosimetry (open porosity values, pore size

distribution charts), SEM images of microstructures of cell cross-sections and additional visual analysis, the impact of modifications introduced into the manufacturing process on changes in the parameters of the porous microstructure of supports important for the conditions of mass diffusion was described.

Chapter 6 is a report on electrochemical tests of eleven SOE cells with modified fuel supports. The introduction to the chapter explains the methodology for analyzing EIS measurement data. A six-element equivalent circuit model was proposed, which was then fitted to EIS measurements. The main criterion for selecting the model was the ability to fit all measurements and clear differences in the time constants of its elements. The rest of the chapter contains a description of the i-V and EIS results and a discussion for each series of compared cells: three series of cells with a variable volume addition of pore-forming material in the support, a series of cells with a variable pore-forming material with the same addition and a series of cells with a variable co-sintering temperature of the layers. The influence of the microstructural modifications of SOE cell supports described in Chapter 5 on their electrochemical performance was determined, including the resistance components directly attributable to diffusion processes.

The last chapter 7 is a summary of the work carried out and presents the main research conclusions, synthesizing conclusions from material and electrochemical tests. For each of the variables introduced in the process of producing cell substrates, the research hypothesis set in the thesis was verified. Additionally, the applicability of the developed microstructural modifications and research methodology for implementation in the development of solid oxide cell technology at the Institute of Power Engineering was assessed. It was found that the most promising direction for improving the microstructure of fuel supports for SOE cells produced using this technology is the use of other alternative pore-forming materials, such as other forms of graphite.

Key words: hydrogen, high-temperature solid oxide electrolysis (SOE), SOEC, water electrolysis, pore formers, fuel electrode, microstructural modifications, high pressure injection moulding of ceramics, electrochemical performance.

Skróty i Symbole

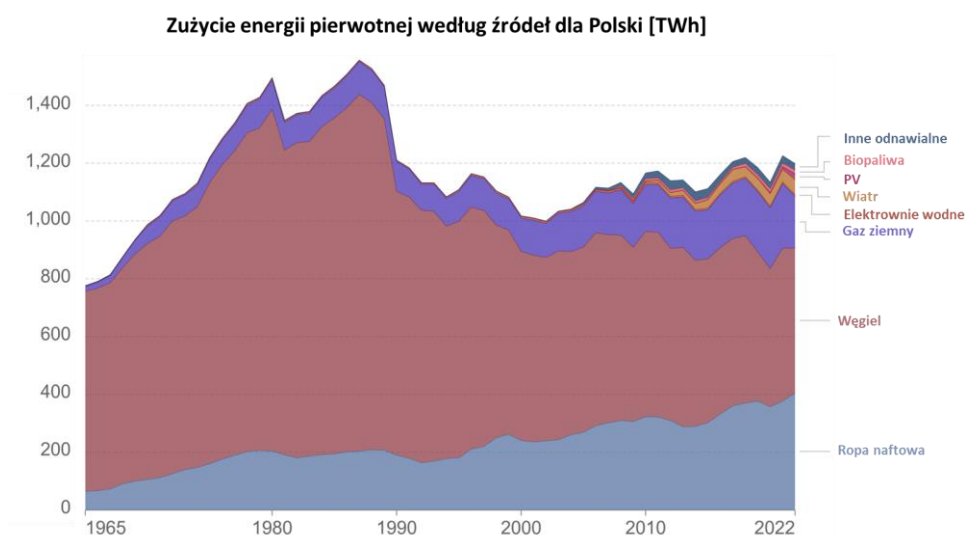
ADIS	<i>Analysis of Difference in Spectra</i> — technika analizy pomiarów EIS
AE	<i>Alkaline Electrolyser</i> — elektrolizer alkaliczny
CHP	<i>Combined Heat and Power</i> — instalacje wytwarzające energię elektryczną i ciepło w skojarzeniu
co-SOEC	<i>Co-electrolyser</i> – ogniwo ko-elektrolizy pary wodnej i dwutlenku węgla
DRT	<i>Distribution of Reaction Times</i> — transformata rozkładu czasów relaksacji
EIS	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> — elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna
HPIM	<i>High Pressure Injection Moulding</i> — formowanie metodą wtrysku wysokociśnieniowego
OCV	<i>Open Circuit Voltage</i> — napięcie równowagowe ogniwa
PEM	<i>Proton Exchange Membrane Electrolyser</i> — elektrolizer z membraną polimerową
PHS	<i>Pumped Hydro Storage</i> — magazyn energii szczytowo-pompowy
PtG	<i>Power to Gas</i> — magazyn energii elektrycznej w wodorze
rSOC	<i>Reversible Solid Oxide Cell</i> — odwracalne ogniwo stałotlenkowe
SEM	<i>Scanning electron microscope</i> — mikroskop elektronowy
SOC	<i>Solid Oxide Cell</i> — ogniwo stałotlenkowe
SOE	<i>Solid Oxide Electrolysis</i> — elektroliza stałotlenkowa
SOEC	<i>Solid Oxide Electrolysis Cell</i> — ogniwo SOC pracujące w trybie elektrolizy
SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i> — stałotlenkowe ogniwo paliwowe
TPB	<i>Triple Phase Boundary</i> — granica trójfazowa
ΔG	zmiana energii swobodnej Gibbsa [J mol^{-1}]
ΔH	entalpia tworzenia [J mol^{-1}]
ΔS	zmiana entropii [J mol^{-1}]
C	stężenie [%mol]
D	średnica poru [m]
E^0	potencjał standardowy ogniwa [V]
F	stała Faradaya ($F = 9,6485 \cdot 10^4 \text{ sAmol}^{-1}$)

f	częstotliwość [Hz]
γ	napięcie powierzchniowe rtęci [J/m^2]
HHV	ciepło spalania [kJ/kg]
I	prąd [A]
i	gęstość prądu [A/cm^2]
n	liczba elektronów biorąca udział w reakcji
nQ	bezwymiarowy parametr elementu stałofazowego RQ (CPE)
p	ciśnienie cząstkowe [atm]
P	ciśnienie intruzji [Pa]
Pe	moc elektryczna [W]
P_{ext}	moc ciepła dostarczonego do układu [W]
P_{vap}	moc ciepła odparowania wody [W]
R	uniwersalna stała gazowa [$\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$]
R_P	oporność polaryzacyjna [Ωcm^2]
R_Ω	oporność omowa [Ωcm^2]
SU	współczynnik wykorzystania pary wodnej
T	temperatura [K]
V	napięcie [V]
ν	kąt zwilżania [rad]
V_0	napięcie odwracalne elektrolizera [V]
V_{act}	nadpotencjał aktywacyjny [V]
V_{conc}	nadpotencjał stężeniowy [V]
V_{rev}	napięcie równowagowe ogniwa [V]
V_{TH}	napięcie termoneutralne elektrolizera [V]
V_Ω	nadpotencjał omowy [V]
Z_{im}	składowa urojona impedancji [Ω]
Z_{re}	składowa rzeczywista impedancji [Ω]
η	sprawność
θ	kąt przesunięcia fazowego [rad]
λ	parametr regulacyjny dla funkcji DRT (ang. <i>regularization coefficient</i>)
τ	stała czasowa [s]
ω	prędkość kątowna [rad/s]

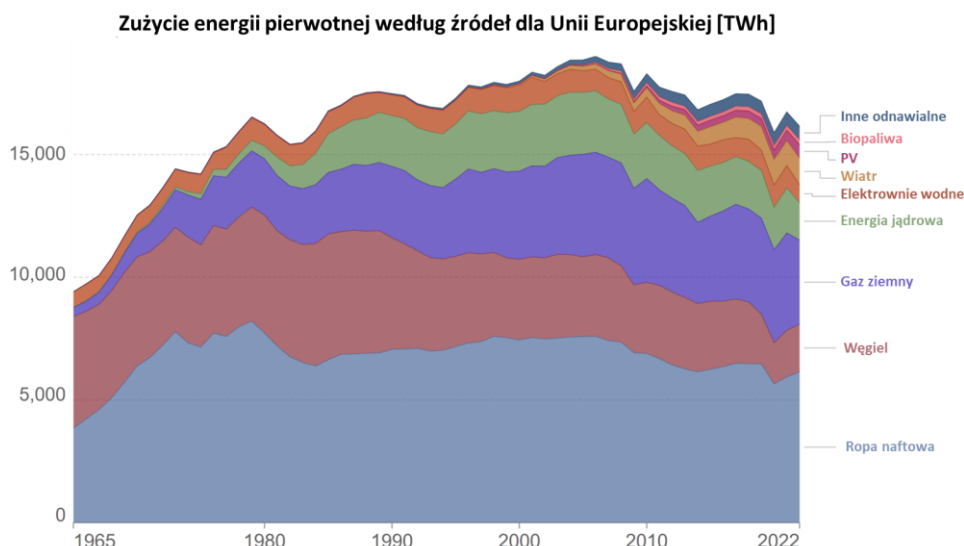
1 Wstęp i cel pracy

1.1 Wprowadzenie i motywacja

Nieustający wzrost liczby ludności i gospodarek, szczególnie w krajach szybko rozwijających się (np. Chiny czy Indie) oraz przyspieszająca urbanizacja stanowią główne czynniki odpowiedzialne za szybki wzrost konsumpcji energii na świecie [1]. Od czasów rewolucji przemysłowej w XIX wieku szybki rozwój gospodarczy napędzany był przez paliwa kopalne, głównie węgiel, ropę naftową i gaz ziemny, do dziś pozostawiając główne sektory światowej gospodarki zależnymi od kopalin. Podobnie jest dla Polski oraz krajów Unii Europejskiej (Rys.1 i Rys.2). W roku 2022 w Polsce 90,6 % zapotrzebowania na energię pokryte zostało z paliw kopalnych. Od roku 2010 zachodzi wzrost udziału źródeł odnawialnych, w szczególności wiatru, a w mniejszym stopniu fotowoltaiki. W Unii Europejskiej w 2022 roku pokrycie 71,3 % zużycia energii pierwotnej pochodziło z kopalin, a 9,4 % z nieemisyjnej energetyki jądrowej, której udział w mikście energetycznym UE spada. W obu wymienionych przypadkach na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat wzrost udziału źródeł odnawialnych, takich jak wiatr czy słońce, wydaje się bardzo powolny. Obserwujemy raczej przenoszenie udziału węgla na inne paliwa kopalne, jak gaz ziemny czy ropa naftowa.



Rys. 1 Wykres zużycia energii pierwotnej w Polsce według źródeł na przestrzeni lat (wykres reprodukowany ze źródła [2])

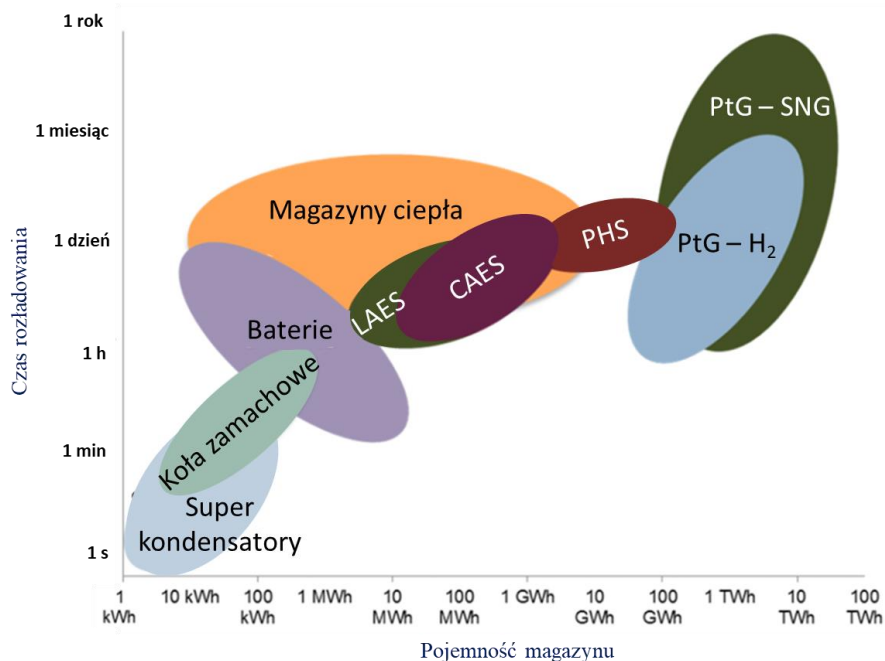


Rys. 2 Wykres zużycia energii pierwotnej w UE według źródeł na przestrzeni lat (wykres reprodukowany ze źródła [2])

Narastające względy geopolityczne, geograficzne dostępności pozostających jeszcze złóż, a przede wszystkim zjawiska powodowanych działalnością człowieka zmian klimatycznych skupiły uwagę opinii publicznej na konieczności radykalnej dekarbonizacji gospodarek oraz ograniczenia emisji gazów cieplarnianych, głównie dwutlenku węgla, uważanej za główną przyczynę ocieplania klimatu [3, 4]. W świecie rozwiniętym, a przede wszystkim na kontynencie europejskim, wytyczyło to kierunki nowych przemian oraz polityki energetycznej na najbliższe dekady. Nowa energetyka ma być oparta o nieemisyjne źródła odnawialnej energii pierwotnej, zapewniać bezpieczeństwo energetyczne oraz realizować koncepcję zrównoważonej energetyki. Koncepcję tę definiuje się poprzez świadczenie usług energetycznych, zarówno obecnie jak i w przyszłości dla wszystkich odbiorców w sposób zrównoważony, czyli wystarczający do zaspokojenia podstawowych potrzeb, mało szkodliwy dla środowiska, przystępny cenowo i akceptowalny dla społeczności [5, 6]. Pierwszym znaczącym krokiem ku realizacji tych przemian było podpisanie przez łącznie 196 państw, w tym UE i Polskę, traktatu paryskiego z 2016 roku, którego głównym celem było utrzymanie wzrostu średniej temperatury globalnie na poziomie poniżej 2°C w porównaniu do epoki przedindustrialnej [7]. Słynny w Europie program energetyczny Niemiec „Energiewende” zakłada do roku 2030 redukcję emisji dwutlenku węgla o 55% w porównaniu z poziomem z roku 1990 [8]. Przyjęty przez Komisję Europejską w 2020 roku „Zielony Ład” zakłada dla całej UE osiągnięcie celu „Energiewende”, a ponadto dojście do całkowitej neutralności klimatycznej do roku 2050 [9]. Największe światowe korporacje jak Apple, Siemens czy

Google także zadeklarowały cel osiągnięcia neutralności węglowej [10]. Polskie cele redukcji emisji zawarte zostały w dokumencie *Krajowy plan na rzecz energii i klimatu na lata 2021-2030*. Przedstawione tam cele stanowią m.in.: redukcję do 56-60% udziału węgla w produkcji energii elektrycznej, 21- 23% udziału OZE w finalnym zużyciu energii brutto czy –7% redukcji emisji gazów cieplarnianych w sektorach nieobjętych systemem ETS w porównaniu do poziomu w roku 2005 [11].

Odnawialne źródła energii pełnić będą kluczową rolę w osiągnięciu opisanych celów budowy zrównoważonej energetyki [12]. Jednakże podstawową przeszkodą w zwiększaniu udziału OZE w systemach energetycznych są problemy techniczne związane z brakiem stabilności dostarczania mocy dla kluczowych źródeł jak wiatr czy fotowoltaika [13, 14]. Dla możliwości osiągnięcia faktycznej dominacji tych źródeł w systemie energetycznym najbardziej obiecującym rozwiązaniem technicznym jest magazynowanie energii na dużą skalę [15]. Magazyny energii mają pełnić rolę buforu, oddzielając stronę podaży i popytu w różnym przedziale czasowym, godzinowym, dobowym czy sezonowym. W tym ujęciu wyróżnia się idea wodoru jako nośnika energii, który może być magazynowany, przesyłany oraz dalej wykorzystywany jako paliwo. Technologie realizujące koncepcję PtG (ang. *Power-to-Gas*) oparte są o wytwarzanie wodoru w procesach elektrolizy zasilanych energią elektryczną. Wodór ten może dalej posłużyć jako substrat do produkcji węglowodorów, np. metanu (PtG – SNG). Układy PtG stanowią jeden z kluczowych elementów systemów magazynowania energii opartych o wodór, które ze względu na swoje możliwości techniczne stały się najbardziej perspektywiczne dla osiągnięcia opisanych celów dekarbonizacji oraz wzrostu udziału niestabilnych źródeł OZE w systemach energetycznych [16-18]. Technologie PtG na tle innych rozwiązań magazynowania energii pozwalają na tworzenie wielkoskalowych magazynów energii o wielkiej pojemności, zdolnych do rozładowania w szerokim przedziale czasowym od godzin do miesięcy (Rys. 3).

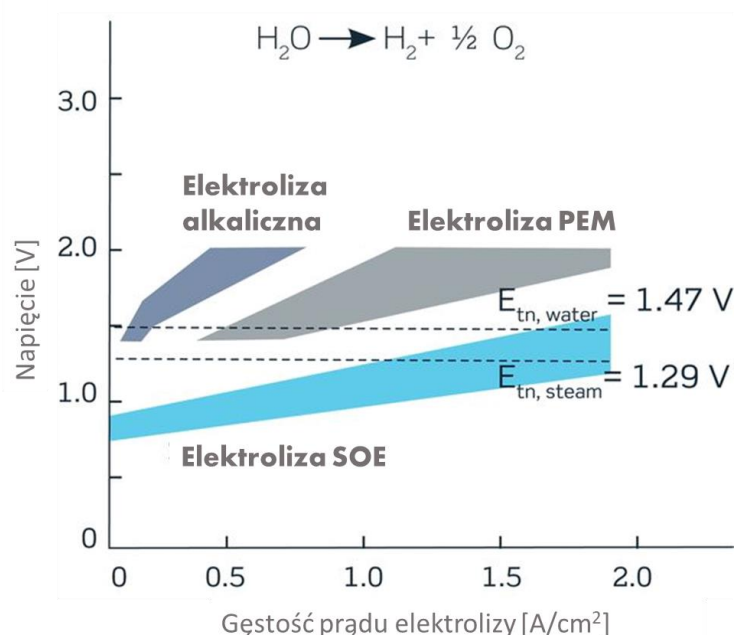


Rys. 3 Zestawienie technologii magazynowania energii w przedziałach funkcji pojemności i czasu rozładowania magazynu. Wyjaśnienie skrótów: LAES (Liquid Air Energy Storage) – magazyny w skroplonym powietrzu, CAES (Compressed Air Energy Storage) – magazyny w sprężonym powietrzu, PHS (Pumped Hydro Storage) – magazyny szczytowo-pompowe, PtG – H₂ – Power-to-Gas z magazynowaniem wodoru, PtG-SNG – Power-to-Gas z metanizacją. (wykres reprodukowany ze źródła [19])

Zaproponowana na początku lat siedemdziesiątych XX wieku idea gospodarki wodorowej (ang. *Hydrogen Economy*) zakładała wykorzystanie wodoru jako głównego nośnika energii produkowanego w procesach elektrolizy wody dla wyparcia paliw kopalnych z zasilania transportu, przemysłu oraz sektorów mieszkaniowych i komercyjnych [20]. Do tej pory opublikowano bardzo wiele prac na temat kształtu współczesnej gospodarki wodorowej dla osiągnięcia planowanej dekarbonizacji, która powinna być oparta o cztery główne, szeroko opisane w literaturze obszary: wytwarzanie, składowanie, wykorzystanie oraz bezpieczeństwo [21]. W tym nurcie, w roku 2021 wydano dokument pt. *Polska strategia wodorowa do roku 2030 z perspektywą do roku 2040*. Jest to dokument określający główne cele rozwoju gospodarki wodorowej w Polsce oraz strategię ich osiągnięcia. Od strony wytwarzania założono osiągnięcie łącznej mocy zainstalowanej instalacji do produkcji niskoemisyjnego wodoru: 50 MW do roku 2025 i 2 GW do roku 2030 [22]. W dokumencie podkreślono ważną rolę, jaką pełnić mają instalacje elektrolizerów, w tym technologii wysokotemperaturowych elektrolizerów stałotlenkowych SOE (ang. *Solid Oxide Electrolysis*). Strategia wodorowa Unii

Europejskiej *A Hydrogen Strategy for Climate Neutral Europe (2020)* zakłada osiągnięcie 40 GW łącznej mocy zainstalowanej elektrolizerów do roku 2030 [23]. Plany budowania gospodarek wodorowych przyjęto w innych krajach, takich jak Niemcy [24], USA [25], Japonia [26] czy Korea Południowa. [27].

Instalacje elektrolizerów zasilanych zieloną energią będą miały istotny udział w dochodzeniu do zakładanych w wymienionych strategiach strumieni wytwarzania wodoru. Pośród innych ugruntowanych technologii elektrolizy wody jak PEME (ang. *Proton Exchange Membrane Electrolysis*) czy elektrolizy alkalicznej AE (ang. *Alkaline Electrolysis*) elektroliza stałotlenkowa SOE wyróżnia się znakomitymi parametrami termodynamicznymi oraz kinetyki reakcji, o czym decyduje ich wysoka temperatura pracy (650-850°C) [28]. Przekłada się to bezpośrednio na niższą konsumpcję energii elektrycznej niezbędnej do produkcji jednostki wodoru w ogniwie SOE w porównaniu z PEME czy AE. Porównanie parametrów prądowo-napięciowych tych trzech technologii elektrolizy wody pokazano na wykresie na Rys. 4. Elektrolizery SOE pracują przy znacznie niższym napięciu. Ich dodatkową zaletą jest możliwość operowania blisko termoneutralnego napięcia pracy (V_{TH}), w którym elektrolizer jest samowystarczalny ciepłnie przy zasilaniu jedynie energią elektryczną, co znacząco ułatwia integrację cieplną systemów. Elektrolizery AE i PEME generują ciepło odpadowe, co obniża ich sprawność.



Rys. 4 Przedziały charakterystyk pracy prąd-napięcie trzech głównych technologii elektrolizy wody z zaznaczeniem napięcia punktu termoneutralnego (na podstawie [29])

Integracja elektrolizy SOE ze źródłami ciepła jest jednym z najistotniejszych obszarów rozwoju układów [30], gdyż potrzebują one źródła pary wodnej oraz wysokotemperaturowego ciepła. Na poziomie badań podstawowych w dziedzinie ogniów SOE prowadzone są badania m.in. nad rozwojem elektrod powietrznych na bazie materiałów o strukturze perowskitu dla ich lepszej pracy w obniżonych temperaturach (650-700°C) oraz minimalizacji degradacji w pracy długoterminowej [31, 32], elektrod paliwowych, w szczególności z materiału Ni/YSZ dla eliminacji problemów migracji niklu przy pracy w wysokich gęstościach prądu [33, 34] czy komponentów stosów, jak elementy stalowe, uszczelnienia wysokotemperaturowe i powłoki ochronne [35, 36]. W ostatnich latach przez wiodące w dziedzinie rozwoju systemów elektrolizerów SOE ośrodki badawcze na świecie uruchomionych zostało wiele instalacji. Są to m.in.: ciśnieniowy układ (15 bar) 10 kW zbudowany w *Karlsruhe Institute of Technology (KIT)* (2017), 50 kW firmy *Halodor Topsoe* w Danii (2017), oba do produkcji wodoru dla dalszego procesu metanizacji, 2 kW w ośrodku *German Aerospace Center (DLR)* zintegrowany z solarnym generatorem pary (2019), 32 kW firmy *FuelCell Energy* (2020), 25 kW w *Idaho National Laboratory (INL)* (2020), 720 kW firmy *Sunfire* zintegrowany z hutą stali w Salzgitter (2021) [37]. Ponadto w Polsce instalacje zbudowane i uruchomione przez Instytut Energetyki – Państwowy Instytut Badawczy (IEN – PIB): 5kW w ramach projektu HYDROGIN (2022) i 10 kW w ramach projektu VETNI (2023).

Od 2004 roku w IEN – PIB prowadzone są prace nad rozwojem technologii wysokotemperaturowych, stałotlenkowych ogniów elektrochemicznych SOC przeznaczonych do pracy w różnych trybach: SOFC, SOE czy rSOC [38-41]. Obszar rozwoju tej technologii obejmuje pełen cykl produkcyjny płaskich ogniów ceramicznych zbudowanych na podłożu elektrody paliwowej (dalej w rozprawie nazywane podłożem) z materiału Ni/YSZ, w tym ogniów pełnowymiarowych 110 mm x 110 mm przeznaczonych do zabudowy w stosach. Kolejnym obszarem jest konstrukcja stosów ogniów SOC, w tym docelowych modułów klasy do 50 kW jako kluczowych elementów instalacji CHP (ang. *Combined Heat and Power*) czy elektrolizerów. Technologia produkcji ogniów SOC rozwijana jest w Oddziale Ceramiki CEREL IEN — PIB w Boguchwale. Oparta jest o metodę wtrysku wysokociśnieniowego HPIM (ang. *High Pressure Injection Moulding*) masy ceramicznej do wytwarzania podłoży. Metoda ta odznacza się niskim odpadem produkcyjnym w porównaniu np. z popularną metodą odlewania masy na taśmie co istotnie obniża koszty produkcji. Równoległe prace nad technologią stosów ogniów SOC oraz instalacji z ogniwami prowadzone są w Zakładzie Wysokotemperaturowych Procesów Elektrochemicznych IEN — PIB w Warszawie. Laboratoria Zakładu posiadają także

bogate zasoby dla testów eksperymentalnych pojedynczych ogniw SOC o wymiarach 50 mm x 50 mm, co generuje szerokie możliwości dla prowadzenia badań podstawowych w tej dziedzinie. Opisane szerokie plany budowy gospodarki wodorowej, a w niej kluczowa rola elektrolizy stałotlenkowej SOE oraz zauważalny trend wzrostu intensywności prac naukowych nad technologią ogniw SOE w ostatnich kilkunastu latach [42] stały się główną motywacją dla podjęcia badań będących przedmiotem tej rozprawy. Ich głównym zagadnieniem są parametry mikrostrukturalne podłoża paliwowych jako elementu gotowych ogniw SOE wytwarzanych według technologii dostępnej w IEN — PIB oraz ich wpływ na osiągi tych ogniw. Efekty oraz wnioski z badań mogą być istotnym elementem rozwoju tej technologii oraz posiadają potencjalnie wysokie walory wdrożeniowe dla systemu produkcji gotowych urządzeń elektrolizerów w IEN — PIB.

1.2 Cel i zakres badań

Według obecnego *state-of-the-art* technologii produkcji ogniw SOE w IEN — PIB, płaskie podłoża paliwowe wytwarzane metodą wtrysku wysokociśnieniowego masy ceramicznej HPIM posiadają grubość ok. 1000 μm , a kształt ich mikrostruktury porowatej osiągany jest m.in. poprzez dodatek grafitu płatkowego jako materiału porotwórczego w masie ceramicznej przeznaczonej do wtrysku. Podczas pracy ogniwa w trybie elektrolizy pary wodnej, mikrostruktura porowata podłoża musi zapewniać korzystne warunki dla dyfuzyjnego transportu gazów, pary wodnej i wodoru dostarczanych i odprowadzanych z miejsc aktywnych elektrochemicznie, których największe zagęszczenie znajduje się w cienkiej paliwowej warstwie funkcjonalnej pomiędzy podłożem a warstwą elektrolitową. Głównymi parametrami mikrostrukturalnymi podłoża, które o tym decydują, są m.in. porowatość otwarta i rozkład wielkości porów [43]. Wynikająca z nich oporność dyfuzyjna dla transportu reagentów jest ważną składową oporności polaryzacyjnej ogniwa podczas pracy, która bezpośrednio decyduje o jego osiąгах oraz sprawności. Zaprezentowany w rozdziale 3 przegląd literaturowy wskazuje, iż płaskie podłoża dla ogniw SOE produkowane metodą HPIM posiadają znacznie większą grubość niż te wytwarzane innymi metodami jak np. odlewaniem masy na taśmie (grubość 300 – 500 μm), co może mieć negatywny wpływ na oporność dyfuzyjną w podłożu. Ponadto mikrostruktura porowata materiału Ni/YSZ utworzona w procesie dekompozycji dodatku grafitu płatkowego posiada liczne niedoskonałości w porównaniu do alternatywnych materiałów porotwórczych.

W tym ujęciu zarysowuje się obszar dla badań naukowych skupionych na mikrostrukturze podłoża ogniwa SOE wytwarzanych według technologii IEN — PIB dla jej dalszego rozwoju i poprawy właściwości elektrochemicznych tych ogniw. Postawiono zatem następującą **tezę badawczą**:

W procesie wytwarzania kompozytowych podłoży z cermetu Ni/8YSZ przeznaczonych dla ogniwa SOC metodą wtrysku wysokociśnieniowego istnieje możliwość modyfikacji mikrostruktury otrzymywanych podłoży w stanie przed i po redukcji, w tym porowatości otwartej. Zostaje to osiągnięte dzięki manipulacji parametrów procesu poprzez dobór: rodzaju pirolizowalnego środka porotwórczego, udziału objętościowego dodatku pirolizowalnego środka porotwórczego do masy wtryskowej, temperatury spiekania nałożonej na podłoże warstwy elektrolitowej ogniwa SOC. Ponadto, mikrostruktura podłoża ogniwa SOC, w tym porowatość otwarta ma wpływ na przebieg reakcji elektrochemicznej w elektrodzie paliwowej oraz na osiągi ogniwa pracującego w trybie wysokotemperaturowej elektrolizy pary wodnej. Istnieje możliwość optymalizacji mikrostruktury podłoży wykonanych metodą HPIM dla obniżenia gęstości mocy potrzebnej do wytworzenia jednostki wodoru w ogniwie SOE.

Celem badań przedstawionych w pracy była modyfikacja parametrów mikrostrukturalnych podłoży Ni/YSZ wytwarzanych metodą HPIM w kierunku poprawy warunków dla wewnętrznego transportu gazów, co ma pozytywnie wpłynąć na charakterystyki elektrochemiczne gotowych ogniw SOE o wymiarach 50 mm x 50 mm skonstruowanych na zmodyfikowanych podłożach. Dla jego realizacji konieczne jest przeprowadzenie badań dzielących się na dwa etapy: badań materiałowych oraz następnie eksperymentalnych badań elektrochemicznych ogniw SOE.

W badaniach materiałowych wspomniane w sformułowanej tezie badawczej zmienne jak: rodzaj materiału porotwórczego, udział objętościowy jego dodatku w masie ceramicznej czy temperatura spiekania, zostaną wdrożone w proces produkcji oraz formowania podłoży. Dobrane zostaną min. dwa alternatywne do grafitu płatkowego materiały porotwórcze. Dla każdego z materiałów zastosowane będą min. dwie wartości zwiększonego udziału objętościowego dodatku porotwórczego względem bazowego 25 obj.%. Swoboda wprowadzania modyfikacji parametrów procesu wytwarzania ograniczona będzie reżimem technologii produkcji pełnych ogniw, na którą skład się szereg współzależnych procesów formowania, spiekania, sitodruku oraz współspiekania warstw. Zachowane muszą pozostać podstawowe parametry jakości gotowych ogniw, jakie wytworzone zostaną na bazie

modyfikowanych podłoży. W ujęciu naukowym celem etapu badań materiałowych było określenie szeregu zależności:

- procentowego dodatku objętościowego materiału porotwórczego (dla każdego z użytych materiałów) w masie ceramicznej Ni/YSZ do wtrysku oraz porowatości otwartej gotowych podłoży w stanie niezredukowanym i zredukowanym.
- rodzaju użytego materiału porotwórczego oraz rozkładu wielkości porów w mikrostrukturze zredukowanych podłoży.
- morfologii ziaren proszków użytych materiałów porotwórczych oraz kształtu mikrostruktury porowatej zredukowanych podłoży widocznych na powiększeniach. Pomogło to ocenić walory każdego z wykonanych, zmodyfikowanych podłoży pod kątem wewnętrznej dyfuzji reagentów.

W ujęciu aplikacyjnym, celem badań materiałowych jest opracowanie metodyki wytwarzania podłoży dla ogniw SOE 50 mm x 50 mm metodą wtrysku wysokociśnieniowego HPIM z wykorzystaniem alternatywnych dodatków porotwórczych.

Na potrzeby kolejnego etapu badań elektrochemicznych na modyfikowanych podłożach wykonane zostały pełne ogniwa SOE o ustalonej konfiguracji pozostałych warstw (elektrolitowej, paliwowej funkcjonalnej, elektrody tlenowej). Na specjalnie zaadaptowanym stanowisku przeznaczonym do badań eksperymentalnych nad ogniwami SOE dla każdego ogniwa zmierzono dokładne charakterystyki elektrochemiczne w trybie elektrolizy pary wodnej w wybranych punktach pracy, dla wybranych warunków temperatury oraz składów gazów elektrodowych. Celem naukowym etapu badań elektrochemicznych jest określenie korelacji pomiędzy opisanymi w części materiałowej różnymi parametrami mikrostrukturalnymi podłoży a charakterystykami elektrochemicznymi zbudowanych na nich ogniw SOE. W tym opisanie wpływu na konkretne procesy elektrodowe, dzięki zastosowaniu odpowiednich technik pomiarowych i analizy danych. Głównym celem aplikacyjnym tej części badań było wytypowanie ogniwa wyróżniającego się najlepszymi właściwościami elektrochemicznymi, aby jego parametry mogły być w najbliższej przyszłości przeniesione do procesu produkcji ogniw pełnowymiarowych 110 mm x 110 mm przeznaczonych do pracy w stosach SOE. W świetle powyższego opisu w punktach zdefiniowano szczegółowe cele badawcze niezbędne dla weryfikacji postawionej tezy:

- Wytworzenie metodą wtrysku wysokociśnieniowego HPIM podłoży z cermetu Ni/8YSZ o wymiarach 50 mm x 50 mm z wprowadzeniem modyfikacji

mikrostrukturalnych poprzez: dobór i zastosowanie alternatywnych do grafitu płatkowego materiałów porotwórczych, zmianę udziału objętościowego dodatku materiału porotwórczego w masie ceramicznej, zmianę temperatury współspiekania warstw.

- Badania mikrostrukturalne wykonanych podłoży w stanie przed i po redukcji. W tym określenie porowatości otwartej, rozkładu wielkości porów oraz kształtu i morfologii struktury porowatej.
- Konstrukcja pełnych ogniw SOE na bazie modyfikowanych podłoży. Następnie kompleksowe badania eksperymentalne ogniw w celu wyznaczenia charakterystyk elektrochemicznych w trybie pracy elektrolizy pary wodnej dla różnych warunków pracy. Analiza zmierzonych dla ogniw danych elektrochemicznych w ujęciu parametrów mikrostrukturalnych podłoży.

2 Elektroliza stałotlenkowa SOE

2.1 Podstawy teoretyczne

Jedną z podstawowych zależności termodynamicznych rządzących reakcjami chemicznymi zachodzącymi odwracalnie w warunkach izotermicznych wyrażają poniższe równania 1 i 2:

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T) \quad (1)$$

$$\Delta H(T) = \Delta G(T) + T\Delta S(T) \quad (2)$$

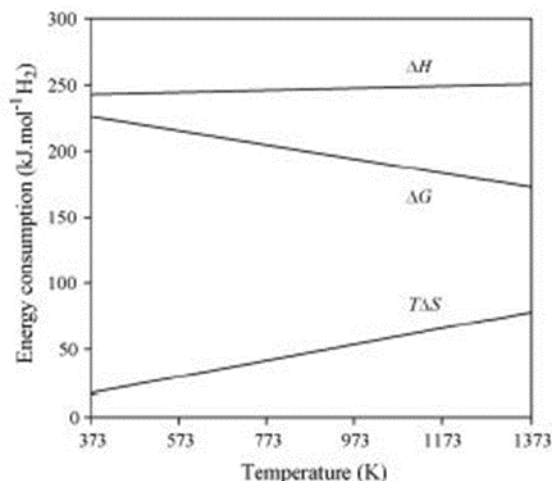
gdzie:

ΔH – entalpia tworzenia [J mol⁻¹]

ΔG – zmiana energii swobodnej Gibbsa [J mol⁻¹]

ΔS – zmiana entropii [J mol⁻¹]

Obydwa równania wyrażają tę samą zależność, ale różne formy mogą być bardziej odpowiednie dla opisu działania ogniwa elektrochemicznego zależnie od trybu jego pracy: ogniwa paliwowego lub elektrolizera. Energia swobodna Gibbsa to maksymalna ilość pracy, jaką można wydobyć z termodynamicznie zamkniętego układu [44]. Entalpia tworzenia ΔH to całkowita energia potrzebna do utworzenia mola substancji. W przypadku elektrolizy jest to całkowita ilość energii, jaka teoretycznie musi zostać dostarczona, aby rozłożyć wodę na wodór i tlen. Z termodynamiki wynika, iż wyrażenie $T\Delta S$ oznacza ciepło [45]. Zatem zmiana energii swobodnej Gibbsa oznacza minimalną ilość energii elektrycznej, jaką należy dostarczyć w przypadku elektrolizy i maksymalną ilość energii elektrycznej, jaką można uzyskać w przypadku ogniwa paliwowego. Ma to ogromne znaczenie w przypadku ogniw stałotlenkowych pracujących w wysokich temperaturach, wszystkie trzy składniki równań 1 i 2 są wartościami zależnymi od temperatury. Zależność tę przedstawiono graficznie na Rys. 5.



Rys. 5 Zapotrzebowanie na energię elektryczną, cieplną i całkowitą niezbędną do elektrolizy wody w funkcji temperatury (źródło [44])

W warunkach standardowych praca elektryczna niezbędna do elektrolizy 1 mola wody zdefiniowana jest równaniem 3:

$$\Delta G = nFE^0 \quad (3)$$

gdzie:

F – stała Faradaya ($F = 96485 \text{ s} \cdot \text{A} \cdot \text{mol}^{-1}$)

E^0 – potencjał standardowy ogniwa (dla wody ciekłej $E^0 = 1,229 \text{ V}$ przy 25°C)

n – liczba elektronów biorąca udział w reakcji (dla ogniw SOC $n = 2$)

Standardowe napięcie ogniwa E^0 ma niebagatelne znaczenie dla niesamoistnej reakcji elektrolizy i samoistnego elektrochemicznego utlenienia wodoru w ogniwach paliwowych. Rozkład cząsteczki wody w procesie elektrolizy realizowanym w ogniwie elektrochemicznym nie nastąpi, jeśli nie zostanie ono zasilone napięciem przekraczającym minimalne napięcie ogniwa. Jednakże E^0 wyraża ten potencjał dla wody w stanie ciekłym w warunkach standardowych. W praktyce ogniwo stałotlenkowe SOE pracuje w innych niż standardowa temperaturze, ciśnieniu i stężeniu reagentów, a jego termodynamiczne napięcie wyznacza się z równania Nernsta (równanie 4) [46]. Jest to jedno z najważniejszych równań w fizyce ogniw SOC, wyrażające elektrochemiczną zależność pomiędzy równowagowym napięciem ogniwa

V_{rev} (ang. *OCV — Open Circuit Voltage*), potencjałem standardowym ogniwa E^0 i stężeniem substancji biorących udział w reakcji.

$$V_{rev} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{O_2}^{1/2} p_{H_2}}{p_{H_2O}} \right) \quad (4)$$

gdzie:

R – uniwersalna stała gazowa [$\text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$]

p_{H_2}, p_{H_2O} – ciśnienia cząstkowe wodoru i pary wodnej po stronie katodowej ogniwa [atm]

p_{O_2} – ciśnienie cząstkowe tlenu po stronie anodowej ogniwa

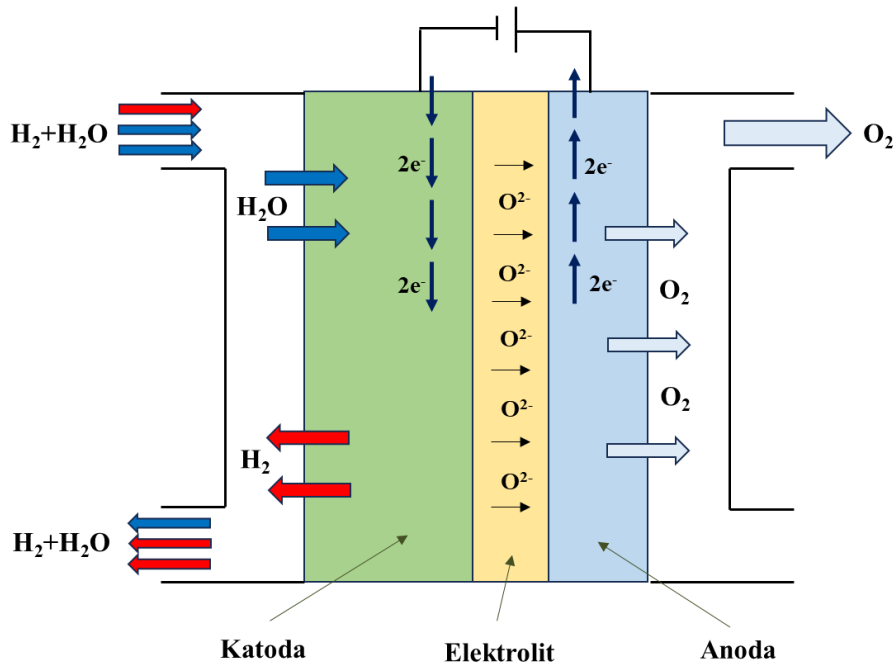
Równanie 4 jest specyficzną formą równania Nernsta odpowiednią do opisu pracy ogniwa SOC w trybie pracy elektrolizy. Równanie to pozwala opisać wpływ temperatury i ciśnienia na napięcie ogniwa SOE. Na Rys. 5 widać, iż wraz ze wzrostem temperatury energia elektryczna (ΔG) maleje, a energia dostarczana przez ciepło ($T\Delta S$) rośnie. Co więcej, stosunek energii cieplnej do elektrycznej rośnie wraz z temperaturą szybciej niż całkowita energia reakcji elektrolizy (ΔH). Dlatego dla każdej temperatury pracy SOC możemy zdefiniować napięcie termoneutralne V_{TH} (równanie 5) [46]:

$$V_{TH} = \frac{\Delta H}{nF} \quad (5)$$

Dla ogniwa SOC pracującego w trybie elektrolizy napięcie termoneutralne odpowiada napięciu, przy którym ciepło wytworzone (w wyniku efektu Joule'a) przez przepływający przez ogniwo prąd elektryczny jest równe zapotrzebowaniu na ciepło reakcji elektrolizy [47]. Dzięki temu przy tym napięciu ogniwo może pracować jako elektrolizer w warunkach adiabatycznych (bez potrzeby dostarczania lub odbierania ciepła z układu). Jeśli napięcie zostanie przekroczone, ogniwo wydziela ciepło.

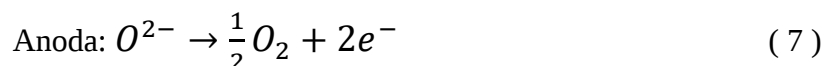
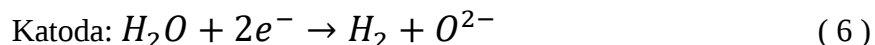
2.2 Zasada działania

Zasada działania ogniwa SOC w trybie elektrolizy została zobrazowana na schemacie na Rys. 6. Ogniwo składa się z trzech podstawowych warstw: anody, katody oraz rozdzielającej je warstwy elektrolitowej, która jako membrana zapewnia izolację elektryczną pomiędzy elektrodami oraz możliwość swobodnego przepływu jonów. Nośnikiem ładunku w ogniwach SOE jest jon tlenkowy O^{2-} . Strona katodowa ogniwa zasilana jest parą wodną, zwykle rozcieńczoną wodorem dla uniknięcia utlenienia materiału, z którego zbudowana jest katoda. Tam para wodna ulega redukcji do wodoru, uwalniając jony tlenkowe, które transportowane są przez elektrolit na stronę anody, gdzie uwalniając elektrony, tworzą cząsteczki tlenu. Ogniwa stałotlenkowe są ogniwami wysokotemperaturowymi zdolnymi pracować w przedziale temperatur 680-1000°C [48]. Wynikają z tego kluczowe zalety elektrolizy SOE nad innymi technologiami (PEM i AE). Podwyższona temperatura pracy jest pożądana z punktu widzenia termodynamiki opisanej wyżej oraz kinetyki reakcji elektrochemicznych. Wpływa to korzystnie na sprawność tej technologii elektrolizy.



Rys. 6 Schemat działania ogniwa SOE

Reakcje połówkowe elektrolizy cząsteczki wody zachodzące w poszczególnych elektrodach zapisano w równaniach 6 i 7:



Z punktu widzenia termodynamiki można zdefiniować dwa podstawowe potencjały istotne dla procesu elektrolizy. Omówione powyżej napięcie termoneutralne V_{TH} (równanie 5) i napięcie odwracalne V_0 (równanie 8).

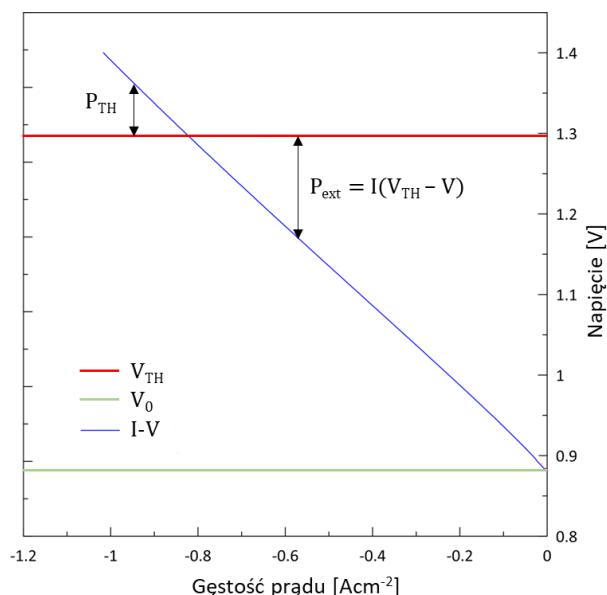
$$V_0 = \frac{\Delta G}{nF} \quad (8)$$

Potencjał odwracalny odpowiada minimalnemu potencjałowi wymaganemu do pokrycia zapotrzebowania na energię elektryczną reakcji elektrolizy wody, natomiast potencjał termoneutralny wyraża całkowitą energię (elektryczną + cieplną) potrzebną do elektrolizy. Co wynika z wykresu na Rys. 5, oba napięcia są funkcją temperatury. Entalpia tworzenia ΔH nieznacznie rośnie wraz z temperaturą, zapotrzebowanie na energię elektryczną ΔG maleje, ale w szybszym tempie. Zatem prowadzenie procesu elektrolizy w warunkach wysokotemperaturowych obniża zużycie energii elektrycznej niezbędnej dla procesu. Wprowadzić można liczbę bezwymiarową η_{th} wyrażoną równaniem 9:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{V_0}{V_{TH}} \quad (9)$$

Jest to funkcja temperatury, której wartość maleje wraz z jej wzrostem. W temperaturze pracy w zakresie 800-1000°C wartość η_{th} waha się pomiędzy 0,62 a 0,66. Dlatego w tych warunkach całkowite zapotrzebowanie na energię elektrolizy rozkłada się na ok. dwie trzecie energii elektrycznej i jedną trzecią ciepła. Im wyższa temperatura tym mniejsze zapotrzebowanie na energię elektryczną. Jest to korzystne, ponieważ koszty energii elektrycznej są zwykle znacznie

wyższe niż koszty ciepła. Rys. 7 poniżej przedstawia przykładową krzywą polaryzacji i-V (niebieska linia) ogniwa SOE. Oznaczono także linie potencjału termoneutralnego (kolor czerwony) i potencjału odwracalnego (kolor zielony).



Rys. 7 Przykładowa krzywa polaryzacyjna i-V dla ogniwa SOE

Na wykresie zaznaczono strefy pracy ogniwa SOE. Prąd ujemny odpowiada prądowi dostarczanemu do ogniwa. Przecięcie krzywej i-V z linią zaznaczającą napięcie odwracalne w punkcie $I = 0$ nazywane jest także napięciem obwodu otwartego (OCV). Gdy napięcie jest niższe od termoneutralnego, pewna część zasilającej ogniwo energii elektrycznej jest przekształcana w ciepło w wyniku efektu Joule'a w procesach nieodwracalnych. Następnie, aby przeprowadzić reakcję elektrolizy i zapobiec ochłodzeniu ogniwa, należy dostarczyć resztę niezbędnego ciepła (P_{ext}) z zewnątrz do układu. Jeśli napięcie ogniwa jest równe napięciu termoneutralnemu, dostarczona energia elektryczna jest już wystarczająca do prowadzenia reakcji, ponieważ całe zapotrzebowanie na ciepło pokrywane jest przez ciepło Joule'a. Jeżeli napięcie ogniwa wzrosłoby jeszcze bardziej, wytworzona nadwyżka ciepła Joule'a stanowiła będzie ciepło odpadowe (P_{TH}). Dlatego ogniwo SOE może działać w trybie endotermicznym, termoneutralnym lub egzotermicznym. Nachylenie krzywej polaryzacji ogniwa jest tożsame z całkowitą opornością ogniwa, co ma bezpośredni wpływ na jego pracę. Wydajność SOE zależy od wielu zmiennych, w tym: temperatury, ciśnień cząstkowych reagentów,

współczynnika wykorzystania pary, rozcieńczenia pary, parametrów materiałowych poszczególnych warstw ogniwa i wielu innych.

Z czysto termodynamicznego punktu widzenia dla dowolnego ogniwa ze stałym tlenkiem definiuje się sprawność Faradaya (równanie 10). Wyraża maksymalną sprawność elektryczną w danej temperaturze. Ponieważ nie uwzględnia się udziału ciepła dostarczanego do procesu elektrochemicznego, wartość sprawności Faradaya jest większa od jedności.

$$\eta_F = \frac{\Delta H}{\Delta G} \quad (10)$$

Najbardziej podstawową formę sprawności cieplnej wyrażoną jako stosunek użytecznej mocy wyjściowej do mocy wejściowej definiuje równanie 11. HHV_{H_2} oznacza ciepło spalania wyprodukowanego wodoru, a P_e oznacza moc energii elektrycznej dostarczanej do ogniwa.

$$\eta_{th} = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{\dot{H}_2 HHV_{H_2}}{P_e} \quad (11)$$

Zdefiniowaną powyżej sprawność cieplną można rozszerzyć (równanie 12) o zapotrzebowanie na ciepło reakcji dostarczane z zewnątrz do układu P_{ext} .

$$\eta_{th} = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{\dot{H}_2 HHV_{H_2}}{P_e + P_{ext}} \quad (12)$$

Dotychczas zdefiniowana sprawność nie uwzględnia jednak ciepła potrzebnego do odparowania wody P_{vap} , ponieważ para jest bezpośrednio wprowadzana do katody ogniwa. Rozszerzona definicja sprawności wyrażona jest w równaniu 13:

$$\eta_{sys} = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{\dot{H}_2 HHV_{H2}}{P_e + P_{ext} + P_{vap}} \quad (13)$$

Sprawność układu η_{sys} zakłada pewne idealizacje, takie jak pełny odzysk ciepła wylotowego z ogniwa, gdzie jedyne ciepło dostarczane do układu pochodzi z odparowania wody. System zawiera wyłącznie ogniwa SOE i nie uwzględnia procesów wytwarzania dostarczonej energii elektrycznej i ciepła. Sprawność cieplna η_{th} (równanie 12) w ustalonej temperaturze pozostanie równa 100 % aż do osiągnięcia napięcia termoneutralnego. Oczekuje się również, że sprawność układu powinna rosnąć wraz ze wzrostem współczynnika wykorzystania pary w związku z lepszym wykorzystaniem ciepła spożytkowanego na wytworzenie pary.

Dodatkowym parametrem, przydatnym do opisu punktu pracy ogniwa SOE, jest współczynnik wykorzystania pary wodnej SU (ang. *Steam Utilization*). Wartość ta wyraża ułamek strumienia molowego pary wodnej zasilającej katodę ogniwa, który jako substrat bierze udział w reakcji elektrolizy. Strumień molowy produkowanego w ogniwie SOE wodoru powiązany jest stechiometrycznie z prądem zasilającym ogniwo. Zatem wartość współczynnika SU zależna jest od dwóch zmiennych: prądu elektrolizy oraz strumienia molowego pary wodnej zasilającego elektrodę paliwową $\dot{n}_{H2O}$. Wyraża się wzorem zapisanym w równaniu 14:

$$SU = \frac{I}{2F\dot{n}_{H2O}} \quad (14)$$

2.3 Straty polaryzacyjne w ogniwach SOE

Podczas pracy ogniwa SOE wyróżnia się trzy rodzaje nieodwracalnych strat odpowiedzialnych za wytwarzanie w nim ciepła Joule'a. Są to: straty omowe, straty aktywacyjne, straty stężeniowe. Gęstość prądu przechodzącego przez ogniwo decyduje zazwyczaj o wielkości każdej ze strat i o tym, która jest dominująca. W praktyce każda strata powoduje powstanie nadpotencjału, który zwiększa określone termodynamicznie za pomocą równania Nernsta teoretyczne napięcie odwracalne konieczne do zajścia reakcji elektrolizy. Wyraża się to zależnością w równaniu 15:

$$V = V_{rev} + V_{\Omega} + V_{Conc} + V_{Act} \quad (15)$$

Przewodnictwu zarówno elektronów w elektrodach, jak i jonów tlenkowych w elektrolicie towarzyszą oporności. Dodatkowe opory występują także na styku elementów ogniwa z elementami kolektorów prądowych. Są one bezpośrednim źródłem strat omowych, które można określić na podstawie prawa Ohma. Z prawa wynika, że jest to jedyny rodzaj strat ogniwa, który jest liniowo proporcjonalny do gęstości prądu. Nadpotencjał strat omowych V_{Ω} szacuje się w oparciu o równanie 16:

$$V_{\Omega} = iR_{\Omega} \quad (16)$$

Gdzie i oznacza całkowitą gęstość prądu przepływającą przez ogniwo, a R_{Ω} oznacza całkowitą rezystancję omową ogniwa. Największą składową rezystancji omowej ogniwa jest oporność przewodnictwa jonowego elektrolitu, która jest funkcją temperatury. Dlatego architektura ogniwa SOE i związana z nią grubość warstwy elektrolitowej decydują o przedziale temperaturowym, w jakim ogniwo może pracować. Ogniwa SOE zbudowane na podłożu z materiałem elektrolitowym *state-of-the-art* 8YSZ (tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru 8 mol%), gdzie grubość elektrolitu nie przekracza 10 μm mogą pracować w obniżonej temperaturze, w przedziale 600 – 800°C.

Aby uzyskać pożądany strumień wytwarzanego w ogniwie SOE wodoru, należy zapewnić odpowiedni transport masy reagentów do miejsc aktywnych elektrochemicznie wewnątrz struktury elektrody paliwowej. Dotyczy to zarówno doprowadzania pary wodnej do elektrody, jak i odprowadzania wytworzonego wodoru. Procesy dyfuzji reagentów wewnątrz elektrody mogą być zatem czynnikiem ograniczającym proces elektrolizy w ogniwie, szczególnie w obszarze wysokich gęstości prądu. Wiąże się to z powstaniem strat stężeniowych i polaryzacją stężeniową ogniwa. W konsekwencji wzdłuż przekroju porowatej elektrody występują gradienty stężeń substancji. Z równania Nernsta wiemy, że skutkuje to dodatkowym nadpotencjałem w miarę lokalnego zmniejszania się ciśnień parcjalnych reagentów. Równanie 17 [49] jest specyficzną formą równania Nernsta, która wyraża nadpotencjał stężeniowy V_{Conc} jako funkcję położenia wzdłuż poprzecznego przekroju ogniwa.

$$V_{Conc}(x) = \frac{RT(x)}{2F} \ln \left[\frac{C_{H_2}^{TPB}(x) C_{H_2O}(x)}{C_{H_2}(x) C_{H_2O}^{TPB}(x)} \right] + \frac{RT(x)}{4F} \ln \left[\frac{p_{O_2}^{TPB}}{p_{O_2}} \right] \quad (17)$$

Indeks górny TPB w równaniu odpowiada parametrom na granicy trójfazowej, a pozostałe – strumieniom reagentów. Pierwszy i drugi człon prawej strony równania odpowiadają odpowiednio nadpotencjałom katody i anody ogniwa SOE. Na krzywych polaryzacyjnych i-V istotne straty stężeniowe odznaczają się będą nieliniowością krzywej w obszarze wysokich gęstości prądu.

Trzeci rodzaj strat polaryzacyjnych wynika z kinetyki reakcji elektrochemicznych. Generują one nadpotencjał nazywany aktywacyjnym V_{Act} [50]. Niezbędna do zajścia reakcji energia aktywacji musi zostać dostarczona do miejsc aktywnych elektrochemicznie. Im wyższa temperatura pracy tym większe prawdopodobieństwo, że reagenty osiągną energię aktywacji. Dlatego, starty aktywacyjne maleją wraz ze wzrostem temperatury i są niewielkie w przypadku wysokotemperaturowych ogniw SOE. Na krzywych polaryzacyjnych i-V straty aktywacyjne mogą odznaczać się nieliniowością krzywej w obszarze niskich gęstości prądu od stanu niezasilonego ogniwa.

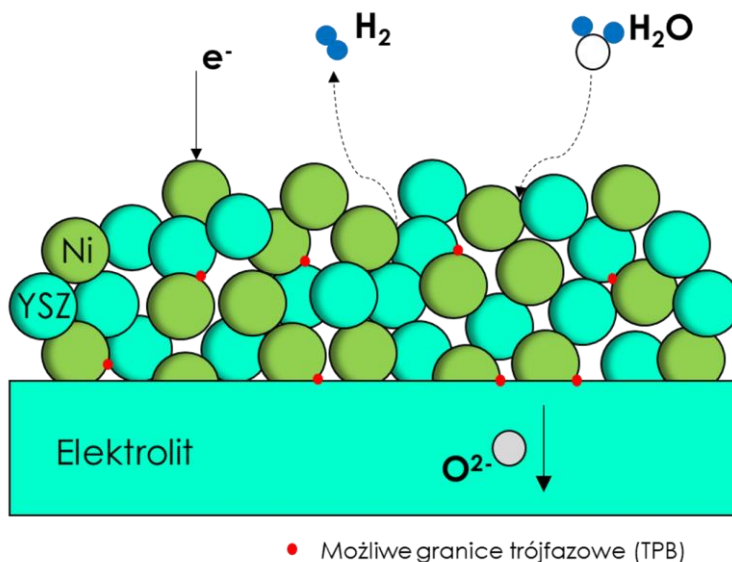
2.4 Mechanizm redukcji pary wodnej na granicy trójfazowej (TPB)

Będąc przedmiotem tej rozprawy ogniwa SOE posiadają kompozytową elektrodę paliwową (katodę w trybie SOE) typu *state-of-the-art* zbudowaną z porowatego spieku ceramiczno-metalowego nikiel/8YSZ (tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru 8 mol%). Materiał ten zapewnia przewodnictwo elektronowe wzdłuż siatki Ni, przewodnictwo jonowe wzdłuż siatki YSZ oraz transport fazy gazowej w głąb elektrody dzięki obecności porów otwartych. Opisana równaniem 6 reakcja redukcji cząsteczki pary wodnej zachodzi wewnątrz mikrostruktury katody w miejscach, gdzie wszystkie jej składniki (elektrony, jony tlenkowe i gazy) mogą współistnieć. Dzieje się tak wzdłuż krawędzi granicy trzech faz: Ni, YSZ i porów, nazwaną granicą trójfazową (ang. *TPB – triple-phase boundaries*), co pokazano na Rys. 8. Dobór Ni jako przewodnika elektronowego dodatkowo wpływa na wysoką aktywność elektrokatalityczną dla reakcji wzdłuż granicy trójfazowej. Podczas pracy ogniwa w trybie elektrolizy

pary wodnej w elektrodzie paliwowej zachodzą trzy główne procesy (na przykładzie cermetu Ni/YSZ):

1. Dyfuzja gazów doprowadzanych oraz usuwanych z miejsc aktywnych dla reakcji
2. Adsorpcja oraz desorpcja reagentów na powierzchni metalu, katalizatora (Ni). Ich transport do granicy trójfazowej
3. Wymiana ładunku pomiędzy przewodnikiem elektronowym (Ni) i jonowym (YSZ)

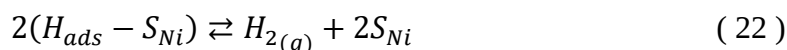
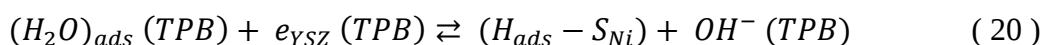
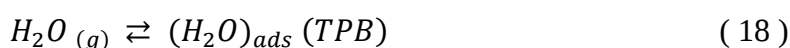
Ogólna definicja tych trzech elementarnych procesów elektrodowych obowiązuje w obu trybach pracy elektrody paliwowej ogniwa stałotlenkowego SOFC i SOE. Z uwagi na fakt, iż każdy z tych procesów posiada swoją charakterystyczną i zróżnicowaną stałą czasową, posiada także charakterystyczną częstotliwość odpowiedzi w pomiarach Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej. W trybie SOE daje to możliwość określenia, dzięki pomiarom EIS, wpływu każdego z tych procesów na polaryzację katody podczas pracy. Proces 1 dyfuzji reagentów jest charakteryzowany dla spektrów w przedziale niskich częstotliwości odpowiedzi, Proces 2 adsorpcji i dysocjacji w przedziale średnich częstotliwości odpowiedzi, a Proces 3 wymiany ładunku w przedziale wysokich częstotliwości odpowiedzi [51-53].



Rys. 8 Wizualizacja możliwych miejsc reakcji w elektrodzie paliwowej Ni/YSZ

W praktyce, w ogniwach SOE reakcje chemiczne oraz elektrochemiczne zawarte w wymienionych Procesach 2 i 3 zachodzą na granicach trójfazowych i w pobliżu tych granic, wewnątrz katodowej warstwy funkcjonalnej ogniwa (na grubości do ~10 μm od warstwy

elektrolitowej). W przypadku ogniwa SOFC i występującego tam utleniania wodoru, dokładny mechanizm reakcji zachodzących w elektrodzie paliwowej został bogato opisany w literaturze. Niewiele jest jednak publikacji szczegółowo prezentujących mechanizm redukcji cząsteczki H_2O na powierzchni porowatego cermetu Ni/YSZ [54-59]. Zamieszczone poniżej równania przedstawiają poszczególne kroki składające się na przebieg procesów katodowych w ogniwie SOE (według źródła [59]):



Cząsteczka pary wodnej zostaje adsorbowana na powierzchni metalicznego katalizatora (Ni), a następnie przetransportowana do granicy trójfazowej TPB (18). Na powierzchni granicy trójfazowej następuje dysocjacja cząsteczki H_2O , czego produktami są jon wodorotlenkowy oraz atom wodoru zajmujący miejsce na powierzchni katalizatora (20). Jon wodorotlenkowy zostaje dalej rozłożony na atom wodoru na powierzchni katalizatora (21). Ostatecznie zachodzi desorpcja dwu atomów wodoru tworzących dwuatomową cząsteczkę wodoru w formie gazowej, zwalniając jednocześnie dwa miejsca na powierzchni katalizatora (22). Obok opisanych reakcji chemicznych zachodzących w procesie elektrolizy w elektrodzie paliwowej SOE zachodzi równoczesna reakcja elektrochemiczna redukcji tlenu. W niej zawiera się wymiana ładunku na granicy metal/przewodnik jonowy (Ni/YSZ), a powstały jon tlenkowy zajmuje wakans w sieci krystalicznej przewodnika jonowego (19) i (21). W przedstawionym mechanizmie reakcji katodowych równania (18) i (22) odnoszą się do procesu adsorpcji oraz desorpcji reagentów, a równania (19-21) do procesu wymiany ładunku.

W rzeczywistej elektrodzie paliwowej jedynie połączona i przewodząca granica trzech faz będzie stanowiła powierzchnię aktywną dla zachodzących reakcji elektrodowych. Taka

elektroda musi łączyć w sobie sieć porów otwartych, sieć przewodnika elektronowego od zewnętrznego kolektora prądowego do TPB oraz sieć przewodnika jonowego od warstwy elektrolitowej do TPB. Gęstość aktywnej siatki granicy trójfazowej ma kluczowy wpływ na kinetykę procesów elektrodowych i polaryzację katody w ogniwie SOE. W wielu publikacjach literaturowych gęstość siatki TPB zmierzona w rzeczywistym ogniwie stanowi podstawę do modelowania matematycznego pracy katody i ogniwa SOE, a niektóre charakteryzują siatkę TPB dodatkowymi parametrami takimi jak krętość kanałów porowych czy miejsca największego przewężenia (tzw. wąskie gardła) [60, 61]. Daje to także motywację do wielu badań praktycznych i teoretycznych nad wpływem czynników związanych z wytwarzaniem i eksploatacją ogniw na parametry siatki granicy trójfazowej.

Proces dyfuzyjnego transportu gazów wewnątrz porowatego materiału elektrody paliwowej, choć nie odnosi się bezpośrednio do reakcji chemicznych i elektrochemicznych zachodzących na powierzchni granic trójfazowych, zyskuje krytyczny wpływ na pracę ogniw SOE na podłożu. W tych ogniwach gazy muszą zostać doprowadzone do lub usunięte z warstwy funkcjonalnej dyfundując wewnątrz porowatego podłoża o grubości 300-1000 μm . W tym świetle uzyskanie mikrostruktury katody SOE o pożądanych parametrach (np. porowatości otwartej, krętości, rozkładzie wielkości porów) wpływa na poprawę warunków dyfuzyjnego transportu gazów wewnątrz elektrody, co może mieć dalszy wpływ na obniżenie polaryzacji elektrody oraz zwiększenie zakresu gęstości prądu, w którym ogniwo może pracować bez znaczących strat stężeniowych. Następny rozdział stanowi przegląd literaturowy w obszarze badań nad wpływem różnych parametrów mikrostrukturalnych materiału elektrody paliwowej na charakterystyki elektrochemiczne ogniwa SOE. W tym zawierają się także analizy mikrostruktur katod z cermetu Ni/YSZ otrzymywanych dzięki zastosowaniu różnych metod wytwórczych i ich parametrów oraz dodatkowych materiałów.

3 Możliwości udoskonaleń części paliwowej elektrolizerów SOE – przegląd literaturowy

Jak wynika z przedstawionego w poprzednim rozdziale mechanizmu reakcji na granicy 3 faz, elektroda paliwowa ogniwa SOE o wysokich osiągnięciach elektrochemicznych powinna posiadać mikrostrukturę porowatą o wysokim rozwinięciu powierzchni aktywnej dla reakcji oraz niskim oporze dla dyfuzji reagentów. Dla rozpatrywanych w tej pracy ogniw elektroda paliwowa stanowi dodatkowo ceramiczne podłoże o grubości zwykle od 300 do 1000 μm . Musi ono cechować się odpowiednią płaskością oraz wytrzymałością na pękanie pod dociskiem w trakcie pracy ogniwa. W procesie produkcji poszczególnych warstw ogniwa stałotlenkowego tego typu etap wytwarzania podłoża jest zatem najbardziej skomplikowany, a możliwości modyfikacji parametrów mikrostrukturalnych są ograniczone.

Opisane w tym rozdziale studium literaturowe zawiera przegląd prac, w których pożądane parametry mikrostrukturalne podłoży ogniw SOC z cermetu Ni/YSZ lub innego zostały uzyskane przy zastosowaniu różnych metod wytwarzania, parametrów tych procesów oraz zastosowaniu dodatkowych materiałów, w tym środków porotwórczych. Opisane we wspomnianych pracach procesy produkcji porowatych struktur Ni/YSZ należą m.in. do grupy *Sacrificial Template Methods*. Według ogólnej definicji metodyka ta polega na przygotowaniu homogenicznych, dwufazowych roztworów proszków ceramicznych i materiału porotwórczego, który w kolejnym etapie procesu zostaje usunięty, pozostawiając sieć porów wewnątrz struktury ceramicznej. Struktura oraz kształt porów stanowią negatyw wzorca porotwórczego. Grupa metod *Sacrificial Template Methods* znalazła zastosowanie w wytwarzaniu podłoży elektrod paliwowych Ni/YSZ, ponieważ pozwala uzyskać strukturę porowatą o wielkości porów mniejszej niż 10 μm oraz wpływać na takie własności mikrostruktury jak: porowatość otwarta i zamknięta, kształt i krętość porów, rozkład wielkości porów, gradacja wielkości porów wzdłuż przekroju podłoża czy morfologia [62].

Opisane poniżej efekty prac naukowych zawierają głównie opisy badań parametrów materiałowych podłoży przeznaczonych dla ogniw stałotlenkowych SOC, gdzie modyfikowano te parametry poprzez wprowadzenie zmiennych do procesu wytwarzania. Przegląd skupiono na badaniach wykorzystujących metody wytwarzania porowatych struktur Ni/YSZ należących do wspomnianej grupy *Sacrificial Template Methods*, gdyż jest to spójne

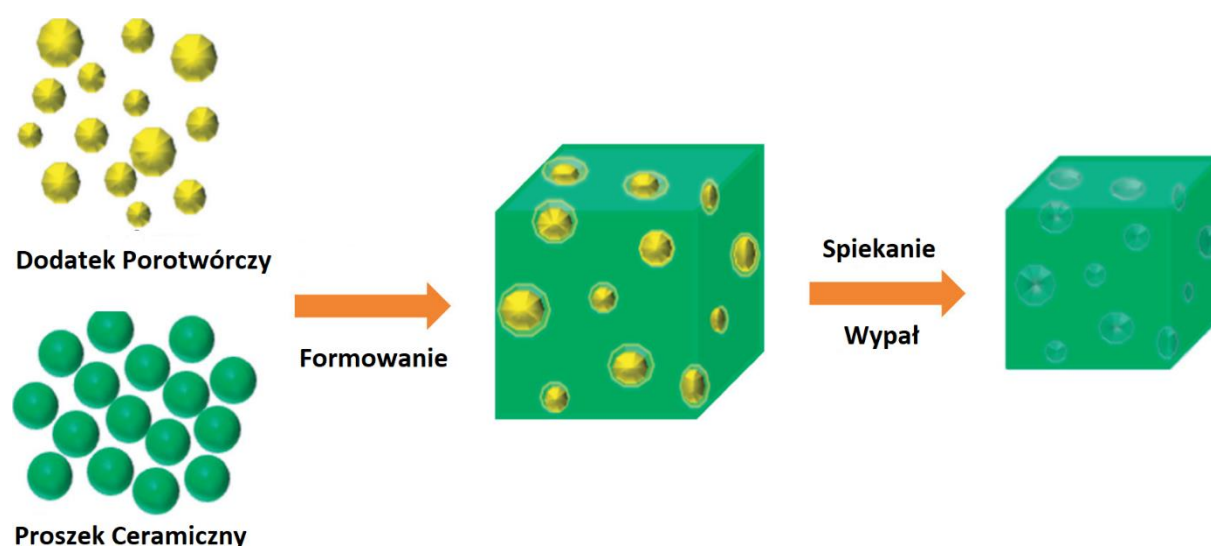
z zakresem badań naukowych będących przedmiotem tej rozprawy. Niewiele z opublikowanych w tym obszarze prac zawiera jednocześnie wyniki badań elektrochemicznych gotowych ogniw wyprodukowanych na bazie modyfikowanych podłoży Ni/YSZ, a jedynie kilka wybranych w trybie pracy elektrolizy wysokotemperaturowej SOE.

3.1 Dobór środka porotwórczego oraz udziału jego dodatku

Uzyskanie struktury porowatej podłoży ogniw SOC z cermetu Ni/YSZ dzięki zastosowaniu dodatku materiałów porotwórczych ulegających pirolizie podczas spiekania stanowi adaptację do technologii stałotlenkowej wcześniej rozwiniętych metod wytwarzania porowatych struktur ceramicznych. W świetle najnowszych publikacji opisujących alternatywne, zaawansowane metody wytwarzania, posiadające o wiele szersze możliwości manipulacji parametrami mikrostrukturalnymi, metoda dodatku środka porotwórczego do masy ceramicznej może wydać się mało atrakcyjna z punktu widzenia rozwoju ogniw SOC dla poprawy ich parametrów elektrochemicznych. Częstki materiałów porotwórczych ze względu na swój kształt oraz częste uleganie aglomeracji mogą wpływać na uzyskanie struktury porowatej o niskiej porowatości otwartej oraz niekorzystnej krętości porów [63]. Niemniej jednak dzięki dodatkowi środków porotwórczych uzyskuje się porowatą strukturę podłoży Ni/YSZ ogniw SOC z wykorzystaniem ugruntowanych i nisko-kosztowych metod produkcji, takich jak odlewanie taśmy (ang. *tape casting*) czy wtrysk wysokociśnieniowy HPIM. Obecnie te metody wytwarzania płaskich podłoży dla ogniw stałotlenkowych wykorzystywane są przez wielu producentów do seryjnej produkcji dużych ogniw SOC (o powierzchni aktywnej $>90\text{ cm}^2$) przeznaczonych do pracy w stosach jako kluczowych elementach instalacji przemysłowych. Celem zachowania zalet wymienionych metod, głównie niskiego kosztu wytwórczego, prowadzone są prace nad optymalizacją mikrostruktury podłoży celem poprawy osiągniętych parametrów produkowanych ogniw.

We wszystkich niżej opisywanych przypadkach procesów wytwarzania porowatych elektrod, specjalnie dobrany materiał porotwórczy dodawany jest na wczesnym etapie wytwarzania do mieszanki proszków ceramicznych Ni/YSZ. Następnie materiał ten ulega gazyfikacji i usunięciu podczas procesu wypału bądź spiekania kolejnych warstw ogniwa SOC. Uproszczony schemat tego procesu został pokazany na Rys. 9. Powstała na skutek odpowiednio dobranej procedury wypału mikrostruktura osiąga swoje docelowe parametry po redukcji gotowego podłoża do cermetu Ni/YSZ, a rozmiar i kształt porów pozostaje ściśle powiązany

z charakterystyką użytego materiału porotwórczego. Kryteria doboru tego materiału to nie tylko jego morfologia, ale także charakter jego gazyfikacji w temperaturach wypału innych materiałów warstw ogniwa, kompatybilność z innymi materiałami w elektrodzie, możliwość gazyfikacji bez pozostawiania popiołów czy zanieczyszczeń mogących zatruwać elektrodę, a także dostępność i koszt środka porotwórczego. W ogniwach SOC wykonanych opisaną metodą największe zagęszczenie aktywnej elektrochemicznej siatki TPB znajduje się w dodatkowej warstwie funkcjonalnej elektrody paliwowej na głębokości 10-20 μm [64] w przekroju od warstwy elektrolitowej. Jak zostało pokazane w opisanych poniżej publikacjach, badacze poprzez dobór odpowiedniego środka porotwórczego oraz jego udziału w masie/paście starali się optymalizować strukturę porowatą podłoży dla jak najlepszej dyfuzji reagentów, badali również inne parametry osiągniętych spieków ceramicznych o danej mikrostrukturze pod kątem przewodnictwa elektrycznego oraz wytrzymałości mechanicznej.



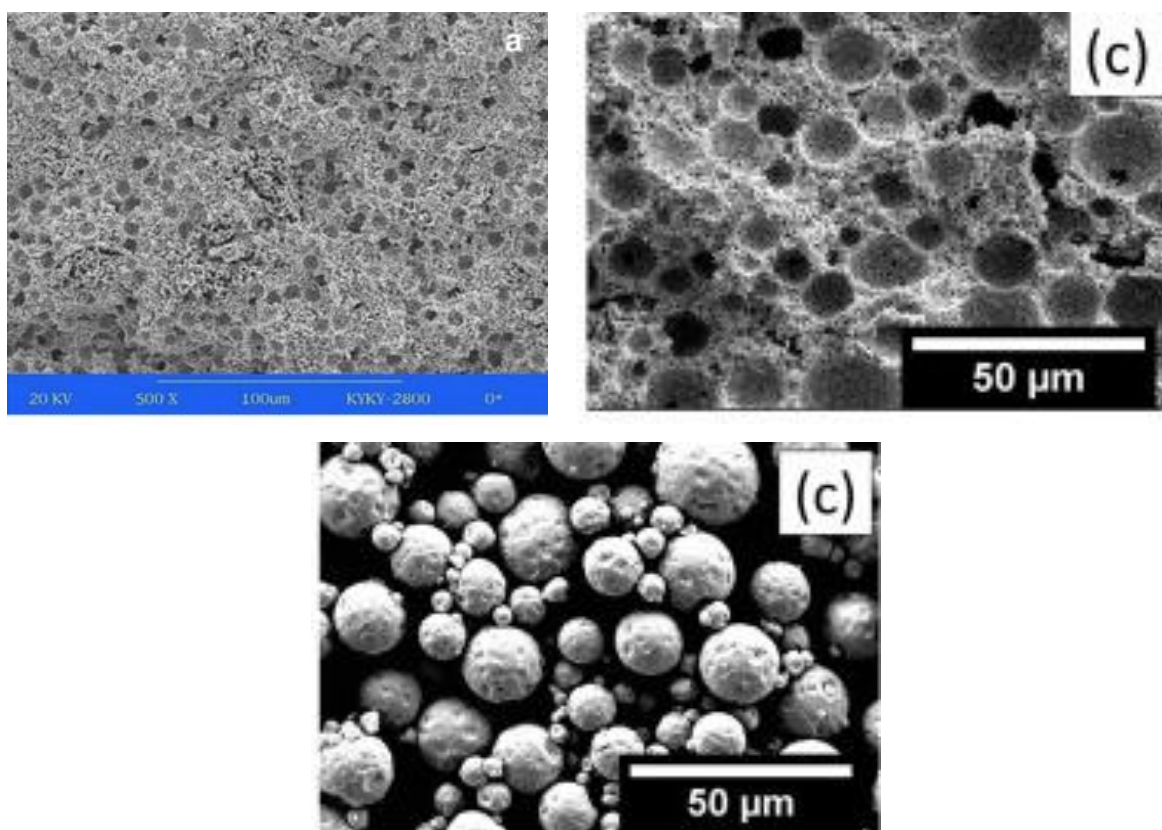
Rys. 9 Schemat ilustrujący metodę uzyskania struktury porowatej poprzez pirolizę dodatku porotwórczego (na podstawie [62])

Zgodnie z literaturą, jednym z najczęściej stosowanych środków porotwórczych jako dodatku w produkcji substratów podłoży formowanych różnymi metodami jest polimetakrylan metylu (oznaczany jako PMMA). Jest to organiczny materiał porotwórczy dostępny na rynku komercyjnym (m.in. Sekisui Plastics Co., Ltd., Sunjin Chem. Co., Ltd., Sigma-Aldrich). Dwie najwcześniejsze publikacje z 2009 roku opisują efekt dodatku PMMA do masy ceramicznej w konwencjonalnym procesie wytwarzania rurkowych podłoży ogniwa SOC

(ang. *microtubular SOC*) metodą wytłaczania (ang. *extrusion*). Roy et al. [65] badał wpływ porowatości rurek o średnicy 2,3 mm x 1,8 mm wykonanych z materiału Ni/GDC na ich wytrzymałość mechaniczną na rozrywanie ciśnieniem wewnętrznym. Porowatość ta była manipulowana dzięki dodatkowi PMMA w różnych dodatkach masowych do masy ceramicznej. Publikacja zawiera obrazy SEM ukazujące morfologię otrzymanych w mikrostrukturze porów, która powstała na skutek zastosowania danego rodzaju środka porotwórczego. Suzuki et al. [66] pokazał podobne ogniwa rurkowe z wykorzystaniem materiału Ni/ScSZ (z alternatywnym materiałem elektrolitowym skandowo-cerowo-cyrkonowym) dla obniżenia temperatury spiekania co także ma wpływ na finalną wartość porowatości. W tej publikacji, dla otrzymanych ogniw pokazany jest skumulowany rozkład wielkości porów w funkcji porowatości. Rozmiar porów dla zastosowanego PMMA w górnym przedziale dochodzi do 5 μm . W kolejnych trzech publikacjach autorzy, przy wykorzystaniu PMMA jako środka porotwórczego, dodatkowo badali wpływ udziału procentowego jego dodatku do masy ceramicznej na finalną porowatość podłoży przed i po redukcji tlenku niklu do niklu metalicznego. Mingyi et al. [67] opisuje modyfikacje mikrostruktury podłoża Ni/YSZ przeznaczonego jako katoda ogniwa SOE. Do mieszanki proszku ceramicznego jako materiału do wytworzenia substratów dodano PMMA w dla pięciu różnych udziałów masowych w przedziale 5-30 mas.%. Następnie, z przygotowanych proszków, metodą prasowania na sucho (ang. *dry pressing*) wykonano płaskie, okrągłe podłoża o średnicy 20 mm. Dla wszystkich tak otrzymanych podłoży zmierzono porowatość całkowitą przed i po redukcji oraz przewodnictwo elektronowe po redukcji. Kim et al. [68] w swojej publikacji opisał podłoża Ni/YSZ wytwarzane identyczną metodą, o podobnych wymiarach. Zastosowano tutaj dodatek PMMA do mieszanki proszków ceramicznych dla 5 różnych udziałów masowych w przedziale 0-9 mas.%. Oprócz określenia porowatości otrzymanych mikrostruktur, praca ta zawiera badania zależności dodatku PMMA oraz ilości tego dodatku w masie ceramicznej na charakter kurczenia się płaskich podłoży podczas spiekania kolejno naniesionej warstwy elektrolitowej. Charakterystyka ta ma kluczowe znaczenie dla możliwości adaptacji zaproponowanych modyfikacji do procesu wytwarzania ogniw o większej powierzchni. Publikacja Panahi et al. [69], co niezwykle wartościowe dla przedmiotu tej rozprawy, opisuje podłoża Ni/YSZ wykonane metodą wtrysku ciśnieniowego masy ceramicznej przy zawartości pięciu różnych dodatków masowych PMMA jako środka porotwórczego w zakresie 0-40 obj.%. Pokazany został wpływ udziału dodatku PMMA na lepkość masy wtryskowej, co narzuca konieczność dostosowania parametrów procesu wytwarzania do składu masy wtryskowej. Badano także wpływ dodatku PMMA na skurcz podłoży w procesie spiekania, porowatość całkowitą

i otwartą otrzymanych podłoży po spieczeniu, morfologię porów, przewodnictwo elektryczne oraz wytrzymałość mechaniczną płaskich podłoży. Praca ta definiuje także maksymalny dodatek środka porotwórczego PMMA, który może wpływać na zwiększenie porowatości gotowego podłoża oraz gwarantuje jego minimalne dopuszczalne właściwości mechaniczne. W trzech pracach Sarikaya et al. [70-72] zawiera się porównanie właściwości fizycznych i chemicznych kilku środków porotwórczych, w tym PMMA, oraz właściwości mikrostrukturalnych elementów ceramicznych wykonanych z dodatkiem tych środków metodą odlewania na folii (ang. *tape casting*). W dwóch nowszych publikacjach Lee et al. [73] i Bernadet et al. [74] wykorzystano PMMA jako środek porotwórczy do wytworzenia tą samą metodą podłoży Ni/YSZ przeznaczonych dla ogniw pracujących w trybie co-SOE i rSOC. W pierwszej ze wspomnianych publikacji pięć ogniw guzikowych SOE o różnych dodatkach PMMA w podłożu zostało poddane eksperymentalnym badaniom elektrochemicznym. Celem tych badań było określenie wpływu zmiany porowatości podłoża ogniwa SOE na osiągi w trybie wysokotemperaturowej elektrolizy. Użyto techniki pomiarowe jak krzywe i-V oraz spektroskopia EIS z analizą danych według DRT oraz modelowaniem obwodu zastępczego. Dla badanych pięciu próbek dodatek PMMA zmieniał się w zakresie 5-25 obj.%, a uzyskana porowatość całkowita zredukowanych podłoży w zakresie 33-39 %. Wyniki badań elektrochemicznych wskazują na wyraźny spadek oporności polaryzacyjnej ogniw w obszarze procesów o wysokiej stałej czasowej (0,01-0,1 s) związanych ze zjawiskiem dyfuzji gazów w elektrodzie paliwowej. Zjawiska strat stężeniowych oraz przegięcia krzywych na wykresach i-V zachodzą dla wyższych gęstości prądu wraz ze wzrostem porowatości podłoża ogniwa. Jednocześnie w pracy wykazano, iż wzrost porowatości podłoża przekłada się na podniesienie oporności omowej ogniwa. Dlatego pomimo spadku oporności polaryzacyjnej zachodzącego wraz ze wzrostem oporności podłoża, najwyższe osiągi elektrochemiczne wykazało ogniwo SOE z dodatkiem 20 obj.% PMMA.

Na podstawie wyżej wymienionych pozycji literaturowych można określić parametry mikrostrukturalne przeznaczonych do ogniw SOC podłoży Ni/YSZ wykonanych różnymi metodami, gdzie struktura porowata modyfikowana była dzięki dodatkowi PMMA do masy ceramicznej. Ponadto pozwala to opisać wpływ dodatku tego materiału na parametry procesów wytwarzania. Na Rys. 10 pokazano obrazy SEM przekrojów przykładowych mikrostruktur przekrojów podłoży Ni/YSZ (po redukcji) oraz obraz SEM samego proszku PMMA.



Rys. 10 Obrazy SEM mikrostruktur Ni/YSZ otrzymanych z wykorzystaniem PMMA (górny lewy [67], górny prawy [70]). Obraz SEM wykorzystanego proszku PMMA (dolny [70])

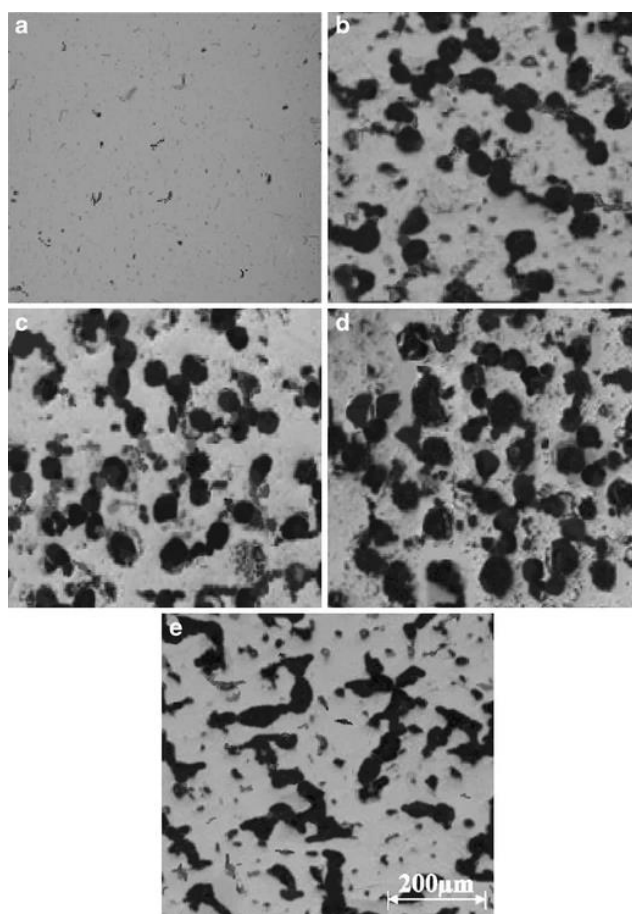
Odzwierciedlające morfologię proszku PMMA pory posiadają kształt sferyczny, o niskim współczynniku kształtu ~ 1 (proporcji długości do wysokości, ang. *aspect ratio*). Rozłożone są równomiernie na całej powierzchni przekroju. Dzięki temu taka struktura porowata może osiągać bardzo niewielki [69] lub nawet zerowy [70, 71] udział porów zamkniętych, a porowatość otwartą zbliżoną bądź równą porowatości całkowitej. Taka morfologia środka porotwórczego zapewnia małą podatność porów na zapadanie podczas wypału w wysokiej temperaturze spiekania warstwy elektrolitowej (1350-1500°C). Prezentowane wyniki porozymetrii rtęciowej wskazują, iż struktura otwarta struktura porów pozostawionych przez dodatek PMMA uzyskuje połączenie z porami submikronowymi ukształtowanymi w procesie redukcji tlenku niklu, w szczególności w obszarze blisko elektrolitu o najwyższym zagęszczeniu aktywnej siatki TPB. Taka mikrostruktura podłoża zapewnia perkolację dla fazy gazowej do tych miejsc. Źródło [72] podaje rozkład wielkości ziaren dla komercyjnie pozyskanego proszku PMMA (Sekisui, Osaka, Japan). Rozkład ten mieści się w zakresie 3-50 μm, podane są także dokładniejsze dane statystyczne dla tego rozkładu.

Opisany wpływ morfologii materiału porotwórczego PMMA na kształt mikrostruktury podłoża wytworzonego z jego użyciem przesądza także o możliwościach zwiększania jego porowatości otwartej metodą zwiększania udziału dodatku PMMA w masie ceramicznej. Tabela 1 zestawia dane z wybranych opisanych źródeł pokazujących w jakim stopniu zwiększanie dodatku PMMA w masie ceramicznej po produkcji podłoży wpływało na zwiększenie porowatości gotowych, zredukowanych podłoży.

Tabela 1 Wartości porowatości podłoży zredukowanych dla różnych udziałów dodatku PMMA w masie ceramicznej

Dodatek PMMA	Porowatość całkowita	Porowatość otwarta	Temperatura spiekania [°C]	Metoda produkcji podłoża	Źródło
5 mas. %	36				
10	45				
15	53	b.d.	1400	Prasowanie na sucho	[67]
20	58				
30	62				
0 mas. %	24				
2	28				
5,7	34	b.d.	1400	Prasowanie na sucho	[68]
7,4	36				
9	42				
0 obj. %	7	1,5			
10	22,5	19,1			
20	32,6	29,8	1500	Wtrysk wysokociśnieniowy	[69]
30	46,3	41,5			
40	34,1	26,2			
25,3 obj. %	50	50	1350	Odlewanie masy	[70]
25,3 obj. %	49,4	49,4	1350	Odlewanie masy	[71]

Jak wynika z danych w tabeli, zwiększanie dodatku PMMA ma znaczny potencjał podwyższania porowatości otrzymywanych mikrostruktur. Co interesujące, w przypadku podłoży wykonywanych metodą wtrysku wysokociśnieniowego, zwiększenie objętościowego dodatku PMMA z 30 % do 40 % skutkowało nagłym spadkiem porowatości osiągniętej mikrostruktury. Jak podaje źródło, zbyt wysoka proporcja dodatku porotwórczego do proszku ceramicznego uniemożliwiła w tym przypadku poprawne spieczenie podłoża. Obrazy SEM zglądów przekrojów podłoży prezentowanych w tej pracy pokazano na Rys. 11.



Rys. 11 Mikrostruktury podłoży wykonywanych metodą wtrysku ciśnieniowego dla różnych dodatków PMMA: a) 0%, b)10%, c)20%, d)30%, e)40% (źródło: [69])

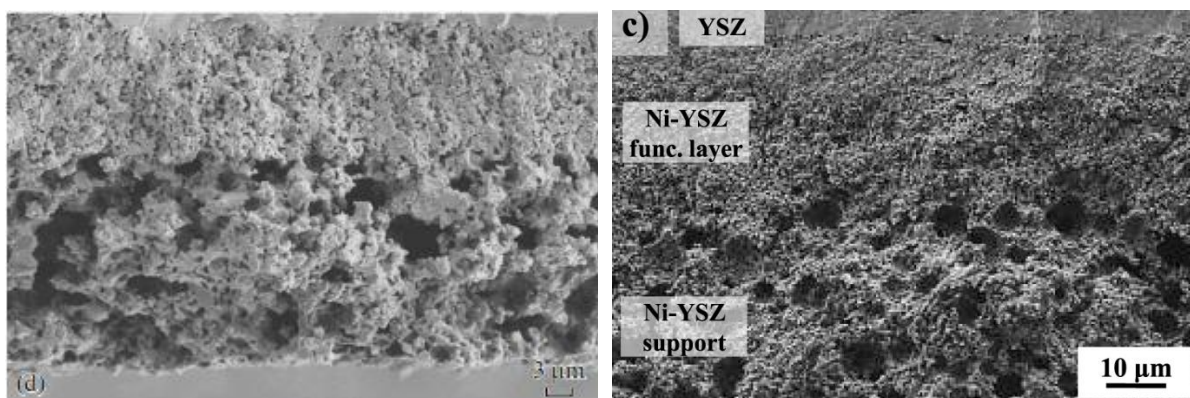
Jak widać na rysunku, siatka sferycznych porów zwiększa swój udział objętościowy wraz ze zwiększeniem dodatku PMMA od 0 do 30%. Pory pozostają połączone ze sobą i nie dostrzeżono wyraźnie odizolowanych porów, co potwierdza raportowaną w literaturze i dyskutowaną wyżej niewielką różnicę w porowatości całkowitej i otwartej.

W literaturze można zauważyć, iż innym popularnym organicznym materiałem porotwórczym wykorzystywanym w produkcji porowatej ceramiki jest skrobia różnego pochodzenia. Ze względu na swoją dostępność i niski koszt w wielu pracach została zaadaptowana w procesie wytwarzania podłoży dla ogniw SOC. W publikacji z roku 2006 Gregorova et al. [75] porównano morfologię cząstek pięciu rodzajów skrobi (skrobia ryżowa, ziemniaczana, kukurydziana, z tapioki oraz pszenna) jako potencjalnych materiałów porotwórczych w technologiach ceramicznych. Spośród nich skrobia ryżowa posiada ziarna o zdecydowanie najmniejszym rozmiarze (4-5 μm) oraz izometryczny kształt cząstek o współczynniku kształtu zbliżonym do 1. Na drugim biegunie znalazła się skrobia ziemniaczana o największym rozmiarze ziaren (45-50 μm) i najwyższym współczynniku kształtu ($\sim 1,3$ - $1,4$). Wyjaśnia to, dlaczego to skrobia ryżowa jako dodatek porotwórczy najczęściej występuje w kolejnych latach w literaturze związanej z technologiami ogniw SOC. Haslam et. al [76] opisuje produkcję podłoży metodą prasowania na sucho z przygotowanego proszku ceramicznego Ni/YSZ z dodatkiem skrobi ryżowej w trzech różnych udziałach masowych, w przedziale 10-30 mas.%. Publikacja nie podaje jednak porowatości uzyskanych mikrostruktur przed czy po redukcji. Burmistrov et al. [77] prezentuje rezultaty dodatku skrobi ryżowej jako środka porotwórczego do warstwy kontaktowej Ni/10Sc1CeSZ nakładanej sitodrukiem na ogniwa o podłożu elektrolitowym. Chociaż, artykuł ten nie odnosi do modyfikacji w podłożach ogniw SOC, wartościowe przedstawione obrazy morfologii uzyskanych struktur porowatych wspomnianych warstw. Wykonano pięć próbek z dodatkiem skrobi ryżowej w zakresie 5-15 mas.%, nie podano jednak danych o porowatości. We wspomnianej już publikacji [74] na bazie podłoży Ni/YSZ wykonanych metodą odlewania na taśmie porównano mikrostruktury uzyskane z dodatkiem skrobi ryżowej i PMMA. Porównanie trzech rodzajów skrobi (ryżowej, kukurydzianej i ziemniaczanej) jako środka porotwórczego w produkcji ceramiki pokazano w źródle [78]. Skrobię ryżową w trzech różnych dodatkach 1,5, 3, 5 obj.% wykorzystano w produkcji rurkowych podłoży w pracy Shao et al. [79], artykuł nie zawiera pomiarów parametrów mikrostrukturalnych, ale opisuje wyniki przeprowadzonych pomiarów elektrochemicznych dla wykonanych na tych podłożach ogniw SOE. Posłużono się technikami pomiarowymi krzywych i-V oraz spektroskopii EIS. Krzywe i-V skanowano do napięcia 1,3 V. Co ciekawe, próbka z dodatkiem 3 obj.% skrobi w podłożu wykazała najlepsze osiągi i brak efektów strat stężeniowych z liniową krzywą i-V. Dla próbek z dodatkiem 1,5 i 5 obj.% skrobi w podłożu straty stężeniowe były widoczne. Największe dla ogniwa z najmniejszym dodatkiem skrobi. Pomiary spektrów EIS potwierdzają spadek oporności polaryzacyjnej ogniwa SOE wraz ze wzrostem dodatku skrobi w podłożu z 1,5 do 3 obj.% (z 0,48 do 0,45 Ωcm^2). Wykazano

jednak gwałtowny wzrost oporności polaryzacyjnej wraz ze zwiększeniem dodatku skrobi z 3 do 5 obj.% (z 0.45 do 0.60 Ωcm^2). Na spektrach EIS opisano wzrost oporności w obszarze wysokich częstotliwości skanowania, charakterystycznych dla zjawiska wymiany ładunku w procesach elektrochemicznych. Dlatego też autorzy tłumaczą to zjawisko obniżeniem gęstości siatki TPB poprzez zbyt wysoki dodatek środka porotwórczego.

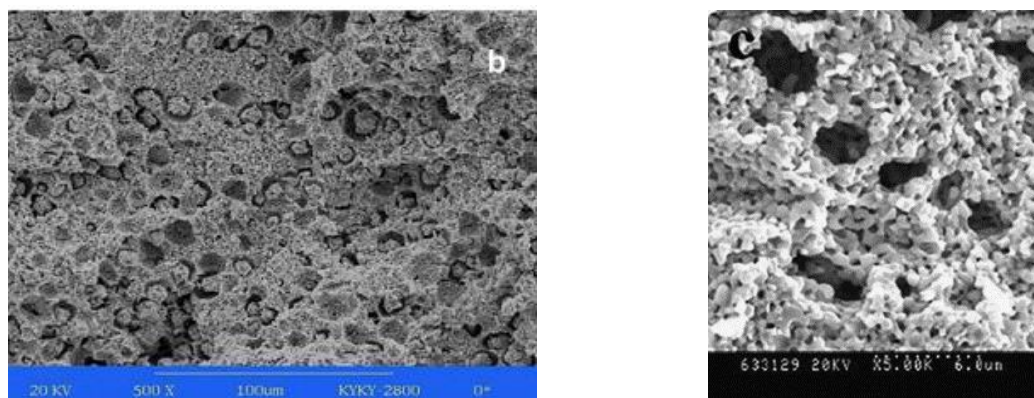
W publikacji Chen et al. [80] metodą prasowania na sucho wykonano podłoża z proszku NiO/YSZ z dodatkiem skrobi pszennej jako środka porotwórczego dla udziałów 0, 10, 20, 30 mas.%. Ukazano obrazy SEM przełamów osiągniętych mikrostruktur po redukcji. Określono także wpływ udziału środka porotwórczego na osiąganą porowatość podłoży i ich przewodnictwo elektryczne. Liu et al. [81] wykorzystał skrobię z tapioki jako dodatek w produkcji podłoży NiO/YSZ metodą prasowania na sucho dla ogniw symetrycznych. Publikacja nie zawiera jednak opisu osiągniętej mikrostruktury podłoża, gdyż skupiła się na zagadnieniach związanych z inną warstwą funkcjonalną ogniwa. W opisanym już powyżej artykule [67] badania analogiczne jak dla dodatku PMMA przeprowadzono dla dodatku skrobi ziemniaczanej, uzyskując zgoła inny charakter mikrostruktury gotowych podłoży. Skrobię ziemniaczaną wykorzystano także w pracy [82], gdzie metodą prasowania na sucho wytworzono podłoża z cermetu Ni/SDC. Zastosowano cztery dodatki masowe skrobi ziemniaczanej w przedziale 5-20 mas.%. Chociaż porowatość otrzymanych podłoży rosła wraz ze wzrostem udziału dodatku środka porotwórczego, w mikrostrukturach dla dodatku powyżej 10 mas.% zaobserwowano tworzenie się aglomeratów ziaren skrobi. Skutkowało to powstaniem pojedynczych porów o wysokim współczynniku kształtu i zwiększonym rozmiarze, co wpływało na osłabienie wytrzymałości mechanicznej podłoża.

Z wymienionych wyżej źródeł literaturowych można wywnioskować ogólne charakterystyki mikrostruktur podłoży dla ogniw SOC, gdzie w procesie ich produkcji jako środek porotwórczy wykorzystywano skrobię różnego pochodzenia.



Rys. 12 Obrazy SEM mikrostruktur zredukowanych otrzymanych z wykorzystaniem skrobi ryżowej, dolna warstwa na obu zdjęciach (źródła: lewy: [77], prawy: [74])

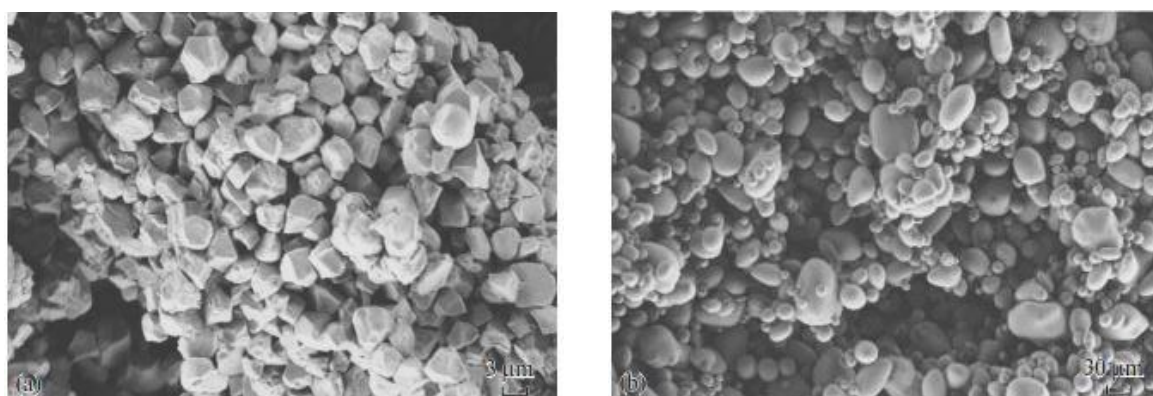
Na powyższym Rys. 12 pokazano pory uzyskane dzięki dodatkowi skrobi ryżowej. Mają one kształt zbliżony do sferycznego, o niskim współczynniku kształtu. Rozkład porów jest równomierny na powierzchni przekroju warstw. Rozmiar tych porów nie przekracza $5\mu\text{m}$, a zakres wielkości porów jest wąski, węższy niż w przypadku mikrostruktur uzyskanych z dodatkiem PMMA. Z tego względu prawdopodobnie większy udział dodatku skrobi ryżowej jako środka porotwórczego jest niezbędny do uzyskania połączenia pomiędzy dużymi porami i wysokiej perkolacji dla fazy gazowej.



Rys. 13 Obrazy SEM mikrostruktur zredukowanych otrzymanych z wykorzystaniem skrobi ziemniaczanej (lewy, źródło [67]) i skrobi pszennej (prawy, źródło: [80])

Mikrostruktury podłoży uzyskanych z wykorzystaniem dwu kolejnych rodzajów skrobi pokazano na Rys. 13. Zastosowanie skrobi pszennej pod względem rozmiaru i rozkładu dużych porów daje rezultaty podobne zastosowaniu skrobi ryżowej. Charakter morfologii struktury

porowatej podłoża wytworzonego przy użyciu skrobi ziemniaczanej jest już zgoła inny. Rozmiar porów przekracza 10 μm , posiadają one anizotropowy, pierścieniowy kształt o wyższym współczynniku kształtu niż w przypadku skrobi ryżowej i pszennej co negatywnie wpływa na ich wzajemne połączenie oraz ogranicza wzrost porowatości otwartej mikrostruktury przy zwiększaniu udziału środka porotwórczego.



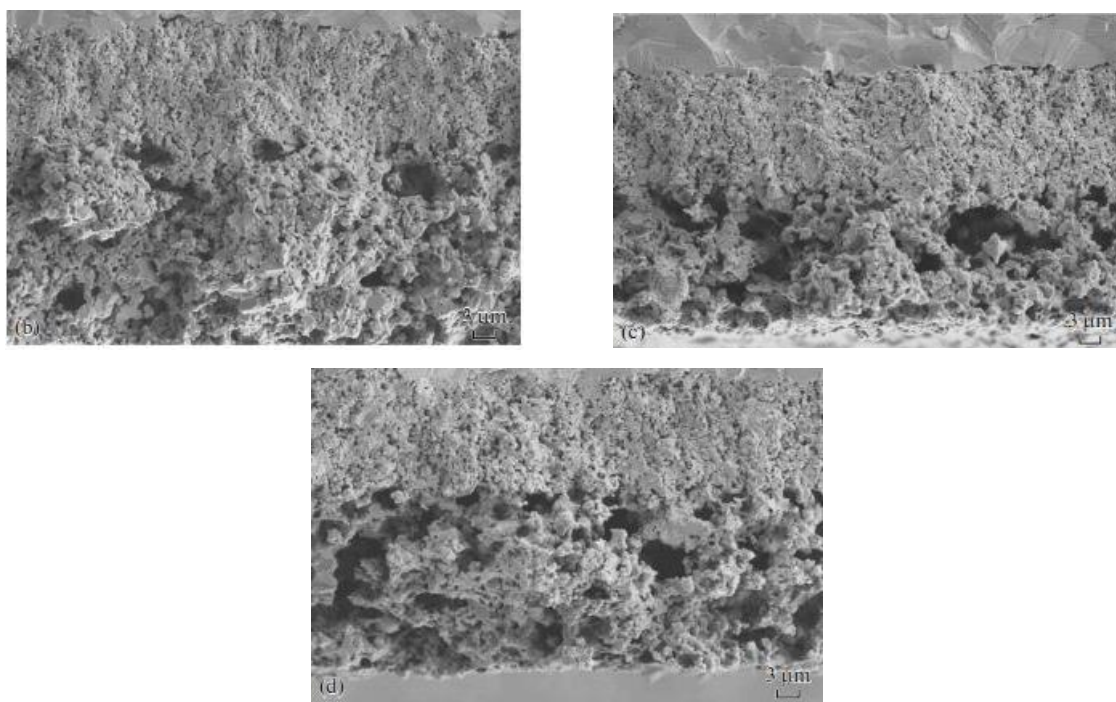
Rys. 14 Obrazy SEM ziaren skrobi używanej jako środek porotwórczy (lewy: skrobia ryżowa, prawy: skrobia ziemniaczana, źródło: [77])

Zdjęcia SEM proszków skrobi ryżowej i ziemniaczanej pochodzące z innej publikacji na Rys. 14 pokazują, iż różnica wielkości ziaren może być bardzo duża. Skrobia ziemniaczana wykazuje szeroki rozkład wielkości ziaren od 5-80 μm , skrobia ryżowa 2-10 μm . Kontynuując powyższe rozważania, konieczne było zebranie danych z literatury o tym, jaki wpływ na wzrost porowatości materiału Ni/YSZ miało zwiększanie dodatku różnych rodzajów skrobi. Pokazano to w Tabeli 2.

Tabela 2 Wartości porowatości podłoży zredukowanych dla różnych udziałów dodatku trzech rodzajów skrobi w masie ceramicznej

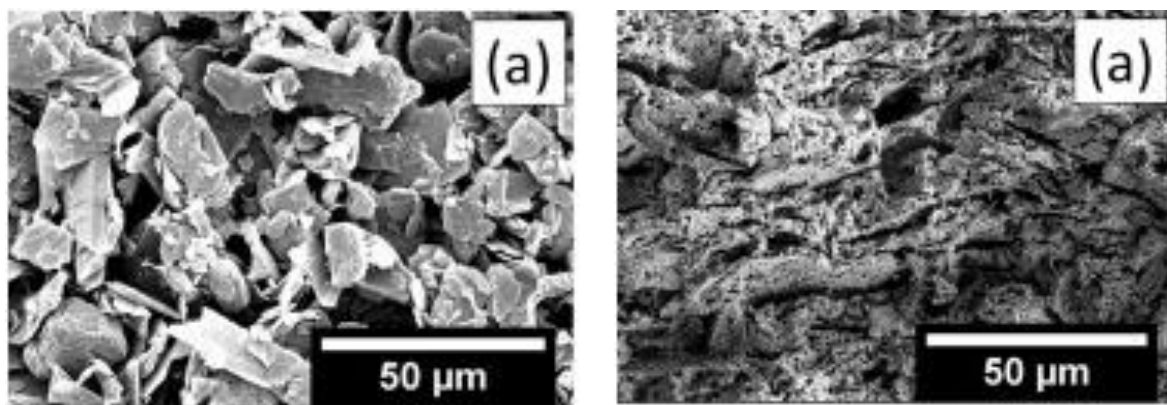
Udział dodatku	Rodzaj skrobi	Porowatość całkowita	Temperatura spiekania [°C]	Metoda produkcji podłoża	Źródło
28 obj. %	ryżowa	35	1350	odlewanie masy	[74]
5 mas. %		36			
10		41			
15	ziemniaczana	47	1400	prasowanie na sucho	[67]
20		52			
30		57			
0 mas. %		17			
5		30			
10	ziemniaczana	35	1350	prasowanie na sucho	[82]
15		44			
20		43			
10 mas. %		37			
20	pszenna	43	1400	prasowanie na sucho	[80]
30		49			

Spośród wymienionych rodzajów skrobi jako dodatków porotwórczych w procesie wytwarzania podłoży do ogniw SOC, skrobia ryżowa wyróżnia się najmniejszym rozmiarem ziaren oraz wąskim rozkładem rozmiaru ziaren. Ich morfologia jest dość zbliżona do opisanego wyżej PMMA. Na Rys. 15 poniżej widoczne jest jak zwiększanie udziału dodatku skrobi ryżowej w masie ceramicznej wpływa na wzrost porowatości warstwy. Największe pory, których morfologia odpowiada zastosowanemu proszkowi skrobi ryżowej, zyskują połączenie między sobą, tworząc perkolację dla dyfuzji fazy gazowej w głąb elektrody.



Rys. 15 Obrazy SEM widocznej u dołu, zredukowanej warstwy Ni/10Sc1CeSZ dla 3 udziałów skrobi ryżowej. Lewy: 5 mas. %, prawy: 10 mas.%, dolny: 15 mas.% (źródło: [77])

Obok dwóch opisanych powyżej organicznych materiałów porotwórczych, z których PMMA jest pochodzenia syntetycznego, a skrobie pochodzenia naturalnego, w literaturze przedmiotu szeroko występuje węgiel w różnych postaciach jako nieorganiczny materiał porotwórczy. Najczęściej wykorzystywanym przez badaczy w pracach nad podłożami do ogniw SOC jest grafit płatkowy pochodzenia naturalnego. Sarikaya et al. [72] podaje statystyczny rozkład wielkości cząstek grafitu płatkowego. Szeroki zakres rozkładu wynosi 2-100 μm . Średnia i mediana w tym rozkładzie to kolejno 6,59 μm i 13,57 μm , co wskazuje na duży udział drobniejszych cząstek. Xiao et al. [83] wykonał podłoża Ni/YSZ o okrągłym kształcie stożkowym, metodą wtłaczania niskociśnieniowego (ang. *Low Pressure Injection Moulding*) dla pięciu różnych zawartości grafitu płatkowego w zakresie od 0-20 mas.%. Dalej porównano osiągi elektrochemiczne gotowych ogniw. W publikacji Drożdż et al. [84] do wytworzenia substratów NiO/YSZ wykorzystano dwa rodzaje środków porotwórczych, grafit oraz wodorowęglan amonu. Dla obu zastosowano dodatek w kilku udziałach masowych, porównano charakterystyki osiągniętych mikrostruktur. Na Rys. 16 poniżej ukazano morfologię grafitu płatkowego jako materiału porotwórczego oraz porów pozostawionych w mikrostrukturze przez ten materiał.

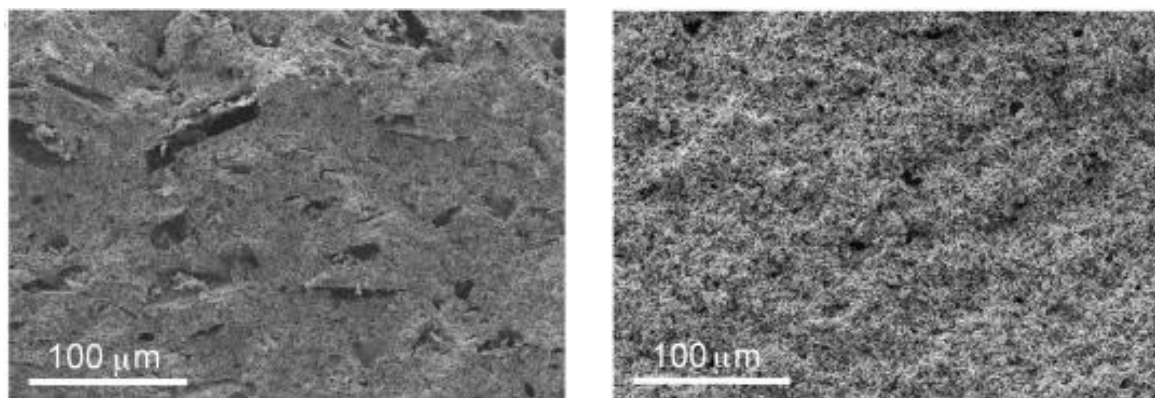


Rys. 16 Obrazy SEM proszku grafitu płatkowego (po lewej) i mikrostruktury podłoża Ni/YSZ wykonanej z dodatkiem grafitu płatkowego (po prawej) (źródło: [71])

Na tle dotychczas opisywanych materiałów porotwórczych oraz powiązanych mikrostruktur podłoży, grafit płatkowy w swojej morfologii wyróżnia się zdecydowaną anizometrią ziaren o bardzo wysokim współczynniku kształtu. Co charakterystyczne dla mikrostruktur otrzymywanych przy użyciu grafitu płatkowego, długie i płaskie pory ułożone są w kierunku równoległym do płaszczyzny podłoża i warstwy elektrolitu. Zatem prostopadłe do kierunku dyfuzji gazów wewnątrz podłoża ułożenie porów jest niekorzystne dla efektywnego transportu fazy gazowej do miejsc aktywnych elektrochemicznie. W dwóch pracach Sarikaya et al. [70, 71] wykonano badania porozymetrii rtęciowej dla podłoży Ni/YSZ wytworzonych z dodatkiem grafitu płatkowego oraz z dodatkiem PMMA. Badania te wskazują na znacznie słabsze połączenie struktury dużych porów w przypadku grafitu. Co więcej, najmniejszy rozmiar porów zbadany metodą porozymetrii to $0,06\ \mu\text{m}$ dla PMMA oraz $0,2\ \mu\text{m}$ dla grafitu. Świadczy to, iż otwarta struktura porowata utworzona przez grafit nie uzyskała perkolacji z porami o najmniejszym rozmiarze, powstałymi wskutek redukcji tlenku niklu w obszarze blisko warstwy elektrolitowej, o największym zagęszczeniu granic TPB. Laguna-Bercero et al. [85] wykonując rurkowe podłoża Ni-YSZ, także pokazał porównanie tych dwóch materiałów porotwórczych dodatkowo stosując mieszankę grafitu płatkowego i PMMA w równych proporcjach masowych. Mikrostruktura osiągnięta z wykorzystaniem grafitu cechowała się wyższym udziałem porowatości zamkniętej (4 % dla grafitu, 1 % dla PMMA) oraz większym rozmiarem porów w obszarze blisko warstwy elektrolitowej. Ze względu na mniejszy skurcz podczas spiekania, podłoże z grafitem uzyskało wyższą całkowitą porowatość niż z PMMA dla identycznego dodatku 30 obj.%. Zawarte w pracy badania rozszerzono o badania eksperymentalne dla wyznaczenia charakterystyk elektrochemicznych ogniw SOE opartych o wykonane podłoża. Badacze wykorzystali techniki pomiarowe krzywych i-V oraz

spektroskopii EIS z dopasowaniem otrzymanych spektrów do obwodów zastępczych. Badania wykazały, iż w tym przedziale porowatości otwartej podłoży (51 % dla grafitu płatkowego, 41 % dla PMMA i 45 % dla mieszanki materiałów), żadne ogniwo nie wykazuje ograniczanych warunków dla dyfuzji reagentów wewnątrz elektrody paliwowej. Oporności elementów obwodu zastępczego dla najniższych częstotliwości (1-10 Hz) były niemal identyczne dla wszystkich badanych ogniw. Ogniwo z dodatkiem grafitu płatkowego wykazało jednoznacznie najwyższą oporność całkowitą ($1,07 \Omega\text{cm}^2$ w 800°C), a ogniwo z dodatkiem PMMA najniższą ($0,74 \Omega\text{cm}^2$ w 800°C). Różnica w opornościach badanych ogniw wynikała w pełni z różnic w oporności polaryzacyjnej, dokładniej oporności elementu obwodu zastępczego o wysokiej częstotliwości charakterystycznej (15-20 kHz), co odpowiada procesom wymiany ładunku. Wskazuje to istotne różnice w gęstości aktywnej siatki TPB pomiędzy ogniwami. Równomierne rozłożenie porów oraz większy udział porów mniejszych w mikrostrukturze elektrod paliwowych wykonanych z użyciem PMMA sprzyja powstawaniu granic TPB, w porównaniu do skrajnie różnego kształtu mikrostruktury otrzymanej z użyciem grafitu płatkowego. W prezentowanych badaniach miało to kluczowe znaczenie, gdyż w wykonanych ogniwach SOE nie zastosowano dodatkowej warstwy funkcjonalnej elektrody paliwowej, a wszystkie procesy elektrochemiczne po stronie paliwowej zachodziły w podłożu ogniwa.

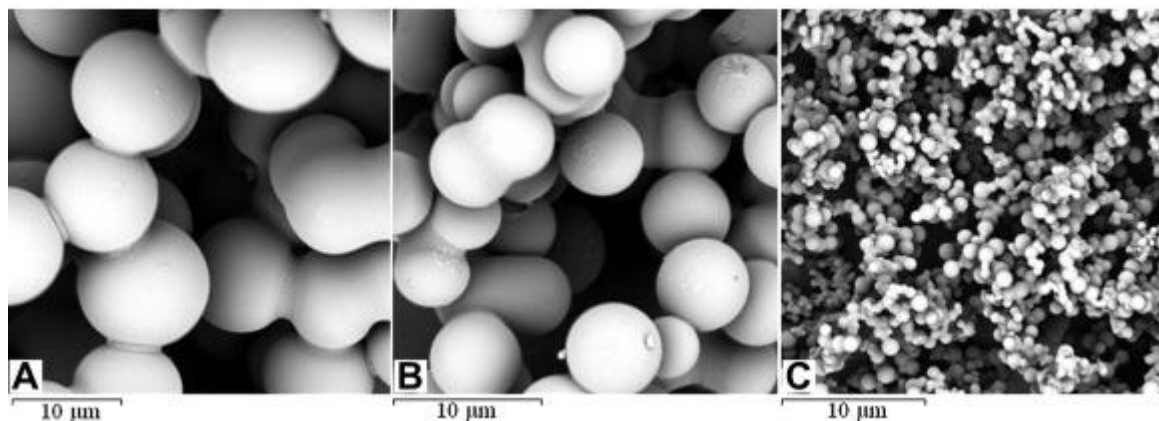
Sanson et al. [86] w swojej pracy porównuje grafit płatkowy z drugim rodzajem węgla, sadzą oraz dwoma rodzajami skrobi, ryżową i ziemniaczaną. Metodą odlewania na taśmie wykonano podłoża Ni/YSZ z dodatkiem tych czterech środków porotwórczych przy niewielkim udziale 10 obj.%. Rys. 17 poniżej pokazuje pochodzące z tej publikacji mikrostruktury podłoży wykonane z dodatkiem grafitu i sadzy.



Rys. 17 Obrazy SEM mikrostruktur podłoży Ni/YSZ wykonanych z dodatkiem grafitu płatkowego (po lewej) i sadzy (po prawej) (ze źródła [86])

Zarówno w przypadku grafitu jak i sadzy osiągnięto wyższe porowatości niż w przypadku obu rodzajów skrobi (kolejno 46 % i 48,3 %). Podłoże z dodatkiem grafitu wykazało najniższy stopień skurczy podczas spiekania (8,2 %), a to z dodatkiem sadzy najwyższy (11,3 %). Pomimo tego ta druga mikrostruktura osiągnęła najwyższą porowatość. Zastosowana sadza posiadała ziarna o wymiarach $< 1 \mu\text{m}$, mniejsze od ziaren proszku ceramicznego Ni/YSZ, co utrudniło ich spiekanie i wpłynęło na podwyższenie porowatości otrzymanej mikrostruktury. Co można zauważyć, sadza jako środek porotwórczy tworzy mikrostrukturę zgoła odmienną od grafitu. Pory są mniejsze i bardziej równomiernie rozlokowane, szczególnie w bliskości elektrolitu, co musi tworzyć lepsze warunki dla transportu gazów wewnątrz podłoża. Najszersze zestawienie i porównanie różnych rodzajów węglowych materiałów porotwórczych znalazło się w niedawno opublikowanej pracy Cigdem et al. [87]. Wytwarzając metodą wytłaczania rurkowe podłoża Ni/YSZ, zastosowano spektrum dodatków porotwórczych, w tym: grafit syntetyczny (o wielkości ziaren $< 20 \mu\text{m}$), drobny grafit naturalny (o wielkości ziaren 7-10 μm), węgiel aktywowany oraz grafit płatkowy o morfologii ziaren identycznej jak w wyżej opisanych publikacjach, oraz dla porównania skrobię ryżową. Dla każdego z tych dodatków udział w masie ceramicznej wyniósł 20 obj.%. Ponadto grafit płatkowy zastosowano w pięciu dodatkach o udziale objętościowym w przedziale 15-25 obj.%. Przeprowadzone badania dowodzą, iż dla jednakowego dodatku procentowego środka porotwórczego to rozkład wielkości ziaren materiału porotwórczego w największym stopniu decyduje o osiągniętej porowatości mikrostruktury. Im większy rozmiar ziaren, tym większa porowatość podłoża, dlatego najwyższe porowatości osiągnięto dla grafitu płatkowego (35,3 %) i skrobi ryżowej (36,7 %), której ziarna mogą dodatkowo tworzyć większe aglomeraty. Najniższą zaś porowatość osiągnięto dla grafitu o najdrobniejszym rozmiarze ziaren (7-10 μm). Stwierdzono także, iż rozmiar kurczenia się podłoża podczas spiekania zależy głównie od rozmiaru ziaren materiału porotwórczego. Dla grafitu płatkowego zanotowano najniższy skurcz spośród wszystkich rodzajów zastosowanego węgla przy tym samym udziale. Kolejnym czynnikiem wpływającym na rozmiar skurczu jest temperatura zgazowania materiału porotwórczego. Temperatura ta różniła się znacznie jedynie dla skrobi ryżowej, który to materiał jako organiczny ma znacznie niższą temperaturę gazyfikacji niż węgiel. Na tym przykładzie pokazano, że obniżona temperatura dekompozycji materiału porotwórczego wpływa na zwiększony skurcz podłoża podczas spiekania co negatywnie wpływa na wzrost ostatecznej porowatości. Ostatnim, pochodzącym z literatury przykładem rodzaju węgla jako dodatku porotwórczego są mikro-kulki węgla preparowane z cukru spożywczego według metody opisanej w źródle [88]. Artykuł Horri et al. [89] opisuje zastosowanie takich kulek węglowych

w trzech różnych gradacjach ziaren jako materiału porotwórczego do wytworzenia podłoża NiO/YSZ metodą prasowania na sucho. Średnice kulek w poszczególnych gradacjach to 11,5 μm , 4,4 μm i 0,27 μm . Dla każdego z tych materiałów porotwórczych zastosowano pięć różnych dodatków objętościowych do masy ceramicznej w przedziale 4,4-44,6 obj.%. Na Rys. 18 pokazano obrazy SEM zastosowanych kulek węglowych.



Rys. 18 Obrazy SEM kulek węglowych w 3 rozmiarach ziaren A:11,5 μm B:4,4 μm C:0,27 μm przedstawionych w publikacji [89]

Niekwestionowaną zaletą pokazanych kulek węglowych jako materiału porotwórczego jest sferyczny kształt cząstek oraz bardzo wąski rozkład wielkości cząstek. Dla dwóch rodzajów kulek węglowych o większych średnicach ziaren otrzymane mikrostruktury porowate Ni/YSZ odzwierciedlały morfologie zastosowanych dodatków porotwórczych, a porowatość znacznie wzrastała z większym udziałem dodatku w masie ceramicznej. Średnica cząstek najdrobniejszych kulek węglowych była porównywalna z rozmiarem porów, jakie w strukturze cermetu powstają wskutek redukcji tlenku niklu do niklu metalicznego. Zatem dopiero udział tego dodatku w masie ceramicznej przekraczający 10 obj.% istotnie wpływał na zwiększenie porowatości podłoża. Dodatkowo stwierdzono, iż ze względu na mały rozmiar, kulki węglowe o najmniejszej średnicy mają tendencję do tworzenia aglomeratów w procesie przygotowania proszku przeznaczonego do prasowania. Skutkowało to powstaniem porów o rozmiarach kilkakrotnie przekraczających średnicę kulek. Badania skurczu próbek podczas spiekania potwierdziły, iż zwiększenie dodatku materiału porotwórczego oraz większy rozmiar cząstek tego materiału wpływa na obniżenie skurczu. Jednakże, dla próbek o podobnej porowatości, to ta, w której zastosowano kulki o najmniejszej średnicy wykazała najniższy skurcz. Pojawił się

tutaj efekt, o którym wspomniano powyżej dla opisu sadzy. Materiał porotwórczy o rozmiarze cząstek mniejszej niż rozmiar ziaren proszku Ni/YSZ wpływa na obniżenie skurczu podczas spiekania podłoża. W Tabeli 3 poniżej z opisanych publikacji zebrano wartości osiągniętych porowatości dla zredukowanych mikrostruktur według rodzaju węgla oraz jego dodatku.

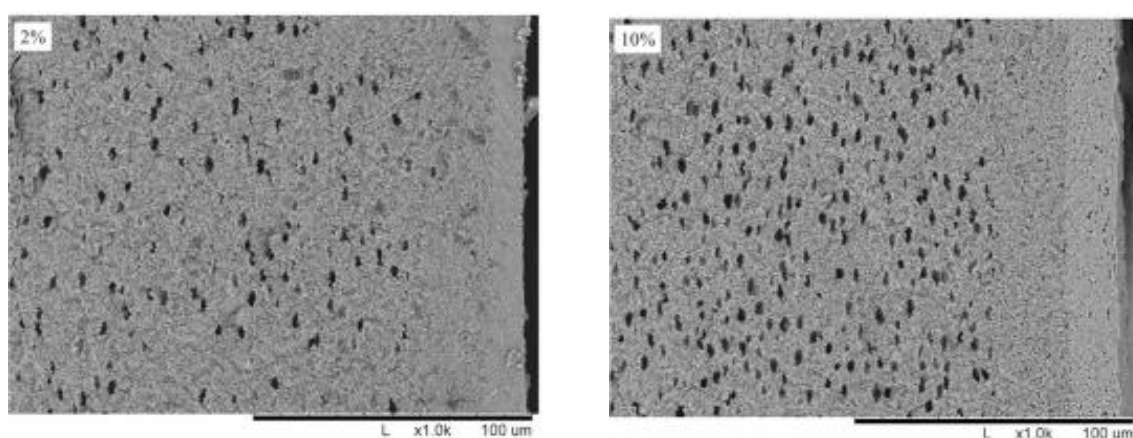
Tabela 3 Wartości porowatości podłoży zredukowanych dla różnych udziałów dodatku kilku rodzajów węgla.

Udział dodatku	Rodzaj	Porowatość całkowita [%]	Porowatość otwarta [%]	Temperatura spiekania [°C]	Metoda produkcji podłoża	Źródło
10 obj.%	grafit płatkowy	46	b.d.	1200	odlewanie masy	[86]
10	sadza	48,3				
25,3 obj.%	grafit płatkowy	60	52	1350	odlewanie masy	[70]
25,3 obj.%	grafit płatkowy	60,5	55,5	1350	odlewanie masy	[71]
25,3	grafit sferyczny	56,5	56,5			
30 obj.%	grafit płatkowy	55	51	1350	wytłaczanie	[85]
20 obj.%	grafit syn.	34,5				
20	skrobia ryż.	36,7				
20	grafit	27,9				
20	Wwęgiel akt.	35,3	b.d.	1400	wytłaczanie	[87]
15		30,8				
17,5		32				
20	grafit płatkowy	34,2				
22,5		37,6				
25		40				

4 obj.%	kulki	33				
10	(11,5 μ m)	37				
4	kulki	32	b.d.	1400	prasowanie	[89]
20	(4,4 μ m)	40			na sucho	
10	kulki	31				
34	(0,27 μ m)	39				

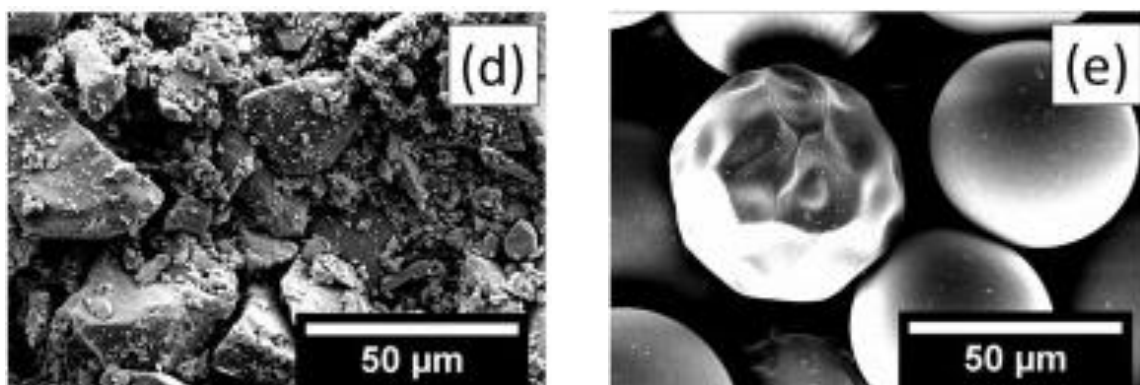
Obok wyżej opisanych najbardziej popularnych w publikacjach naukowych dodatków porotwórczych w wytwarzaniu substratów Ni/YSZ, w literaturze tematu można także znaleźć alternatywne materiały organiczne i nieorganiczne. W dwóch artykułach Panthi et al. [90] oraz Suzuki et al. [91] jako materiał porotwórczy w wytwarzaniu podłoży ogniów SOC zastosowano celulozę. Drugi z wymienionych artykułów stanowi kontynuację publikacji [66] i porównuje wykorzystaną celulozę z wcześniej opisanym PMMA. Metodą wytłaczania wykonano rurkowe podłoża Ni/ScSZ z objętościowym dodatkiem celulozy, identycznym jak w przypadku PMMA. Średnia wielkość cząstek zastosowanego proszku celulozy wynosiła 20 μ m. Interesującym jest fakt, iż wielkość porów ujawnionych w mikrostrukturze gotowych, zredukowanych podłoży była wielokrotnie mniejsza niż rozmiar ziaren użytej celulozy, < 2 μ m. Jako wyjaśnienie podano wysoką rozpuszczalność celulozy w wodzie i rozdrobnienie materiału w procesie przygotowania masy do wytłaczania. Dla identycznych warunków spiekania dodatek celulozy skutkował znacznie mniejszą porowatością gotowego podłoża niż w przypadku PMMA. W publikacji Shimada et al. [92] pokazano użycie mieszaniny grafitu i celulozy w proporcjach masowych 2:1 jako dodatku porotwórczego w procesie wytwarzania płaskich podłoży Ni/YSZ metodą wytłaczania. Wykonano próbki z trzema dodatkami środka porotwórczego w zakresie 11,3-33,8 mas.%. Pomimo zastosowania mieszaniny udało się uzyskać wąski rozkład wielkości porów, szerokości kilkuset nm, w rozmiarze <1 μ m. Zwiększanie udziału dodatku materiału porotwórczego pozwoliło zwiększyć porowatość zredukowanych podłoży z 34,1 do 53,6 obj.%. Jednocześnie, co wyniknęło z badań porozymetrii rtęciowej, mediana średnicy porów wzrosła z 0,541 μ m do 0,911 μ m. Dowodzi to, iż zwiększanie dodatku materiału porotwórczego przesunęło rozkład wielkości porów ku większym wartościom. Musi to być korzystne z punktu widzenia dyfuzji gazów wewnątrz podłoża, w szczególności dla mikrostruktury o tak małym rozmiarze porów. Dyfuzja gazów nie jest bowiem ograniczona do mechanizmu Knudsen. W pracy Xue et al. [93] jako dodatek porotwórczy wykorzystano olej rybny. Został on dodany do masy ceramicznej w czterech różnych dodatkach masowych przeznaczonej do wykonania

płaskich podłoży Ni/YSZ konwencjonalną metodą odlewania na taśmie. Olej rybny został tutaj określony jako „miękki szablon” dla późniejszej mikrostruktury porowatej. W gotowych, zredukowanych podłożach osiągnięto okrągłe pory, o lekko wydłużonym kształcie, o wielkości 3-6 μm . Pory były równomiernie rozłożone na powierzchni przekroju badanych próbek. Dla największego dodatku oleju rybnego jaki zastosowano, 10 mas. % uzyskano porowatość otwartą zredukowanego podłoża równą 34,6%. Dla porównania, przy dodatku 2 mas. % porowatość wyniosła 21,2%. Obrazy SEM przekrojów tych dwóch próbek pokazano na Rys. 19.



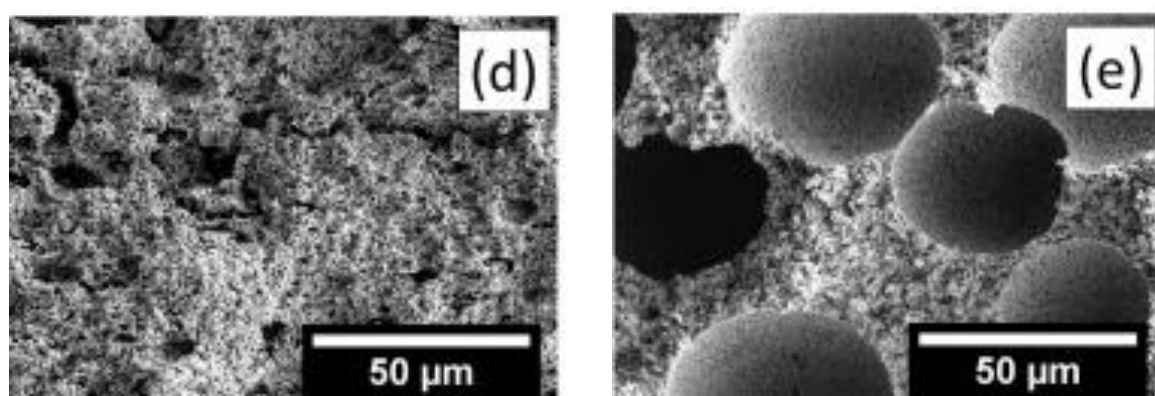
Rys. 19 Obrazy SEM przekrojów zredukowanych podłoży wytworzonych z wykorzystaniem oleju rybnego jako dodatku porotwórczego, w udziale 2 mas. % (lewy), 10 mas.% (prawy) (źródło [93])

W wymienionych już wyżej publikacjach opisywano także pojedyncze przypadki wykorzystania proszków innych związków jako dodatków porotwórczych. Były to szczawian amonu oraz węglan amonu [67], wodorotlenek cyrkonu [68], wodorowęglan amonu [84]. W publikacji Sarikaya et al. [71] do analizy dodano jeszcze dwa materiały porotwórcze: polistyren oraz sacharozę. Obrazy cząstek tych materiałów pokazano na Rys. 20.



Rys. 20 Obrazy SEM proszków dodatków porotwórczych: sacharozy (lewy) i polistyrenu (prawy) (źródło: [71])

Pokazany polistyren stanowi izometryczne, sferyczne cząstki podobne do PMMA, chociaż o węższym rozkładzie wielkości cząstek oraz większym rozmiarze cząstek (50 µm). Nieistotna dla ostatecznej mikrostruktury podłoża okazała się morfologia cząstek sacharozy. Odnotowano, iż materiał ten ulegał topnieniu w temperaturze niższej niż temperatura jego gazyfikacji. W rezultacie w otrzymanym podłożu powstały pory o wielokrotnie mniejszym rozmiarze niż cząstki dodawanego materiału. Zdjęcia mikrostruktur otrzymanych przy użyciu obu dodatków porotwórczych pokazano na Rys. 21 poniżej. W przypadku sacharozy niewielki rozmiar porów skutkował bardzo słabym ich połączeniem, a zamknięte pory stanowiły 23% całej porowatości.



Rys. 21 Obrazy SEM mikrostruktur zredukowanych uzyskanych z dodatkiem sacharozy (lewy) i polistyrenu (prawy) (źródło [71])

Na podstawie zawartego w tym podrozdziale studium literaturowego można wysnuć wnioski na temat wpływu charakterystyki różnych pirolizowalnych materiałów porotwórczych na parametry mikrostrukturalne podłoży Ni/YSZ ogniw SOC wykonanych z ich dodatkiem.

Wnioski te stanowią kryteria w doborze odpowiedniego materiału w pracach nad ogniwami SOE będącymi przedmiotem tej rozprawy, gdyż jak już stwierdzono, materiał porotwórczy stanowi „szablon” dla kształtu docelowej mikrostruktury. Istotnymi parametrami morfologii proszku materiału porotwórczego są kształt cząstek, rozmiar cząstek oraz jego rozproszenie, czyli rozkład wielkości cząstek. Większość opisanych materiałów posiada cząstki o izometrycznym kształcie i niskim współczynniku kształtu. Wzorcowym przykładem jest tutaj PMMA, o sferycznym kształcie cząstek i współczynniku kształtu równym 1. Materiały porotwórcze wyróżniające się największą anizometrią cząstek to m.in. skrobia ziemniaczana i grafit płatkowy. Wykorzystanie tego ostatniego można spotkać w wielu publikacjach. Charakteryzuje je także szeroki przedział rozproszenia rozmiaru cząstek. Materiały pochodzenia syntetycznego, do których zaliczają się polimery czy węgiel w różnych formach, dostępne są na rynku w szerokim zakresie wielkości cząstek oraz szerokości rozkładu tych wielkości.

Jak wykazał przegląd literaturowy, dodatek materiałów porotwórczych o izometrycznym kształcie cząstek skutkuje otrzymaniem mikrostruktury cermetu o sferycznym kształcie porów. W przypadku grafitu płatkowego oraz materiałów o podobnej morfologii, pory o wydłużonym kształcie układają się równolegle do płaszczyzny warstwy elektrolitowej co skutkuje wysoką krętością dla ścieżki dyfuzji gazów przez podłoże. Dzieje się to dla różnych technik formowania podłoży. Omówiono również materiały, dla których morfologia proszków nie zostaje bezpośrednio odzwierciedlona w kształcie otrzymanych mikrostruktur podłoży. Pierwszą tego przyczyną jest tworzenie większych aglomeratów przez cząstki materiału porotwórczego. Charakteryzuje to rodzaje skrobi jako złożone biopolimery pochodzenia naturalnego, w szczególności te o mniejszych cząstkach. Aglomeracja cząstek może występować również dla materiałów syntetycznych o bardzo małych ($<1\ \mu\text{m}$) cząstkach. Kolejną przyczyną jest fizyczna dekompozycja materiału podczas przygotowania masy ceramicznej przeznaczonej do formowania podłoży w konkretnym procesie. Pokazano to na przykładach celulozy czy sacharozy.

We wszystkich wspomnianych pracach uzyskiwano bimodalny rozkład wielkości porów w mikrostrukturze zredukowanych podłoży. Zwykle, pory większe ($>1\ \mu\text{m}$) pochodzą od dodatku zastosowanego materiału porotwórczego, a pory mniejsze ($<1\ \mu\text{m}$) powstały w wyniku redukcji tlenku niklu. Niewątpliwie zwiększona wielkość cząstek materiału porotwórczego oraz zwiększony udział jego dodatku w masie ceramicznej sprzyja wzrostowi porowatości uzyskanej mikrostruktury. Pojawia się jednak zagadnienie połączenia powstałych porów oraz

perkolacji całej struktury porowatej dla dyfuzji gazów. Dla materiałów o izometrycznym kształcie cząstek sferyczne pory były zwykle równomiernie rozłożone w objętości podłoża co skutkowało ich wzajemnym połączeniem. Dlatego dla materiałów takich jak np. PMMA czy droбноziarnisty grafit syntetyczny różnica pomiędzy porowatością całkowitą a otwartą jest bliska zera. Badania porozymetri rtęciowej ujawniają w mikrostrukturach opisanych podłoży istnienie wąskich gardeł dla dyfuzji reagentów. Wówczas, pomimo dużego udziału pochodzących od dodatku materiału porotwórczego siatki porów otwartych w mikrostrukturze, większość przenikania substancji zachodzi przez pory submikronowe. Zatem, aby uzyskać zwiększony udział dyfuzji gazów przez strukturę porów o większym rozmiarze w zakresie wielkości porów, należy zwiększyć udział dodatku porotwórczego, w szczególności dla dodatków o małej średnicy cząstek. Co zaobserwowano dla grafitu płatkowego, pory o wydłużonym kształcie i wysokim współczynniku kształtu narażone są na zapadnię w procesie spiekania. Efektem tego jest powstanie udziału w strukturze porowatej porów zamkniętych, nieistotnych z punktu widzenia dyfuzji gazów, a negatywnie wpływających na mechaniczne i elektryczne właściwości podłoża. Co więcej, wysoka anizometria porów może skutkować przerwaniem ciągłości rozkładu wielkości porów w mikrostrukturze podłoża. Wówczas pory najmniejsze ($0,2 - 0,05 \mu\text{m}$) nie uzyskują połączenia z resztą struktury porowatej. Jest to krytyczne dla działania całej elektrody paliwowej ogniwa SOC, gdyż to właśnie w miejscach występowania najmniejszych porów znajduje się największe zagęszczenie aktywnej siatki TPB.

O czym do tej pory nie wspomniano, materiały porotwórcze posiadają różne temperatury zgazowania, co ma wpływ na kształt ostatecznej mikrostruktury podłoża i wymusza dostosowanie procesów wytwarzania.

Tabela 4 *Charakterystyki warunków dekompozycji wybranych materiałów porotwórczych (źródło [72])*

Materiał Porotwórczy	Temperatura początku dekompozycji [°C]	Docelowa temperatura dekompozycji [°C]	Temperatura końca dekompozycji [°C]
grafit płatkowy	619	758	1014
grafit sferyczny	600	691	1199
PMMA	164	254	500
sacharoza	175	234	591
polistyren	249	353	598

W Tabeli 4 zestawiono pochodzące z badań termograwimetrycznych przedziały temperatur, w których zachodzi zgazowanie wymienionych materiałów porotwórczych. W docelowej temperaturze dekompozycji następuje usunięcie > 95% masy materiału. W temperaturze końca dekompozycji materiał zostaje zupełnie usunięty. Formy grafitu wyróżniają się znacznie wyższą temperaturą zgazowania niż pozostałe materiały organiczne. W przypadku wszystkich wspomnianych metod wytwarzania podłoży do mieszaniny proszków ceramicznych dodawano organiczne spoiwo. W przypadku organicznych materiałów porotwórczych, podczas spiekania usunięcie spoiwa i dodatku porotwórczego przebiega równolegle, co wpływa na zwiększenie skurczu podłoża podczas spiekania. Dla próbek, do wytworzenia których użyto grafitu, ten skurcz był mniejszy. W rezultacie niski skurcz w połączeniu z wyżej wymienionymi czynnikami sprawił, iż dla grafitu płatkowego udało się uzyskać największe wartości porowatości całkowitej ze wszystkich z rozpatrywanych przypadków. W wielu technologiach wytwarzania ogniw SOC etap współspiekania podłoża razem z warstwą elektrolitową poprzedzony jest procesem debindingu (usunięcia materiału porotwórczego i innych materiałów organicznych z substratu Ni/YSZ), który przebiega powoli. Temperatura tego procesu, jeśli podwyższona może w znacznym stopniu wpłynąć na zużycie energii w procesie produkcji.

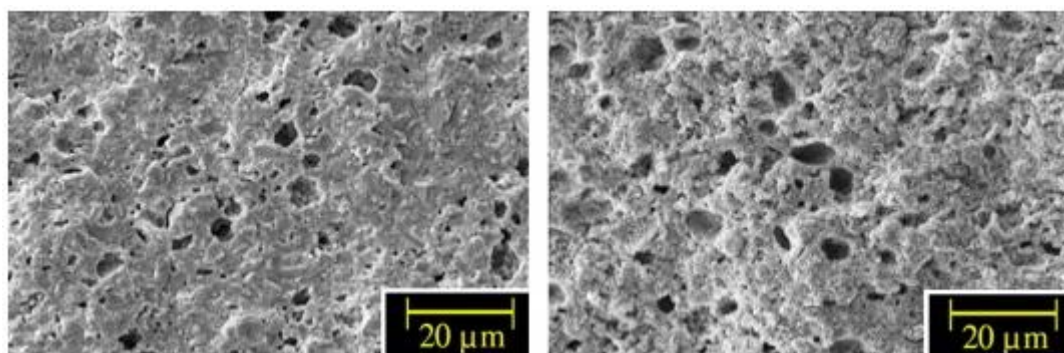
Jak już wspomniano, największe zagęszczenie siatki aktywnych elektrochemicznie TPB, gdzie zachodzi reakcja elektrochemiczna, znajduje się w obszarze przylegającym do warstwy elektrolitowej. Odpowiednia mikrostruktura podłoża musi zapewnić transport gazów oraz elektronów do tych miejsc. Przewodnictwo elektryczne zredukowanego podłoża zależy od takich czynników jak: zawartość niklu, struktura porowatości, rozmiar ziaren Ni i YSZ, połączenie siatki przewodzącej, czyli niklowej. Zwiększanie porowatości podłoża dla lepszej dyfuzji gazów w każdym wypadku musi wpłynąć na obniżenie przewodnictwa elektrycznego podłoża. Dlatego duża część badaczy, optymalizując mikrostrukturę podłoża pochyla się nad tym zagadnieniem. Z zestawionych publikacji wynika, iż niski współczynnik kształtu ziaren dodatku porotwórczego wpływa pozytywnie na zachowanie wysokiego przewodnictwa elektrycznego w podłożu. Występowanie porów o podłużnym kształcie, ułożonych zwykle równolegle do płaszczyzny podłoża, skutkuje przerwaniem połączonej siatki metalicznego niklu, w której zachodzi transport elektronów. Wykazano to kilkakrotnie na przykładzie grafitu płatkowego. Podłoże wykonane z użyciem grafitu płatkowego posiadało ponad 7-krotnie niższe przewodnictwo elektryczne niż podłoże, do wykonania którego użyto PMMA przy samym dodatku objętościowym [71].

Podłoże ogniwa SOC stanowi o jego mechanicznej wytrzymałości, która musi spełniać wymagania reżimu, w jakim to ogniwo ma docelowo pracować. Wzrost porowatości wpływa negatywnie na wytrzymałość płaskiego podłoża dla naprężeń zginających, co może skutkować niemożliwością produkcji kolejnych warstw funkcjonalnych bądź pękaniem ogniw podczas montażu w stosach czy stanowiskach badawczych. Wielu badaczy pokazywało wpływ zmian mikrostrukturalnych na obniżenie wytrzymałości gotowych podłoży, opisywano jedynie próbki, które z powodzeniem udało się wytworzyć. Należy jednak zaznaczyć, iż granica możliwości zmian mikrostrukturalnych wyznaczona przez minimalną, niezbędną wytrzymałość mechaniczną podłoża, zależy jest od wielu czynników, m.in. techniki formowania, składu masy ceramicznej, kształtu podłoża, wielkości podłoża czy metodyki wytwarzania kolejnych warstw funkcjonalnych. Z tego względu niemożliwe jest bezpośrednie porównanie pochodzących ze wszystkich publikacji wniosków dotyczących wpływu danego materiału porotwórczego oraz jego dodatku na obniżenie wytrzymałości mechanicznej ogniwa.

3.2 Dobór temperatury współspiekania warstw

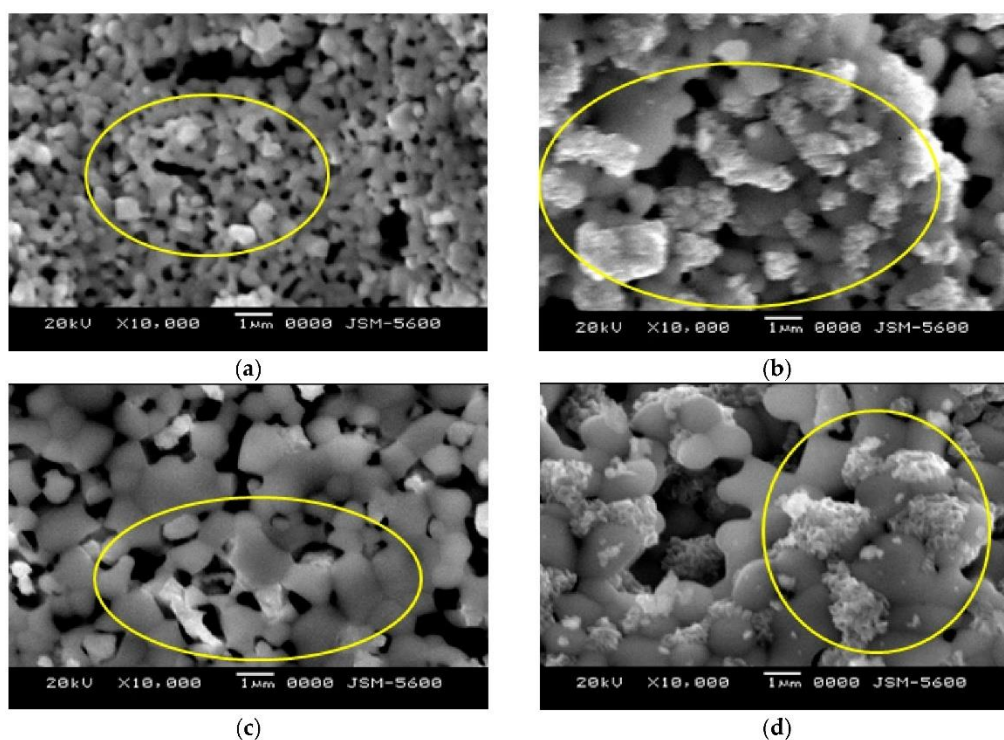
We wszystkich już wspomnianych procesach produkcji ogniw SOC na podłożu elektrody paliwowej, podłoże to zostaje współspiekane razem z warstwą elektrolitową. Jest to nieuniknione, gdyż cienka warstwa stałotlenkowego materiału elektrolitowego musi zostać nałożona na uformowane podłoże, a temperatura spiekania tego materiału definiuje maksymalną temperaturę spiekania wszystkich warstw składających się na takie półogniwo. Dzieje się tak dla każdej z konwencjonalnych technik formowania podłoża czy konfiguracji elektrody paliwowej pod względem stosowania różnych dodatkowych warstw funkcjonalnych. Co charakterystyczne dla prawie każdego rodzaju ceramiki, zwiększanie temperatury procesu spiekania skutkuje obniżeniem porowatości, wielkości porów i znacznym zwiększeniem skurczu materiału. Dzieje się tak wskutek spiekania i rozrostu ziaren proszku ceramicznego. Dlatego wielu badaczy studiowało możliwość optymalizacji mikrostruktury porowatej podłoża poprzez modyfikację parametrów procesu współspiekania warstw, przede wszystkim obniżenia temperatury. Należy jednak zaznaczyć, iż proces współspiekania warstw ma na celu przede wszystkim odpowiednie dogęszczenie warstwy elektrolitowej, aby uzyskała ona pełną gazoszczelność oraz przewodnictwo jonowe. Jest to główna bariera dla możliwości obniżania temperatury współspiekania warstw półogniwa.

Suzuki et al. [66] dla rurkowych podłoży Ni/10Sc1CeSZ z warstwą elektrolitową ScSZ zastosował trzy temperatury współspiekania w przedziale 1250-1400°C dla pojedynczego dodatku PMMA jako środka porotwórczego. Publikacja ukazuje znaczny spadek porowatości wraz ze zwiększaniem temperatury współspiekania od 54 % dla 1250°C do 37 % w 1400°C. Przedstawiony rozkład wielkości porów dla trzech badanych próbek ujawnił, iż obniżona porowatość wynikała ze zmniejszonego udziału porów poniżej 0,5 μm . Wynikało to z większego rozmiaru ziaren niklu w mikrostrukturze spiekanej w wyższej temperaturze. Dodatkowo badacze zmierzili, iż przewodnictwo było najwyższe dla podłoża spiekane w 1400°C dzięki obniżeniu porowatości oraz zagęszczonej niklowej siatki przewodzącej. W kolejnej publikacji Suzuki et al. [91] dla podobnych podłoży z dodatkiem celulozy jako materiału porotwórczego półogniwa spiekano w czterech różnych temperaturach 1250-1400°C. Przedstawiono tam wnioski o wpływie zastosowanego materiału porotwórczego na charakterystyki zmiany skurczu półogniwa podczas spiekania w różnych temperaturach. Zauważono, iż dla celulozy skurcz ten znacznie szybciej rośnie ze wzrostem temperatury spiekania niż dla PMMA. Autorzy zasugerowali, iż przy większym skurczu podłoża możliwe jest osiągnięcie pożądanego dogęszczenia warstwy elektrolitowej w niższej temperaturze, co jest zaletą celulozy w tym przypadku. W publikacji Talebi et al. [94] badano próbki prasowanych podłoży Ni/YSZ dla trzech różnych dodatków skrobi ryżowej jako środka porotwórczego. Temperatury spiekania mieściły się w przedziale 800-1620°C. Rys. 22 poniżej pokazuje przykład jak zmienia się mikrostruktura podłoża Ni/YSZ wraz z obniżeniem temperatury spiekania.



Rys. 22 Obrazy SEM mikrostruktur Ni/YSZ dla różnych temperatur spiekania: 1400°C (lewy), 1200°C (prawy) (źródło: [94])

Na obrazach przełamów wybranych próbek widać jak zagęszcza się mikrostruktura przy zwiększaniu temperatury spiekania. Powstałe pory w wyniku usunięcia materiału porotwórczego ulegają zapadaniu, bądź zanikają. Dla tych wybranych dwóch próbek zwiększenie temperatury spiekania obniżyło porowatość otwartą z ok. 25% do ok. 10% w stanie niezredukowanym. Dla temperatury spiekania 1620°C wszystkie próbki, bez względu na ilość dodatku porotwórczego osiągnęły całkowite zagęszczenie mikrostruktury z zerową porowatością. Podobną zależność obniżania porowatości warstwy paliwowej Ni/1Ce10ScSZ wraz ze wzrostem temperatury spiekania opisano w pracy Patro et al. [95]. Nguyen et al. [96] wytwarzał płaskie ogniwa metodą prasowania gotowych odlanych warstw. Warstwa elektrolitowa YSZ była współspiekana z płaskim podłożem NiO/YSZ w czterech różnych temperaturach od 1250 do 1450°C. Rys. 23 pokazuje jak zmieniała się mikrostruktura zredukowanego podłoża wraz ze zwiększaniem temperatury współspiekania.



Rys. 23 Obrazy SEM mikrostruktur Ni/ YSZ spiekanych w temperaturach: a) 1250°C, b) 1350°C, c) 1400°C, d) 1450°C. (ze źródła [62])

Dla temperatury 1250°C mikrostruktura wyróżnia się najmniejszym rozmiarem ziaren. Wyraźny wzrost wielkości ziaren miał miejsce gdy temperatura spiekania zwiększona została kolejno do 1350 i 1400°C. Dla 1450°C zaobserwowano tworzenie się dużych aglomeratów fazy

niklowej, co nie jest pożądane. Dodatkowo, dla temperatury współspiekania 1250°C nie udało się dogęścić warstwy elektrolitowej dla jej pełnej gazoszczelności. W pracy Araujo et al. [97] na podstawie danych eksperymentalnych stworzono mapę zależności porowatości podłoża Ni/GDC, udziału procentowego proszku NiO oraz temperatury spiekania. Weng et al. [98] rozszerzył rozważania na temat wpływu parametrów procesu współspiekania warstw na charakterystyki mikrostrukturalne podłoży Ni/YSZ. W publikacji spiekano próbki płaskich podłoży w przedziale temperaturowym 1300-1500°C dla trzech różnych szybkości grzania podczas procesu. Użyty materiał nie zawierał żadnego dodatku porotwórczego. Udowodniono, iż zmniejszenie tempa grzania pozytywnie wpływa na wzrost porowatości podłoża. Obniżając tempo grzania z 10 do 2°C/min porowatość wzrosła z 39-45 % dla próbek spiekanych w 1350°C przy tym samym czasie przetrzymania.

Tabela 5 Wartości porowatości podłoży zredukowanych spiekanych w różnych temperaturach

Temperatura Współspiekania [°C]	Materiał porotwórczy	Porowatość całkowita [%]	Źródło
1250	PMMA	54	[66]
1300		47	
1400		37	
1250	celuloza	29	[91]
1300		19	
1350		11	
1400		9	
1300	brak	41	[98]
1400		36	
1500		31	

Czego przykłady pokazano w Tabeli 5, obniżenie temperatury współspiekania warstw jest metodą pozwalającą w istotnym zakresie zwiększyć porowatość podłoża ogniwa SOC dla poprawy warunków dyfuzji reagentów wewnątrz. Co wynika z przedstawionych prac, zakres możliwych modyfikacji parametrów procesu współspiekania podłoża oraz warstwy elektrolitowej jest ograniczony. Zbyt niska temperatura skutkuje krytycznym dla ogniwa brakiem gazoszczelności elektrolitu, wysoką opornością jonową elektrolitu oraz

niedostatecznym połączeniem pomiędzy ziarnami Ni i YSZ w elektrodzie paliwowej [99]. Z kolei, zbyt wysoka temperatura współspiekania obniża porowatość podłoża, może powodować niepożądane mechanizmy migracji niklu oraz zbyt dużego rozrostu ziaren materiału elektrolitowego. Z przeprowadzonego studium literaturowego można wywnioskować, iż dla elektrolitu 8YSZ optymalną temperaturą współspiekania jest 1400°C, dla materiału 1Ce10ScSZ może być niższa. Wielu badaczy zwraca także uwagę na fakt, iż modyfikacja temperatury współspiekania warstw może wpływać na deformację płaskich półogniw, co w wielu przypadkach jest nieakceptowalne ze względu na warunki układów, w jakich ogniwa docelowo pracują. Dzieje się tak przez niedokładne dopasowanie charakterystyk skurczu materiałów podłoża i elektrolitu bądź zmianę tych charakterystyk przy dodatku materiału porotwórczego. W związku z tym, aby możliwa była modyfikacja parametrów procesu współspiekania warstw, konieczna jest adaptacja procesów wytwarzania ogniw w celu minimalizacji odkształceń podczas spiekania. Przykładem może być docisk półogniwa pomiędzy dwoma płaskimi płytami.

3.3 Wykorzystanie alternatywnych metod wytwarzania

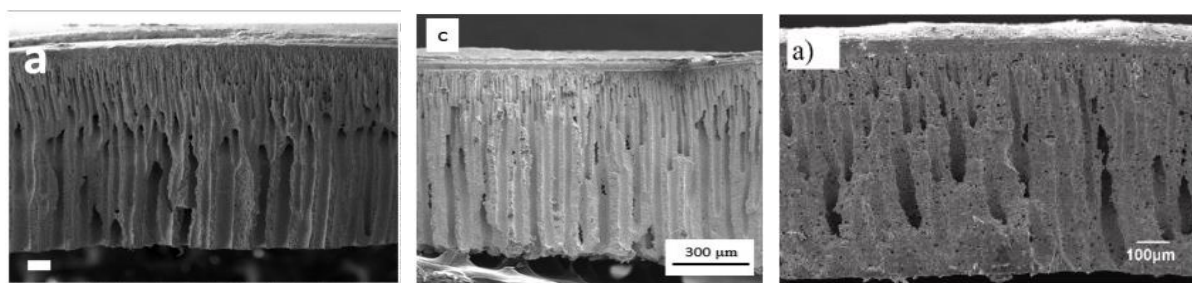
Przedstawione do tej pory ścieżki optymalizacji mikrostruktury elektrody paliwowej ogniwa SOC opierały się o konwencjonalne metody formowania i wytwarzania warstw, takie jak: odlewanie na taśmie, prasowanie na sucho, wtrysk wysokociśnieniowy, wytłaczanie czy sitodruk. Formowane substraty podlegały następnie procesom suszenia, debidingu i spiekania. Należy zaznaczyć, iż wytwarzane w ten sposób warstwy posiadały w swojej objętości jednolite parametry mikrostrukturalne. Jediną dostępną metodą gradacji parametrów wewnątrz elektrody, np. porowatości było wprowadzanie dodatkowych warstw funkcjonalnych na podłożach. Konwencjonalne metody wytwarzania nie dają także możliwości kontroli orientacji i ułożenia porów powstałych wskutek usunięcia dodatków porotwórczych. Przykładem jest tutaj całkowicie niekorzystne ułożenie, równoległe do warstwy elektrolitowej podłużnych porów pochodzących od grafitu płatkowego, co było przedstawiane w wielu publikacjach. W dalszej części podrozdziału opisano popularne w literaturze alternatywne metody wytwarzania, oferujące większe możliwości osiągnięcia pożądanych kształtów mikrostruktur podłoży ogniw SOC.

Bezspornie najważniejsze miejsce wśród alternatywnych metod wytwarzania cienkich podłoży Ni/YSZ zajmuje metoda odwrócenia fazy (ang. *phase inversion*). Metoda ta została

zaadaptowana do ceramicznej technologii SOC, pierwotnie będąc wykorzystywana do wytwarzania membran polimerowych. Pozwala na wytworzenie w pojedynczym procesie podłoża o asymetrycznym przekroju mikrostrukturalnym. Powstają zwykle dwie przylegające do siebie warstwy porowate: cienka o sferycznym kształcie porów średnicy kilkudziesięciu mikronów oraz grubsza o wzdłużnych, palczastych porach ułożonych prostopadle do płaszczyzny podłoża o długości kilkuset mikronów [64]. Proces zaczyna się od przygotowania masy zawierającej proszek ceramiczny, zwykle NiO/YSZ, polimer i rozpuszczalnik. Z masy formowane są podłoża, technikami takimi jak odlewanie na taśmie czy odlewanie w formie, w zależności od konfiguracji ogniwa. Następnie zestalenie substratu zachodzi po zanurzeniu go w cieczy nierozpuszczającej, czyli koagulantu, często jest to woda. Na tym etapie zachodzą procesy, dzięki którym powstaje wspomniana asymetryczna struktura porowata. Zaraz po zanurzeniu substratu zachodzi nagła wymiana masy pomiędzy rozpuszczalnikiem a cieczą nierozpuszczającą, czego wynikiem jest zestalenie. Dokładny mechanizm powstawania asymetrycznej struktury porowatej wewnątrz podłoża opisano w źródłach [100-103].

W publikacjach badacze opisują mikrostruktury podłoży wytwarzanych metodą odwrócenia fazy dla obu znanych konfiguracji ogniw: rurkowych oraz płaskich. W wielu przypadkach parametry tego procesu są modyfikowane bądź rozszerzane. Badano wpływ temperatury współspiekania rurek z warstwą elektrolitową na kształt uhierarchizowanych porów [104]. Dzięki połączeniu metod wytłaczania i odwrócenia fazy otrzymywano podłoża rurkowe, gdzie parametry tych obu połączonych procesów miały wpływ na całkowitą porowatość oraz kształt wzdłużnych porów [105-107]. Tutaj do wytwarzania rurkowych podłoży Ni/YSZ, w połączeniu z metodą odwrócenia fazy, zastosowano technologię produkcji pustych włókien (ang. *hollow fibres*) opierającą się o specjalną procedurę wytłaczania. Jako koagulant w metodzie odwrócenia fazy może zostać zastosowany wodny roztwór związków elektrokatalitycznych. Zaprezentowano to na przykładzie produkcji podłoży rurkowych, gdzie otrzymana mikrostruktura została impregnowana związkami niklu i żelaza [108] dla poprawy właściwości elektrokatalitycznych elektrody paliwowej, gdzie ziarna niklu ulegają rozrostowi w dalszym procesie spiekania. Jest to działanie wykraczające poza modyfikację samej morfologii cermetu Ni/YSZ, jednakże dowodzi, iż impregnacja elektrody może zostać połączona z metodą odwrócenia fazy w jeden proces. Metodą odwrócenia fazy można tworzyć asymetrycznie porowate mikrostruktury podłoży o bardziej skomplikowanym kształcie przekroju, jak rurki wielokanałowe [109].

W metodyce wytwarzania płaskich podłoży ogniów SOC zintegrowano metodę odlewania masy na taśmie z zestaleniem substratu w procesie odwrócenia fazy. Odlana taśma substratu trafia bezpośrednio do kąpieli w cieczy koagulantu. Duży wpływ na morfologię osiągniętej mikrostruktury ma dobór rozpuszczalnika w papce przeznaczonej do odlewania [110]. Tak wykonane podłoże podlega wstępnemu spieczeniu, a kolejne warstwy funkcjonalne oraz elektrolitowa zostają nałożone konwencjonalnymi technikami, jak sitodruk czy powlekanie zanurzeniowe (ang. *dip coating*) [111, 112]. W kilku pracach spotkać można porównanie ogniów zbudowanych na podłożach płaskich wyprodukowanych przy użyciu metody odwrócenia fazy oraz metod konwencjonalnych, jak odlewania na taśmie [113-115] czy prasowania na sucho [116] z dodatkiem porotwórczym. Na Rys. 24 poniżej pokazano pochodzące z cytowanych publikacji wybrane obrazy mikrostruktur przekrojów wykonanych metodą odwrócenia faz. Widoczne są tam podłużne pory palczaste o średnicy kilkudziesięciu μm i długości kilkuset μm . Zorientowane są prostopadłe do płaszczyzny podłoża. Ich krętość oraz wymiary przesądzą o poprawionych warunkach dla dyfuzji gazów w porównaniu z mikrostrukturami powstałymi wskutek usunięcia dodatku porotwórczego, gdzie badacze nie mieli równej kontroli nad orientacją oraz przenikliwością dużych porów.



Rys. 24 Obrazy SEM przełamów przykładowych odłoży paliwowych Ni/YSZ wykonanych metodą odwrócenia fazy (źródła: lewy [104] środkowy [113] prawy [114]).

Co widać na zdjęciach, wewnętrzna warstwa podłoża, w której znajdują się pory palczaste, jest zamknięta warstwami gęstszymi o gąbczastej strukturze porowatej. Warstwa ta może być wykorzystywana jako paliwowa funkcjonalna o dużym zagęszczeniu siatki TPB [111]. Aby jednak pory palczaste w elektrodzie paliwowej były w pełni otwarte na stronę dopływu paliwa, stosowano techniki usuwania gęstej warstwy zamykającej. Jedną z nich było odlewanie substratu na cienkiej taśmie grafitowej, która po uformowaniu mikrostruktury w procesie została usuwana w procesie wypału [117]. Kolejną techniką było umieszczanie stalowej siatki

na wierzchu odlanej taśmy. Po ukończeniu procesu przemiany faz, przed spiekaniem siatka była usuwana, a wraz z nią gęsta wierzchnia warstwa. Dodatkowo dobór parametrów siatki pozwalał wpływać na średnicę porów palczastych [118, 119].

3.4 Podsumowanie przeglądu literaturowego

Przedstawiony powyżej przegląd literaturowy streścił wnioski z wykonanych na przestrzeni wielu lat prac badawczych skupionych na modyfikacjach materiałowych przeznaczonych dla ogniw SOC podłoży z cermetów Ni/YSZ bądź Ni/1Ce10ScSZ. Zebrano artykuły opisujące wykorzystanie dobrze ugruntowanych metod wytwarzania podłoży, w których strukturę porowatą cermetu uzyskuje się poprzez dodatek pirolizowalnego materiału porotwórczego. Tematyka ta stanowi bowiem bezpośrednie tło dla badań będących głównym przedmiotem tej rozprawy. Wspólnym celem opisanych badań była modyfikacja parametrów mikrostrukturalnych wytwarzanych podłoży poprzez takie zmienne jak: dobór materiału porotwórczego, ilość dodatku materiału porotwórczego w masie ceramicznej czy temperatura spiekania. Otrzymane mikrostruktury opisywano przy pomocy obrazowania SEM oraz badań porozymetrycznych, podając wartości porowatości zredukowanych podłoży, kształt porów, charakter ich rozmieszczenia oraz rozkład wielkości porów. W dwóch publikacjach podano dokładne wykresy porozymetryczne rozkładu wielkości porów dla podłoży z dodatkiem różnych materiałów porotwórczych. W opisanych publikacjach zastosowano wiele metod kształtowania podłoży z masy ceramicznej. Znalazły się tam podłoża o rurkowe wykonywane metodą wytłaczania oraz płaskie, w tym głównie guzikowe o małym rozmiarze wykonywane różnymi metodami: odlewaniem i prasowaniem na sucho. Należy zaznaczyć, iż jedynie w dwóch opisanych publikacjach gotowe ogniwa SOC wykonane na modyfikowanych podłożach zostały poddane badaniom elektrochemicznym w trybie elektrolizera SOE. W ostatnich latach bowiem badania nad modyfikacjami podłoży dla ogniw SOE skupione zostały na wykorzystaniu zaawansowanych metod wytwarzania, jak wspomniana na końcu metoda odlewania z odwróceniem fazy.

Przegląd literaturowy dostarczył wiele wniosków do dalszych badań. Materiały porotwórcze mogą charakteryzować się wysoką izometrycznością ziaren jak grafit płatkowy lub doskonałą izometrycznością jak np. PMMA. Morfologia otrzymanej mikrostruktury porowatej odzwierciedla kształt i wielkość ziaren dodatku porotwórczego. Przez to materiały charakteryzują się różnymi zdolnościami zwiększania porowatości otwartej mikrostruktury

przy zwiększaniu dodatku w masie ceramicznej, generowania porowatości zamkniętej, zapadania się porów podczas spiekania, tworzenia wzajemnych połączeń pomiędzy porami czy wąskich gardeł dla przepływu gazów w strukturze porowatej. Istotny wpływ na skurcz oraz mikrostrukturę podłoża może mieć temperatura dekompozycji dodatku porotwórczego, która znacząco różni się pomiędzy grafitem a materiałami organicznymi jak np. skrobia. Badania elektrochemicznie ogniów SOE w wybranych publikacjach pokazały, iż zwiększenie porowatości podłoża może mieć istotny wpływ na poprawę osiągnięć ogniwa.

W tym rozdziale, na podstawie przeglądu literatury opisany został stan obecnej wiedzy w obszarze modyfikacji mikrostruktur podłoży Ni/YSZ dla ogniów SOC z wykorzystaniem metod wytwarzania, w których stosuje się dodatki materiałów porotwórczych. W tym świetle, w punktach wymieniono walory nowości jakimi odznaczają się przeprowadzone na rzecz tej rozprawy badania naukowe:

- Przeprowadzone modyfikacje materiałowe zostały wykonane dla płaskich podłoży o wymiarach 50x50 mm produkowanych metodą wtrysku wysokociśnieniowego masy ceramicznej, wykorzystywanej do produkcji pełnowymiarowych ogniów SOC przeznaczonej do pracy w stosach. Ze względu na to wnioski otrzymane z badań mogą być w pełni wdrożone oraz przeniesione do tej skali.
- Parametry mikrostrukturalne podłoży modyfikowano za pomocą trzech zmiennych: doboru materiału porotwórczego, dodatku objętościowego materiału porotwórczego w masie ceramicznej, obniżeniu temperatury współspiekania warstw ogniwa.
- Zwiększanie dodatku objętościowego materiału porotwórczego w masie ceramicznej miało na celu m.in. osiągnięcie maksymalnego dodatku, gdzie dla zastosowanej technologii wytwarzania gotowe podłoża posiadać będą wymaganą wytrzymałość na pękanie. Podobnie obniżanie temperatury współspiekania warstw przeprowadzono do progu minimalnej temperatury, w której dla rzeczywistego ogniwa warstwa elektrolitowa osiąga właściwe dogęszczenie.
- Na wszystkich zmodyfikowanych podłożach wykonano gotowe ogniwa SOE. Eksperymentalnie zbadano charakterystyki ich charakterystyki elektrochemiczne, co pozwoliło określić wpływ dokonanych modyfikacji mikrostrukturalnych podłoży na pracę ogniwa.
- Przeprowadzone prace badawcze określają dokładny zakres możliwości poprawy osiągnięć elektrochemicznych ogniów SOE produkowanych w opisanej technologii poprzez optymalizację parametrów mikrostrukturalnych podłoży.

4 Metodyka badań

4.1 Wizualizacja mikrostruktur wykonanych podłoży oraz ich charakteryzacja metodą porozymetrii rtęciowej

Porozymetria rtęciowa jest analityczną techniką wykorzystywaną do charakteryzacji struktury porów wewnątrz materiału porowatego, która pozwala wyznaczać takie parametry jak rozkład wielkości i objętości porów czy całkowita porowatość otwarta struktury. Pomiar polega na intruzji rtęci w głąb struktury porowatej w warunkach jednostajnie zwiększanego ciśnienia. Wówczas rozmiar pojedynczego poru można obliczyć za pomocą równania Washburna:

$$D = \frac{-4\gamma \cos \vartheta}{P} \quad (23)$$

Dla równania (23): D – średnica poru, γ – napięcie powierzchniowe rtęci, ϑ – kąt zwilżania, P – ciśnienie intruzji. W metodzie obliczania wielkości porów traktowane są one jako sferyczne. Podczas pomiaru, stopniowe zwiększanie ciśnienia powoduje intruzję rtęci do porów o mniejszym rozmiarze. Przy ciśnieniu maksymalnym osiąga się całkowitą objętość intruzji, co pozwala wyznaczyć całkowitą objętość porów otwartych oraz porowatość otwartą. Intrudowana rtęć nie ma dostępu do porów odizolowanych, dlatego technika ta nie pozwala na bezpośrednie określenie udziału porowatości zamkniętej. Porozymetria rtęciowa jest doskonałą techniką do charakteryzacji materiałów o małym rozmiarze porów i umiarkowanej porowatości jak ceramika [70, 120].

Możliwie najbardziej dokładna charakteryzacja mikrostruktur zmodyfikowanych podłoży wykonanych ogniw SOE jest kluczowa dla późniejszej interpretacji otrzymanych wyników badań elektrochemicznych. W tym celu zastosowano dwie kluczowe techniki charakteryzacji: porozymetrię rtęciową (przy użyciu porozymetru rtęciowego firmy SYL & ANT Instruments) oraz wizualizację SEM. Dodatkowo dla pomiaru rozmiarów poszczególnych struktur widocznych i opisywanych na obrazach SEM posłużono się oprogramowaniem do przetwarzania obrazu ImageJ [121]. Dla przeprowadzenia zaplanowanych badań z użyciem obu technik przygotowano dedykowane próbki. Na potrzeby porozymetrii rtęciowej, gdzie badane były próbki samych podłoży bez żadnych innych warstw funkcjonalnych gotowego ogniwa,

podłoża wstępnie spieczone zostały poddane końcowemu spiekaniu w warunkach identycznych jak dla warstwy elektrolitowej. Dzięki temu próbki podłoży dla porozymetrii rtęciowej posiadały identyczne dogęszczenie jak w przypadku wyprodukowanych do badań, gotowych ogniw. Następnie próbki podłoży zostały zredukowane w piecu rurowym w temperaturze 800°C w atmosferze mieszanki gazów H_2/N_2 w stosunku 5:95 mol. Były to warunki odzwierciedlające procedurę redukcji ogniwa podczas dalszych badań eksperymentalnych. Dodatkowo, badania porozymetrii przeprowadzono dla próbek nieredukowanych, jednakże większość opisu wyników skupiona została na mikrostrukturach zredukowanych, gdyż wyłącznie takie występują w pracujących ogniwach SOE. Badania porozymetrii rtęciowej dostarczyły następujące charakterystyki mikrostrukturalne: porowatość otwarta, rozkład wielkości porów oraz sumacyjny rozkład wielkości porów.

Obrazowanie mikrostruktur podłoży metodą SEM wykonano dla przekrojów poprzecznych próbek ogniw po badaniach elektrochemicznych. Zakładano, iż w krótkich pomiarach nie zaszły żadne istotne zmiany degradacyjne w mikrostrukturze podłoży. Probki pobrano z przełamów ogniw. Następnie przekroje poprzeczne próbek poddano preparatyce na polerce jonowej.

4.2 Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS)

Poniżej opisano wybrane, podstawowe elementy zagadnienia elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej jako ważnej techniki pomiarowej w badaniach eksperymentalnych ogniw SOC. Szerokie opisy teorii tego zagadnienia można znaleźć w literaturze, monografiach oraz artykułach [122-124].

Opisana do tej pory charakterystyka prądowo-napięciowa (i - V) ogniwa SOE dostarcza informacji o sumie strat powiązanych ze wszystkimi procesami elektrochemicznymi, które zachodzą w warstwach ogniwa. Pozwala określić sprawność ogniwa czy koszt energetyczny wytworzenia jednostki wodoru w danym punkcie pracy. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (ang. *EIS*, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) charakteryzując dynamikę złożonego układu jakim jest ogniwo SOE, daje możliwość analizy wpływu pojedynczych mechanizmów (np. adsorpcji, wymiany ładunku, wymiany masy) na sumę strat polaryzacyjnych, ponieważ procesy te różnią się swoją charakterystyczną stałą czasową czy częstotliwością. Dane z pomiarów EIS dają zatem wgląd w poszczególne kroki reakcji elektrodowych, przedstawiając związane z nimi straty jako funkcję stałej czasowej lub

częstotliwości. Technika pomiarowa EIS wraz z dalszym modelowaniem obwodów zastępczych służy do opisu kinetyki procesów elektrochemicznych i fizycznych zachodzących w pracującym ogniwie. Wszystkie te procesy powinny być jasno zdefiniowane przez badacza oraz pasować zebranych danych pomiarowych.

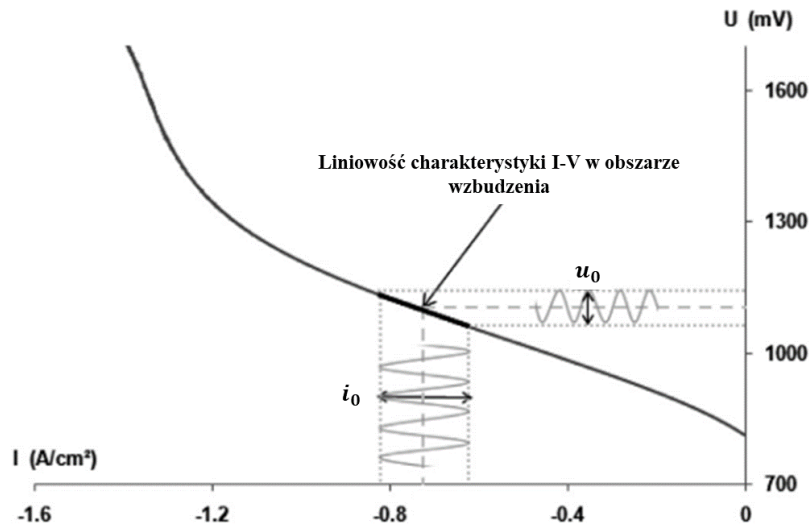
Podstawowym parametrem dynamicznym układu mierzonym przez EIS jest impedancja, czyli oporność ogniwa jako funkcja częstotliwości. Zwykle wyrażana jako wartość normalizowana do jednostki powierzchni aktywnej ogniwa. Technika pomiaru polega na wzbudzeniu układu elektrochemicznego do oscylacji harmonicznym wokół danego punktu pracy sinusoidalnym sygnałem prądowym lub napięciowym o niewielkiej amplitudzie oraz naboru sygnału wyjściowego kolejno napięciowego lub prądowego. Impedancja zostaje obliczona na podstawie sygnałów wejściowego i wyjściowego. Dla ogniw SOC, ze względu na relatywnie niskie wartości impedancji, stosuje się zwykle metodę galwanostatyczną [125], w której sygnałem wejściowym jest prąd zmienny o zadanej amplitudzie i_0 [A/cm²] i stałej szybkości kątovej $\omega = 2\pi f$ [rad/s] (24), a sygnałem wyjściowym napięcie z przesunięciem fazowym θ [rad] (25).

$$i(t) = i_0 \sin(\omega t) \quad (24)$$

$$u(t) = u_0(\omega) \sin(\omega t + \theta) \quad (25)$$

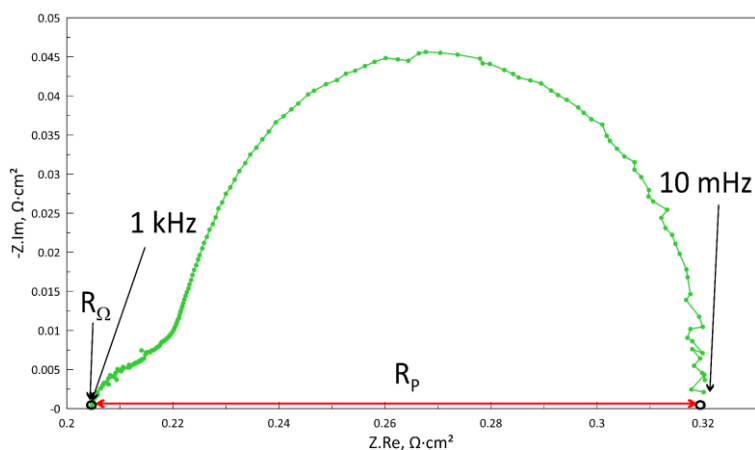
$$Z(\omega) = \frac{u(t)}{i(t)} = \frac{u_0(\omega)}{i_0} e^{j\theta} = |Z(\omega)|(\cos \theta + j \sin \theta) = Z_{Re} + jZ_{Im} \quad (26)$$

Według powyższej definicji (26), impedancja jest zależną od częstotliwości wartością zespoloną. Składowa rzeczywista Z_{Re} definiowana jest jako oporność, a składowa urojona Z_{Im} jako reaktancja, obie będąc funkcjami częstotliwości. Opisany pomiar impedancji zilustrowano na Rys. 25.



Rys. 25 Przykładowa krzywa napięciowo-prądowa dla ogniwa SOE wraz z ilustracją wzbudzenia oscylacji harmoniczných metodą galwanostatyczną dla pomiaru impedancji w określonej częstotliwości (źródło: [125])

Pomiar EIS polega na serii postępujących po sobie pomiarów impedancji dla każdej z częstotliwości zawartej w dyskretnej dziedzinie. Wartości częstotliwości są zwykle rozdyskretyzowane logarytmicznie w dziedzinie określonej przez minimalną i maksymalną wartość ($f_{min} = \omega_{min}/2\pi$, $f_{max} = \omega_{max}/2\pi$) oraz liczbę punktów na dekadę (ang. *ppd*, *points per decade*). Zbiór punktów jako wartości impedancji w różnych częstotliwościach zadawanego sygnału nazywany jest widmem impedancyjnym EIS przedstawianym zwykle na płaszczyźnie zespolonej jako wykres Nyquista. Alternatywną formą jest wykres Bode przedstawiający osobno składowe rzeczywistą Z_{Re} i urojoną Z_{Im} impedancji jako funkcje kąta przesunięcia fazowego θ .



Rys. 26 Przykład wykresu Nyquista dla widma impedancyjnego zmierzonego dla jednego z rozpatrywanych w pracy ogniów SOE. Na wykresie zaznaczono podstawowe oporności jakie można bezpośrednio odczytać z wykresu, oporność omową R_{Ω} i oporność polaryzacyjną R_p

Na Rys. 26 pokazano przykład widma EIS na wykresie Nyquista, które zostało zmierzone dla jednego z rozpatrywanych w tej rozprawie ogniów SOE. Wartość oporności w punkcie przecięcia z osią rzeczywistych w obszarze wysokich częstotliwości (dla pokazanego przykładu przy $f \sim 1$ kHz) wyraża oporność czysto omową ogniwa (R_{Ω}). Z kolei oporność w drugim punkcie przecięcia z osią, w obszarze niskich częstotliwości (dla pokazanego przykładu przy $f \sim 10$ mHz) jest opornością całkowitą ogniwa. Dokładnie tę samą oporność wyraża nachylenie krzywej prądowo-napięciowej w tym samym punkcie pracy. Różnica pomiędzy opornością całkowitą a opornością omową nazwana jest opornością polaryzacyjną ogniwa (R_p). Oporność polaryzacyjna jest sumą oporności wszystkich procesów elektrochemicznych, jakie zachodzą w obu elektrodach ogniwa podczas jego pracy.

4.2.1 Relacje Kramersa-Kroniga

Aby uzyskane dane impedancyjne pochodzące z pomiarów spektroskopii EIS mogły zostać uznane za ważne i zgodne z teorią pomiaru, układ musi spełniać podstawowe kryteria, do których należą:

- **Liniowość** – warunek ten musi być spełniony dla obu sygnałów, wzbudzającego układ elektrochemiczny i wyjściowego, dla którego jest on najbardziej krytyczny. Oznacza to, iż oba sygnały stanowią oscylacje harmoniczne, a sygnał wyjściowy jest liniową

funkcją sygnału wejściowego w zadanej częstotliwości. Liniowość sygnału wejściowego jest zwykle zapewniona przez urządzenie pomiarowe, spektrometr. Dla ogniw SOC zależność napięcia od prądu jest zwykle nieliniowa, dlatego liniowość sygnału wyjściowego osiągana jest poprzez dobór niewielkiej amplitudy sygnału wzbudzającego (zaznaczono to na krzywej i-V na Rys. 25). Z kolei zbyt niska amplituda pomiaru może obarczyć dane wysokim szumem. Dobór amplitudy sygnału wejściowego jest zatem kompromisem pomiędzy spełnieniem kryterium liniowości, a niskim szumem w danych pomiarowych.

- **Stabilność** – zostaje zachowana, gdy odpowiedź układu nie zmienia się w czasie. Oznacza to, iż ogniwo SOC podczas pomiaru nie zmienia swojej charakterystyki elektrochemicznej czy rzeczywistego kształtu krzywej i-V w danych warunkach pracy. Podczas pomiaru EIS, aby zachować kryterium stabilności, parametry pracy krytycznie wpływające na własności elektrochemiczne (np. temperatura, skład gazów elektrodowych) muszą być dokładnie kontrolowane. Nie mogą zachodzić także zmiany charakterystyki materiałów poszczególnych warstw ogniwa.
- **Przyczynowość** – oznacza, iż zmierzona odpowiedź układu w formie sygnału zmiennoprądowego może być zależna jedynie od zadanego sygnału wzbudzającego układ. Innymi słowy, odpowiedź układu nie może poprzedzać w czasie wzbudzenia układu. Dla szerokiej dziedziny częstotliwości pomiaru EIS, gdzie czas pomiaru wynosi kilkadziesiąt minut, niestabilność układu może prowadzić do niespełnienia kryterium przyczynowości.

Zespolone dane impedancyjne zmierzone w układzie, który spełnia opisane powyżej kryteria, są zgodne i mogą być opisane za pomocą relacji Kramersa-Kroniga. Za pomocą tych relacji rzeczywista część impedancji może zostać obliczona z części urojonej (27) i vice-versa (28).

$$Z_{Re} = R_{\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ_{Im}(x) - \omega Z_{Im}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (27)$$

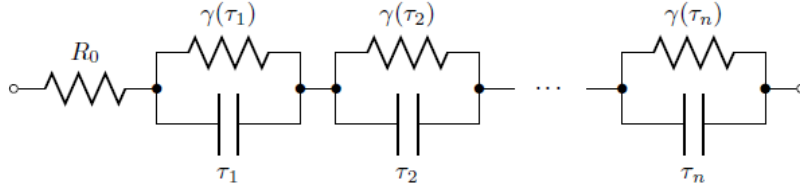
$$Z_{Im} = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ_{Re}(x) - Z_{Re}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (28)$$

Relacje Kramersa-Kroniga stoją u podstaw metod weryfikacji jakości danych impedancyjnych zebranych podczas pomiarów EIS na ogniwach SOC. W praktyce, dla rzeczywistych układów

problematycznym jest całkowanie od zera do nieskończoności. Dlatego, w literaturze można znaleźć procedury, w których model obwodu zastępczego składający się z wielu elementów RC dopasowany zostaje do zmierzonego widma EIS. Residua będące różnicą pomiędzy danymi pomiarowymi a modelem stanowią podstawę oceny spójności danych z kryteriami niezbędnymi do spełnienia relacji Kramersa-Kroniga, jest to tzw. K-K test. Różne procedury modelowania dla testów K-K opisane są w źródłach [127-130]. W sieci bezpłatnie dostępne są oprogramowania do analizy danych w teście K-K w oparciu o wspomniane procedury. Jest to m.in. program *Lin-KK Tool* [131].

4.2.2 Transformata rozkładu czasów relaksacji (DRT)

Metoda elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej podczas pojedynczego pomiaru dostarcza szeroką ilość danych o pracy układu, jakim jest ogniwo SOE składające się z wielu warstw funkcjonalnych, w których zachodzi szereg procesów fizycznych i elektrochemicznych. Jednakże problematyczne jest właściwe przedstawienie danych pomiarowych dla rzetelnej analizy i poprawnych wniosków. Kluczowa jest tutaj identyfikacja poszczególnych procesów zachodzących w ogniwie, które posiadają różne, często zbliżone charakterystyczne stałe czasowe. Daje to podstawę do dalszego doboru elementów modelu obwodu zastępczego dla dopasowania danych oraz generacji wstępnych wartości parametrów tego modelu. Metodą takiej prezentacji danych z pomiarów EIS jest transformata rozkładu czasów relaksacji (ang. *DRT, Distribution of Relaxation Times*). Co wyjaśniono w teorii metody spektroskopii EIS, impedancja $Z(\omega)$ (równanie 26) jest funkcją przeniesienia układu w dziedzinie częstotliwości. DRT zakłada przedstawienie tej funkcji w dziedzinie stałej czasowej $\gamma(\tau)$. Jest to możliwe przy założeniu, iż badane ogniwo jest układem pasywnym oraz czysto pojemnościowym. Dodatkowo każda funkcja impedancji spełniająca zależności Kramersa-Kroniga może zostać przedstawiona jako suma nieskończenie małych elementów RC. Przykład takiego układu oddaje obwód zastępczy pokazany na Rys. 27.



Rys. 27 Obwód zastępczy składający się z szeregowo połączonych opornika R_0 oraz n elementów typu RC (źródło:[132])

Dla przedstawionego obwodu zastępczego zależność impedancji $Z(\omega)$ i funkcji DRT $\gamma(\tau)$ przedstawia się jako (równanie 29) [133]:

$$Z(\omega) = R_\Omega + Z_P(\omega) = R_\Omega + R_P \int_0^\infty \frac{\gamma(\tau)}{1+j\omega\tau} d\tau \quad (29)$$

Jako że części rzeczywista oraz urojona impedancji są połączone zależnościami Kramersa-Kroniga, dla rozwiązania problemu wystarczające jest rozwiązanie równania zawierającego jedynie część urojoną (równanie 30):

$$Z''(\omega) = -R_P \int_0^\infty \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} \gamma(\tau) d\tau \quad (30)$$

gdzie stała czasowa τ jest odwrotnością częstotliwości: $\tau = \omega^{-1}$.

Rozwiązanie powyższego równania wymaga rozwiązania całki Fredholma, jest to „problem niewłaściwie postawiony” [134], co oznacza, iż teoretycznych rozwiązań dla funkcji $\gamma(\tau)$ może być wiele. Wymaga to dedykowanych, numerycznych metod rozwiązywania. W literaturze można znaleźć techniki obliczania DRT takie jak: transformata Fouriera (ang. *Fourier Transform*) [135, 136], metoda maksymalnej entropii (ang. *Maximum Entropy*) [137] czy metoda regularyzacji Tikhonova (ang. *Tikhonov Regularization*) [138, 139]. Ostatnia z wymienionych metod wymaga doboru parametru regularyzacji λ . Określa on stopień wygładzenia wykresu DRT. Dla danych pomiarowych obarczonych wysokim stopniem szumu wysoki parametr regularyzacji pomaga ukryć błędne piki i oscylacje na wykresie DRT.

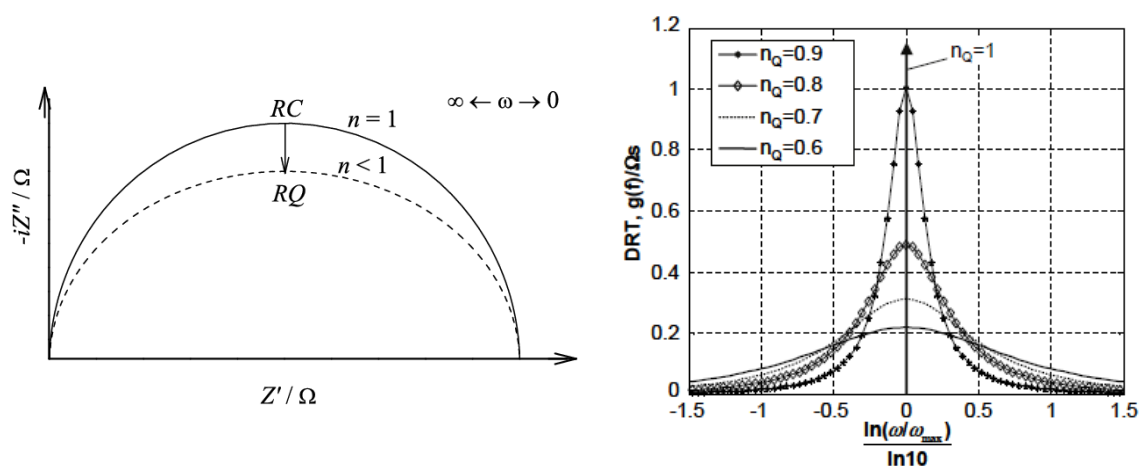
Dodatkowo możliwość poprawnego obliczenia funkcji DRT z danych impedancyjnych z wykorzystaniem wymienionych metod numerycznych wymaga niskiego stopnia błędów w danych pomiarowych, rozwiązania problemu artefaktów indukcyjności w przedziale najwyższych częstotliwości, które często występują w rzeczywistych układach pomiarowych oraz odpowiedniej metody ekstrapolacji danych impedancyjnych, które w praktyce mierzone są dla skończonego przedziału częstotliwości.

DRT prezentuje dane, takie jak zbiór pików na osi $\log(\tau)$. Następnie, podczas analizy wyników, konkretne piki mogą zostać zdefiniowane jako charakterystyczne dla impedancji konkretnych procesów elektrodowych w pracującym ogniwie SOE. Główną zaletą DRT jako metody prezentacji danych EIS jest brak potrzeby założeń początkowych, jakie są niezbędne np. do dopasowywania widm EIS do modeli obwodów zastępczych, których podstawowe parametry muszą zostać zdefiniowane *a priori*. Z tego powodu, analiza DRT może stanowić wstęp do poprawnej definicji elementów obwodu zastępczego dla dalszego modelowania badanego układu.

W rzeczywistych ogniwach SOE parametry poszczególnych procesów elektrodowych są funkcją położenia w objętości elektrody w ujęciu trójwymiarowym. Z drugiej strony, pomiary impedancyjne generują uśrednione, makroskopowe dane charakteryzujące procesy elektrochemiczne wewnątrz elektrody. Modelując widma EIS za pomocą obwodów zawierających elektryczne elementy typu RC, należy zwrócić uwagę, iż składowe opornościowe oraz pojemnościowe dla konkretnego procesu elektrochemicznego będą w rzeczywistości różnić się w zależności od położenia w objętości pracującej elektrody, rozkładając się wokół wartości średniej. W ujęciu analizy DRT, gdzie element RC charakteryzuje się pojedynczym czasem relaksacji (pionowym pikiem na wykresie DRT), rzeczywiste procesy elektrodowe wykazywać będą rozkład czasów relaksacji wokół pików maksymalnych. Zatem dla dokładniejszej analizy danych i lepszego modelowania widm EIS, gdzie założenia elementów RC są niewystarczające, zaproponowano element obwodu typu Q, inaczej nazywany elementem stałofazowym CPE (ang. *Constant Phase Element*) [140]. Wówczas impedancja elementu CPE wyraża się równaniem 31:

$$Z_Q(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^{n_Q}} \quad (31)$$

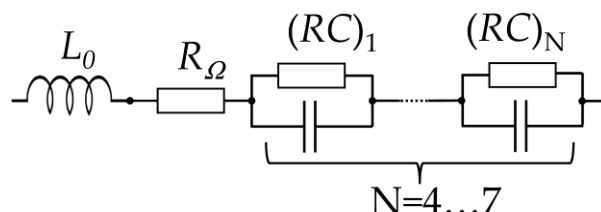
W tym równaniu n_Q stanowi bezwymiarowy parametr o wartości w przedziale 0-1. Gdy $n_Q = 1$, układ zachowuje się jak kondensator ($Q = C$), gdy $n_Q = 0$, układ jest opornikiem ($Q = R$). Na Rys. 28 pokazano wykres Nyquista dla widma EIS elementu RQ w porównaniu do elementu RC oraz wykresy DRT dla widm elementów RQ o różnym współczynniku n_Q . Kształt wykresu Nyquista jest półkolisty, spłaszczony w zależności od wartości n_Q . Pokrywa się z osią Z' gdy $n_Q = 0$ i przecina pod kątem 90° gdy $n_Q = 1$ dla elementu RC. W tym samym przypadku wykres DRT jest pionową linią. Rozkład czasów relaksacji także ulega spłaszczeniu, gdy $n_Q < 1$.



Rys. 28 Wykres Nyquista widma EIS dla elementów RC i RQ (lewy)(ze źródła [141]); wykres DRT dla różnych elementów RQ (prawy)(źródło: [142])

Dane z pomiarów spektroskopii impedancyjnej zebrane podczas badań eksperymentalnych opisanych dalej w rozprawie przetwarzanie były przez w wewnętrznie przygotowanym oprogramowaniu. Pozwala ono na przygotowanie analizy oraz wykresów za pomocą DRT według technik opisanych w literaturze [143] przy pomocy obliczeń metodą elementów skończonych. Dodatkowo daje możliwość dopasowywania zmierzonych spektrów do modeli obwodów zastępczych przy pomocy procedury CNLS (ang. *Complex Nonlinear Least Squares Fit*) [144, 145]. Oprogramowanie zostało napisane w środowisku C++ z wykorzystaniem bibliotek matematycznych typu *open source* [146-148]. Podstawowym wynikiem obróbki danych EIS opisanym oprogramowaniem są wartości oporności polaryzacyjnej (R_p) oraz omowej (R_Ω) ogniwa SOE. Zwykle podczas obróbki danych EIS wykorzystuje się uproszczone modele obwodów zastępczych posiadających 4-7 elementów typu RC lub RQ (Rys. 29), gdyż możliwość dopasowania do modeli dokładniejszych bywa ograniczona poprzez zniekształcenie spektrów w obszarze niskich częstotliwości. Obwody te muszą także uwzględniać

występowanie w rzeczywistych pomiarach indukcyjności pasożytniczej (L_0). Zostaje ona dalej wyeliminowana w procesie modelowania.

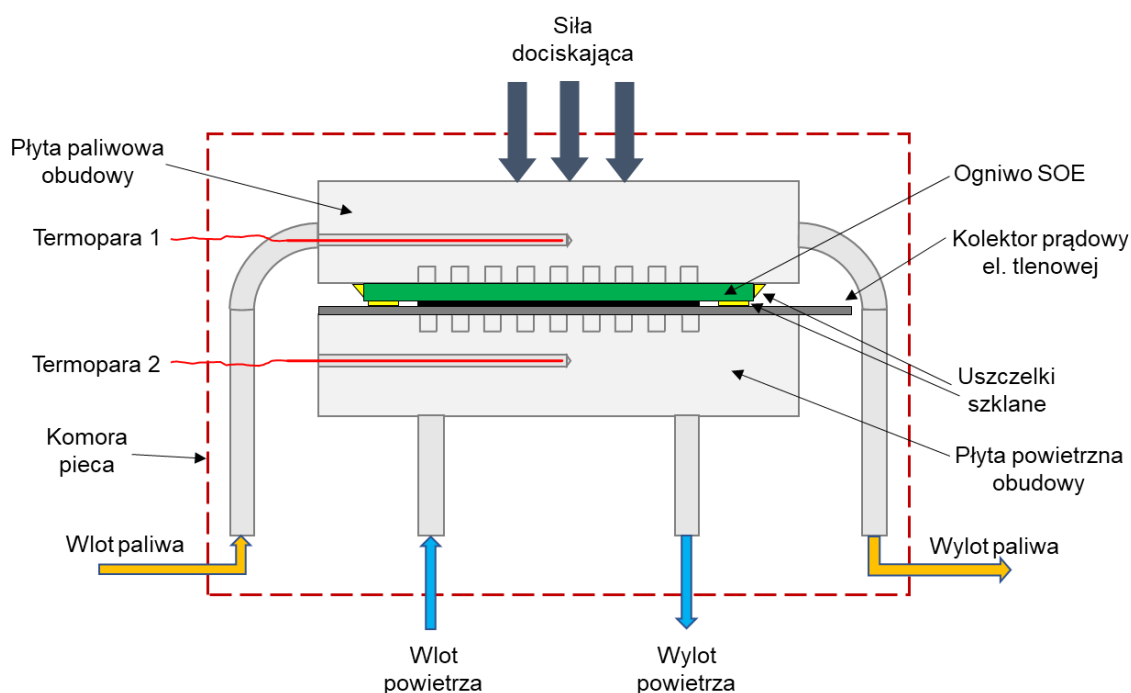


Rys. 29 Typowy obwód zastępczy dla analizy widm impedancyjnych z wykorzystaniem opisanego oprogramowania

4.3 Stanowisko pomiarowe do eksperymentalnych badań elektrochemicznych pojedynczych ogniw SOE

Na potrzeby realizacji opisanych dalej badań eksperymentalnych, w laboratorium Zakładu Elektrochemicznych Procesów Wysokotemperaturowych IEN — PIB zaadaptowane zostało stanowisko pomiarowe przeznaczone do charakteryzacji elektrochemicznej pojedynczych, płaskich ogniw SOC o wymiarach 50 mm x 50 mm. Zostało ono właściwie zaprojektowane, aby zagwarantować warunki pracy ogniwa niezbędne dla otrzymania wysokiej jakości danych pomiarowych dla weryfikacji postawionej hipotezy badawczej. Do warunków tych należą m.in.: zasilanie elektrody paliwowej mieszkanką para wodna/wodór w stabilnym i kontrolowanym przepływie, w warunkach pełnej gąszczelności, powtarzalność w testach oporności kontaktowych na styku kolektorów prądowych i elektrod ogniwa, brak artefaktów w pomiarach impedancyjnych, w szczególności w obszarze wysokich częstotliwości zadawanego sygnału prądowego. Spełnienie ostatniego warunku zapewnia odpowiednia konfiguracja przewodów prądowych i napięciowych [149, 150]. Wszystkie wymienione warunki pracy ogniwa SOC zapewnia jego obudowa, która stanowi kluczową część stanowiska badawczego. Poza tym w skład stanowiska wchodzi piec wysokotemperaturowy, regulatory przepływu gazów, urządzenie zasilania pary wodnej, urządzenia pomiarowe oraz do naboru danych napięciowych i temperaturowych.

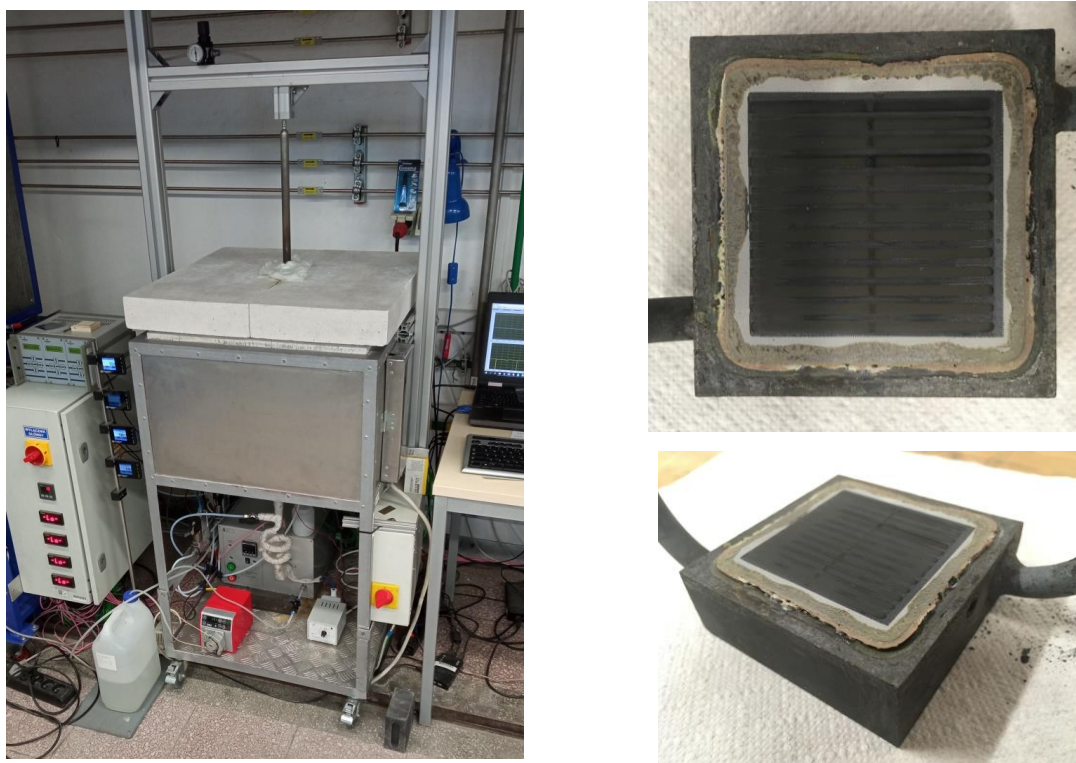
Schemat obudowy ogniwa pokazano na Rys. 30 poniżej. W skład obudowy wchodzi dwie stalowe płyty zamykające elektrodę paliwową oraz elektrodę powietrzną ogniwa, obie płyty zawierają kolektory oraz kanały rozprowadzające gazy na powierzchni każdej z elektrod. Elektroda paliwowa przylega bezpośrednio do płyty paliwowej, a na krawędzi kontaktu, wzdłuż obrysu podłoża ogniwa znajduje się uszczelka szklana zapewniająca pełną szczelność komory, w której znajdują się gazy paliwowe. Jednocześnie w tym układzie płyta paliwowa obudowy pełni rolę kolektora prądowego elektrody paliwowej.



Rys. 30 Schemat przekroju złożonej obudowy ogniwa SOC, kluczowego elementu stanowiska do badań pojedynczych ogniw 50 mm x 50 mm

Kolektorem prądowym elektrody tlenowej ogniwa jest cienka blaszka stalowa przylegająca do płyty powietrznej obudowy, ale odizolowana od niej elektrycznie. Płyta ta pełni zatem rolę dystrybucji gazów po powierzchni elektrody oraz podstawy całej obudowy. Gazoszczelność komory powietrznej zapewnia szklana uszczelka umieszczona pomiędzy powierzchnią ogniwa a kolektorem prądowym. W perspektywie krótkich testów ogniw, w warunkach pracy opisywanych w rozprawie badań, zjawiska zatrucia perowskitowej elektrody tlenowej związkami chromu można uznać za pomijalne [151, 152]. Dlatego, dla elementów strony powietrznej obudowy ogniwa zastosowane zostały stale wysokochromowe dedykowane do

pracy z ogniwami SOC. Niemniej jednak na powierzchni kolektora elektrody tlenowej zastosowano identyczne warstwy barierowe oraz kontaktowe jak w stosach ogniw SOC w celu odwzorowania warunków pracy stosu oraz oporności tych warstw w skali pojedynczego ogniwa 50 mm x 50 mm. W obu płytach obudowy, blisko kanałów rozptylowych umieszczone są termopary, służące do pomiarów temperatury po obu stronach ogniwa. Dokładny pomiar tych temperatur jest niezbędny dla kontroli warunków pracy ogniwa, obserwacji zachodzących endo- i egzotermicznych procesów w elektrodach czy detekcji ewentualnych awarii układu. Pneumatyczny docisk obudowy ogniwa zapewnia kompresję szklanych uszczelnień oraz wymagany kontakt elektryczny pomiędzy powierzchniami poszczególnych elektrod i kolektorów prądowych. Zdjęcia przykładowego ogniwa SOC po zakończonych eksperymentach w opisywanym stanowisku pokazano na Rys. 31.



Rys. 31 Zdjęcie stanowiska badawczego do testów pojedynczych ogniw SOC (lewy), ogniwo SOC przylegające do płyty paliwowej obudowy z widocznymi uszczelnieniami szklanymi (prawy górny i prawy dolny)

Złożona obudowa ogniwa umieszczona jest w zaizolowanym cieplnie piecu oporowym, w stanowisku znajduje się szereg podzespołów. Zasilanie układu suchymi gazami takimi jak

wodór, azot czy powietrze realizowane jest za pomocą precyzyjnych, masowych regulatorów przepływu (Bronkhorst High Tech B.V.). Dla potrzeb testów ogniw SOE, układ paliwowy zasilany jest parą wodną poprzez laboratoryjny generator pary (aTHMOS, aDROP GmbH) sprzężony z precyzyjną w niskich przepływach pompką perystaltyczną (120U, Watson Marlow). Regulacja obrotów głowicy pompki zapewnia regulację przepływu pary w układzie, dlatego system zasilania pary wymaga dokładnej kalibracji przed uruchomieniem testów na stanowisku. Strumień pary wodnej z generatora mieszany jest ze strumieniem suchego wodoru i dostarczany do wlotu komory paliwowej podgrzewaną linią. Wymienione podzespoły widoczne są na zdjęciu stanowiska na Rys. 31. Aplikacja komputerowa dedykowana do stanowiska zapewnia monitorowanie oraz akwizycję danych napięciowych oraz temperaturowych.

4.4 Procedura eksperymentalna i zmienne pomiarowe

Po zakończeniu procedur montażu ogniwa w obudowie stanowiska, uruchomienia stanowiska oraz redukcji ogniwa, możliwe jest rozpoczęcie docelowych badań elektrochemicznych, których procedura oraz zmienne zostały szczegółowo opisane poniżej.

Podstawową zmienną niezależną dla weryfikacji głównej hipotezy badawczej w pomiarach elektrochemicznych jest kształt mikrostruktury podłoża ogniw SOC, dokładnie scharakteryzowanych w rozdziale piątym rozprawy. Ponieważ modyfikowane podłoża zostają badane in-situ, jako element gotowych ogniw SOE, w metodzie eksperymentalnej wprowadzono dodatkowe zmienne odnoszące się do warunków pracy ogniwa. Dzięki temu w analizie danych możliwe jest określenie udziału poszczególnych procesów elektrodowych w całkowitej oporności ogniwa. Taką metodykę pomiarową określa się w literaturze [153-155] jako analizę różnic w widmach (ang. *ADIS, Analysis of Difference in Spectra*), co odnosi się do pomiarów EIS. Podejście to jest zwykle sprzężone z analizą danych impedancyjnych jak DRT czy dopasowywanie do modeli obwodów zastępczych.

Dla każdego z badanych ogniw SOE zmierzono siedem widm EIS w trybie elektrolizy pary wodnej, w różnych warunkach pracy, dla dodatkowych zmiennych niezależnych, według metody ADIS. Zmienne te dobrano w taki sposób, aby ułatwić charakteryzację modyfikowanych podłoży in-situ, gdzie każda zmiana warunków pracy ogniwa wpływała na charakterystykę elektrochemiczną elektrody paliwowej. Do zmiennych należały: skład gazów

paliwowych jako mieszanki wodoru i pary wodnej, gęstość prądu zasilającego, temperatura pracy. W Tabeli 6 zebrano parametry punktów pracy, dla których mierzono widma EIS.

Krzywe napięciowo-prądowe i-V zostały zmierzone dynamicznie dla różnych warunków względem temperatury oraz składu gazów paliwowych, warunki te opisano w Tabeli 7. Dla wszystkich pomiarów EIS i i-V strumień gazów paliwowych wynosił 200 Nml/min, a strumień gazów omywających elektrodę tlenową 500 Nml/min powietrza.

Tabela 6 Zestawienie punktów pracy ogniwa SOE dla pomiarów EIS

Temperatura T [°C]	Gęstość prądu i [A/cm ²]	Skład gazów paliwowych [H ₂ O obj.% : H ₂ obj.%]
800	-0.125	90:10
		90:10
	-0.25	70:30
		50:50
	-0.5	90:10
750	-0.25	90:10
700	-0.25	90:10

Tabela 7 Zestawienie warunków pracy, dla których zmierzono charakterystyki napięciowo-prądowe i-V

Temperatura T [°C]	Skład gazów paliwowych [H ₂ O obj.% : H ₂ obj.%]
800	90:10
	70:30
	50:50
750	90:10
700	90:10

Wszystkie pomiary spektroskopii impedancyjnej oraz charakterystyk napięciowo-prądowych wykonano przy pomocy sprzężonych ze sobą urządzeń: spektrometru (ang. *FRA*, *Frequency Response Analyser*) Zahner IM6ex oraz potentiostatu Zahner PP241 (Zahner Elektrik GmbH). Oba urządzenia tworzą elektrochemiczną stację pomiarową pokazaną na Rys. 32. Urządzenie to jest dedykowane dla pomiarów urządzeń elektrochemicznych o niskiej impedancji, takich jak ogniwa SOC. Parametry ustawień urządzenia pomiarowego podczas pomiarów i-V i EIS zostały zebrane w Tabeli 8.

Procedura prowadzenia pomiarów obejmowała okres stabilizacji pracy ogniwa po zmianie składów gazów paliwowych przez kilkadziesiąt minut co było wymuszone dużą inercją układu dostarczania pary. Szybkość zmiany temperatury układu nie przekraczała 0,5 °C/min. Układ uznawano za stabilny, gdy wahania napięcia ogniwa w zadanym punkcie pracy nie przekraczały 1 mV. Taka stabilność układu była warunkiem rozpoczęcia pomiaru EIS. Parametry ustawień urządzenia pomiarowego oraz metodyka procedowania pomiarów zostały zaprojektowane w taki sposób, aby zebrane dane impedancyjne spełniały kryteria liniowości, przyczynowości oraz stabilności.



Rys. 32 Elektrochemiczna stacja pomiarowa Zahner Im6ex + PP241

Tabela 8 *Ustawienia dla pomiarów charakterystyk i-V i EIS*

Spektroskopia EIS	
Amplituda sygnału wejściowego [mA]	100
Częstotliwość f_{max} [Hz]	10200
Częstotliwość f_{min} [Hz]	0.005
ppd	20
Charakterystyka I-V	
Szybkość skanowania [mV/s]	5
Zakres napięcia skanowania [mV]	OCV — 1350

5 Modyfikacje mikrostrukturalne podłoży elektrody paliwowej i preparatyka ogniów SOE

5.1 Wytworzenie serii ogniów SOE 50 mm x 50 mm na modyfikowanych podłożach

W podrozdziale tym opisano proces wytworzenia płaskich ogniów SOE na podłożach o wymiarach 50 x 50 mm wykonanych metodą wtrysku wysokociśnieniowego masy ceramicznej według technologii opracowanej w Instytucie Energetyki – Państwowym Instytucie Badawczym. Będące przedmiotem badań ogniwa SOE zostały wyprodukowane w Oddziale Ceramiki CEREL IEN — PIB w Boguchwale. Wiele przykładów opisów badań z wykorzystaniem podobnych ogniów stałotlenkowych SOC wyprodukowanych w CEREL według tej samej metodyki można znaleźć w literaturze przedmiotu [156-160]. Łącznie wyprodukowano cztery serie ogniów, gdzie poprzez modyfikacje parametrów procesu wytwarzania uzyskano zmiany w kształtach finalnych mikrostruktur podłoży. Dla wszystkich ogniów zastosowano identyczne warstwy funkcjonalne elektrod paliwowej oraz tlenowej.

5.1.1 Zastosowane materiały porotwórcze

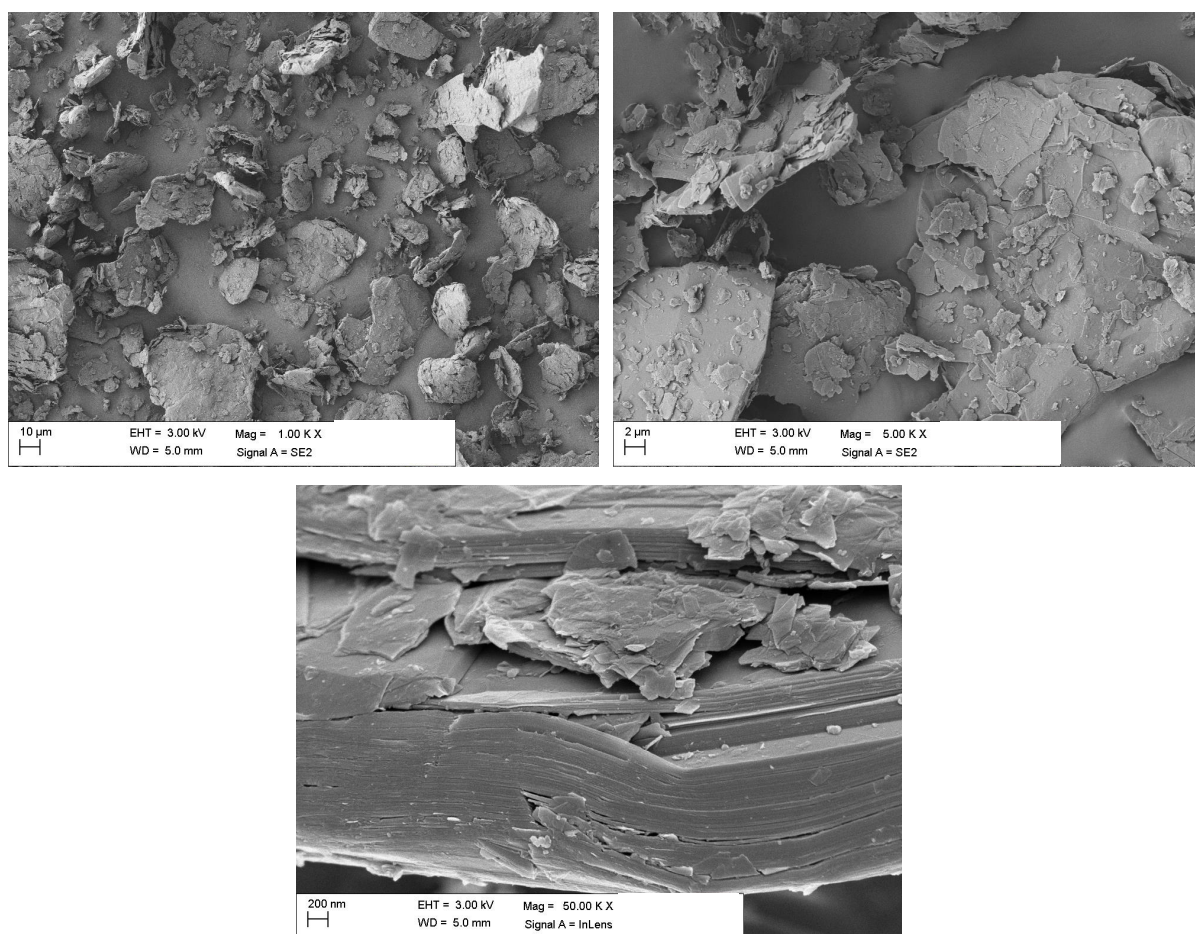
Jak opisano w rozdziale 3.1, dla metody wytwarzania podłoży ogniów SOC zastosowanych w przeprowadzonych badaniach, właściwości pirolizowalnego materiału porotwórczego, a w szczególności morfologia jego cząstek, mają decydujący wpływ na kształt otrzymanej mikrostruktury porowatej podłoża. Do wytworzenia podłoży dla ogniów SOE według dalej opisanej metodologii zastosowano trzy materiały porotwórcze:

- Grafit płatkowy (Aldrich)
- Polimetakrylan metylu (PMMA) (S.C.&E. Co.Ltd)
- Skrobię ryżową (Sigma-Aldrich).

Grafit płatkowy używany był jako dodatek porotwórczy w produkcji ogniów jako *state-of-the-art* dostępnego w IEN — PIB na etapie planowania badań. Kolejne dwa materiały: PMMA oraz skrobia ryżowa dobrane zostały na podstawie przeglądu literaturowego oraz dostępności

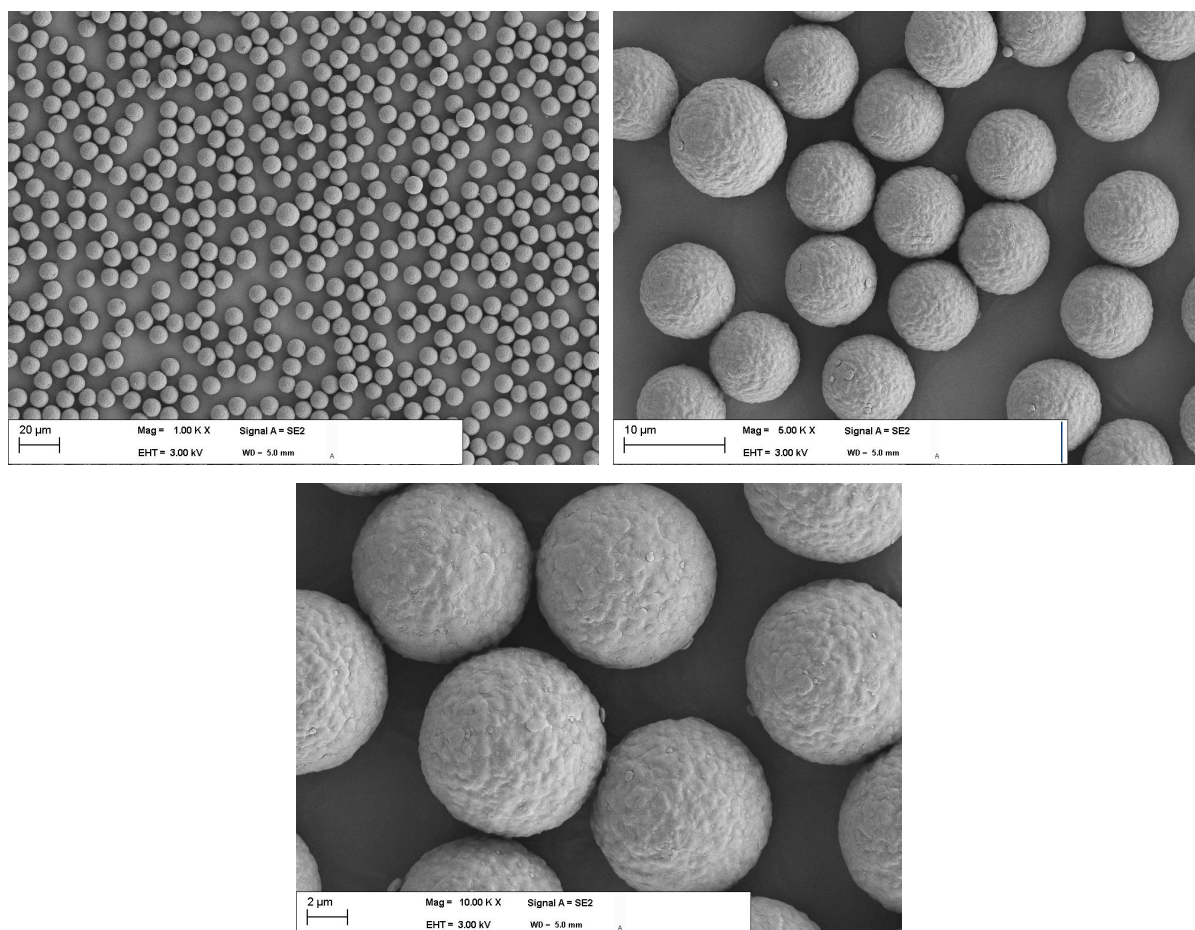
rynkowej. Dla każdego z użytych materiałów, zbadano morfologię proszków, posługując się obrazowaniem SEM (Rys. 33, Rys. 34, Rys. 35.)

Cząstki proszku wykorzystanego grafitu płatkowego zobrazowano w różnych powiększeniach na zdjęciach SEM przedstawionych na Rys. 33. Zakres rozmiaru widocznych pojedynczych płatków jest szeroki. Można oszacować go na $<1\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$. Co charakterystyczne dla alotropowej odmiany węgla jakim jest grafit, poszczególne płatki mają budowę warstwową. Grubość płatków mieści się w przedziale $0,1\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$. Zatem stosunek szerokości pojedynczego płatka grafitu do jego grubości może osiągać wartość kilkadziesiąt, a materiał ten charakteryzuje się bardzo niskim współczynnikiem kształtu, szczególnie dla cząstek o największym rozmiarze. Ponadto płatki grafitu charakteryzują się łupliwością. W procesie mielenia mieszanki z proszkami ceramicznymi są prawdopodobnie bardziej podatne na rozwarstwianie się niż na poprzeczne przełamywanie na mniejsze cząstki.



Rys. 33 Obrazy SEM użytego proszku grafitu płatkowego (Aldrich) w różnych powiększeniach: 1kx (górny lewy), 5kx (górny prawy), 50kx (dolny)

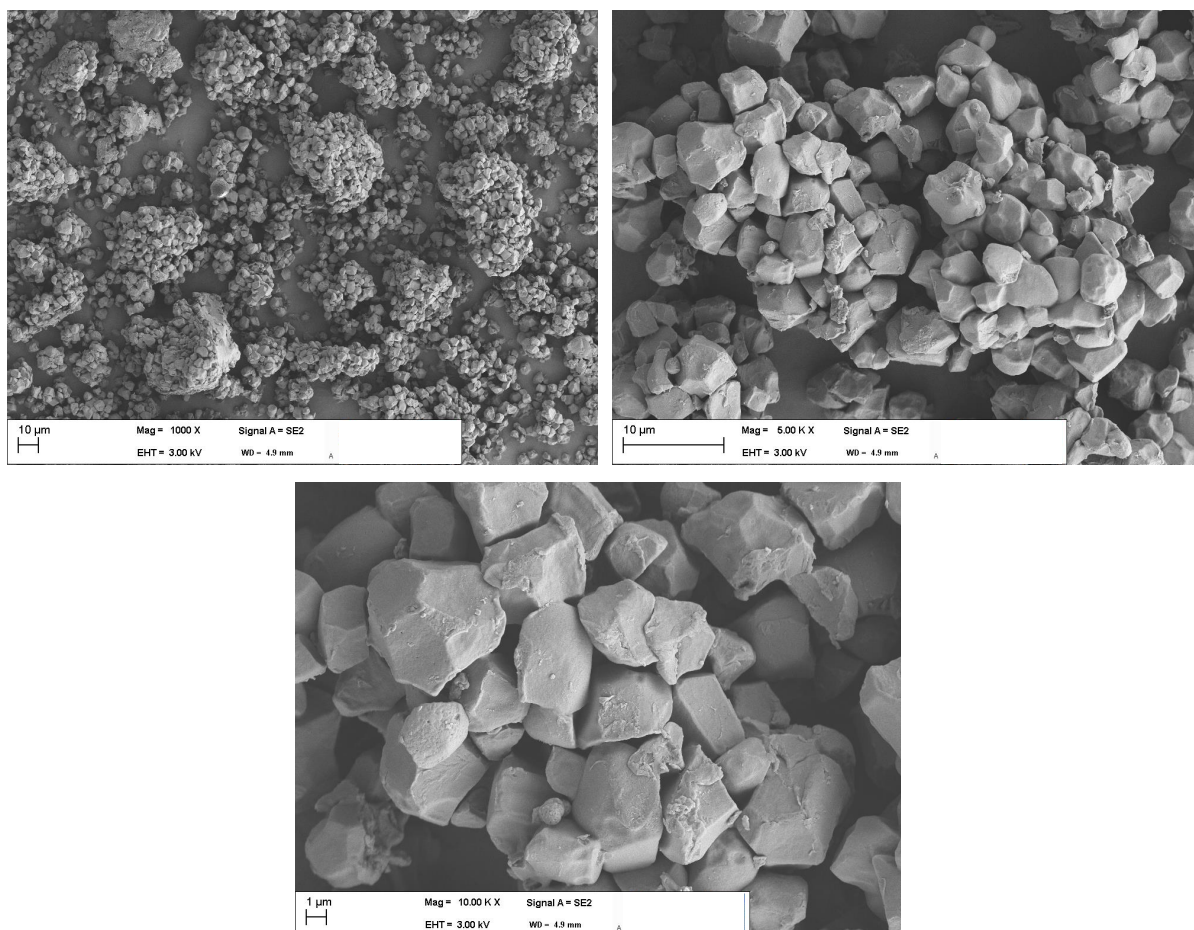
Obrazy SEM w różnych powiększeniach ziaren użytego proszku polimetakrylanu metylu pokazano na Rys. 34. Morfologia proszku PMMA jest skrajnie różna od proszku grafitu płatkowego. Zastosowane ziarna mają kształt sferyczny, o współczynniku kształtu ~ 1 , o monodispersyjnym rozkładzie wielkości ziaren. Średnica ziaren mieści się w przedziale 8-10 μm .



Rys. 34 Obrazy SEM użytego proszku PMMA (S.C.&E. Co.Ltd) w różnych powiększeniach: 1kx (górny lewy), 5kx (górny prawy), 10kx (dolny)

Morfologię proszku skrobi ryżowej zobrazowano na zdjęciach SEM w różnych powiększeniach pokazanych na Rys. 35. Pojedyncze ziarna skrobi posiadają kształt zbliżony do sześciennego bądź wielościennego. Współczynnik kształtu pojedynczych ziaren jest zatem bliski jedności. Rozmiar widocznych pojedynczych ziaren mieści się w zakresie 1-7 μm . Co widoczne na zdjęciach, ziarna skrobi tworzą rozbudowane aglomeraty. Rozmiar tych aglomeratów stanowi wielokrotność kilkunastu rozmiarów pojedynczych ziaren skrobi.

Zatem szerokość zaobserwowanych, największych aglomeratów wynosi kilkadziesiąt μm . Biorąc pod uwagę występowanie aglomeratów w proszku skrobi ryżowej, charakteryzuje się on polidispersyjnym rozkładem wielkości ziaren o szerokim zakresie rozmiaru ziaren.



Rys. 35 Obrazy SEM użytego proszku skrobi ryżowej (Sigma-Aldrich) w różnych powiększeniach: 1kx (górny lewy), 5kx (górny prawy), 10kx (dolny)

5.1.2 Wytwarzanie podłoży elektrody paliwowej SOC metodą wtrysku wysokociśnieniowego masy ceramicznej.

Wszystkie opisane w dwu kolejnych podrozdziałach procesy wytwórcze ogni w stałotlenkowych prowadzone były przez zespół w Oddziale Ceramiki CEREL IEN – PIB.

Zastosowanym materiałem do wykonania podłoży ogni w była mieszanina tlenku niklu NiO oraz dwutlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru w udziale 8 %mol 8YSZ. Obok mieszaniny proszku ceramicznego w skład masy przeznaczonej do wtrysku

wysokociśnieniowego wchodzi pirolizowalny środek porotwórczy oraz organiczny termoplastyfikator na bazie mieszaniny wosków (o temperaturze topnienia ok. 110°C). Pierwsze dwie modyfikacje mikrostruktury gotowych podłoży wykonano na etapie przygotowania masy ceramicznej. Po pierwsze, zastosowano dodatek trzech różnych materiałów porotwórczych, szczegółowo opisanych wyżej, po drugie, identycznie dla każdego materiału porotwórczego, w masie ceramicznej do wtrysku użyto dodatku w trzech różnych udziałach objętościowych. W ten sposób wytworzono modyfikowane podłoża dla trzech serii ogniwo SOE po trzy ogniwa. W Tabeli 9 podano składy mas ceramicznych przeznaczonych do wtrysku dla trzech różnych dodatków materiału porotwórczego (przykładowo pokazano dla PMMA). Składy te wyglądały identycznie dla każdego z zastosowanych materiałów. W każdym przypadku do jednakowej mieszaniny proszków tlenku niklu oraz dwutlenku cyrkonu dodawano materiał porotwórczy w odpowiednim udziale objętościowym. Następnie masę uzupełniano o termoplastyfikator. Dalej badane próbki ogniwo nazwano według użytego dodatku porotwórczego oraz jego udziału w masie ceramicznej, np. PMMA 25.

Tabela 9 *Składy mas przeznaczonych do wtrysku wysokociśnieniowego dla różnych udziałów dodatku materiału porotwórczego*

Ogniwo #25	Ogniwo #30	Ogniwo #35
• NiO – 66 %mas. • 8YSZ – 34 %mas. • PMMA – 25 %vol. • Termoplastyfikator	• NiO – 66 %mas. • 8YSZ – 34 %mas. • PMMA – 30 %vol. • Termoplastyfikator	• NiO – 66 %mas. • 8YSZ – 34 %mas. • PMMA – 35 %vol. • Termoplastyfikator

Aby uzyskać gotową masę, przed przystąpieniem do wtrysku mieszanina proszków wchodząca w jej skład przechodzi szereg procesów związanych z preparatyką. Na wstępie kluczowym dla uniknięcia dodatkowych, losowych zmian w mikrostrukturach gotowych podłoży jest zapewnienie identycznych parametrów granulometrycznych proszków ceramicznych użytych do produkcji wszystkich próbek. Są to m.in. średnica ziaren proszku oraz rozkład wielkości ziaren. Gotowa mieszanina proszków NiO i 8YSZ oraz dodatku porotwórczego przechodzi proces mielenia w młynach kulowych (Rys. 36). Dla procesu dostosowano parametry takie jak: rodzaj, ilość oraz średnica mielników, ilość i rodzaj medium mielącego, prędkość kątowna młynów, czas procesu mielenia. Parametry te dobrano na podstawie badań granulometrycznych zmieszanych proszków.



Rys. 36 *Młyny kulowe do preparatyki proszków ceramicznych umieszczone na rolkach napędowych*

Następnie do zmielonej mieszaniny proszków dodaje się termoplastyfikator dla uzupełnienia składu masy. Udział dodatku termoplastyfikatora dobierany jest dla uzyskania właściwych parametrów reologicznych gotowej masy i różnił się w zależności od zastosowanego materiału porotwórczego. Na tym etapie, dla wstępnego przygotowania masy, miesza się ją w mieszalniku z podgrzewaną misą w celu ujednolodnienia (Rys. 37). Dobrane zostały odpowiedni czas oraz temperatura mieszania. W kolejnym kroku, ujednolodniona masa zostaje kruszona w kruszarce. Po osiągnięciu docelowych wielkości cząstek, produkt kruszenia zsypywany jest przez sito u dobranej wielkości oczka.



Rys. 37 *Mieszalnik z mimośrodowym obrotowym mieszadłem do ujednolodniania masy*

Z uzyskanej masy wytwarzany jest granulat przy użyciu specjalnej linii do wytwarzania granulatu przeznaczonego do wtrysku wysokociśnieniowego. Metodą wtrysku wysokociśnieniowego spreparowanej masy ceramicznej formuje się podłoża, tzw. substraty o wymiarach 60 x 60 mm i grubości 1 mm. Zdjęcie użytej wtryskarki wysokociśnieniowej BOY XS pokazano na Rys. 38.



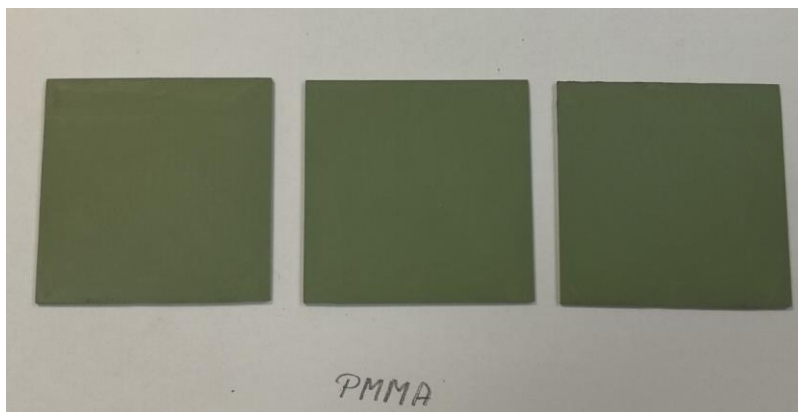
Rys. 38 Wtryskarka wysokociśnieniowa użyta do formowania substratów podłoży ogniów SOE

Z uwagi na różny rodzaj i udział dodatków porotwórczych oraz udział dodatków termoplastyfikatora w użytych masach ceramicznych konieczny był dobór od podstaw kluczowych parametrów procesu wtrysku dla każdej z próbek. Parametry te obejmowały:

- ciśnienie wtrysku,
- temperatura masy wtryskowej,
- prędkość wtrysku,
- temperatura formy wtryskowej,
- czas przetrzymania w formie wtryskowej.

W ostatnim kroku procesu wytwarzania podłoży, uformowane substraty poddaje się procesowi debidingu czy wypału wstępnego, czyli odprowadzenia spoiwa organicznego oraz pirolizy materiału porotwórczego. Proces ten przebiega w piecu komorowym. Parametry procesu wstępnego wypału podłoży były identyczne dla wszystkich wykonanych podłoży. Tak przygotowane podłoża przechodzą do dalszego etapu nakładania cienkich warstw

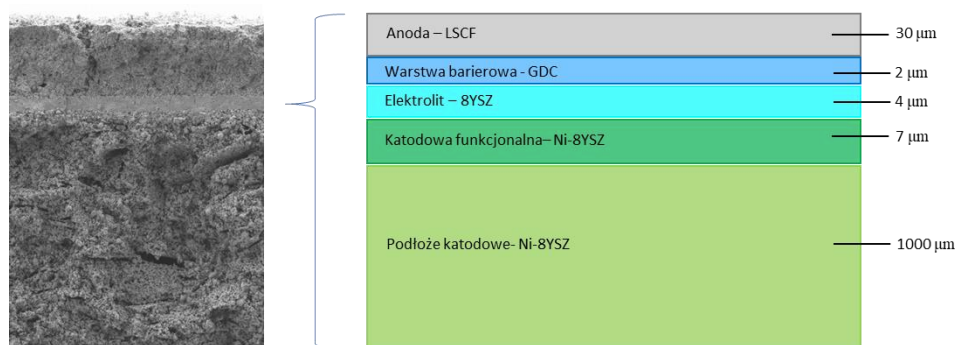
elektrolitowych, barierowych i funkcjonalnych, co opisano w kolejnym podrozdziale. Na Rys. 39 pokazano zdjęcie trzech podłoży po wstępnym wypaleniu. Do produkcji tych konkretnych użyto PMMA jako dodatku porotwórczego.



Rys. 39 Wstępnie wypalone podłoża ogniw SOE z użytym PMMA jako materiałem porotwórczym

5.1.3 Wytworzenie w pełni funkcjonalnych ogniw SOE oraz optymalizacja temperatury spiekania warstwy elektrolitowej

Na wstępnie wypalonych podłożach, metodą sitodruku nakłada się kolejne funkcjonalne warstwy ogniwa. Są to: warstwa funkcjonalna katodowa (elektroda paliwowa), elektrolit, warstwa barierowa, warstwa funkcjonalna anodowa (elektroda powietrzna). Dobór materiałów dla wymienionych warstw odpowiadał ogniwom *state-of-the-art* dostępnym w IEN — PIB. Na Rys. 40 pokazano schemat poszczególnych warstw ogniwa.



Rys. 40 Schemat układu warstw wykonanych ogniów SOE zestawiony z przykładowym obrazem SEM przekroju gotowego ogniwa

Dla trzech serii ogniów SOE, w których zastosowano trzy różne materiały porotwórcze, ich poszczególne warstwy posiadały składy i właściwości zestawione w Tabeli 10.

Tabela 10 Skład poszczególnych warstw ogniwa dla ogniów z serii 1-3

Warstwa ogniwa	Materiał	Grubość [μm]
Anodowa	(LSCF) $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	30
Barierowa	(GDC) $\text{Gd}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_2$	1,5
Elektrolit	8YSZ	5
Katodowa funkcjonalna	NiO/8YSZ – 50/50 %mas	7
Podłoże el. paliwowej	NiO/8YSZ – 66/34 %mas	1000

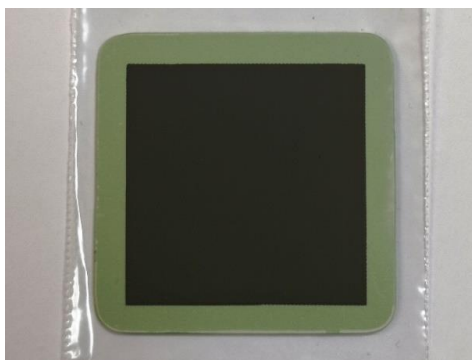
Jak opisano w przeglądzie literaturowym w podrozdziale 3.2, dobór temperatury współspiekania warstw ma istotny wpływ na proces zagęszczenia materiału podłoża, a więc na kształt jego finalnej mikrostruktury. W opisywanym procesie produkcji ogniów SOE, na potrzeby przeprowadzonych badań, największą temperaturę współspiekania warstw osiąga się dla spiekania warstwy elektrolitowej nałożonej na spieczoną, katodową warstwę funkcjonalną. Dla materiału elektrolitowego dwutlenku cyrkonu stabilizowanego itrem 8YSZ temperatura w procesie wynosi 1400°C. Z przyczyn technologicznych niemożliwe jest obniżenie temperatury współspiekania warstwy elektrolitowej dla tego materiału w celu zwiększenia porowatości podłoża. Na tym etapie wytwarzania ogniów wprowadzono ostatnią modyfikację mikrostruktury podłoża poprzez obniżenie temperatury spiekania warstwy elektrolitowej dzięki zastosowaniu alternatywnego materiału elektrolitowego. Materiał ten to dwutlenek cyrkonu

stabilizowany tlenkami skandu i ceru 10Sc1CeSZ (DKKK). Dla alternatywnego materiału elektrolitowego udało się uzyskać odpowiednie dogęszczenie warstwy elektrolitowej przy spiekaniu w temperaturze 1350°C, a więc obniżonej o 50°C względem elektrolitu 8YSZ. W ten sposób wykonano czwartą, ostatnią serię ogniw SOE o zmodyfikowanej mikrostrukturze podłoża. W skład czwartej serii wchodziły dwa ogniwa z dodatkiem grafitu płatkowego jako materiału porotwórczego, w dwóch dodatkach objętościowych, dla których zastosowano alternatywny materiał elektrolitowy. Składy i właściwości warstw czwartej serii ogniw zestawiono w Tabeli 11.

Tabela 11 Skład poszczególnych warstw ogniwa dla ogniw z serii 4

Warstwa ogniwa	Materiał	Grubość [μm]
Anodowa	(LSCF) $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	30
Barierowa	(GDC) $\text{Gd}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_2$	1,5
Elektrolit	10Sc1CeSZ	5
Katodowa funkcjonalna	NiO/10Sc1CeSZ – 50/50 %mas.	7
Podłoże el. paliwowej	NiO/8YSZ – 66/34 %mas.	1000

Dla wszystkich z wytworzonych ogniw SOE o wymiarach całkowitych 50 x 50 mm powierzchnia aktywna elektrochemicznie została określona wymiarami warstwy anodowej i wynosiła 16 cm². Zdjęcie przykładowego gotowego ogniwa SOE pokazano na Rys. 41.



Rys. 41 Gotowe ogniwo SOE 50 x 50 mm, widok od strony anodowej

Poniżej w Tabeli 12 zestawiono kluczowe dane dla każdego z jedenastu modyfikowanych ogniów SOE wyprodukowanych do dalszych badań eksperymentalnych na rzecz weryfikacji zawartych w rozprawie hipotez badawczych.

Tabela 12 Zestawienie wszystkich 11 wytworzonych w ramach badań, modyfikowanych ogniów SOE

Nazwa ogniwa	Material porotwórczy	Dodatek materiału porotwórczego [%vol]	Temperatura spiekania [°C]
Grafit 25	Grafit płatkowy	25	1400
Grafit 30	Grafit płatkowy	30	1400
Grafit 35	Grafit płatkowy	35	1400
PMMA 25	PMMA	25	1400
PMMA 30	PMMA	30	1400
PMMA 35	PMMA	35	1400
SR 25	Skrobia Ryżowa	25	1400
SR 30	Skrobia Ryżowa	30	1400
SR 35	Skrobia Ryżowa	35	1400
Sc 30	Grafit płatkowy	30	1350
Sc 35	Grafit płatkowy	35	1350

5.2 Charakteryzacja podłoży ogniów SOE metodą porozymetrii rtęciowej oraz wizualizacja otrzymanych mikrostruktur.

Możliwie najbardziej dokładna charakteryzacja mikrostruktur zmodyfikowanych podłoży wykonanych ogniów SOE jest kluczowa dla późniejszej interpretacji otrzymanych wyników badań elektrochemicznych. W tym celu zastosowano dwie kluczowe techniki charakteryzacji: porozymetrię rtęciową (przy użyciu porozymetru rtęciowego firmy SYL & ANT Instruments) oraz wizualizację SEM. Dodatkowo dla pomiaru rozmiarów poszczególnych struktur widocznych i opisywanych na obrazach SEM posłużono się oprogramowaniem do przetwarzania obrazu ImageJ [161]. Wykorzystanie tego programu dla pomiaru parametrów

elektrod paliwowych ogniw SOC na podstawie obrazów SEM, w tym porowatości, można znaleźć w literaturze [162, 163]. Dla przeprowadzenia zaplanowanych badań z użyciem obu technik przygotowano dedykowane próbki. Na potrzeby porozymetrii rtęciowej, gdzie badane były próbki samych podłoży bez żadnych innych warstw funkcjonalnych gotowego ogniwa, podłoża wstępnie spieczone zostały poddane końcowemu spiekaniu w warunkach identycznych jak dla warstwy elektrolitowej. Dzięki temu próbki podłoży dla porozymetrii rtęciowej posiadały identyczne dogęszczenie jak w przypadku wyprodukowanych do badań, gotowych ogniw. Następnie próbki podłoży zostały zredukowane w piecu rurowym w temperaturze 800°C w atmosferze mieszanki gazów H_2/N_2 w stosunku 5:95 mol. Były to warunki odzwierciedlające procedurę redukcji ogniwa podczas dalszych badań eksperymentalnych. Dodatkowo, badania porozymetrii przeprowadzono dla próbek nieredukowanych, jednakże większość opisu wyników skupiona została na mikrostrukturach zredukowanych, gdyż wyłącznie takie występują w pracujących ogniwach SOE. Badania porozymetrii rtęciowej dostarczyły następujące charakterystyki mikrostrukturalne: porowatość otwarta, rozkład wielkości porów oraz sumacyjny rozkład wielkości porów.

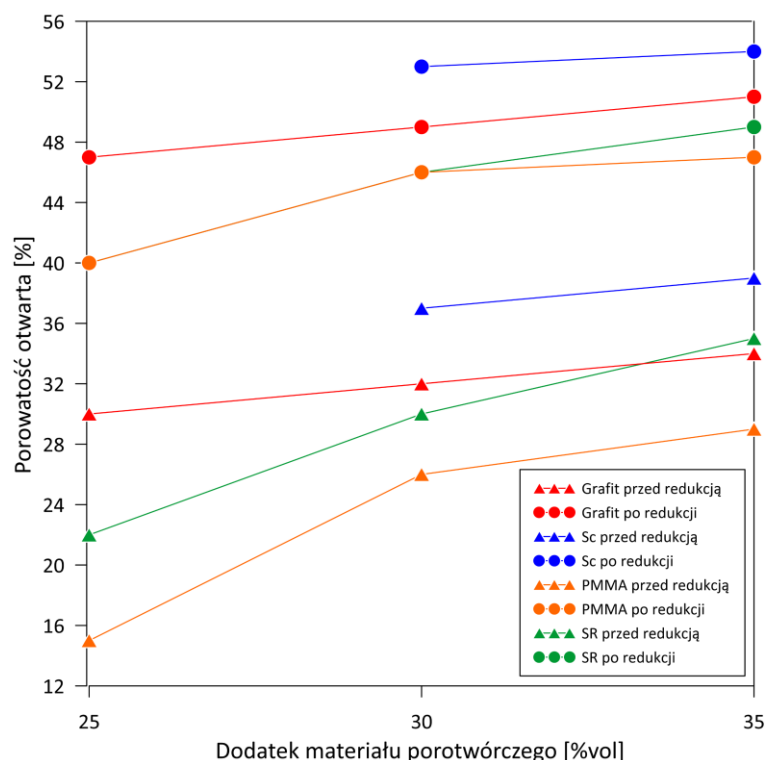
Obrazowanie mikrostruktur podłoży metodą SEM wykonano dla przekrojów poprzecznych próbek ogniw po testach elektrochemicznych. Zakładano, iż w krótkich testach nie zaszły żadne istotne zmiany degradacyjne w mikrostrukturze podłoży. Probki pobrano z przełamów ogniw. Następnie przekroje poprzeczne próbek poddano preparatyce na polerce jonowej.

W Tabeli 13 zestawiono wartości porowatości otwartej dla badanych podłoży w stanie zredukowanym i niezredukowanym. Te same dane zostały dodatkowo zestawione na wykresie na Rys. 42. Zawarto również wartości średniej średnicy porów. W przypadku grafitu płatkowego zwiększanie objętościowego dodatku poroforu o 5 pkt.% wpływało na wzrost porowatości otwartej jedynie o 2%. Obniżenie temperatury spiekania dla tych podłoży z dodatkiem poroforu w udziałach 30 i 35 %obj. spowodowało dalszy wzrost porowatości otwartej kolejno o 4 i 3 pkt.%. Zatem dzięki wprowadzonym modyfikacjom, przy użyciu grafitu płatkowego jako materiału porotwórczego udało się zwiększyć porowatość otwartą podłoża z 47% do 54%. Spośród wszystkich wykonanych podłoży grafit był materiałem, który pozwolił osiągnąć najwyższą porowatość otwartą. Jednocześnie mikrostruktury te odznaczały się najwyższymi wartościami średniej średnicy porów, a najwyższa została zmierzona dla próbki Grafit 30. W przypadku alternatywnych materiałów porotwórczych, charakter wpływu dodatku objętościowego na porowatość podłoży był inny. Zarówno dla PMMA jak i skrobi ryżowej zwiększenie dodatku z 25 do 30 obj.% dało wzrost porowatości o 6%, a oba materiały

dawały identyczną porowatość dla tych udziałów poroforu. Dalsze zwiększenie udziału materiału porotwórczego do 35 obj.% miało już względnie niższy wpływ na otrzymaną porowatość. Dla PMMA był to wzrost o jedynie 1%, a dla skrobi 3%. Należy zauważyć, iż PMMA był jedynym z wykorzystanych materiałów porotwórczych, gdzie zwiększenie dodatku objętościowego wpływało zawsze na jednoczesne zwiększenie wartości średniej średnicy porów. Z porównania wartości porowatości otwartej podłoży przed i po redukcji można wnioskować, iż dla próbek z PMMA powstałe w wyniku redukcji tlenku niklu pory wpływały w największym stopniu na poprawę perkolacji sitaki porów pochodzących z usunięcia pirolizowalnego materiału porotwórczego.

Tabela 13 Zestawienie wyników porozymetrii rtęciowej dla próbek podłoży zredukowanych i niezredukowanych

	Nazwa ogniwa	Porowatość przed redukcją [%]	Porowatość po redukcji [%]	Średnia średnica porów po redukcji [μm]
8YSZ	Grafit 25	30	47	0,6154
	Grafit 30	32	49	0,8194
	Grafit 35	34	51	0,7221
SCZ	Sc 30	37	53	0,5832
	Sc 35	39	54	0,6579
8YSZ	PMMA 25	15	40	0,3585
	PMMA 30	26	46	0,4505
	PMMA 35	29	47	0,4606
	SR 25	22	40	0,5249
	SR 30	30	46	0,4362
	SR 35	35	49	0,5056



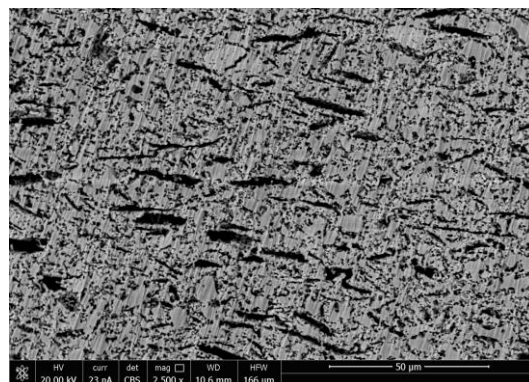
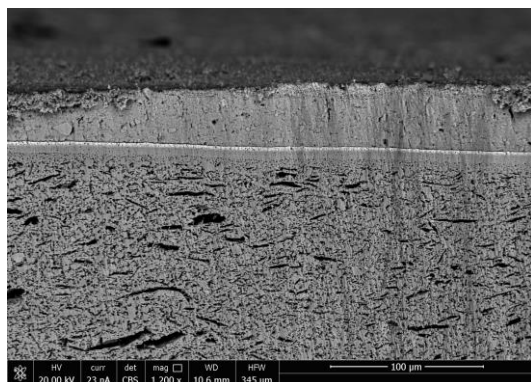
Rys. 42 Zmiana porowatości otwartej dla próbek zredukowanych i niezredukowanych w funkcji dodatku materiału porotwórczego do masy ceramicznej

5.2.1 Mikrostruktury podłoży z dodatkiem grafitu płatkowego

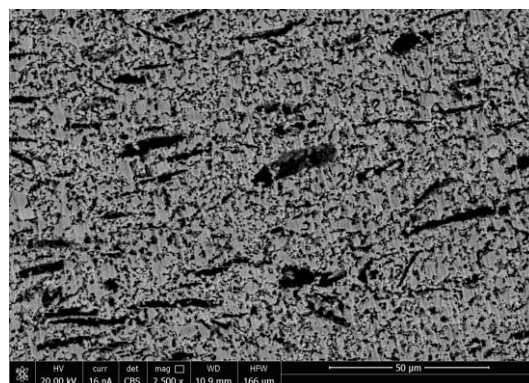
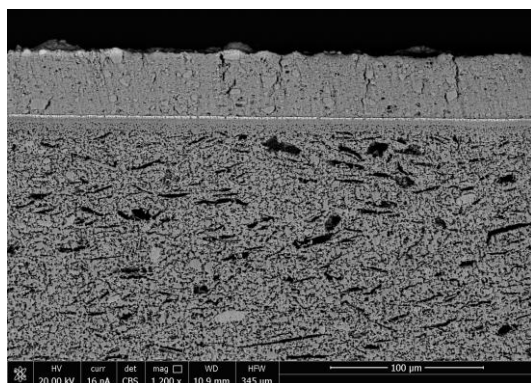
Poniżej na Rys. 43 pokazano obrazy SEM przekrojów poprzecznych podłoży wykonanych z dodatkiem grafitu płatkowego. Widoczne pory o podłużnym, często zakrzywionym kształcie odpowiadają morfologii cząstek użytego proszku grafitu płatkowego. Jednakowo we wszystkich z pokazanych przekrojów, podłużne pory układają się równolegle względem siebie oraz do płaszczyzny warstw ogniwa, a prostopadle do kierunku transportu gazów wewnątrz podłoża. Zatem dla podłoży wykonanych tutaj metodą wtrysku wysokociśnieniowego zaobserwowano identyczny charakter ułożenia pochodzących z usunięcia ziaren grafitu płatkowego, podłużnych porów jak w przypadku podłoży wykonanych metodą odlewania taśmy co zostało opisane w przeglądzie literaturowym. Widoczne na przekrojach podłużne pory mają długość w zakresie 5-40 μm oraz wysokość w zakresie 2-5 μm . Wraz ze wzrostem dodatku grafitu do masy wtryskowej widoczny jest wzrost zagęszczenia tego typu porów w przekroju mikrostruktury zredukowanej. Płatki grafitu mogą także tworzyć aglomeraty, czego wynikiem są widoczne pory o względnie dużej wysokości ok. 5 μm . Wydłużony kształt oraz wysoki współczynnik kształtu porów pozostawionych przez grafit płatkowy miał istotny

wpływ na osiągnięcie wyższych wartości porowatości otwartej niż w przypadku innych materiałów porotwórczych. Z kolei, ułożenie tych porów wydaje się nieefektywne dla dyfuzji reagentów wewnątrz podłoża w kierunku miejsc aktywnych elektrochemicznie, gdyż musi powodować wysoką krętość przewodzącej siatki kanałów dla transportu gazów.

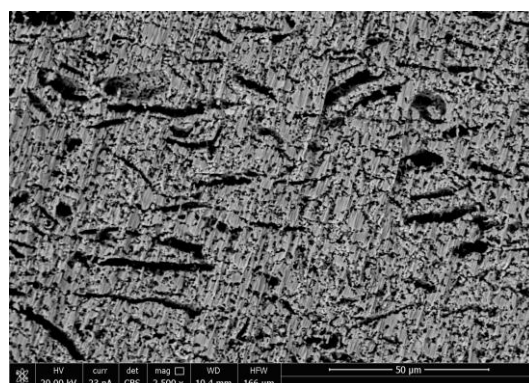
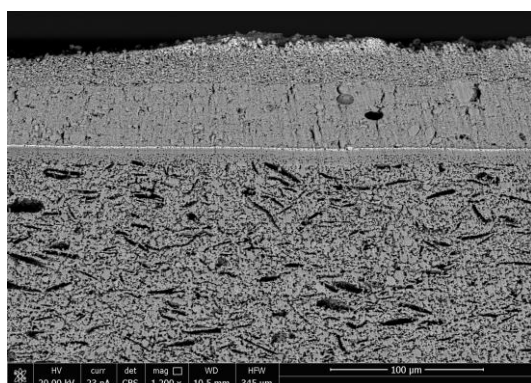
Grafit 25



Grafit 30

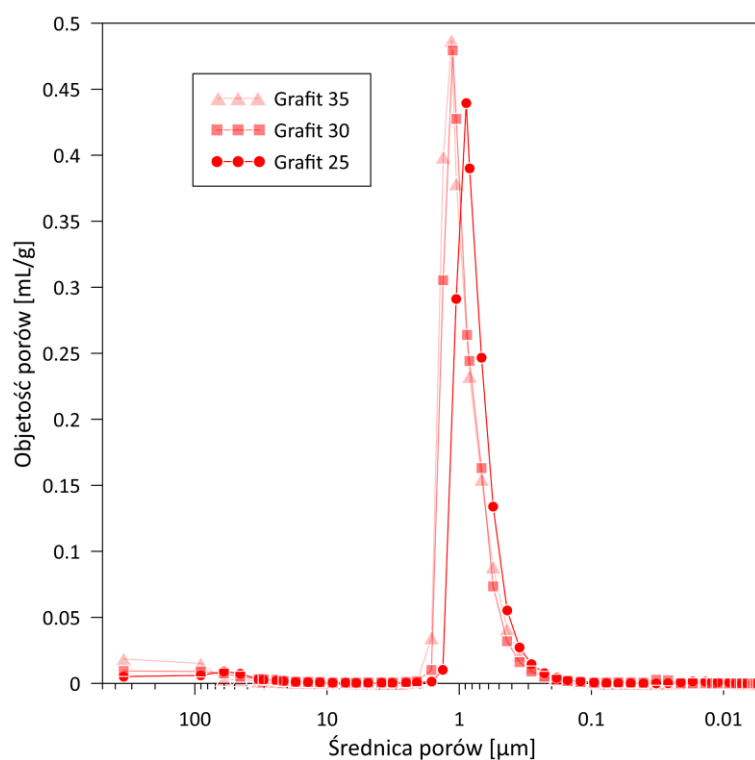


Grafit 35

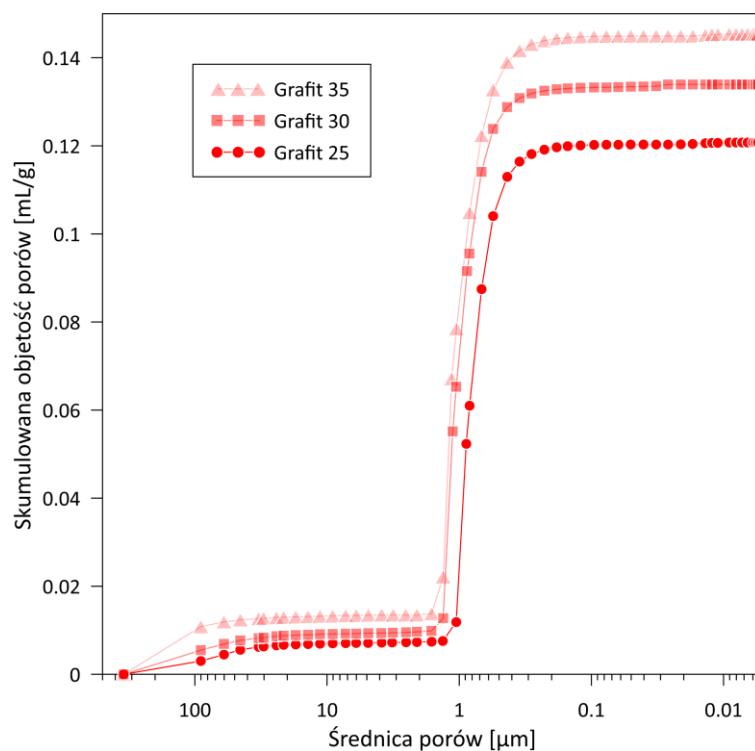


Rys. 43 Obrazy SEM przygotowanych 3 próbek przekrojów poprzecznych ogni w dodatkiem grafitu płatkowego dla 3 różnych udziałów dodatku w powiększeniach: 1,5kX (lewe), 2,5kX (prawe)

Wyniki badań porozymetrii rtęciowej dla trzech próbek z dodatkiem grafitu płatkowego zestawiono kolejno na wykresie rozkładu wielkości porów na Rys. 44 oraz na wykresie sumacyjnym na Rys. 45. Bardzo niewielki udział całkowitej intruzji rtęci zachodził w przedziale niskich ciśnień dla rozmiaru porów charakterystycznych dla dodanego grafitu płatkowego. Dla wszystkich próbek intruzja przez pory mniejsze niż $2\text{ }\mu\text{m}$ stanowiła ponad 90% całkowitej intruzji rtęci. Wyniki te świadczą, iż opisane wyżej duże i podłużne pory są wzajemnie połączone poprzez wąskie kanały tworzone przez pory o rozmiarze $2\text{--}0,5\text{ }\mu\text{m}$, tj. wąskie gardła. Dla próbki Grafit 25 ok. 92% intruzji rtęci zachodzi przez pory o rozmiarze poniżej $1\text{ }\mu\text{m}$. Wyniki te korelują z opisem mikrostruktur przedstawionych na obrazach SEM. Niekorzystne ułożenie porów prostopadle do kierunku transportu masy uniemożliwia powstawanie bezpośrednich połączeń pomiędzy porami pozostawionymi przez grafit pomimo dużych rozmiarów tych porów. Ich podłużny kształt oraz długość są zatem nieefektywne przy tej orientacji. Niemniej jednak zwiększenie dodatku grafitu płatkowego z 25 obj.% do 30 i 35 obj.% sprawiło, iż większość intruzji rtęci zachodziła przy niższym ciśnieniu oraz przez pory o większym przekroju. Podobnie dla próbek Grafit 30 i Grafit 35 65% intruzji rtęci zachodzi w porach większych niż $1\text{ }\mu\text{m}$, w tym znaczna większość w porach o rozmiarze w przedziale $1\text{--}1,5\text{ }\mu\text{m}$. Zatem dla rozpatrywanych próbek, zwiększenie dodatku materiału porotwórczego z poziomu bazowego wpłynęło na poprawę mikrostruktury pod kątem polepszenia wzajemnego połączenia dużych porów, których kształt odzwierciedla morfologię użytego proszku grafitu. Wzrost porowatości otwartej podłoży związany ze zwiększonym dodatkiem grafitu łączy się ze zwiększeniem rozmiaru największych porów w siatce przewodzącej. W obszarze najwyższych ciśnień intruzji rtęci oraz najmniejszych rozmiarów porów, mikrostruktury wszystkich trzech próbek posiadają podobny rozkład, gdyż pory o najmniejszym rozmiarze nie pochodzą od cząstek grafitu. Zanotowano obecność porów dochodzących do rozmiaru $0,01\text{ }\mu\text{m}$.

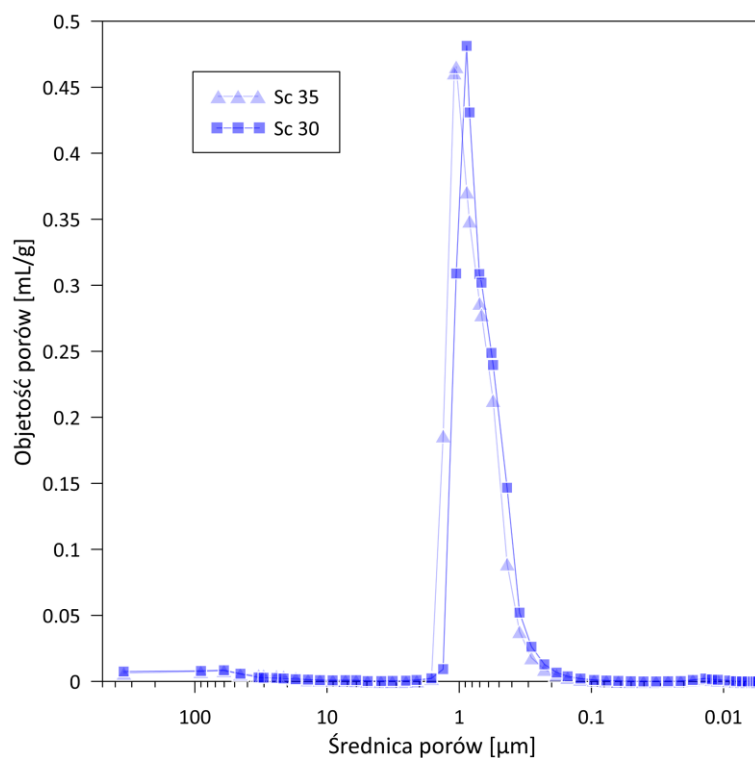


Rys. 44 Krzywe rozkładu wielkości porów dla zredukowanych podłoży z dodatkiem grafitu płatkowego

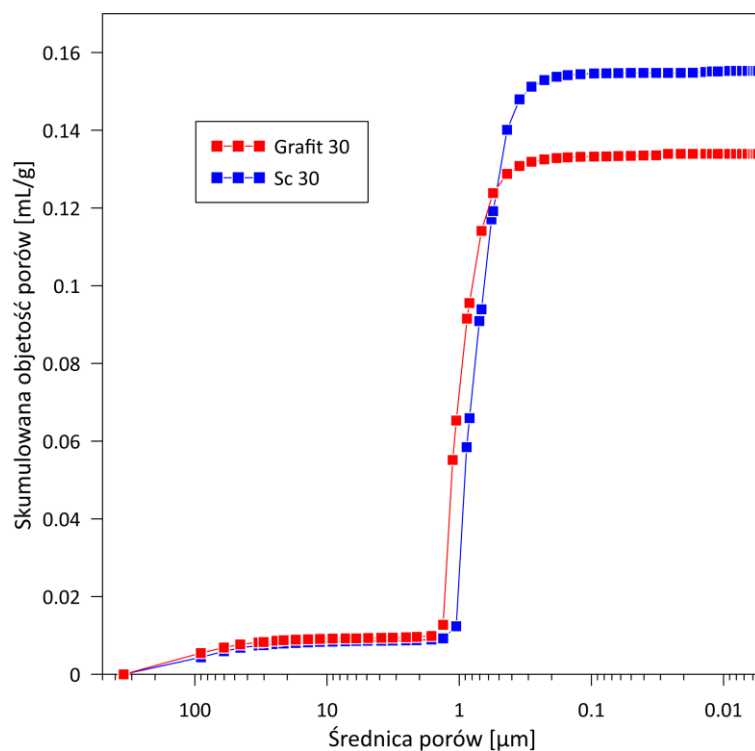


Rys. 45 Krzywe sumacyjne rozkładu wielkości porów dla zredukowanych podłoży z dodatkiem grafitu płatkowego

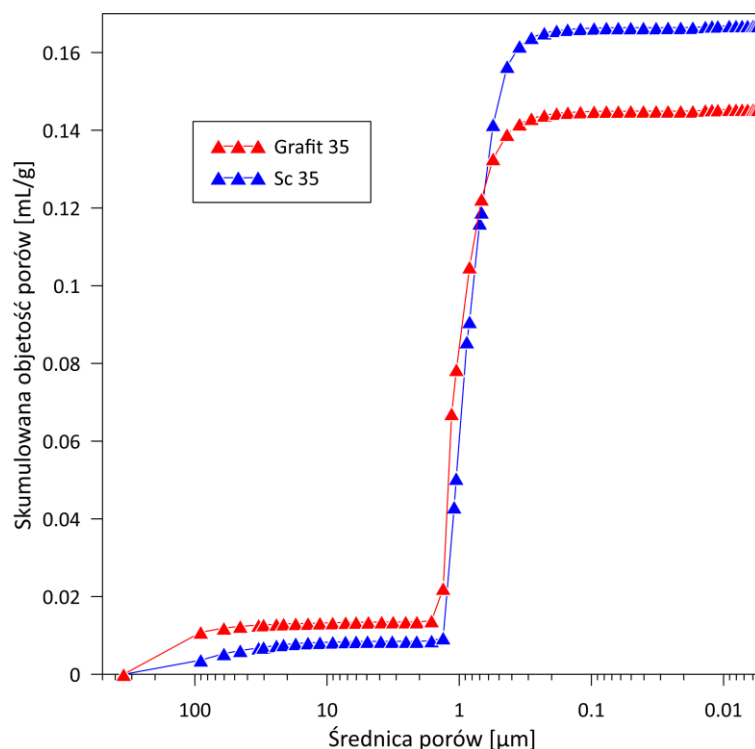
Za pomocą porozymetrii rtęciowej zbadano wpływ obniżenia temperatury spiekania na mikrostrukturę podłoża z dodatkiem grafitu płatkowego w udziałach objętościowych 30 i 35 %. Wyniki badań dla dwóch próbek Sc zestawiono na wykresie rozkładu wielkości porów na Rys. 46 oraz razem z odpowiadającymi krzywymi dla próbek Grafit na wykresach sumacyjnych na Rys. 47 i Rys. 48. Podobnie jak dla wyżej opisanych próbek, zwiększenie dodatku grafitu płatkowego z 30 do 35 obj.% przesunęło nieznacznie obszar intruzji większości rtęci w kierunku porów o większym przekroju do 1,5 μm . Dla obu dodatków grafitu obniżenie temperatury spiekania podłoża z 1400°C do 1350°C skutkowało zwiększeniem porowatości otwartej, gdzie zwiększenie całkowitej intruzji rtęci w badaniach porozymetrycznych zaobserwowano dla porów o wielkości w przedziale ok. 0,4-0,6 μm . W tym przedziale wielkości porów mieściło się kolejno 15% dla próbki Sc 30 oraz 22% całkowitej intruzji rtęci. Z kolei dla próbek Grafit 30 i 35 było to kolejno 10 % i 6 %. Zatem obniżony skurcz materiału podłoża podczas spiekania w niższej temperaturze skutkował rozszerzeniem otwartej siatki porów o przejścia submikronowe w przedziale wielkości ok. 0,4-0,6 μm . Wewnątrz mikrostruktury pojawiły się dodatkowe ścieżki łączące pory największe pozostawione przez cząstki grafitu, lecz stanowią one jeszcze węższe gardła dla dyfuzji. Niewielki rozmiar dodatkowych porów skutkował niewielkim wzrostem porowatości otwartej całych podłoży spiekanych w obniżonej temperaturze. Objętość intruzji rtęci w przedziale rozmiaru porów 10-70 μm , a więc w rozmiarze ziaren użytego grafitu, jest podobna dla próbek z dodatkiem 30 obj.%. Z kolei dla próbek ze zwiększonym dodatkiem intruzja ta jest większa dla próbki Sc 35 niż dla próbki Grafit 35.



Rys. 46 Krzywe rozkładu wielkości porów dla zredukowanych podłoży z dodatkiem grafitu płatkowego spiekanych w obniżonej temperaturze



Rys. 47 Zestawienie krzywych sumacyjnych rozkładu wielkości porów dla zredukowanych dwóch próbek podłoży z dodatkiem 30 obj.% grafitu płatkowego

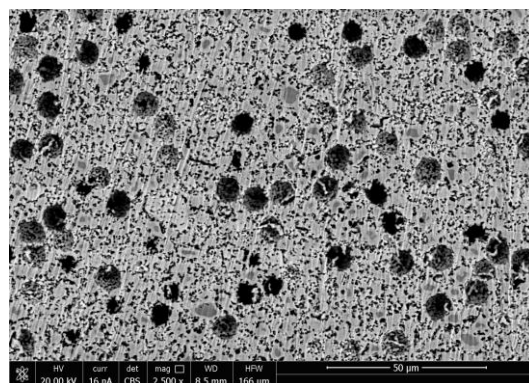
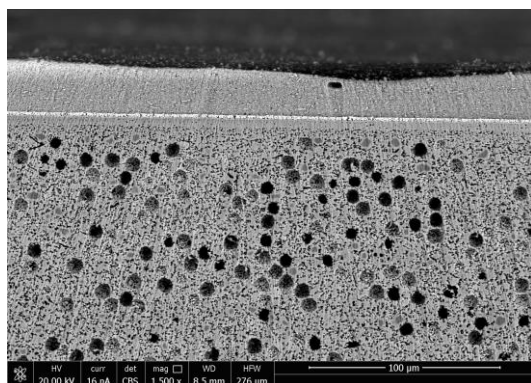


Rys. 48 Zestawienie krzywych sumacyjnych rozkładu wielkości porów dla zredukowanych dwóch próbek podłoży z dodatkiem 35 obj.% grafitu płatkowego

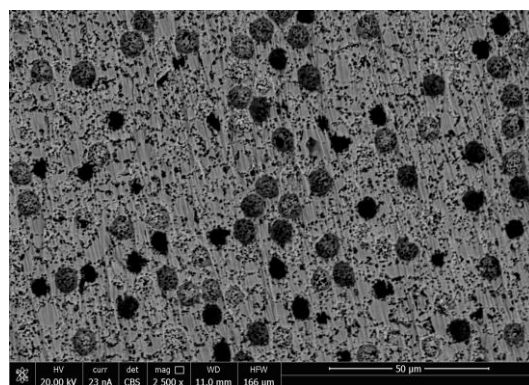
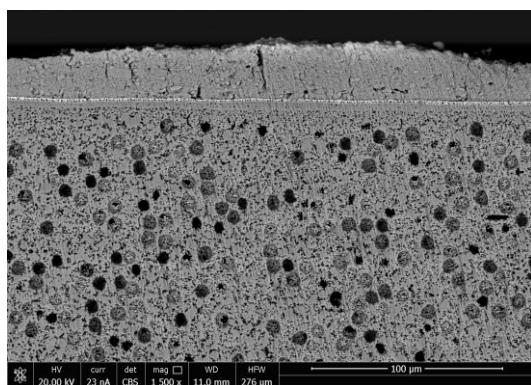
5.2.2 Mikrostruktury podłoży z dodatkiem PMMA

Obrazy SEM przekrojów poprzecznych dla trzech próbek podłoży wykonanych z dodatkiem PMMA jako materiału porotwórczego pokazano poniżej na Rys. 49. Pochodzące od ziaren dodatku PMMA sferyczne pory nie aglomerują się, lecz są równomiernie rozdystrybuowane na powierzchni przekroju. Średnica tych porów zmierzona na podstawie obrazów SEM mieści się w zakresie 6-9 μm co odpowiada morfologii użytego proszku PMMA. Na przedstawionych przekrojach wyraźnie widoczny jest wzrost zagęszczenia sferycznych, dużych porów wraz ze wzrostem dodatku PMMA do masy ceramicznej. Pomimo tego nawet dla próbki PMMA 35 nie zaobserwowano wielu miejsc, gdzie pola przekroju sferycznych porów nachodziłyby na siebie co świadczyłoby o ich wzajemnym połączeniu. Dlatego pomimo widocznego zagęszczenia dużych porów w mikrostrukturze dzięki zwiększeniu dodatku PMMA, bazując na zdjęciach SEM nie można jednoznacznie stwierdzić czy pory te ostatecznie utworzyły dla którejś próbki połączoną siatkę szerokich otwartych kanałów dla transportu gazu.

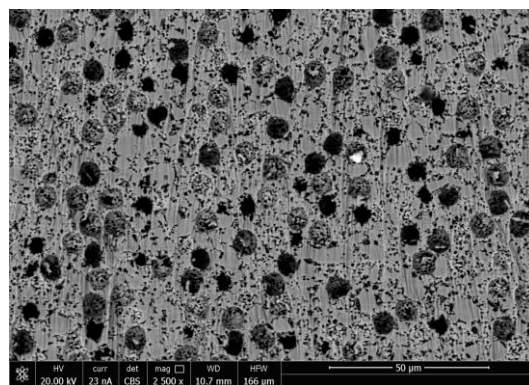
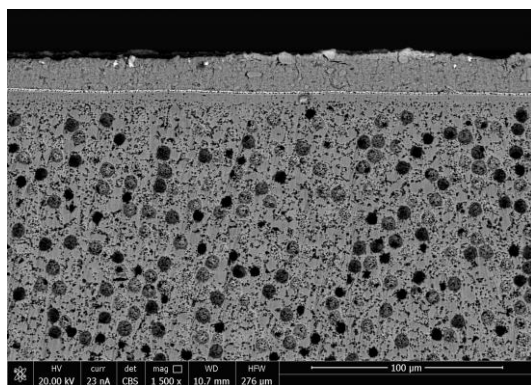
PMMA 25



PMMA 30



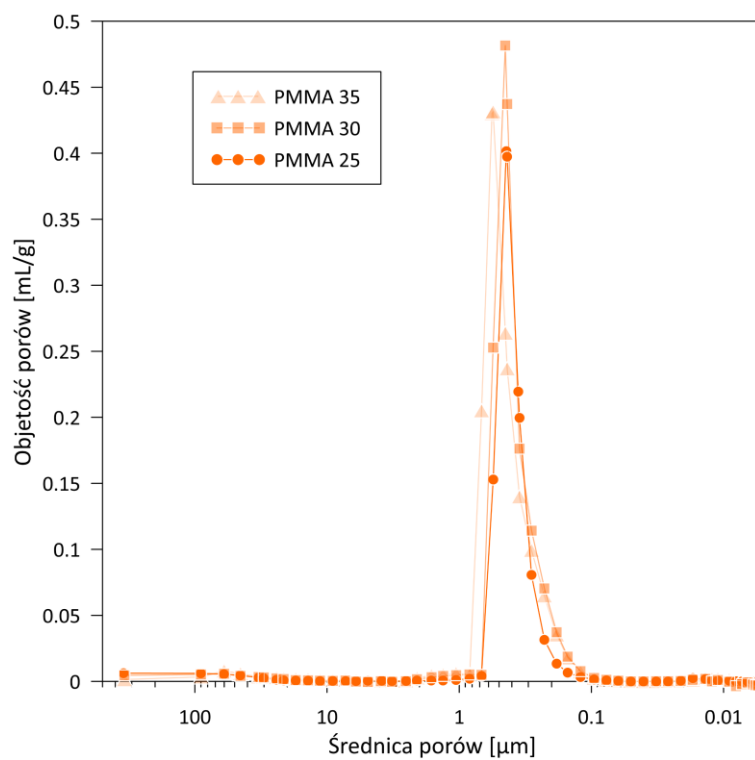
PMMA 35



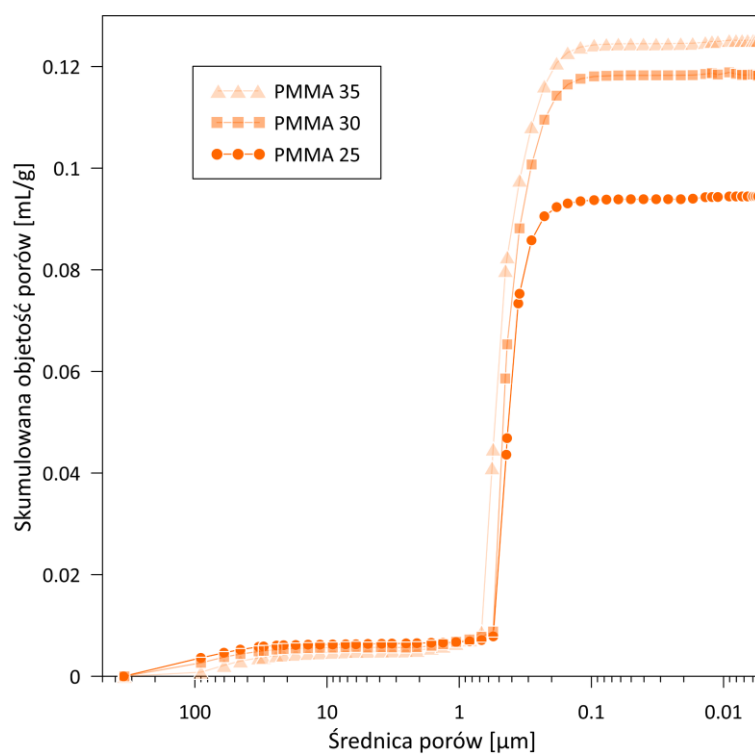
Rys. 49 Obrazy SEM przygotowanych trzech próbek przekrojów poprzecznych ogniów z dodatkiem PMMA dla 3 różnych udziałów dodatku w powiększeniach: 1,5kX (lewe), 2,5kX (prawe)

Wyniki porozymetrii rtęciowej dla próbek z dodatkiem PMMA odpowiadają na wyżej postawione pytanie. Pokazano je na wykresie rozkładu wielkości porów na Rys. 50 oraz wykresie sumacyjnym na Rys. 51. Dla wszystkich trzech próbek intruzja rtęci przez kanały większe niż 1 µm nie przekracza 0,007 ml/g, co stanowi kolejno dla próbek PMMA 25, 30 i 35 ok. 7%, 6% i 5% całkowitej intruzji rtęci. Tak więc dla żadnej z próbek nie zaobserwowano

utworzenia się otwartych kanałów utworzonych przez bezpośrednio połączone, duże pory pozostawione przez ziarna PMMA. Wyniki porozymetrii rtęciowej są w tym punkcie zbieżne z opisem mikrostruktur przedstawionych powyżej na zdjęciach SEM. Jak wspomniano, na przekrojach badanych podłoży nie zaobserwowano otwartych ścieżek utworzonych przez bezpośrednio połączone sferyczne pory, nawet przy ich zagęszczeniu dla zwiększonych dodatków PMMA. Dla wszystkich próbek ponad 90% intruzji rtęci zachodzi przez kanały o przekroju mniejszym niż $0,7\ \mu\text{m}$. Największy wzrost porowatości otwartej całego podłoża nastąpił przy zmianie dodatku PMMA z 25 do 30 obj.%. To zwiększenie dodatku spowodowało nieznaczne rozszerzenie rozkładu wielkości porów w kierunku porów większych niż $0,5\ \mu\text{m}$ oraz w kierunku porów mniejszych niż $0,3\ \mu\text{m}$. I tak w przedziale rozmiaru porów $0,3\text{-}0,6\ \mu\text{m}$ zaszło kolejno 71% i 67% całkowitej intruzji rtęci dla próbek PMMA 25 i PMMA 30. W przedziale rozmiaru porów $0,1\text{-}0,3\ \mu\text{m}$ było to kolejno 8 % i 14 %. Zatem zwiększenie dodatku PMMA z poziomu bazowego spowodowało skrócenie dystansu pomiędzy sferycznymi porami wystarczające dla znacznej poprawy wzajemnego połączenia tych porów przez pory submikronowe, szczególnie w przedziale rozmiaru $0,1\text{-}0,3\ \mu\text{m}$ powstające w wyniku redukcji tlenku niklu. Wnioski te są zgodne z tymi postawionymi wyżej w opisie różnic w porowatościach próbek zredukowanych oraz niezredukowanych. Dalej, zwiększenie dodatku PMMA z 30 do 35 obj.% przesunęło główny pik rozkładu wielkości porów w kierunku porów większych. W przedziale rozmiaru porów $0,55\text{-}0,8\ \mu\text{m}$ dla próbek PMMA 30 i PMMA 35 zmierzono kolejno 1 % i 30 % całkowitej intruzji rtęci. Zatem dalsze obniżenie odległości pomiędzy równo rozłożonymi, sferycznymi porami przy maksymalnym dodatku PMMA spowodowało rozszerzenie wąskich gardeł, jakie stanowią submikronowe kanały łączące duże pory. Nieznaczny wzrost porowatości otwartej całych podłoży pomiędzy próbkami PMMA 30 i PMMA 35 świadczy o braku dużych, sferycznych porów, które pozostały odcięte od siatki porów przewodzących. Dla wszystkich próbek w porozymetrii wykryto obecność porów najmniejszych o rozmiarze w przedziale $0,01\text{-}0,02\ \mu\text{m}$.



Rys. 50 Krzywe rozkładu wielkości porów dla zredukowanych podłoży z dodatkiem PMMA

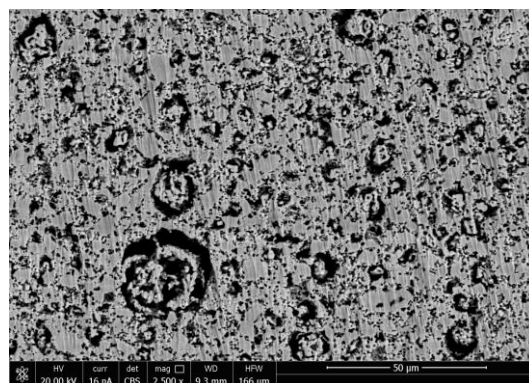
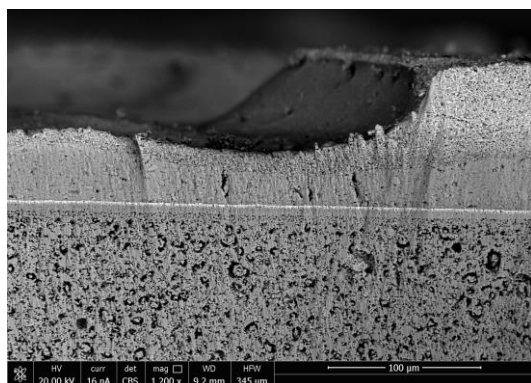


Rys. 51 Krzywe sumacyjne rozkładu wielkości porów dla zredukowanych podłoży z dodatkiem PMMA

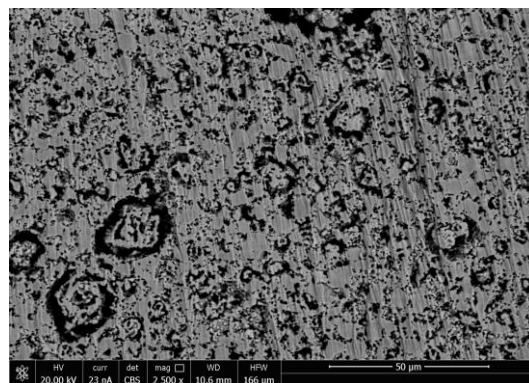
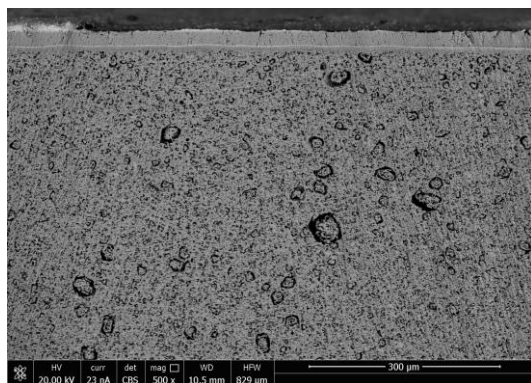
5.2.3 Mikrostruktury podłoży z dodatkiem skrobi ryżowej

Obrazy SEM przekrojów poprzecznych ostatnich z analizowanych próbek, to jest podłoży z dodatkiem skrobi ryżowej jako materiału porotwórczego pokazano na Rys. 52 poniżej. Charakter kształtu dużych porów pozostawionych przez ziarna skrobi odbiega znacznie od tych zaobserwowanych dla próbek z dodatkiem grafitu płatkowego oraz PMMA. Największe widoczne w przekrojach pory mają kształt pierścieni o rozmiarze średnicy w przedziale ok. 2-20 μm . Poza tymi widoczne są jeszcze pory o mniejszym rozmiarze i nieregularnym kształcie. Pory w kształcie pierścieni o dużym zakresie rozmiaru są pozostałościami aglomeratów skrobi ryżowej, które widoczne były na obrazach SEM proszku. Z uwagi na chaotyczny rozkład wielkości i kształtu porów widocznych na obrazach przekrojów próbek trudno jest wizualnie i jednoznacznie ocenić charakter wzrostu porowatości wykonanych podłoży wraz ze wzrostem dodatku skrobi ryżowej do masy ceramicznej. Dlatego kluczowe wnioski na temat zmian mikrostrukturalnych w tych próbkach mogą być wyciągnięte na podstawie badań porozymetrii rtęciowej.

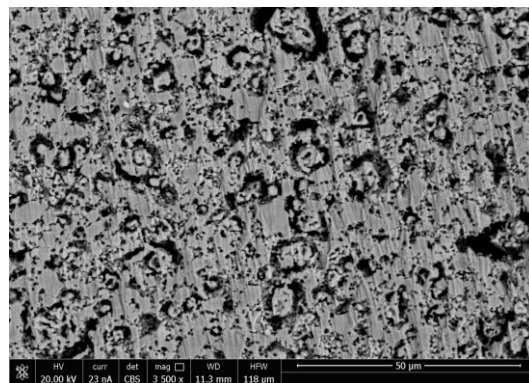
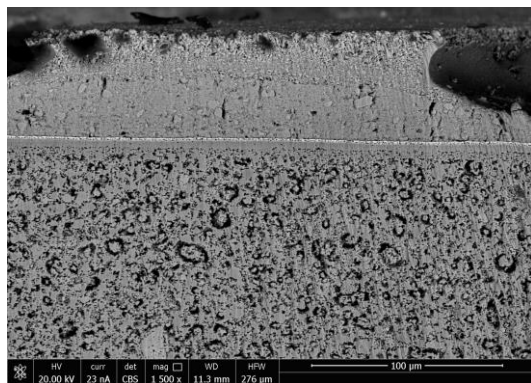
SR 25



SR 30



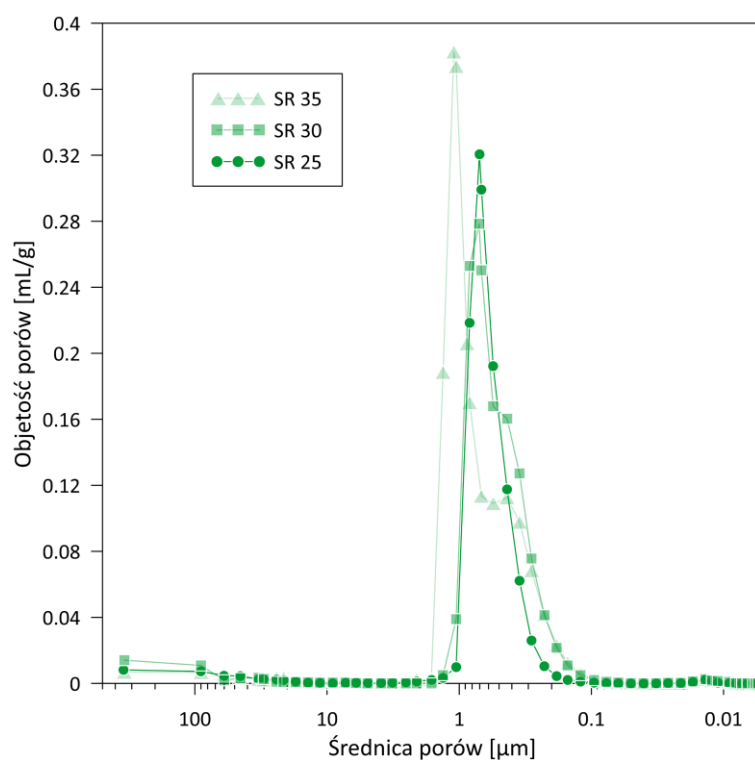
SR 35



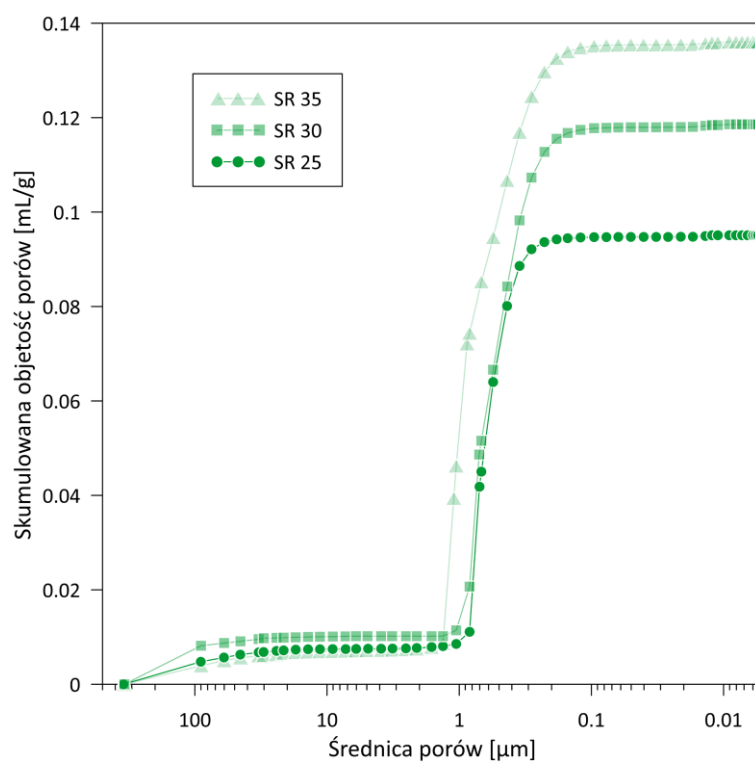
Rys. 52 Obrazy SEM przygotowanych trzech próbek przekrojów poprzecznych ogniów z dodatkiem skrobi ryżowej dla trzech różnych udziałów dodatku w powiększeniach: 1,5kX (lewe)(dla SR 30 pokazano powiększenie 500X), 2,5kX (prawe)

Wyniki porozymetrii ręciovowej dla podłoży wykonanych z dodatkiem skrobi ryżowej pokazano na krzywych rozkładu wielkości porów na Rys. 53 oraz krzywych sumacyjnych na Rys. 54. Podobnie jak w przypadku wszystkich próbek opisanych wcześniej, nie zmierzono znacznej w stosunku do całkowitej intruzji ręciov przez pory o rozmiarze porównywalnym do największych zaobserwowanych porów, w tym przypadku w przedziale 2-20 µm. Dla próbek

SR 25 i SR 30 ok. 90% całkowitej intruzji rtęci zmierzono dla porów mniejszych niż 1 μm . Krzywe rozkładu wielkości porów oraz krzywe sumacyjne pokrywają się dla tych 2 próbek w obszarach większych rozmiarów porów. Dlatego wzrost porowatości otwartej podłoża spowodowany zwiększeniem dodatku skrobi z punktu bazowego wynika ze znacznie rozszerzonej przenikalności przez pory o rozmiarze mieszczącym się w przedziale 0,2-0,5 μm . Większe zagęszczenie porów pochodzących od skrobi poprawiło ich wzajemne połączenie przez najmniejsze pory o w tym przedziale wielkości. Dalsze zwiększenie dodatku skrobi w masie ceramicznej do poziomu 35 obj.% bardzo wyraźnie przesunęło kształt mikrostruktury porów otwartych w kierunku większych rozmiarów. I tak, dla próbki SR 35 ok. 28% całkowitej intruzji rtęci zachodziło przez bardzo wąski zakres rozmiaru porów 1-1,5 μm . Przez to na krzywej rozkładu wielkości porów największy pik się rozdzielił, a na krzywej sumacyjnej widać załamanie. Dalej bowiem reszta intruzji rtęci dla tej próbki zachodziła w szerokim zakresie rozmiaru porów 0,1-1 μm . Trudno jest jednoznacznie skorelować te wyniki z obserwacjami z obrazów SEM przekrojów tych próbek z uwagi na wspomniany chaotyczny rozkład porów pozostawionych przez cząstki skrobi. Prawdopodobnie dla próbki SR 35 duże pory o pierścieniowym kształcie znajdują się już wystarczająco blisko siebie, dlatego pory powstałe w wyniku usunięcia skrobi ryżowej uzyskały znacznie szersze połączenia, a ich liczba wpłynęła istotnie na wzrost porowatości otwartej całego podłoża. Także dla tych próbek w porozymetrii rtęciowej wykryto obecność najmniejszych porów o rozmiarze w przedziale 0,01-0,02 μm .



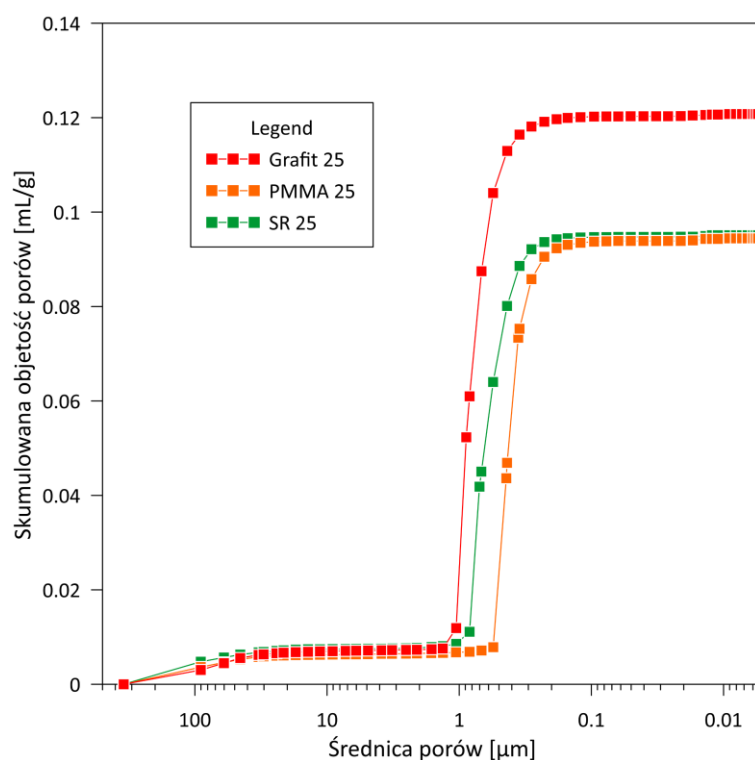
Rys. 53 Krzywe rozkładu wielkości porów dla zredukowanych podłoży z dodatkiem skrobi ryżowej



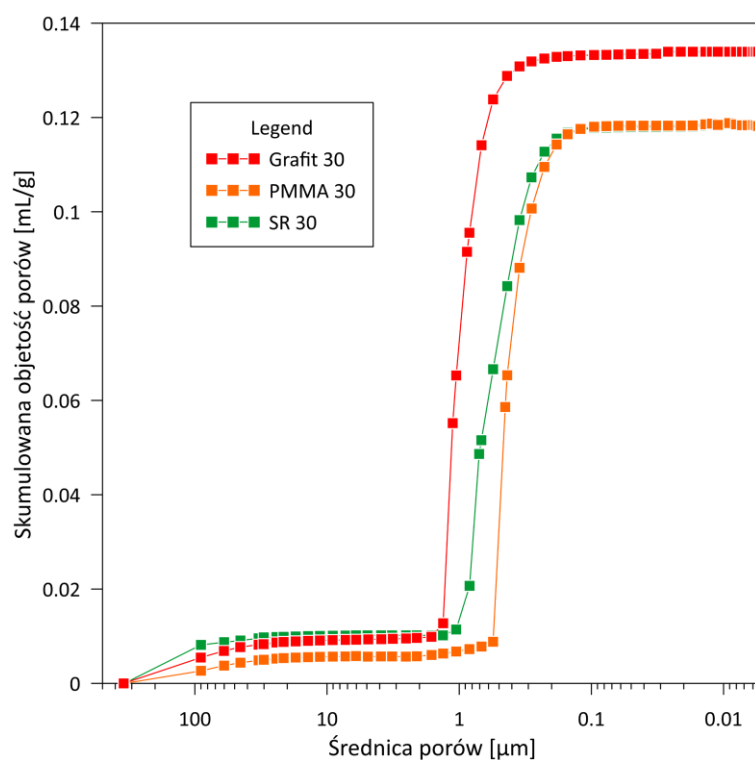
Rys. 54 Krzywe sumacyjne rozkładu wielkości porów dla zredukowanych podłoży z dodatkiem skrobi ryżowej

5.2.4 Porównanie mikrostruktur podłoży z dodatkiem różnych materiałów porotwórczych

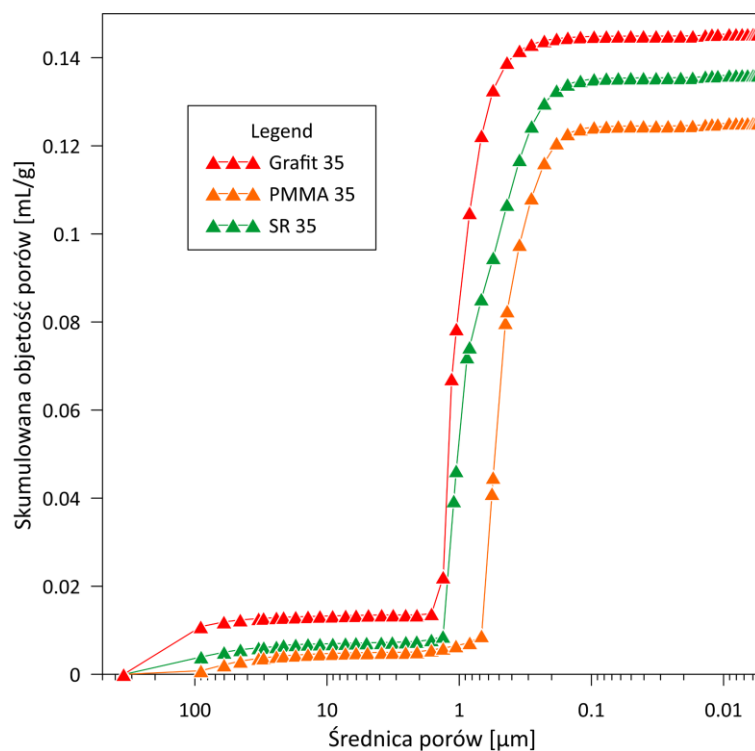
W tym podrozdziale zestawiono wyżej opisane wyniki porozymetrii rtęciowej dla wykonanych podłoży w celu porównania wpływu charakterystyk użytych materiałów porotwórczych na kształt porowatości otwartej otrzymanych mikrostruktur. W tym celu pokazano wykresy sumacyjne zestawiające pomiary dla próbek o identycznym dodatku objętościowym materiału porotwórczego do masy ceramicznej dla trzech użytych materiałów. I tak na Rys. 55 pokazano krzywe sumacyjne dla próbek z 25 obj.% dodatku, na Rys. 56 dla próbek z 30 obj.% dodatku, a na Rys. 57 dla próbek z 35 obj.% dodatku poroforu.



Rys. 55 Zestawienie krzywych sumacyjnych rozkładu wielkości porów dla zredukowanych podłoży z dodatkiem różnych materiałów porotwórczych w udziale 25 obj.%



Rys. 56 Zestawienie krzywych sumacyjnych rozkładu wielkości porów dla zredukowanych podłoży z dodatkiem różnych materiałów porotwórczych w udziale 30 obj.%

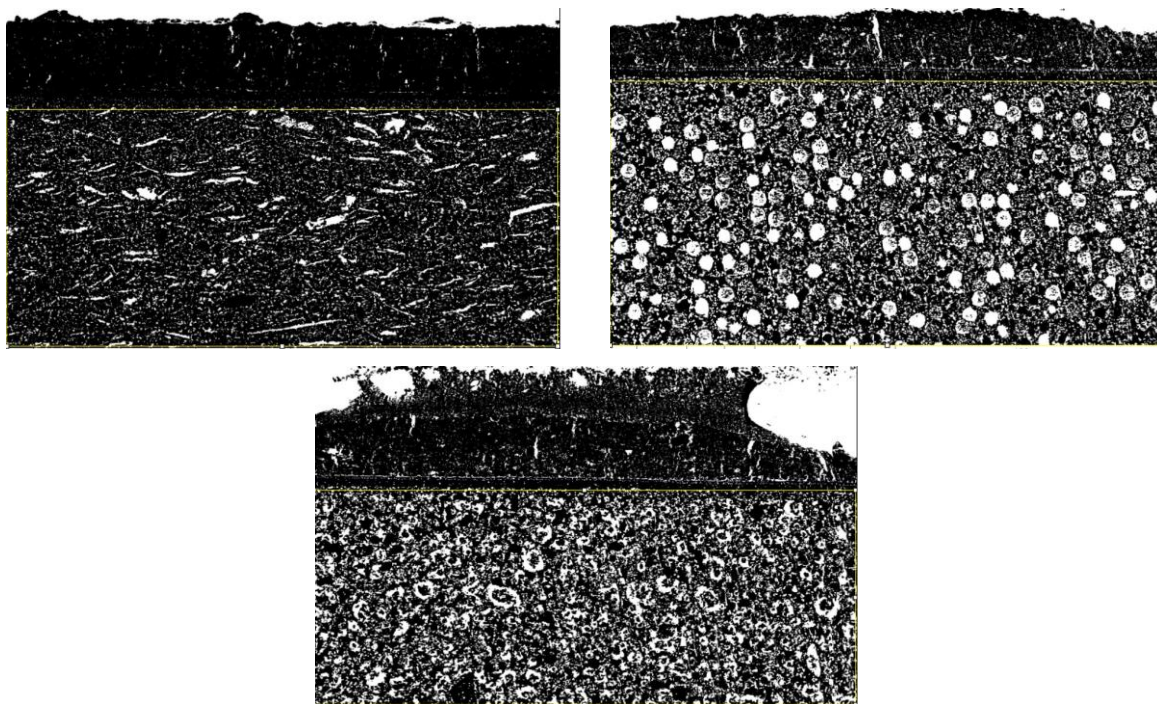


Rys. 57 Zestawienie krzywych sumacyjnych rozkładu wielkości porów dla zredukowanych podłoży z dodatkiem różnych materiałów porotwórczych w udziale 35 obj.%

Grafit płatkowy, ze względu na wydłużony kształt cząstek proszku, których długość sięgała kilkudziesięciu mikronów, pozwolił osiągnąć mikrostruktury o najwyższej porowatości otwartej dla wszystkich dodatków objętościowych poroforu. Zdziało się tak pomimo niekorzystnego ułożenia się płatków grafitu prostopadle do kierunku transportu reagentów w podłożu co zostało zobrazowane na zdjęciach SEM. Jednakowo dla wszystkich zbadanych próbek znikoma część całkowitej intruzji rtęci miała miejsce przez pory o rozmiarze w zakresie 2-100 μm . W związku z tym dla żadnego z użytych materiałów porotwórczych, nawet przy zwiększonym dodatku nie udało się osiągnąć otwartej struktury porowatej podłoża, gdzie duże pory, odpowiadające kształtem morfologii użytego proszku byłyby bezpośrednio ze sobą połączone. Jest to wniosek szczególnie zaskakujący dla użytego materiału PMMA. Na podstawie wniosków z literatury można było się spodziewać, iż sferyczny kształt cząstek PMMA będzie sprzyjać tworzeniu bezpośrednich połączeń pomiędzy dużymi porami. Prawdopodobnie dalsze zwiększenie udziału dodatku w masie ceramicznej mogłoby dać ten skutek, lecz możliwość wykonania gotowych ogniw na takich podłożach jest wątpliwa z przyczyn technologicznych. W rzeczywistości dla wszystkich próbek duże pory były połączone wąskimi kanałami tj. wąskimi gardłami, jednakże szerokość tych kanałów istotnie zmieniała się wraz ze wzrostem dodatku dla każdego z materiałów. W każdym przypadku główna część intruzji rtęci zachodziła najszerszymi kanałami dla próbek z dodatkiem grafitu płatkowego, a najwęższymi kanałami dla próbek z dodatkiem PMMA. Mikrostruktury podłoży otrzymane z dodatkiem PMMA posiadały najbardziej równomierne rozłożenie porów o jednorodnym kształcie i rozmiarze. Pomimo to otwarte połączenia pomiędzy tymi porami zostały zmierzone jako najwęższe w porównaniu do pozostałych poroforów. Zgodnie z przedstawionym przeglądem literaturowym, organiczne materiały porotwórcze, jakimi są PMMA i skrobia ryżowa, posiadają znacznie niższą temperaturę pirolizy podczas spiekania podłoży niż grafit płatkowy. Ulegają one całkowitej dekompozycji w temperaturze niższej niż 600°C, natomiast grafit w temperaturze przekraczającej 1000°C. Dzięki temu, cząstki materiału PMMA lub skrobi ryżowej mogą lokalnie redukować tlenek niklu w procesie wypału. Wówczas nikiel metaliczny wokół powstających dużych porów ulega zagęszczeniu w temperaturze o wiele niższej niż docelowa temperatura wypału podłoża. Prawdopodobnie dlatego dostęp do porów utworzonych przez cząstki PMMA i skrobi istnieje przez znacznie węższe kanały niż w przypadku porów pozostawionych przez grafit płatkowy. Zwiększenie dodatku skrobi ryżowej do 35 obj.% dało najbardziej dostrzegalne rezultaty z punktu widzenia przesunięcia intruzji rtęci w kierunku porów o większych przekrojach. Dla próbek podłoży z tym dodatkiem objętościowym poroforu, a więc potencjalnie najlepiej zoptymalizowanych

dla dyfuzji reagentów, próbka z PMMA wyraźnie odstaje, wyróżniając się najniższą porowatością otwartą całości podłoża oraz największym przewężeniem połączonych kanałów otwartych dla dyfuzji. Podsumowując przeprowadzone badania porozymetrii rtęciowej wykonanych w tej pracy podłoży, grafit płatkowy był materiałem, który pozwolił osiągnąć największy udział siatki porów otwartych w objętości podłoża, a w tym najszerszy rozmiar kanałów dla transportu gazów wewnątrz tej siatki. Próbki z grafitem płatkowym wyróżniały się także większymi w porównaniu z pozostałymi użytymi materiałami porotwórczymi wartościami średniej średnicy porów. Zatem dla każdego z zastosowanych dodatków objętościowych do masy ceramicznej mikrostruktury podłoży z grafitem płatkowym zapewniają potencjalnie najlepsze warunki do transportu reagentów do i z miejsc aktywnych elektrochemicznie w elektrodzie paliwowej ogniwa SOE. Należy zaznaczyć, iż w świetle wyników opisanych badań grafit płatkowy na tle pozostałych rozpatrywanych materiałów okazał się najskuteczniejszy dla poprawy określonych parametrów materiałowych podłoży wykonanych według zastosowanej technologii. Poprawa tych parametrów stanowiła główny cel pierwszego etapu badań naukowych, gdzie wprowadzono modyfikacje w procesie wytwarzania podłoży przeznaczonych dla ogniwa SOE. Jednakże określenie wpływu poprawy wspomnianych parametrów materiałowych w podłożach na pracę gotowych ogniwa SOE jest przedmiotem elektrochemicznych badań eksperymentalnych stanowiących kolejny etap badań opisanych w rozprawie. Zatem ostateczne wnioski odnoszące się do wyższej skuteczności grafitu płatkowego w porównaniu do pozostałych użytych materiałów porotwórczych określone zostały na podstawie analizy pomiarów elektrochemicznych.

Dla uzupełnienia wniosków zebranych z badań porozymetrii rtęciowej przeprowadzono graficzną analizę obrazów SEM przekrojów podłoży pokazanych w tym rozdziale dla każdej próbki w celu wyznaczenia udziału powierzchni dużych porów w całkowitej powierzchni przekroju podłoża. Analizę wykonano przy pomocy oprogramowania ImageJ na podstawie obrazów SEM o powiększeniu 1,5kX. W pomiarach tych brano pod uwagę jedynie pory o rozmiarach w zakresie jaki został określony w opisie mikrostruktur, charakterystyczny dla porów pozostawionych przez cząstki materiału dla poszczególnych materiałów porotwórczych. W metodzie kluczowy był dobór balansu czerni i bieli na negatywie obrazu SEM oraz dobór pola, na którym wykonywany był pomiar. Na Rys. 58 pokazano przykładowe obrazy przetworzone, na których uwypuklone zostały pory pochodzące od dodatku porotwórczego, obszar pomiaru objęto żółtą ramką.



Rys. 58 Przetworzone w programie ImageJ obrazy SEM przeznaczone do pomiaru powierzchni przekroju dużych porów w przekroju podłoża. Dla ogniów z grafitem płatkowym (lewy górny), PMMA (prawy górny), skrobią ryżową (dolny)

Wyniki analizy graficznej zestawiono w Tabeli 14 poniżej. Są to wartości udziału powierzchni przekrojów porów pochodzących od materiału porotwórczego w całkowitej powierzchni przekroju podłoża.

Tabela 14 Wyniki analizy graficznej obrazów SEM przekrojów podłoży poszczególnych ogniów

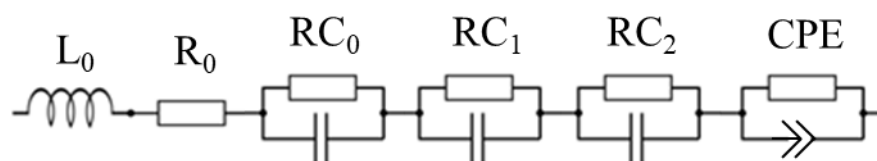
Nazwa próbki	Udział powierzchni
	porów [%]
Grafit 25	5,00
Grafit 30	7,60
Grafit 35	7,93
PMMA 25	11,79
PMMA 30	16,2
PMMA 35	36,57
SR 25	21,58
SR 30	22,57
SR 35	23,70

Przedstawione wyniki stanowią ilościowe potwierdzenie w jakim stopniu zagęszczenie dużych porów zmieniało się wraz ze wzrostem dodatku materiału porotwórczego, co uzupełnia przedstawiony powyżej opis. W przypadku ogniw z grafitem płatkowym, udział największych, podłużnych porów o długości w zakresie 5-40 μm miał względnie niewielki udział w objętości całej struktury porów otwartych. Odwrotnie działo się w przypadku PMMA, gdzie ponad dwukrotny wzrost zagęszczenia sferycznych porów o średnicy 6-9 μm nastąpił przy wzroście dodatku z 30 do 35 obj.%. W przypadku próbek ze skrobią ryżową udział powierzchni porów był najwyższy dla próbek dodatkami 25 i 30 obj.% poroforu. Badania te wraz z wnioskami z porozymetrii rtęciowej dowodzą, iż istotne zagęszczenie dużych porów o rozmiarze większym niż 2 μm nie miało wpływu na powstanie otwartych kanałów w mikrostrukturze o przekroju podobnej wielkości. Bowiem, główna część intruzji rtęci zachodziła w szerszych kanałach w próbkach z dodatkiem grafitu niż próbkach z PMMA, gdzie zanotowano wielokrotnie większe zagęszczenie dużych porów w przekrojach.

6 Charakterystyki elektrochemiczne ogniw SOE ze zmodyfikowanymi podłożami elektrody paliwowej

6.1 Opis modelu obwodu zastępczego

Dane pomiarowe spektroskopii impedancyjnej zebrane podczas testów wszystkich badanych ogniw zostały poddane analizie za pomocą technik DRT oraz modelowania obwodu zastępczego. Na użytek rzetelnego porównania zmierzonych charakterystyk elektrochemicznych badanych ogniw konieczny był dobór ustalonego pod kątem liczby i rodzajów elementów obwodu zastępczego, który mógł być z powodzeniem dopasowany do wszystkich analizowanych pomiarów dla wszystkich analizowanych ogniw SOE. Wybrany obwód zastępczy składa się z: elementu indukcyjnego L_0 , opornika R_0 , trzech elementów typu RC oraz jednego elementu stałofazowego CPE (RQ). Schemat omawianego obwodu pokazano na Rys. 59. Jest to obwód o ograniczonej liczbie elementów co dało mu uniwersalność w modelowaniu wszystkich pomiarów z przeprowadzonych badań. Jednocześnie był wystarczający dla analizy danych EIS w przedziale niskich częstotliwości, które odnosiły się do zagadnień zawartych w hipotezie badawczej. Co zostało pokazane poniżej, główną zaletą wybranego modelu jest wyraźna różnica, o minimum jeden rząd wielkości, stałych czasowych poszczególnych elementów.



Rys. 59 Schemat obwodu zastępczego wykorzystanego do modelowania wykończonych pomiarów EIS

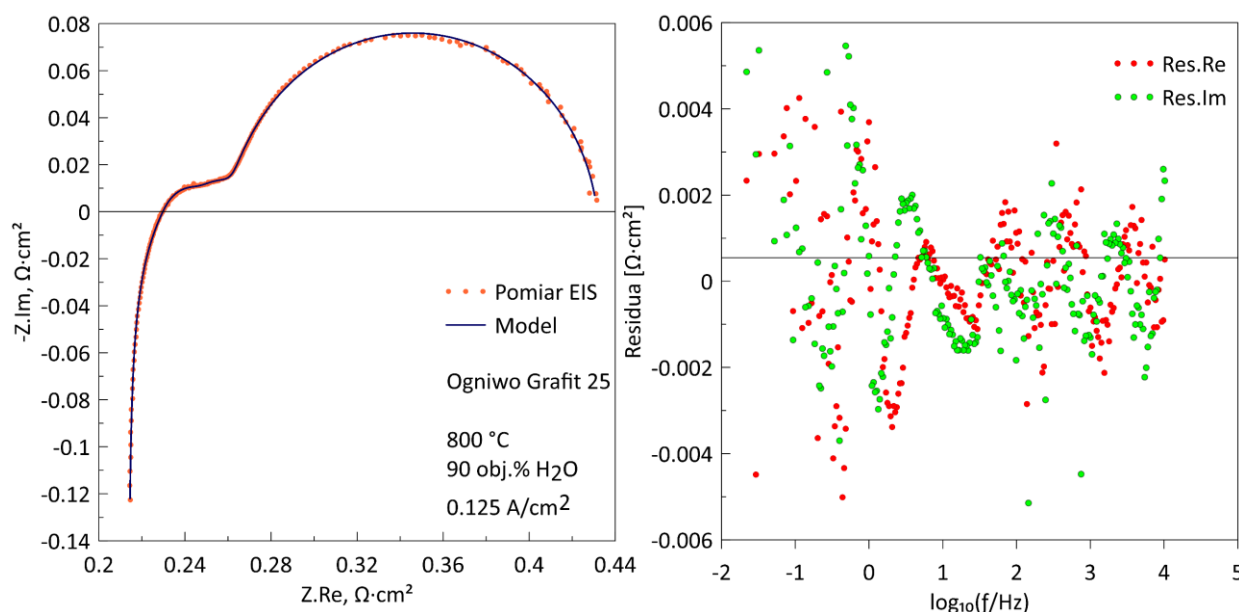
Poniżej pokazano przykładowe wyniki modelowania danych EIS pochodzących z opisywanych badań. W Tabeli 15 zestawiono wartości parametrów poszczególnych elementów obwodu zastępczego wraz z błędami pochodzącymi z procesu modelowania. Dla elementów RC i CPE

obok oporności R podano wartości charakterystycznych stałych czasowych τ . Takie podejście ułatwia dalszą interpretację wyników oraz zestawienie ich w opisie razem z wykresami DRT, które odnoszą dane EIS do dziedziny częstotliwości. W kolejnych podrozdziałach parametry modeli obwodu zastępczego dla poszczególnych pomiarów EIS zostały zestawione, porównane i omówione. Należy zaznaczyć, iż dla wszystkich zaprezentowanych tam wyników rząd wielkości stałych czasowych poszczególnych elementów był jednakowy. Wprowadzenie elementu RC_0 o bardzo niskiej stałej czasowej ($\sim 10^{-5}$ s, ~ 100 kHz) było niezbędne do poprawnego dopasowania modelu do danych pomiarowych oraz skutecznego obliczenia funkcji DRT w przedziale najwyższych częstotliwości.

Tabela 15 Parametry poszczególnych elementów obwodu zastępczego dopasowanego dla wybranego pomiaru EIS z podaniem wartości błędów

Ogniwo Grafit 25, 800°C, 90 obj.% H ₂ O, 0,125 A/cm ²						
Element	R [Ω cm ²]	ΔR [%]	τ [s]	$\Delta \tau$ [%]	n	Δn [%]
R₀	0,214	0,12				
RC₀	0,016	2,01	$6,35 \cdot 10^{-5}$	4,03		
RC₁	0,017	2,37	$5,54 \cdot 10^{-4}$	4,67		
RC₂	0,014	2,91	$4,08 \cdot 10^{-3}$	4,51		
CPE	0,171	0,28	$2,36 \cdot 10^{-1}$	0,36	0,924	0,25

Przykładowe dopasowanie danych EIS do zdefiniowanego obwodu zastępczego pokazano na wykresach na Rys. 60. Nałożone na siebie wykresy Nyquista pomiaru EIS oraz modelu wizualizują odpowiednie dopasowanie obliczonego modelu do danych pomiarowych, szczególnie w obszarach najwyższych i najniższych częstotliwości. Wykres residuów pochodzących z procesu modelowania stanowi główne narzędzie do oceny zbieżności danych pomiarowych EIS z wymogami zależności Kramersa – Kroniga. Pokazany przykładowy pomiar EIS spełnia test K-K pod względem jego wymagań opisanych wyżej w rozdziale 4. Podobna weryfikacja została przeprowadzona podczas przetwarzania wszystkich analizowanych dalej w pracy danych pomiarowych EIS.



Rys. 60 Wykresy Nyquista dla rzeczywistego pomiaru EIS oraz dopasowanego modelu obwodu zastępczego (lewy), rozkład residuów z modelowania (prawy)

6.2 Identyfikacja procesów

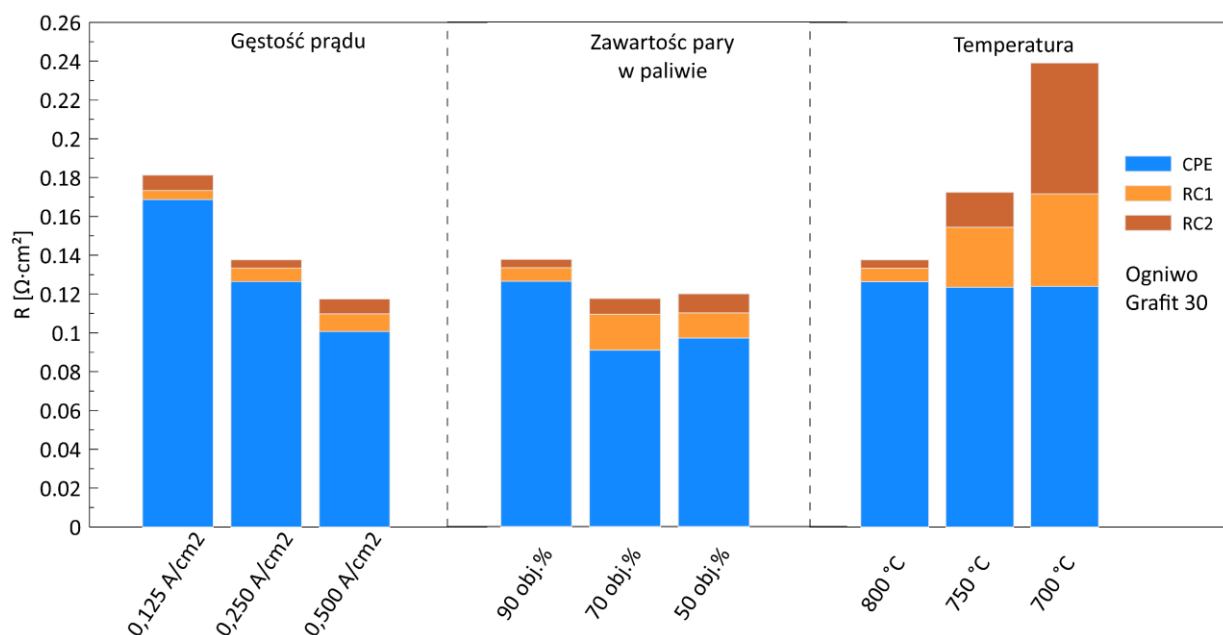
Dotychczasowe porównanie charakterystyk elektrochemicznych badanych ogniw SOE o modyfikowanych podłożach oparte było o pomiary krzywych i-V. Nachylenie przebiegu danej krzywej oraz wynikające osiągi porównywanych ogniw wyrażały ich oporności całkowite w zdefiniowanych warunkach pracy. W celu dokładnej weryfikacji hipotezy badawczej konieczne jest rozszerzenie analizy danych i-V, aby móc określić źródło różnic w opornościach porównywanych ogniw. W szczególności czy są one związane z procesami dyfuzji reagentów wewnątrz mikrostruktur modyfikowanych podłoży. Analiza danych EIS poszerzona o analizę DRT oraz dopasowanie do modelu obwodu zastępczego pozwala na identyfikację poszczególnych procesów fizycznych i elektrochemicznych zachodzących w ogniwie oraz określenie oporności związanych z tymi procesami jako składowych oporności całkowitej ogniwa. W tym celu porównuje się pomiary EIS wykonane w różnych warunkach pracy dla pojedynczego ogniwa zgodnie z techniką ADIS.

Wspomniany już element RC_0 posiadający bardzo wysoką charakterystyczną częstotliwość może zostać przypisany procesom fizycznym wymiany ładunku na płaszczyznach styku faz stałych, które występują w ogniwie na granicach warstw YSZ/GDC czy GDC/LSCF. Poparcie takiej interpretacji danych EIS dla podobnych ogniw można znaleźć w badaniach opisanych w literaturze [164]. W pracy oporność elementu RC_0 zinterpretowano jako element oporności

omowej ogniwa. Zatem na podstawie dopasowania do modelu obwodu zastępczego obliczano oporność omową ogniwa zgodnie z równaniem 32:

$$R_{\Omega} = R_0 + R_{RC_0} \quad (32)$$

Poniżej na Rys. 61 wykres słupkowy prezentuje zmianę oporności poszczególnych elementów obwodu zastępczego przy zmieniających się warunkach pracy elektrolizy. Dane te pochodzą z pomiarów pojedynczego wybranego z puli badawczej ogniwa. Na wykresie nie zamieszczono słupków błędów modelowania, gdyż są one niewielkie i byłyby nieczytelne.

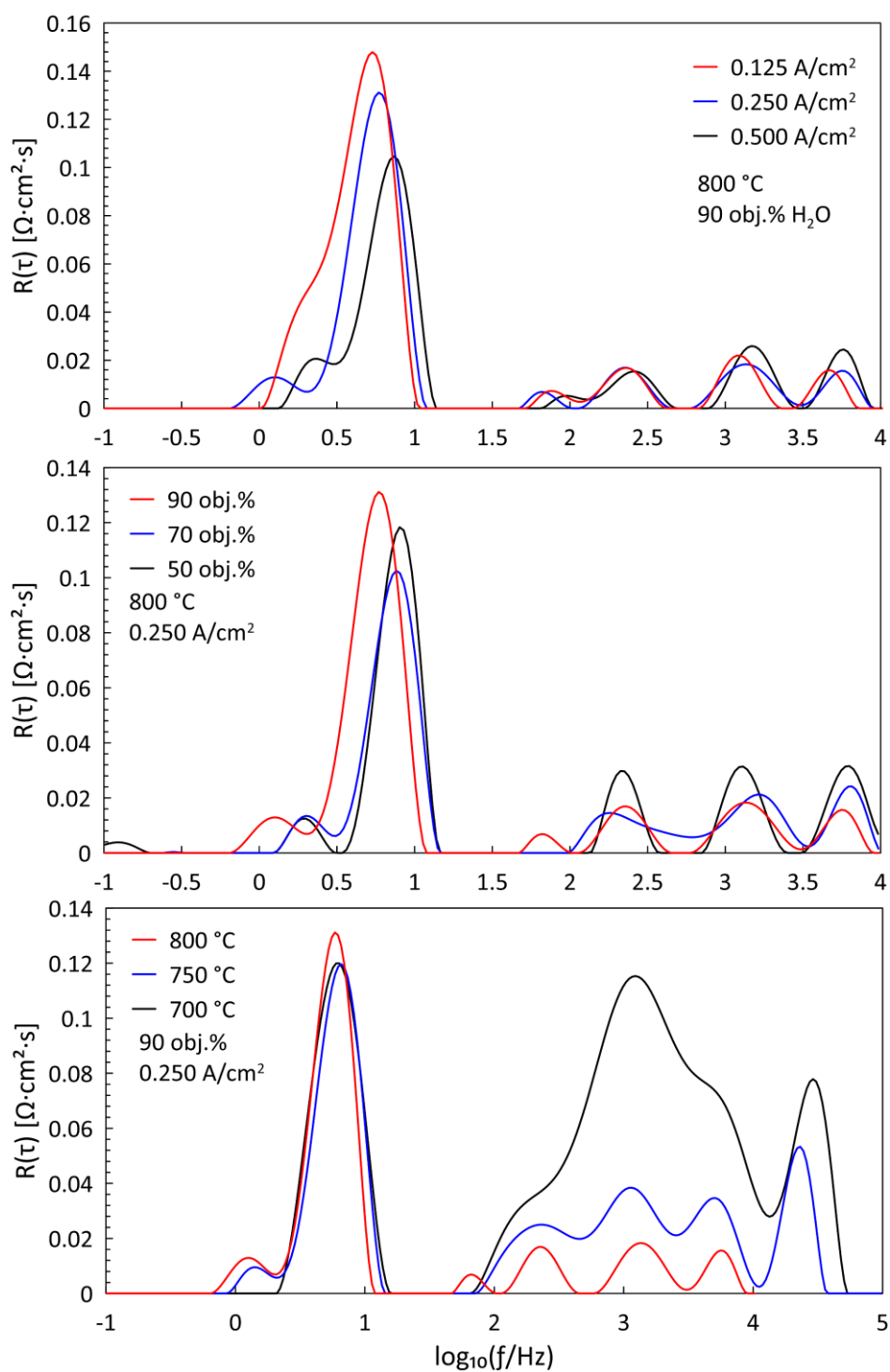


Rys. 61 Wykres słupkowy oporności elementów obwodu zastępczego dla manipulowanych warunków pracy pojedynczego ogniwa SOE względem: gęstości prądu elektrolizy, zawartości pary wodnej w paliwie, temperatury

W temperaturze pracy 750 — 800°C oporność elementu CPE stanowi jednoznacznie dominującą składową oporności polaryzacyjnej. Wartość tego parametru wyraźnie spada wraz ze wzrostem gęstości prądu, co widać na lewej części wykresu. Przy wysokiej gęstości prądu 0,500 A/cm² oporność ta spada o ok. 0,070 Ωcm² (41,2 %) w stosunku do niskiej gęstości prądu

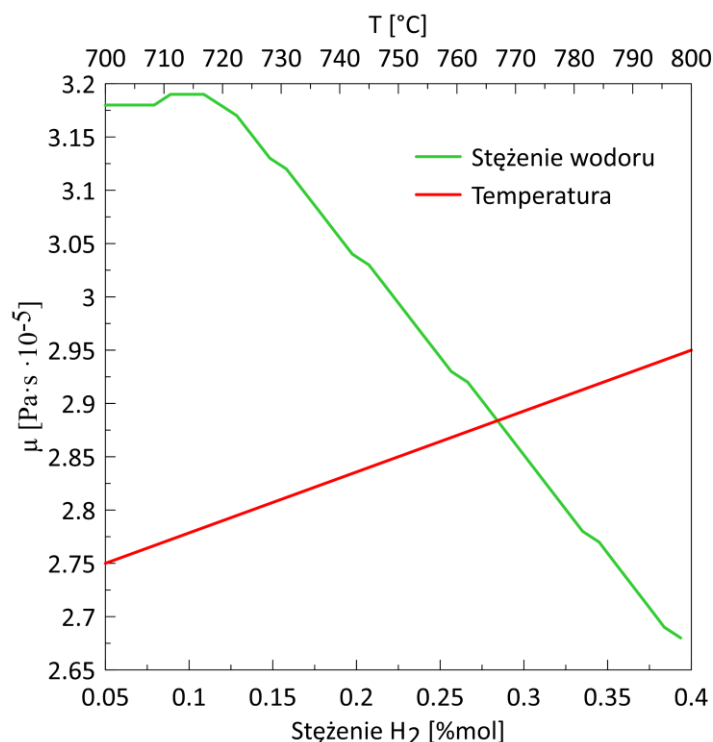
0,125 A/cm². Zależność od prądu elektrolizy wykazał także parametr oporności elementu RC1. Oporność ta wzrastała wraz ze wzrostem gęstości prądu, chociaż stanowi bardzo niewielki udział w całkowitej oporności polaryzacyjnej ogniwa (ok. 6,4% dla 0,500 A/cm²). Środkowa część wykresu słupkowego prezentuje, jak zmieniały się oporności elementów przy zmiennej zawartości pary wodnej w paliwie dostarczonym do części katodowej ogniwa SOE. Wyraźna jest reakcja oporności elementu CPE na obniżenie stężenia pary w paliwie. Oporność ta spada o ok. 0,035 Ωcm² (28,0%) i ma podobną wartość dla stężeń pary 70 i 50 obj.%. Element RC1 wykazuje wzrost oporności ze spadkiem zawartości pary wodnej w strumieniu paliwowym. Po prawej stronie wykresu słupkowego zaprezentowano wpływ obniżenia temperatury pracy ogniwa na oporności elementów. Dla elementu CPE nie widać zauważalnych zmian, jego oporność jest nieczuła na zmiany temperatury. Z drugiej strony, oporności elementów RC1 i RC2 wykazują bardzo duży wzrost wraz z obniżeniem temperatury pracy ogniwa. Gdy temperatura ta obniżona zostaje z 800 do 700°C, oporność elementu RC1 wzrasta o 584 % do 0,048 Ωcm². W przypadku RC2 jest to wzrost o ok. 1475 % do 0,067 Ωcm².

Obok opisanej powyżej kalibracji modelu obwodu zastępczego względem różnych warunków pracy ogniwa przeprowadzono analogiczne porównanie wyników w funkcji DRT. Na Rys. 62 pokazano trzy wykresy DRT dla danych pomiarowych z tego samego ogniwa SOE. Wykresy te wykazują zmienność funkcji DRT przy zmiennych warunkach pracy ogniwa. Widoczny po lewej stronie, w obszarze najniższych częstotliwości (~10¹ Hz) pik jest najwyższy oraz stanowi największą składową oporności polaryzacyjnej dla wszystkich pomiarów w temperaturach pracy 750 – 800°C. Najbardziej wyraźną zmienność wykazuje dla zmiennej gęstości prądu elektrolizy, malejąc wraz z jej wzrostem. Zmienia się także w mniejszym stopniu dla zmiennej zawartości pary wodnej w paliwie, wykazując obniżoną oporność dla niższych stężeń 50 i 70 obj.%. Nie zmienia się jednak wyraźnie przy obniżaniu temperatury pracy ogniwa. Wspomniana charakterystyka oraz zbieżność stałych czasowych pozwalają przypisać ten pik (~10¹ Hz) elementowi CPE w modelu obwodu zastępczego. Na pokazanych wykresach DRT widoczne są jeszcze trzy mniejsze piki w zakresie częstotliwości 10² – 10⁴ Hz. Wpływ temperatury pracy na ich kształt i pole powierzchni jest bardzo duży, natomiast gęstości prądu czy zawartości pary w paliwie niewyraźny. Z tej przyczyny korzystna jest analiza danych EIS z wykorzystaniem obu technik DRT oraz modelowania obwodu zastępczego. Wspomniane trzy piki w obszarze wyższych częstotliwości mogą być przypisane parze elementów RC1 i RC2.



Rys. 62 Wykresy DRT dla manipulowanych warunków pracy pojedynczego ogniwa SOE względem: gęstości prądu elektrolizy (górny), zawartości pary wodnej w paliwie (środkowy), temperatury (dolny)

Poniżej na Rys. 63 pokazano wykres lepkości dynamicznej mieszanki paliwowej para wodna — wodór w funkcji temperatury oraz składu. Dane pochodzą z oprogramowania Aspen Hysys. Zakres pokazanego stężenia H_2 odpowiada mieszanke paliwowej na wylocie z katody ogniwa w zakresie gęstości prądu $0,125 - 0,500 \text{ A/cm}^2$. Wykres zależności od temperatury odpowiada mieszanke paliwowej 90 obj.%.



Rys. 63 Wykres lepkości dynamicznej mieszanki para wodna – wodór w funkcji stężenia wodoru oraz temperatury

Z powyższych opisów można wnioskować, iż element obwodu zastępczego CPE oraz odpowiadający mu pik w obszarze niskich częstotliwości DRT może zostać przypisany do procesu dyfuzji reagentów wewnątrz elektrody paliwowej, a zatem wewnątrz podłoża ogniwa. Wraz ze wzrostem prądu elektrolizy maleje istotnie lepkość mieszanki (Rys. 73), co wpływa na obniżenie oporności dyfuzyjnej transportu masy wewnątrz porowatej mikrostruktury podłoża. Zmiana tej lepkości jest mniejsza wraz ze zmianą temperatury co tłumaczy brak wrażliwości dyfuzyjnej składowej oporności ogniwa na temperaturę pracy. Charakterystyczna stała czasowa tych elementów odpowiada stałej czasowej dyfuzji. Taka interpretacja zaprezentowanych danych pomiarowych EIS jest zbieżna z opisami podobnych badań dostępnymi

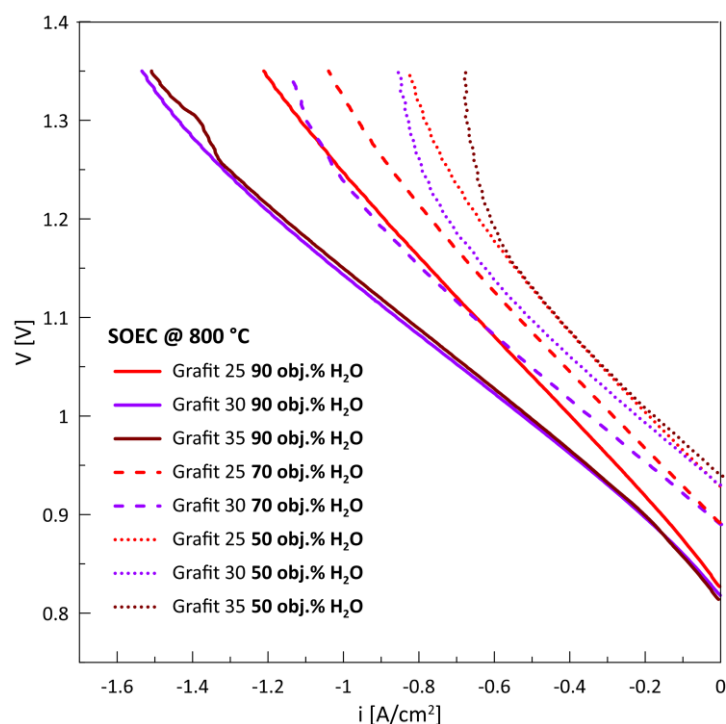
w literaturze [164-166]. Założono, iż wpływ warunków dyfuzji wewnątrz elektrody powietrznej na oporność dyfuzyjną ogniwa SOE jest pomijalny z uwagi różnicę grubości anody oraz podłoża. Identyfikacja składowej dyfuzyjnej wewnątrz wykorzystanego modelu obwodu zastęczego oraz funkcji DRT jest najbardziej istotna z punktu widzenia porównania wyników pochodzących z badanych ogniw oraz weryfikacji postawionej hipotezy badawczej. Z tego względu element CPE oraz odpowiadający mu pik DRT stanowią główny punkt odniesienia w opisanych dalej w rozdziale wynikach pomiarów spektroskopii EIS.

Elementy RC1 i RC2 oraz zestaw pików funkcji DRT w obszarze wyższych częstotliwości największą wrażliwość wykazały na temperaturę pracy ogniwa. Mogą być zatem przypisane aktywowanym termicznie procesom elektrochemicznym zachodzącym wewnątrz elektrod paliwowej oraz powietrznej. Prawdopodobnym jest przypisanie elementu RC1 elektrodzie paliwowej Ni/YSZ, a elementu RC2 elektrodzie powietrznej LSCF. Jednoznaczna identyfikacja tych procesów nie jest jednak niezbędna do weryfikacji postawionej hipotezy badawczej. Zmiany w opornościach tych elementów można jednoznacznie przypisać procesom zachodzącym w warstwach funkcjonalnych ogniwa (redukcja cząsteczki wody w elektrodzie paliwowej czy transport tlenu w Ni/YSZ czy LSCF), które nie były modyfikowane w procesie wytwarzania.

6.3 Porównanie ogniw z dodatkiem grafitu płatkowego

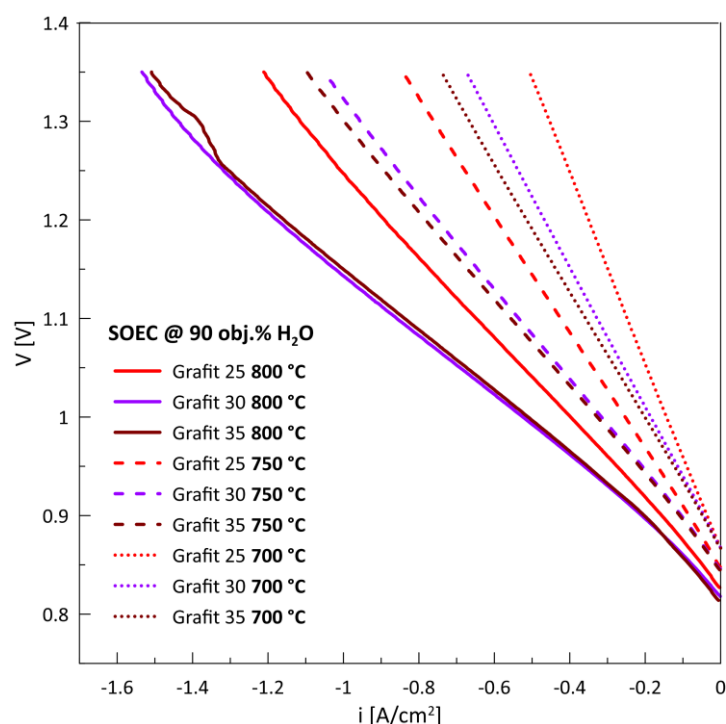
Zestawienie krzywych polaryzacyjnych zmierzonych w jednej temperaturze pracy 800°C dla trzech różnych stężeń pary wodnej w strumieniu paliwowym pokazano na Rys. 64 dla ogniw SOE wytworzonych z dodatkiem grafitu płatkowego. W przypadku pomiarów z najniższą zawartością pary wodnej (50 obj.% H₂O) w strumieniu katodowym dla wszystkich trzech ogniw widoczne są charakterystyczne przegięcia krzywych polaryzacyjnych, świadczące o stratach stężeniowych. Przegięcie od liniowego przebiegu można zauważyć dla wszystkich trzech omawianych krzywych powyżej gęstości prądu ok. $i = -0,55 \text{ A/cm}^2$ dla $SU = 61,3\%$. Jednakże, ogniwo Grafit 35 odznacza się największymi efektami stężeniowymi. Krzywa i - V dla tego ogniwa przybiera po przegięciu orientację niemal pionową wzdłuż linii gęstości prądu $i = -0,70 \text{ A/cm}^2$ dla $SU = 78,1\%$. Dla ogniwa Grafit 25 stężeniowe przegięcie krzywej polaryzacyjnej ma najbardziej łagodny charakter. Krzywa i - V osiąga gęstość prądu $i = -0,83 \text{ A/cm}^2$ dla $SU = 92,6 \%$ pomimo, iż w liniowym obszarze przebiegu krzywych i - V dla niższych gęstości prądu oba ogniwa Grafit 25 i Grafit 35 wykazywały bardzo zbliżone

oporności całkowite. Ogniwo Grafit 30 wykazało najwyższe osiągi elektrochemiczne i najniższą oporność całkowitą. Wyraźne efekty stężeniowe ograniczają prąd osiągnięty dla tej krzywej do wartości $i = -0,87 \text{ A/cm}^2$ dla $SU = 97\%$. To samo ogniwo wykazało najwyższe osiągi elektrochemiczne i najniższą oporność całkowitą dla pozostałych składów paliwa (70 i 90 obj.% H_2O), (dane i - V dla ogniwa Grafit 35 dla składów 70 obj.% H_2O zostały utracone). Dla składu paliwa 70 obj.% H_2O krzywa i - V ogniwa Grafit 30 wykazuje straty stężeniowe powyżej gęstości prądu $i = -1,0 \text{ A/cm}^2$ dla $SU = 79,7 \%$. Maksymalna gęstość prądu osiągnięta dla tego pomiaru to $i = -1,12 \text{ A/cm}^2$ dla $SU = 89,2 \%$ przy wartości $i = -1,02 \text{ A/cm}^2$ dla $SU = 81,2\%$ dla ogniwa Grafit 25. W przypadku krzywych I - V dla najwyższej zawartości pary wodnej w paliwie 90 obj.% H_2O ogniwa Grafit 30 i Grafit 35 odznaczają się niemal identycznymi parametrami elektrochemicznymi i znacznie lepszymi osiągnięciami niż ogniwo Grafit 25. Te dwa ogniwa osiągają podobną maksymalną gęstość prądu $i = -1,52 \text{ A/cm}^2$ dla $SU = 94,2\%$ („pofalowanie” krzywej i - V dla ogniwa Grafit 35 w obszarze wysokich gęstości prądu jest niepożądanym artefaktem). W tych warunkach ogniwo Grafit 25 odznacza się istotnie wyższą opornością całkowitą osiągając maksymalny prąd elektrolizy $i = -1,20 \text{ A/cm}^2$ dla $SU = 74,3 \%$.



Rys. 64 Krzywe polaryzacyjne i - V zmierzone w 800°C dla różnych stężeń pary wodnej w paliwie dla ogniw SOE z dodatkiem grafitu płatkowego

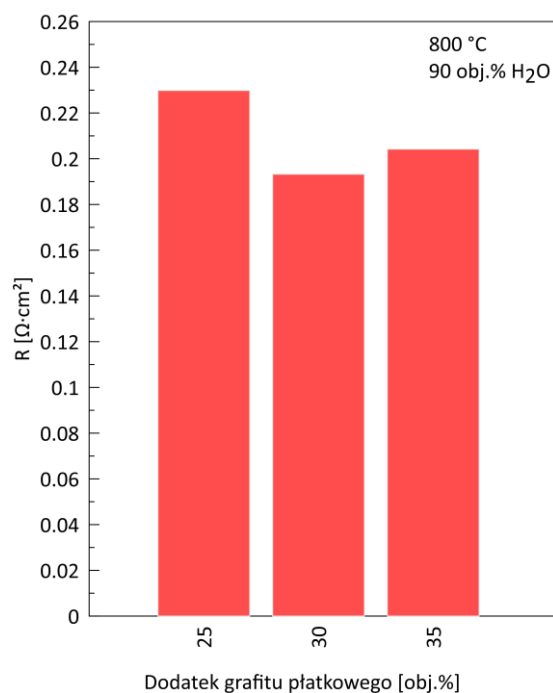
Zestawienie krzywych polaryzacyjnych zmierzonych dla pojedynczego stężenia pary wodnej w strumieniu paliwowym 90 obj.% dla różnych temperatur pracy 700 – 800°C pokazano na Rys. 65 dla ogniw SOE wytworzonych z dodatkiem grafitu płatkowego. Na krzywych tych z uwagi na wysoką zawartość pary wodnej w paliwie, podwyższone oporności ogniw w obniżonych temperaturach oraz charakterystyki ogniw, nie zauważono efektów stężeniowych. Można zatem określić różnice w opornościach całkowitych badanych ogniw dla liniowego przebiegu wszystkich krzywych. Uzupełniając obserwacje z wyżej opisanego wykresu, dla wysokich stężeń pary wodnej w paliwie w obniżonych temperaturach pracy ogniwa ze zwiększonym dodatkiem środka porotwórczego Grafit 30 i Grafit 35 wykazują wyraźnie lepsze osiągi niż ogniwo Grafit 25. Dodatkowo, ogniwo Grafit 35 posiadało najwyższe osiągi elektrochemiczne. W temperaturze pracy 750°C ogniwa Grafit 25, 30, 35 osiągały kolejno maksymalne gęstości prądu $i = -0,81 \text{ A/cm}^2$, $i = -1,02 \text{ A/cm}^2$, $i = -1,10 \text{ A/cm}^2$. W temperaturze pracy 700°C były to maksymalne gęstości prądu kolejno $i = -0,48 \text{ A/cm}^2$, $i = -0,66 \text{ A/cm}^2$, $i = -0,72 \text{ A/cm}^2$.



Rys. 65 Krzywe polaryzacyjne i - V zmierzone dla różnych temperatur pracy dla stężenia pary wodnej w paliwie 90 obj.% dla ogniw SOE z dodatkiem grafitu płatkowego

Powyżej omówiono różnice w charakterystykach polaryzacyjnych mierzonych w różnych warunkach pracy dla trzech ogniw, w produkcji których stosowano różne dodatki objętościowe grafitu płatkowego jako dodatku porotwórczego do podłoża. Z opisu tych danych wynika jednoznacznie, iż w warunkach pracy korzystnych z punktu widzenia elektrolizy SOE, czyli dla wysokich stężeń pary wodnej w paliwie osiągi ogniw SOE poprawiały się wraz ze wzrostem dodatku materiału porotwórczego. Na tym poziomie badań elektrochemicznych można stwierdzić, iż opisane w Rozdziale 5 wzrost porowatości otwartej oraz polepszenie rozkładu wielkości porów dla rozpatrywanych ogniw miało pozytywny wpływ na ich pracę przy założeniu, iż parametry materiałowe wszystkich innych warstw funkcjonalnych ogniw były identyczne. Rozpatrując przykładowy punkt pracy elektrolizera SOE przy napięciu 1,35 V (w pobliżu punktu termoneutralnego), ogniwo Grafit 30 pracowało przy większej niż ogniwo Grafit 25 gęstości prądu o kolejno 26,7%, 25,9%, 37,5% w temperaturach pracy 800, 750 i 700°C. Natomiast dla ogniwa Grafit 35 był to wzrost gęstości prądu o kolejno 26,7%, 35,8%, 50,0%. Wnioski z pomiarów krzywych i-V odnośnie wpływu modyfikacji mikrostrukturalnych ogniw SOE z dodatkiem grafitu płatkowego na ich osiągi pracy w obniżonych zawartościach pary wodnej są niejednoznaczne. Ogniwo Grafit 30 odznaczało się najniższą opornością całkowitą dla pomiarów w warunkach 50 i 70 obj.% H₂O, ale charakter efektów stężeniowych nie korelował się z opisanymi wcześniej parametrami mikrostrukturalnymi podłoża tych ogniw. Skład gazów paliwowych może w istotny sposób wpływać na warunki dyfuzji reagentów do i z siatki TPB.

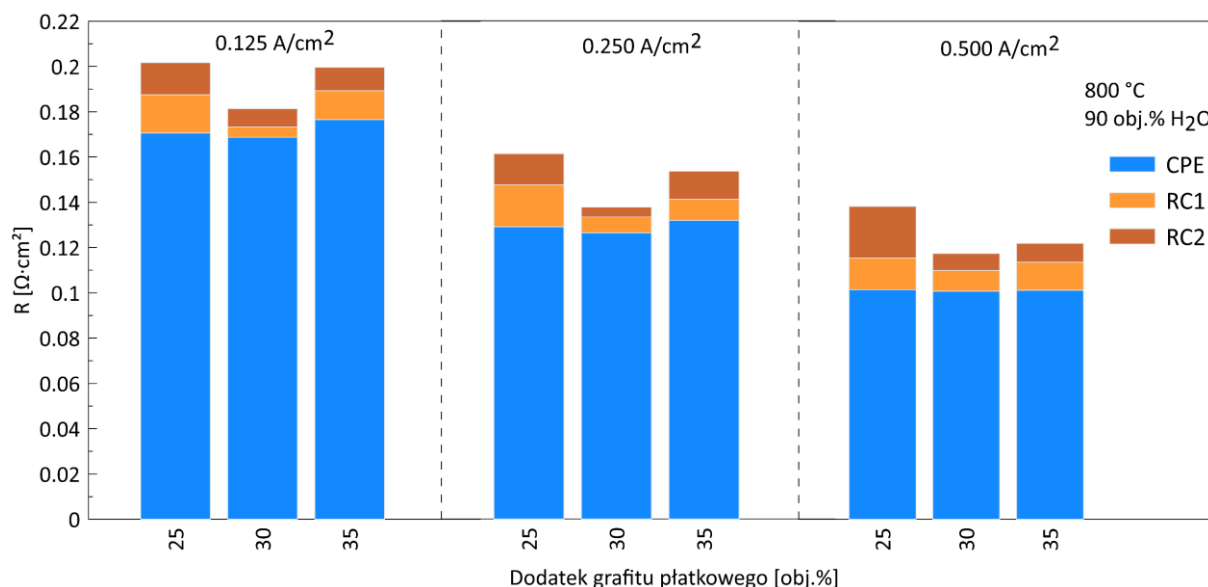
Na podstawie modelu obwodu zastępczego, z danych EIS obliczono oporności omowe ogniw SOE wykonanych z różnym dodatkiem objętościowym grafitu płatkowego. Wartości te zestawiono na wykresie słupkowym na Rys. 66. Ogniwo Grafit 25 posiadało najwyższą oporność omową 0,230 Ωcm^2 , a ogniwo Grafit 30 najniższą 0,193 Ωcm^2 . Różnice te są niewielkie, jednakże nie mogą wynikać z opisanych wcześniej różnic w porowatości podłoża. Jak podano we wspomnianej literaturze, zwiększenie porowatości podłoża wpływa na wzrost jego oporności omowej. W pokazanych wynikach nie ma korelacji pomiędzy porowatością podłoża, a opornością omową zbudowanego na nim ogniwa SOE. Niewielkie różnice w opisywanych wynikach musiały być zatem skutkiem różnic w parametrach materiałowych innych warstw funkcjonalnych, bądź na granicach tych warstw.



Rys. 66 Wykres słupkowy oporności omowych ogniw SOE z dodatkiem grafitu płatkowego

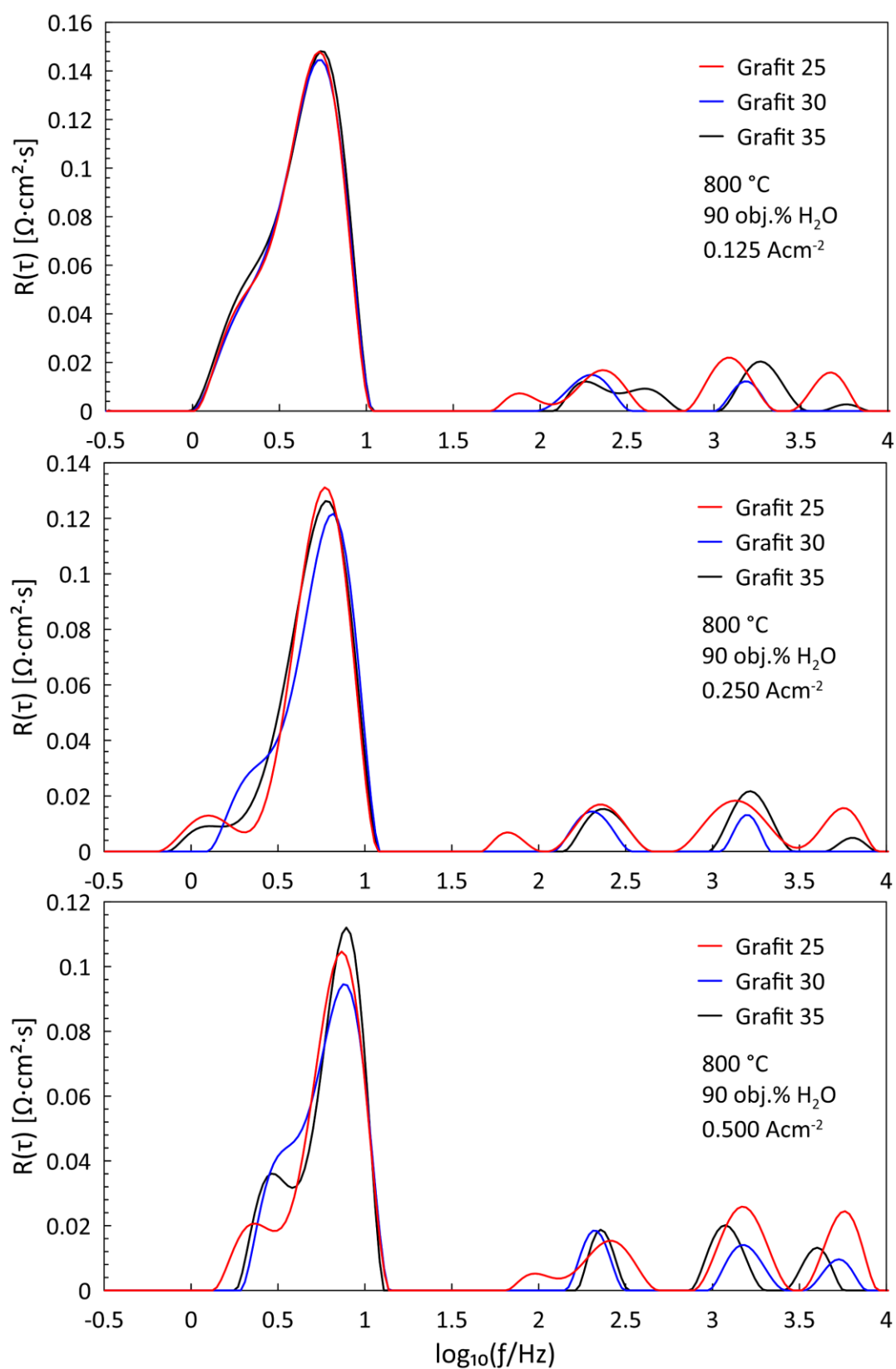
Kolejny wykres słupkowy na Rys. 67 prezentuje oporności poszczególnych elementów obwodu zastępczego dla trzech ogniw SOE, przy różnych gęstościach prądu elektrolizy. Ich zsumowana wartość wyraża oporność polaryzacyjną ogniwa w danym punkcie pracy. Różnice w opornościach elementów dyfuzyjnych CPE są znikome przy gęstości prądu $0,500 \text{ A/cm}^2$ oraz bardzo niewielkie przy niższych gęstościach prądu. Oporność elementu CPE dla ogniwa Grafit 35 jest nieznacznie wyższa niż w przypadku ogniw Grafit 25 i 30 o ok. $0,003 \text{ }\Omega\text{cm}^2$ przy gęstości prądu $0,125 \text{ A/cm}^2$. Są to minimalne różnice. We wszystkich rozpatrywanych punktach pracy ogniwo Grafit 25 wykazało najwyższą oporność polaryzacyjną, a ogniwo Grafit 30 najniższą. Dla wybranego punktu pracy przy gęstości prądu elektrolizy $0,500 \text{ A/cm}^2$ ogniwa Grafit 25, 30 i 35 posiadały oporności polaryzacyjne kolejno: $0,138 \text{ }\Omega\text{cm}^2$, $0,117 \text{ }\Omega\text{cm}^2$ i $0,122 \text{ }\Omega\text{cm}^2$. Dla każdej opisanej gęstości prądu za rozkład ten odpowiedzialne były oporności elementów RC1 i RC2. Suma tych oporności jest w każdym przypadku ponad dwukrotnie wyższa dla ogniwa Grafit 25 w porównaniu z Grafit 30. Wartości dla ogniwa Grafit 35 posiadają wartości pośrednie. Zatem analiza modeli obwodów zastępczych dla ogniw SOE z grafitem płatkowym wskazuje jednoznacznie, iż różnice w mikrostrukturach podłoży nie miały wpływu na osiągi elektrochemiczne ogniw w ujęciu procesów dyfuzji reagentów wewnątrz całości elektrody paliwowej.

Pokazane różnice w opornościach polaryzacyjnych tych ogniw wynikały z nieidentycznych oporności związanych z procesami zachodzącymi dla niższych charakterystycznych stałych czasowych w miejscach aktywnych elektrochemicznie wewnątrz elektrod paliwowej i powietrznej.



Rys. 67 Wykres słupkowy oporności elementów obwodu zastępczego dla ogniw SOE z dodatkiem grafitu płatkowego dla trzech różnych gęstości prądu

Przedstawiona na Rys. 68 analiza funkcji DRT jest spójna z wnioskami wyrażonymi wyżej na podstawie modelowania obwodów zastępczych. Piki dyfuzyjne o najniższych częstotliwościach charakterystycznych są identyczne dla trzech ogniw dla gęstości 0,125 A/cm². Dla wyższych gęstości prądu 0,250 i 0,500 A/cm² piki te przybierają inny kształt z charakterystycznym ramieniem po lewej stronie. Nie można jednoznacznie opisać różnic pomiędzy tymi pikami dla różnych ogniw, aczkolwiek posiadają one podobne pola powierzchni. W tym ujęciu analiza DRT potwierdza wniosek, iż znikome są różnice pomiędzy porównywanymi ogniwami w opornościach związanych z procesami dyfuzyjnymi wewnątrz modyfikowanych podłoży. Dalej, na wykresach DRT piki mieszczące się w zakresie częstotliwości $10^2 - 10^4$ Hz są największych rozmiarów dla ogniwa Grafit 25 co widać najwyraźniej przy gęstości prądu 0,500 A/cm². Z kolei, piki dla ogniwa Grafit 30 są najmniejsze, a te dla Grafit 35 posiadają wielkości pośrednie. Rozkład ten jest zbliżony z rozkładem oporności elementów RC1 i RC2 opisanym dla poszczególnych ogniw.



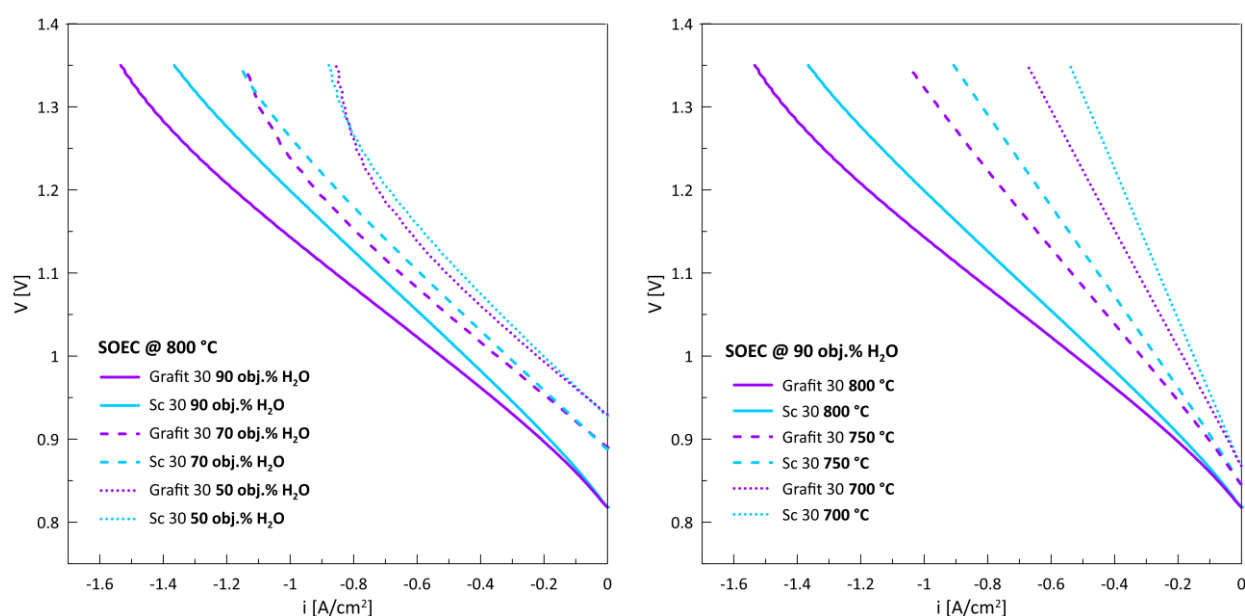
Rys. 68 Wykresy DRT dla ogniw SOE z dodatkiem grafitu płatkowego z porównaniem pomiarów w trzech różnych gęstościach prądu

Analiza pomiarów EIS znacząco poszerzyła możliwości porównania osiągnięć elektrochemicznych ogniw z różnym dodatkiem objętościowym grafitu płatkowego w stosunku do przeprowadzonego wyżej opisu krzywych i-V. Z charakterystyk i-V wynikało, iż zwiększenie dodatku grafitu płatkowego w stosunku do referencyjnego ogniwa Grafit 25 skutkowało istotną poprawą osiągnięć elektrochemicznych w obszarach pracy charakterystycznych dla elektrolizerów SOE we wszystkich rozpatrywanych temperaturach pracy. Analiza pomiarów EIS dostarczyła informacji, iż słabsze osiągnięcia ogniwa Grafit 25 wynikały z najwyższych wartości oporności omowej i polaryzacyjnej dla tego ogniwa. Rozkład tych oporności nie koreluje się ze wzrostem dodatku grafitu płatkowego czy potencjalnie korzystną dla dyfuzji reagentów poprawą parametrów mikrostrukturalnych podłoży, które zostały opisane w Rozdziale 5. Z analiz DRT i modelu obwodu zastępczego jasno wynika, iż składowe oporności polaryzacyjnych tych trzech ogniw SOE, które mogą być przypisane do procesów dyfuzji, są niezauważalne. Ostatecznie różnice w charakterystykach ogniw pokazanych na krzywych i-V wynikały głównie z różnic w opornościach procesów elektrochemicznych w miejscach aktywnych wewnątrz elektrod paliwowych i powietrznych. Analiza pomiarów EIS nie wyjaśnia różnic w opisanych efektach stężeniowych widocznych na krzywych i-V. Efekty te występują znacznie powyżej zakresu gęstości prądu elektrolizy, w którym prowadzono pomiary EIS. Nie można ich także skorelować z różnicami w opornościach dyfuzyjnych ogniw.

6.4 Porównanie ogniw z różnymi materiałami elektrolitowymi

Poniżej na wykresach zestawiono krzywe polaryzacyjne i-V porównujące osiągnięcia ogniw o jednakowym materiale porotwórczym i jednakowym dodatku materiału porotwórczego, ale innych temperaturach współspiekania warstw. Na poziomie analizy charakterystyk i-V badanych ogniw należy zauważyć, iż odmienne dla ogniw materiały elektrolitowe posiadają różne przewodności jonowe, co ma wpływ na oporność całkowitą ogniw i omową składową oporności. Materiał elektrolitowy 10Sc1CeSZ dla ogniw Sc posiada wyższą przewodność jonową niż materiał 8YSZ dla ogniw Grafit we wszystkich temperaturach pracy [167]. Wszystkie krzywe i-V zmierzone dla porównania ogniw Grafit 30 i Sc 30 pokazano na wykresach na Rys. 69. Dla pomiarów w obniżonej zawartości pary wodnej w paliwie oba ogniwa osiągały podobne wartości prądu maksymalnego $i = -1,12 \text{ A/cm}^2$ przy $SU = 89,2\%$ dla 70 obj.% H_2O w paliwie oraz $i = -0,86 \text{ A/cm}^2$ dla $SU = 95,9 \%$. Pomimo iż ogniwo Grafit 30 wykazywało niższą oporność całkowitą dla niższych gęstości prądu, ogniwo Sc 30

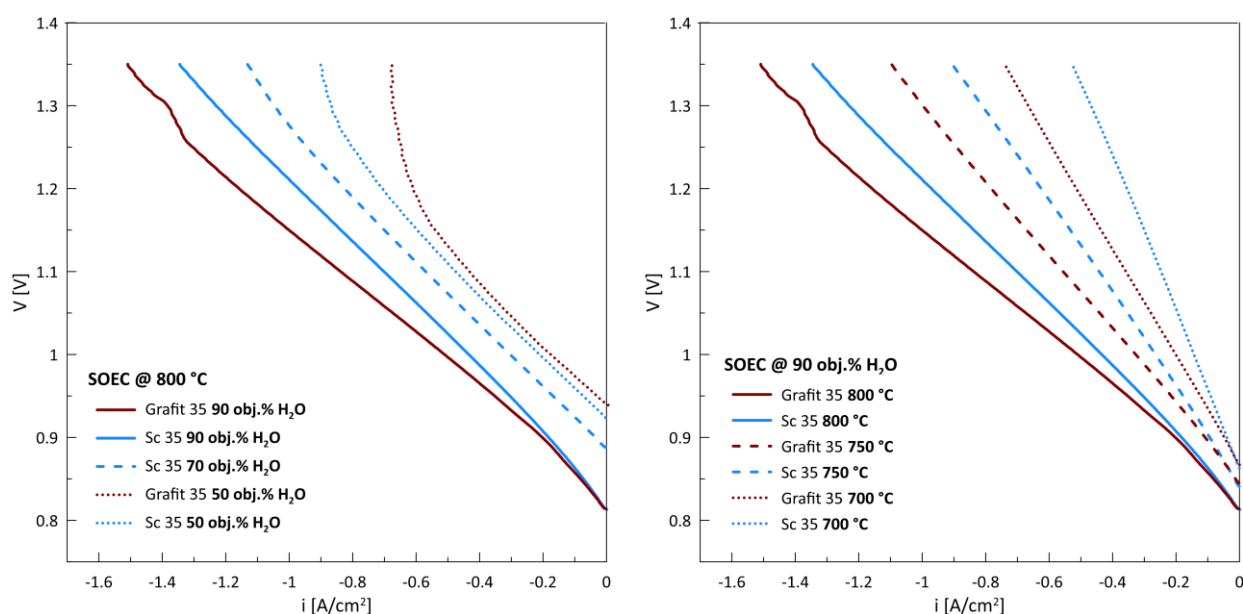
charakteryzowało się łagodniejszymi efektami strat stężeniowych, w szczególności dla najniższej zawartości pary wodnej w paliwie. W tym ujęciu można stwierdzić, iż zwiększona porowatość otwarta podłoża ogniwa Sc 30 w stosunku do ogniwa Grafit 35 miała wpływ na obniżenie strat dyfuzyjnych widocznych na charakterystykach i-V. W warunkach charakterystycznych dla elektrolizy SOE, dla wysokiej zawartości pary wodnej w paliwie 90 obj.% H₂O, we wszystkich trzech temperaturach pracy ogniwo Sc 30 wykazywało istotnie gorsze osiągi niż ogniwo Grafit 30. Dla tych krzywych i-V nie zauważono znaczących efektów stężeniowych. W referencyjnym punkcie pracy dla napięcia 1,35 V ogniwo Sc 30 osiągnęło niższą niż ogniwo Grafit 30 gęstość prądu o kolejno 7,8%, 11,8%, 15,1% w temperaturach pracy 800, 750, 700°C. Dla lepszego zrozumienia przyczyn wyższych oporności ogniwa Sc 30 w wymienionych warunkach pracy należy uzupełnić charakterystyki elektrochemiczne o analizę widm EIS i składowych omowych i polaryzacyjnych oporności ogniw.



Rys. 69 Krzywe polaryzacyjne i-V dla ogniw SOE z dodatkiem grafitu płatkowego (30% obj.%) o obniżonej temperaturze spiekania zmierzone w 800°C dla różnych stężeń pary wodnej w paliwie (wykres lewy), zmierzone dla różnych temperatur pracy dla stężenia pary wodnej w paliwie 90 obj.% (wykres prawy)

Podobne do powyższego zestawienie krzywych i-V dla ogniw Sc 35 i Grafit 35 pokazano na wykresach na Rys. 70. Identycznie jak dla poprzedniej pary ogniw, ogniwo Sc 35

o zmienionym materiale elektrolitowym i obniżonej temperaturze spiekania wykazywało się znacząco gorszymi osiągnięciami pracy elektrolizy niż ogniwo Grafit 35. Wyjątek stanowiła jedynie para krzywych i-V zmierzonych w warunkach najbardziej obniżonej zawartości pary wodnej w paliwie, gdzie ogniwo Sc 35 wykazywało się istotnie niższymi startami stężeniowymi w przedziale wysokich gęstości prądu. Wyraźne przegięcie krzywej i-V dla tego pomiaru zachodzi powyżej gęstości prądu $i = -0,87 \text{ A/cm}^2$ dla $SU = 97,0\%$. W punkcie pracy dla napięcia $1,35 \text{ V}$ ogniwo Sc 35 osiągnęło niższą niż ogniwo Grafit 35 gęstość prądu o kolejno 9,3%, 17,4%, 29,5% w temperaturach pracy 800, 750, 700°C. Spadek osiągnięć ogniwo o obniżonej temperaturze spiekania jest zatem większy dla większego dodatku materiału porotwórczego.

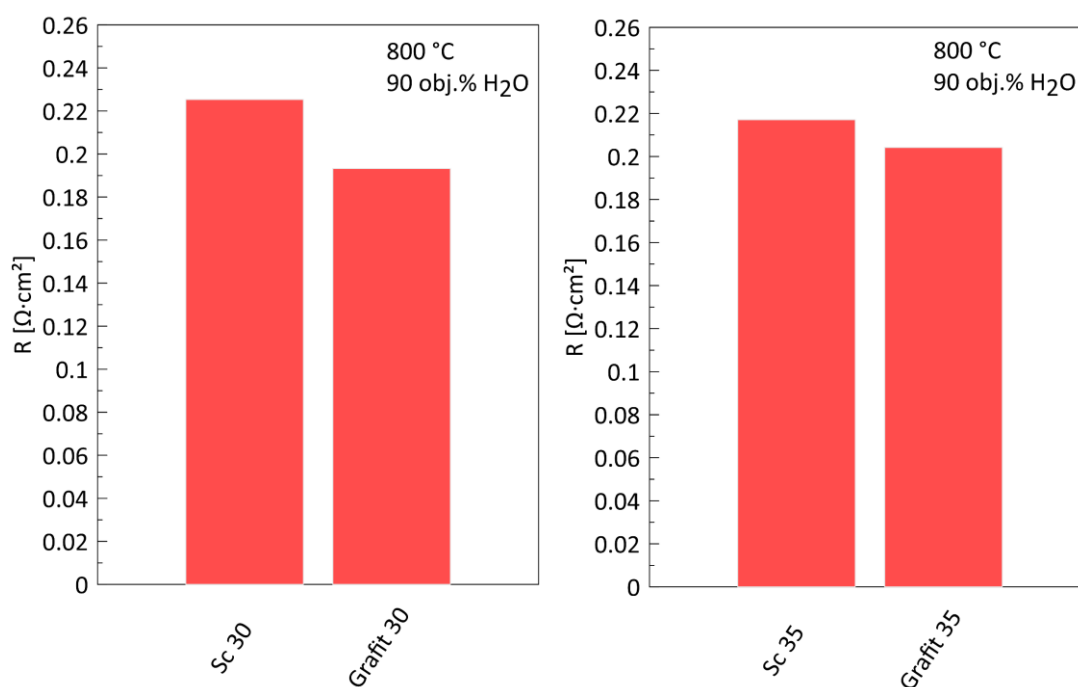


Rys. 70 Krzywe polaryzacyjne i-V dla ogniwo SOE z dodatkiem grafitu płatkowego (35 obj.%) o obniżonej temperaturze spiekania zmierzone w 800°C dla różnych stężeń pary wodnej w paliwie (wykres lewy), zmierzone dla różnych temperatur pracy dla stężenia pary wodnej w paliwie 90 obj.% (wykres prawy)

Jak opisano w Rozdziale 5, obniżenie temperatury współspiekania warstw skutkowało wyraźnym wzrostem porowatości otwartej podłoża ogniwo z dodatkiem grafitu płatkowego. Na poziome przedstawionej analizy charakterystyk i-V wynika, iż mogło to mieć wpływ na poprawę dyfuzji reagentów w warunkach niskiej zawartości pary wodnej w paliwie w przedziale napięć w jakich pracowały ogniwa SOE. Jednakże, dla obu zbadanych ogniwo

o obniżonej temperaturze spiekania stwierdzono znacząco wyższe oporności w porównaniu do ogniw o standardowych materiale elektrolitowym i temperaturze spiekania w warunkach pracy charakterystycznych dla elektrolizy SOE.

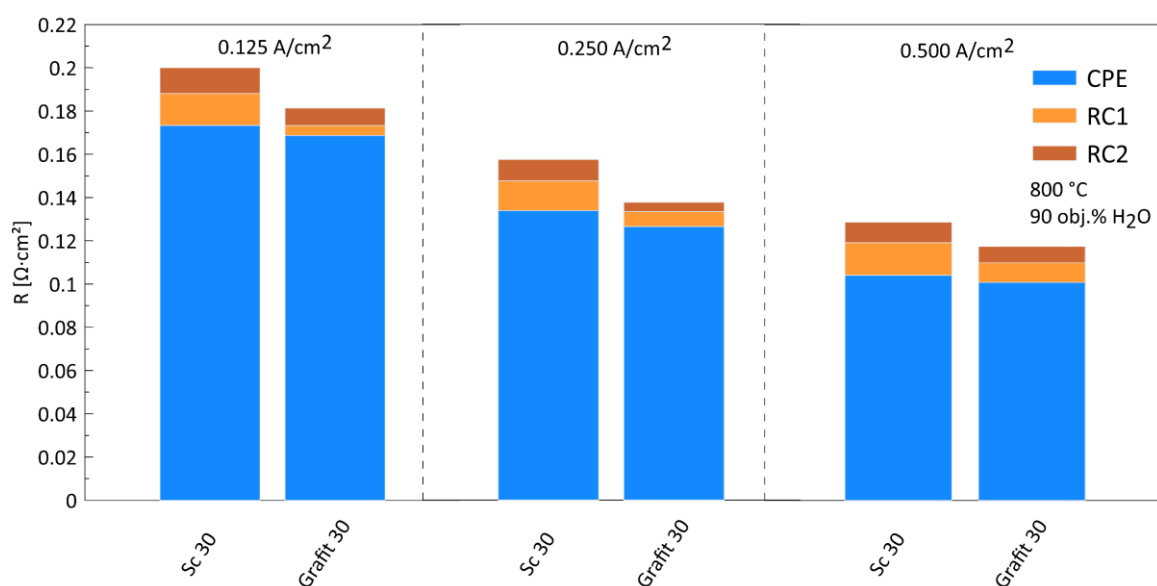
Oporności omowe dwu par ogniw z dodatkiem grafitu płatkowego, a o różnych temperaturach współspiekania warstw porównano na wykresach słupkowych na Rys. 71. W obu przypadkach ogniwa Sc z materiałem elektrolitowym 10Sc1CeSZ posiadały znacząco wyższą oporność omową. W przypadku ogniw Sc 30 i Grafit 30 ta różnica jest bardziej wyraźna. Ogniwo Sc 30 posiada o 13,8% wyższą oporność omową niż Grafit 30. Pomimo lepszej niż 8YSZ przewodności jonowej elektrolitu 10Sc1CeSZ w tej temperaturze pracy, wyższa oporność omowa może być związana ze zwiększoną porowatością podłoży ogniw Sc, co obniża ich przewodnictwo elektryczne.



Rys. 71 Wykres słupkowy oporności omowych ogniw SOE z różnymi temperaturami współspiekania warstw dla dwu dodatków objętościowych materiału porotwórczego

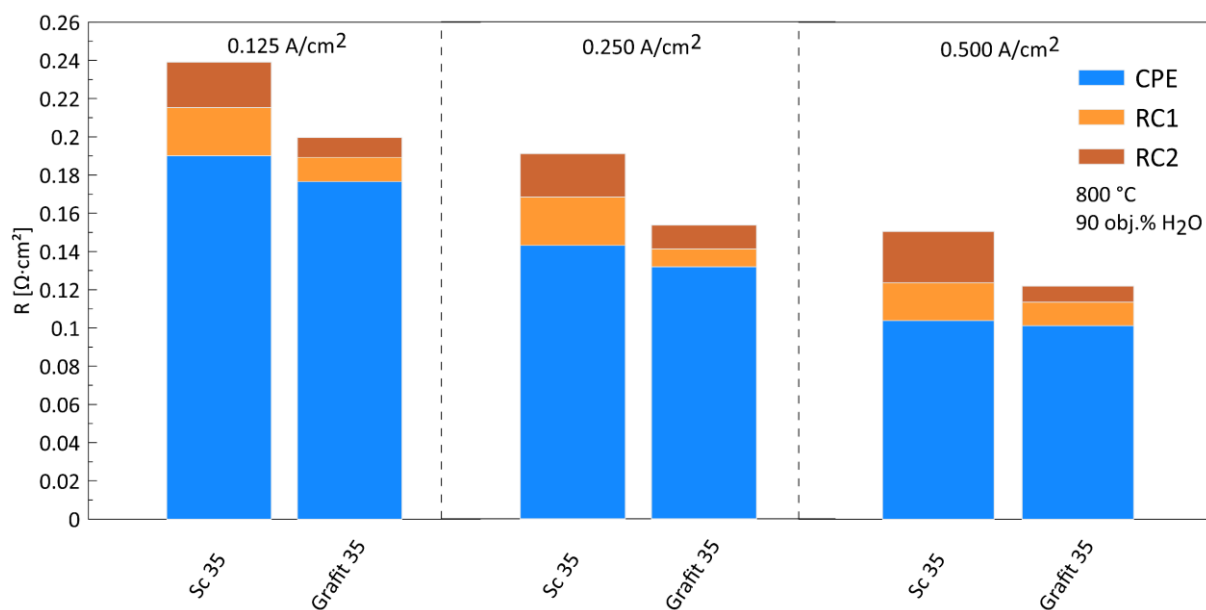
Pokazany na Rys. 72 wykres słupkowy zestawia oporności poszczególnych elementów modelu obwodu zastępczego dla ogniw Sc 30 i Grafit 30. Oporność elementu dyfuzyjnego CPE jest minimalnie niższa dla ogniwa Grafit 30 w każdej z rozpatrywanych gęstości prądu elektrolizy. Różnica ta mieści się w zakresie 0,003-0,007 Ωcm^2 . Można zatem uznać za znikomy wpływ

tego elementu na różnicę w opornościach polaryzacyjnych tych ogniw. Wyraźnie niższa jest suma oporności elementów RC1 i RC2 dla ogniwa Grafit 30 zmierzona w całym zakresie gęstości prądu. Największe różnice występowały dla elementu RC1. Jego oporność była wyższa dla ogniwa Sc 30 o 221,3% przy gęstości prądu $0,125 \text{ A/cm}^2$. W tym punkcie pracy oporności polaryzacyjne wynosiły $0,200 \text{ }\Omega\text{cm}^2$ i $0,181 \text{ }\Omega\text{cm}^2$ kolejno dla Sc 30 i Grafit 30. Zatem dla tej pary ogniw podwyższona oporność polaryzacyjna ogniwa Sc 30 w stosunku do Grafit 30 spowodowana była gorszymi warunkami dla procesów elektrochemicznych zachodzących w obu elektrodach ogniw.



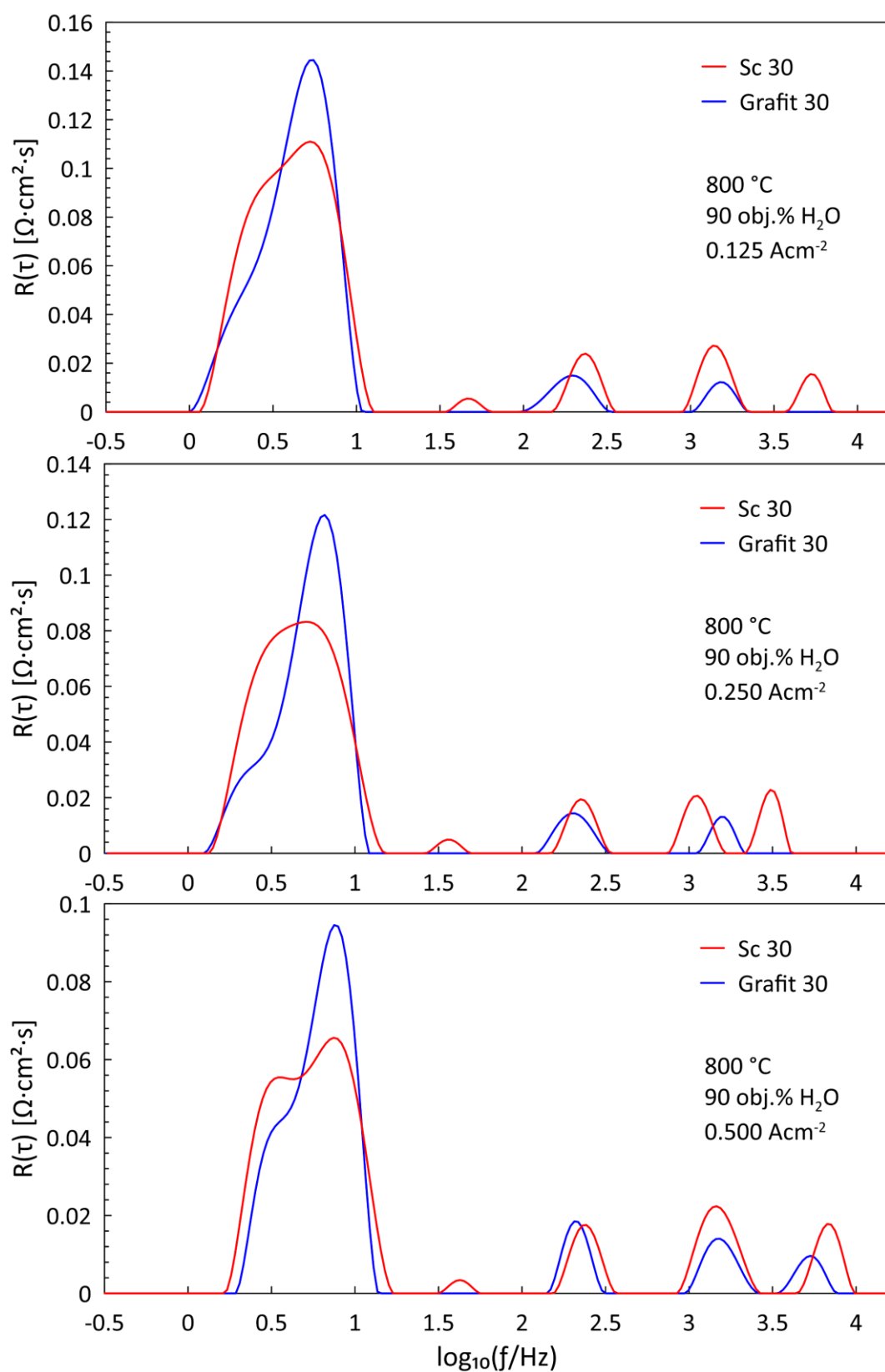
Rys. 72 Wykres słupkowy oporności elementów obwodu zastępczego dla ogniw SOE z dodatkiem grafitu płatkowego (30 obj.%) dla dwu różnych temperatur współspiekania warstw

Analogiczny wykres pokazano na Rys. 73 dla pary ogniw Sc 30 i Grafit 30. Różnice w opornościach polaryzacyjnych tych dwu ogniw są większe niż dla poprzedniej pary. W punkcie pracy dla gęstości prądu $0,125 \text{ A/cm}^2$ oporności polaryzacyjne wyniosły $0,239 \text{ }\Omega\text{cm}^2$ i $0,200 \text{ }\Omega\text{cm}^2$ kolejno dla Sc 35 i Grafit 35. Oporność elementu dyfuzyjnego CPE jest wyraźnie wyższa dla ogniwa Sc 35 w tym punkcie pracy. Różnica ta wyniosła $0,014 \text{ }\Omega\text{cm}^2$ i spadała wraz ze wzrostem gęstości prądu. We wszystkich przeprowadzonych pomiarach ogniwo Sc 35 wykazało wyraźnie wyższą oporność obu elementów RC1 i RC2. W przeciwieństwie do poprzedniej pary ogniw większe różnice zaobserwowano dla elementu RC2.

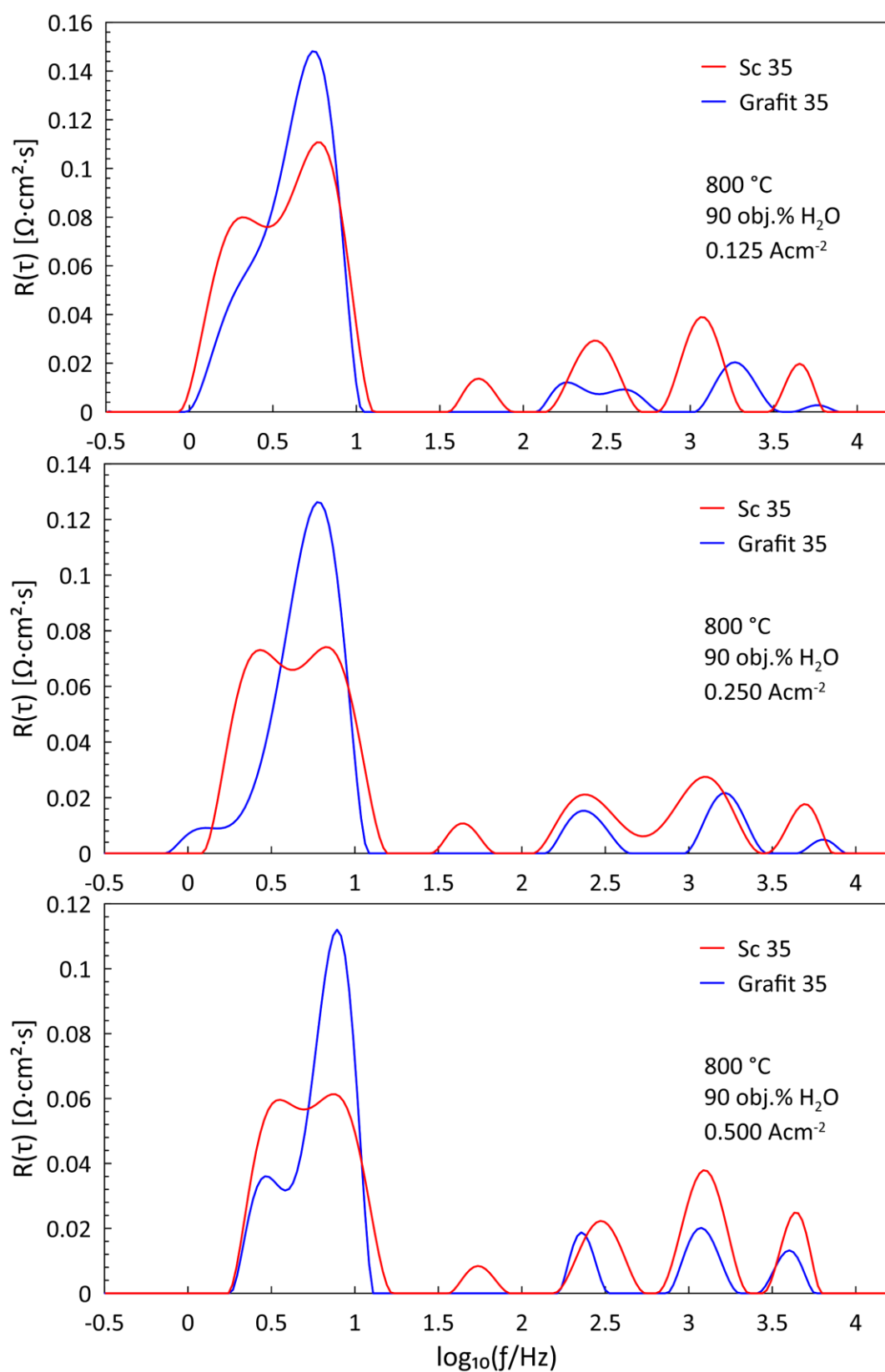


Rys. 73 Wykres słupkowy oporności elementów obwodu zastępczego dla ogniwo SOE z dodatkiem grafitu płatkowego (35 obj.%) dla dwu różnych temperatur współspiekania warstw

Wykresy funkcji DRT dla obu par omawianych ogniwo Sc i Grafit odpowiadające tym samym punktom pracy ogniwo pokazano na Rys. 74 i Rys. 75. Co już pokazano, piki dyfuzyjne dla ogniwo Grafit 30 i 35 przybierają kształt z ramieniem po lewej stronie, natomiast piki dla ogniwo Sc 30 i 35 przybierają kształt jednolicie połączonych dwu pików o podobnym rozmiarze. Z pokazanych wykresów DRT nie da się zatem jednoznacznie określić różnic w dyfuzyjnych składowych oporności polaryzacyjnej ogniwo. Opisane różnice w opornościach elementów CPE mogą być jednak spójne z analizą DRT, gdyż różnice w polach powierzchni pików dyfuzyjnych są prawdopodobnie niewielkie. Z kolei wyraźne różnice w opornościach obu par ogniwo widoczne są w obszarze procesów zachodzących dla mniejszych stałych czasowych. Piki w przedziale częstotliwości $10^2 - 10^4$ Hz są istotnie większe dla ogniwo Sc. Różnice te są wyraźniejsze dla pary ogniwo Sc 35 i grafit 35. Piki te odpowiadają elementom RC1 i RC2. W tym ujęciu analiza DRT potwierdza, iż dla obu par porównywanych ogniwo Sc 30 i Grafit 30 oraz Sc 35 i Grafit 35, podwyższona oporność polaryzacyjna ogniwo Sc wynika z gorszych warunków dla procesów elektrochemicznych zachodzących w elektrodach. Zmiany mikrostruktury porowatej podłoża ogniwo Sc w stosunku do ogniwo Grafit miały znikomy lub minimalnie negatywny wpływ na warunki dyfuzji reagentów wewnątrz tych mikrostruktur.



Rys. 74 Wykresy DRT dla ogniw SOE z dodatkiem grafitu płatkowego (30 obj.%) dla dwu różnych temperatur współspiekania warstw



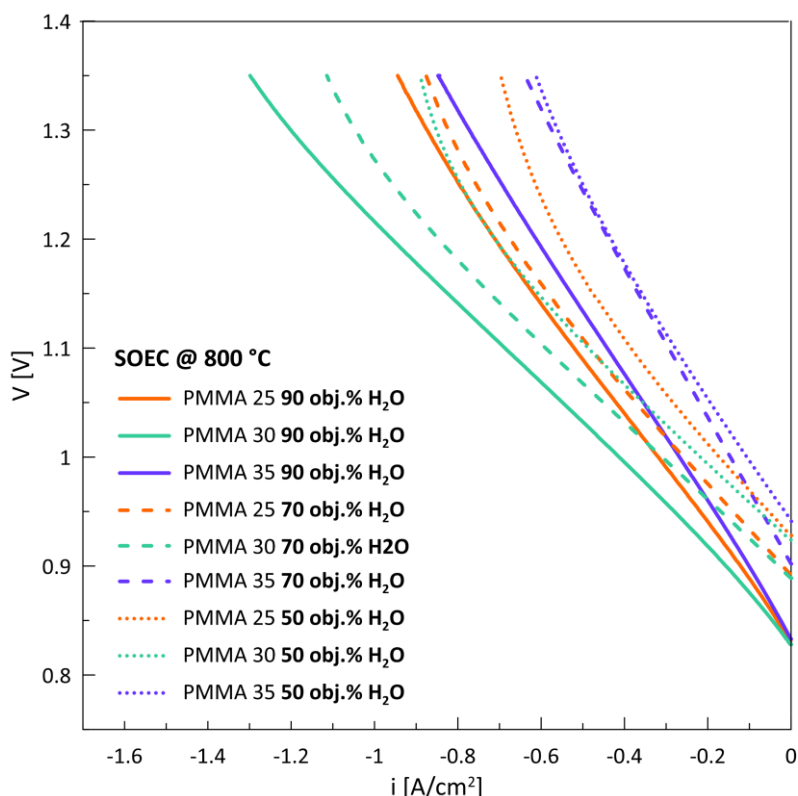
Rys. 75 Wykresy DRT dla ogniw SOE z dodatkiem grafitu płatkowego (35 obj.%) dla dwu różnych temperatur współspiekania warstw

Ujawnione we wszystkich badanych warunkach pracy przez pomiary i-V gorsze osiągi elektrochemiczne ogniw SOE o obniżonej temperaturze współspiekania warstw Sc spowodowane były wyższymi opornościami omowymi i polaryzacyjnymi tych ogniw. Wyższe oporności polaryzacyjne wynikały z gorszych warunków pracy dla procesów elektrochemicznych zachodzących wewnątrz elektrod, a zatem będących poza modyfikacjami materiałowymi będącymi zmienną w badaniach. Różnice w składowych dyfuzyjnych oporności były niewielkie lub wykazywały nieznacznie gorsze warunki dla dyfuzji w podłożach ogniw Sc. Co pokazano w rozdziale 5, podłoża te posiadały wyższe wartości porowatości otwartej niż podłoża ogniw Grafit, lecz rozkład wielkości porów był dla nich przesunięty w kierunku porów o mniejszej średnicy. Mógł to być zatem czynnik, który zadecydował o nieznacznym pogorszeniu warunków dyfuzji reagentów wewnątrz podłoży o obniżonej temperaturze spiekania, co zostało pokazane w badaniach impedancyjnych. Z drugiej strony efekty strat stężeniowych pokazane na wykresach i-V były większe dla obu ogniw Grafit 30 i 35. Można zatem wnioskować, iż wpływ zmiany mikrostruktury podłoży osiągniętych metodą obniżenia temperatury współspiekania warstw na osiągi elektrochemiczne ogniw SOE był minimalny i niejednoznaczny.

6.5 Porównanie ogniw z dodatkiem PMMA

Charakterystyki i-V dla zbadanej serii trzech ogniw SOE z dodatkiem PMMA jako materiału porotwórczego zestawiono na wykresie na Rys. 76. Zebrano tam krzywe i-V zmierzone w temperaturze pracy 800°C dla różnych zawartości pary wodnej w paliwie. Dla wszystkich składów ogniwo PMMA 30 wykazuje znacząco wyższe osiągi niż PMMA 25. Co opisano w Rozdziale 5, zredukowane podłoże ogniwa PMMA 30 charakteryzowało się znacząco wyższą porowatością otwartą ze zwiększonym udziałem porów o wymiarach submikronowych w porównaniu z ogniwnem PMMA 25. Różnica w tych parametrach mikrostrukturalnych ma odzwierciedlenie w charakterze efektów stężeniowych widocznych dla krzywych i-V zmierzonych dla obniżonych wartości stężenia pary wodnej w paliwie 50 i 70 obj.%. Krzywe dla ogniwa PMMA 25 wyraźnie przeginają się powyżej gęstości prądu ok. 0,46 A/cm² dla SU = 51,3% dla stężenia 50 obj.% oraz powyżej gęstości prądu 0,800 A/cm² dla SU = 63,7% dla stężenia 70 obj.%. W przypadku ogniwa PMMA 30 to przegięcie zachodzi wyraźnie powyżej gęstości prądu ok. 0,70 A/cm² dla SU = 78,1% dla stężenia 50 obj.% oraz powyżej gęstości prądu 0,94 A/cm² dla SU = 74,9% dla stężenia 70 obj.%. Z porównania tych danych wynika, iż polepszenie wspomnianych parametrów mikrostrukturalnych ogniw PMMA 30

miało pozytywny wpływ na warunki transportu reagentów do TPB wewnątrz elektrody paliwowej.

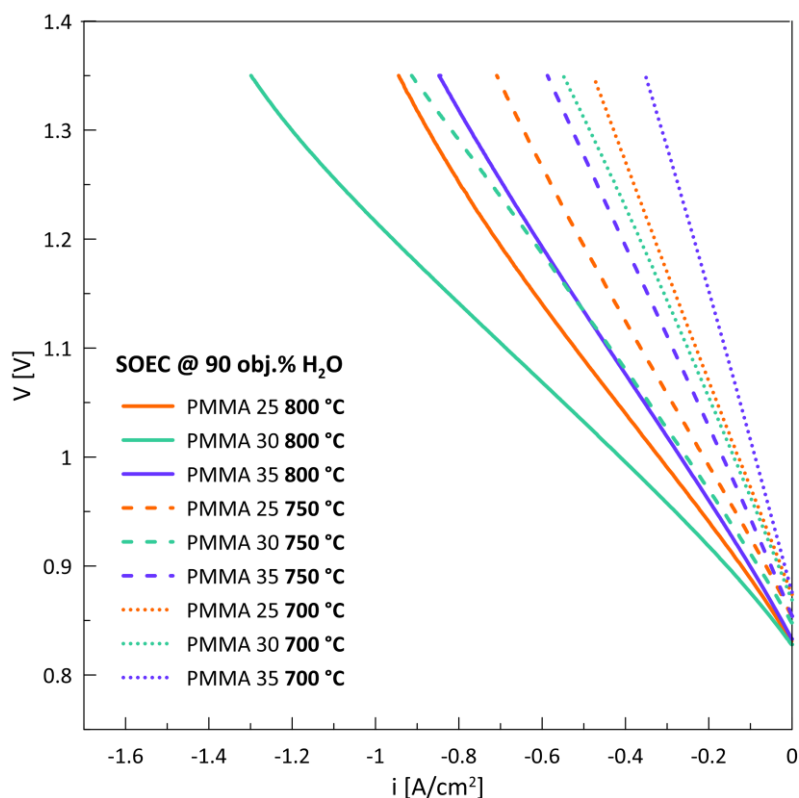


Rys. 76 Krzywe polaryzacyjne i - V zmierzone w 800°C dla różnych stężeń pary wodnej w paliwie dla ogniów SOE z dodatkiem PMMA

Podłoże ogniwa PMMA 35 posiadało bardzo zbliżone parametry mikrostrukturalne w ujęciu porowatości, które zostały opisane w rozdziale 5. Na wykresach i - V dla tego ogniwa nie widać jednak efektów stężeniowych, ponieważ posiadało ono wyraźnie najwyższą oporność w każdym badanych warunkach pracy i nie osiągało wysokich wartości wykorzystania pary wodnej SU. Dlatego na etapie analizy danych i - V można stwierdzić, iż inne parametry materiałowe ogniwa musiały mieć wpływ na znacząco gorsze osiągi ogniwa PMMA 35. Głębszej analizy tej kwestii można dokonać na podstawie analizy danych z pomiarów EIS.

Poniżej na Rys. 77, na wykresie zestawiono krzywe i - V zmierzone dla ogniów z dodatkiem PMMA w warunkach wysokiego stężenia pary wodnej w paliwie 90 obj.%, charakterystycznych dla elektrolizy SOE dla różnych temperatur pracy. Ogniwo PMMA 30 wyróżnia się znacząco podwyższonymi osiągnięciami we wszystkich temperaturach pracy. Dla

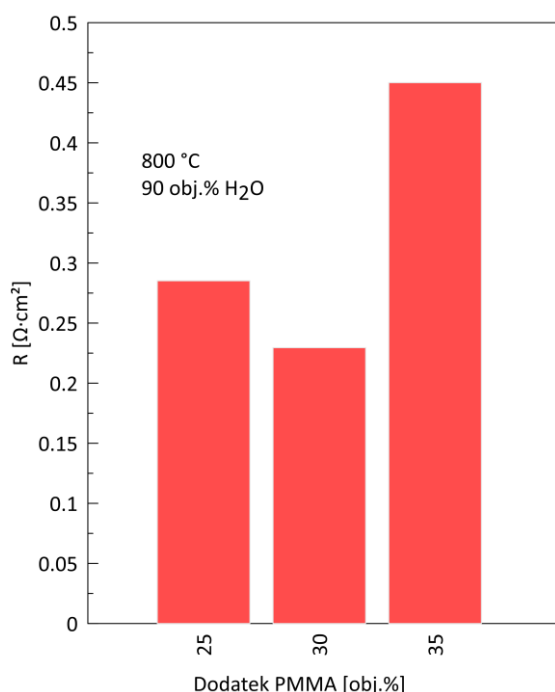
ustalonego napięcia pracy 1,35 V osiągnęło gęstości prądu $i = -1,30 \text{ A/cm}^2$, $i = -0,93 \text{ A/cm}^2$, $i = -0,54 \text{ A/cm}^2$ w temperaturach pracy kolejno 800, 750 i 700°C. Są to osiągi podwyższone w stosunku do ogniwa o standardowym dodatku materiału porotwórczego PMMA 25 o kolejno 36,8 %, 31,0 % i 12,5 %.



Rys. 77 Krzywe polaryzacyjne i - V zmierzone dla różnych temperatur pracy dla stężenia pary wodnej w paliwie 90 obj.% dla ogniwa SOE z dodatkiem PMMA

W tym ujęciu istotna zmiana parametrów mikrostrukturalnych podłoża dla ogniwa PMMA 30, jak wzrost porowatości otwartej czy wzrost średniej średnicy porów miało wyraźny wpływ na poprawę jego parametrów elektrochemicznych w trybie elektrolizy SOE określonych przez charakterystyki prąd – napięcie. Jak już wspomniano, ogniwo PMMA 35 posiadało bardzo zbliżone do ogniwa PMMA 30 parametry mikrostrukturalne podłoża. Pomimo to pomiary i - V dla tego ogniwa wykazały znacząco podwyższone oporności w stosunku do ogniwa PMMA 25 i zdecydowanie najniższe osiągi w każdej z badanych temperatur pracy. Wskazuje to na możliwość zajścia niepożądanych zmian w parametrach innych warstw funkcjonalnych zbadanego ogniwa, co miało wpływ na jego charakterystyki i - V .

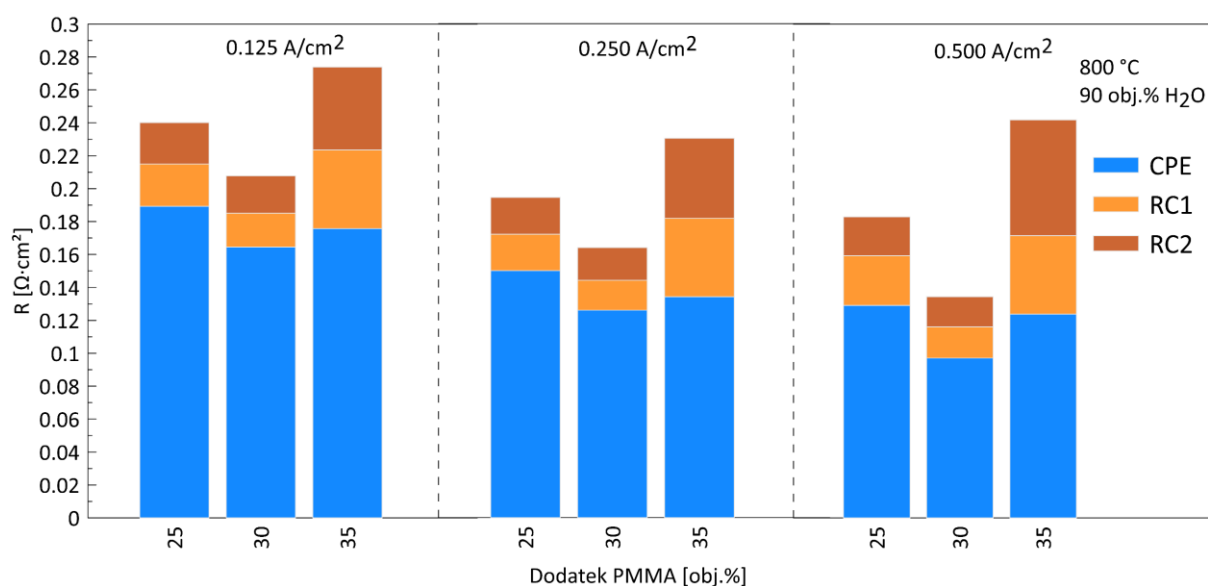
Wartości oporności omowych ogniw SOE z dodatkiem PMMA zestawiono na wykresie słupkowym na Rys. 78. Wyróżnia się bardzo wysoka wartość dla ogniwa PMMA 35. Ogniwo to wykazało oporność omową $0,450 \Omega\text{cm}^2$ w temperaturze pracy 800°C przy wartości $0,285 \Omega\text{cm}^2$ dla ogniwa PMMA 25 z bazowym dodatkiem objętościowym materiału porotwórczego. Istotnie obniżoną w stosunku do ogniwa referencyjnego opornością omową wykazało się ogniwo PMMA 30. Była to wartość $0,229 \Omega\text{cm}^2$, a więc obniżona w stosunku do PMMA 25 o 13,5%.



Rys. 78 Wykres słupkowy oporności omowych ogniw SOE z dodatkiem PMMA

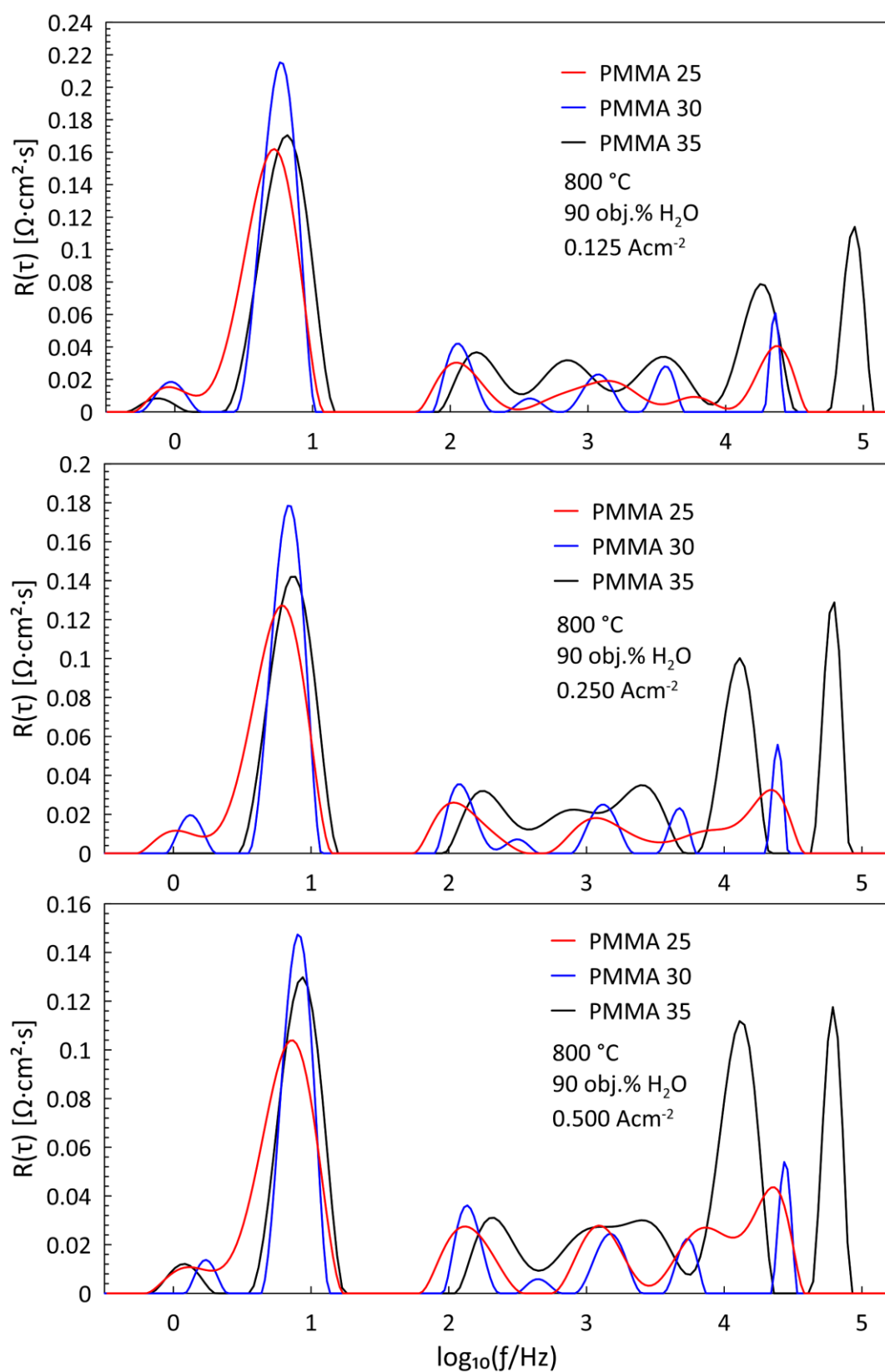
Oporności poszczególnych elementów modelu obwodu zastępczego dla ogniw SOE z dodatkiem PMMA widać na wykresach na Rys. 79. Znowo ogniwo PMMA 35 wyróżnia się bardzo wysokimi opornościami elementów RC1 i RC2. Przy gęstości prądu elektrolizy $0,500 \text{ A/cm}^2$ elementy te posiadały oporności kolejno $0,048 \Omega\text{cm}^2$ i $0,070 \Omega\text{cm}^2$, wyższe od ogniwa PMMA 25 o odpowiednio 57,8% i 199%. Tak istotnie podwyższone oporności omowe oraz elementów przypisanych procesom elektrodowym świadczą o prawdopodobnym uszkodzeniu lub wadzie ogniwa, jaką jest delaminacja warstw [168]. Wówczas rzeczywista powierzchnia aktywna ogniwa nie jest znana. Zatem ogniwo to musi zostać wyłączone z analizy, gdyż również oporność elementu dyfuzyjnego CPE może być istotnie zawyżona. Za

istotnie niższą wartość oporności polaryzacyjnej ogniwa PMMA 35 w porównaniu do PMMA 25 odpowiada wyraźnie obniżona oporność elementu dyfuzyjnego CPE. Oporności polaryzacyjne w pomiarze przy gęstości prądu $0,500 \text{ A/cm}^2$ wyniosły $0,183 \Omega\text{cm}^2$ i $0,134 \Omega\text{cm}^2$ kolejno dla ogniw PMMA 25 i 35. Różnica w oporności elementu CPE wyniosła $0,032 \Omega\text{cm}^2$. Oporności elementów RC1 i RC2 były minimalnie niższe dla ogniwa PMMA 30. We wspomnianym punkcie pracy różnica w sumie oporności tych dwu elementów wyniosła $0,016 \Omega\text{cm}^2$. Zatem element dyfuzyjny miał kluczowy wpływ na obniżenie oporności polaryzacyjnej ogniwa ze zwiększonym dodatkiem objętościowym PMMA w podłożu.



Rys. 79 Wykres słupkowy oporności elementów obwodu zastępczego dla ogniw SOE z dodatkiem PMMA dla trzech różnych gęstości prądu

Wykresy funkcji DRT dla trzech punktów pracy dla ogniw PMMA pokazano na Rys. 80. Piki dyfuzyjne w przedziale najniższych częstotliwości przybierają znacząco inny kształt dla każdego z ogniw. Dla ogniwa PMMA 30 pik jest wąski i wysoki, a dla ogniwa PMMA 25 szeroki i rozległy. Trudno jest jednoznacznie określić różnicę w opornościach, jakie te piki wyrażają, gdyż jeden pik jest większy u szczytu, a drugi znacznie szerszy u podstawy. Przy gęstości prądu $0,500 \text{ A/cm}^2$ dostrzegalna jest wyraźnie wyższa oporność pików z przedziału częstotliwości $10^2 - 10^4 \text{ Hz}$ dla ogniwa PMMA 25 co potwierdza obserwacje z modelowania. Widoczna tam jest także bardzo wysoka oporność ogniwa PMMA 35.



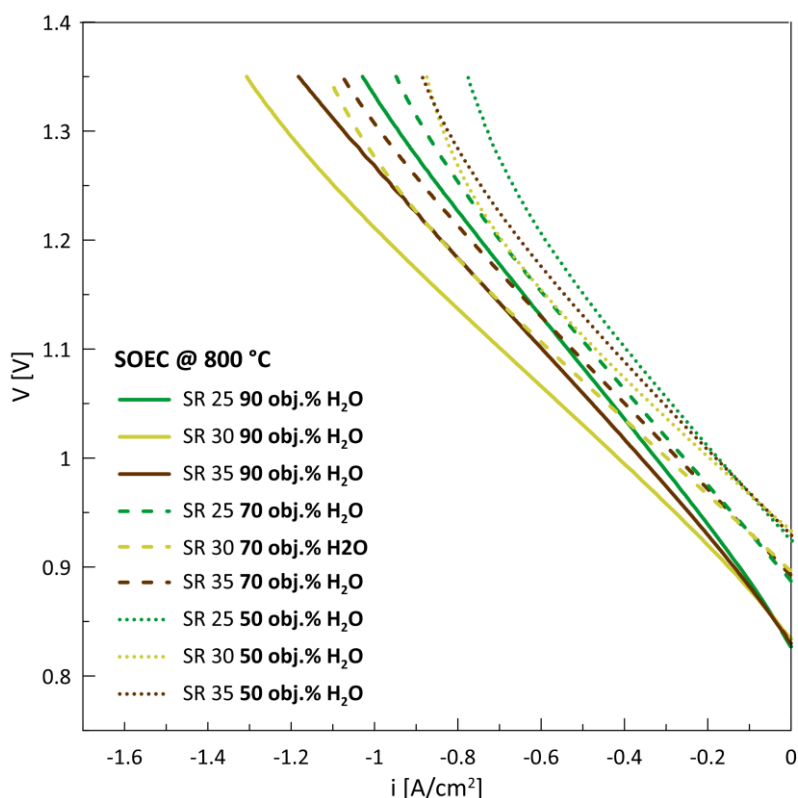
Rys. 80 Wykresy DRT dla ogniw SOE z dodatkiem PMMA z porównaniem pomiarów w trzech różnych gęstościach prądu

Analiza danych z pomiarów EIS potwierdziła, iż ujawnione wcześniej w pomiarach i-V bardzo słabe osiągi elektrochemiczne ogniwa PMMA 35 wynikały z innych niż dla podłoża parametrów materiałowych. Ogniwo najprawdopodobniej posiadało wady w innych warstwach funkcjonalnych bądź na ich granicach. Znacząco lepsze pod względem osiągnięć charakterystyki i-V dla ogniwa PMMA 30 w porównaniu z PMMA 25 wynikały z obniżonych oporności omowej oraz polaryzacyjnej. W niższej oporności polaryzacyjnej dla tego ogniwa ujawniły się znacząco lepsze warunki dla dyfuzji reagentów wewnątrz podłoża, co wyrażała różnica w oporności elementu dyfuzyjnego CPE w modelu obwodu zastępczego dla pomiarów EIS. Takie wyniki elektrochemiczne są spójne z opisanymi w rozdziale 5 charakterystykami mikrostruktur podłoży z PMMA. Wzrost dodatku PMMA z 25 do 30 obj.% skutkował bardzo wyraźnym i najwyższym na tle innych materiałów wzrostem porowatości otwartej oraz średniej średnicy porów po redukcji w podłożu, co poprawiło dyfuzję reagentów. Różnice w opornościach omowych pomiędzy ogniwami trudno jednoznacznie skorelować z opisem mikrostruktur podłoży.

6.6 Porównanie ogniw z dodatkiem skrobi ryżowej

Krzywe i-V dla ostatniej z serii badanych ogniw SOE, w produkcji których użyto skrobi ryżowej jako materiału porotwórczego, pokazano na Rys. 81. Na tym wykresie zestawiono pomiary dla różnych stężeń pary wodnej w strumieniu paliwowym. Analizując pomiary dla najniższego stężenia 50 obj.%, dostrzec można wyraźne różnice w charakterze efektów stężeniowych na krzywych i-V. Ogniwo o podstawowym dodatku objętościowym materiału porotwórczego SR 25 wyróżnia się największymi efektami stężeniowymi. Przebieg krzywej i-V dostrzec można powyżej gęstości prądu ok. $i = -0,50 \text{ A/cm}^2$ dla $SU = 55,8\%$. Dla niższych gęstości prądu ogniwo to miało najwyższą oporność, o czym świadczy nachylenie krzywej. Najniższą opornością dla niskich gęstości prądu w tych warunkach wyróżniało się ogniwo SR 30. Pomimo, to ogniwa SR 30 i SR 35 osiągnęły identyczną maksymalną gęstość prądu $i = -0,90 \text{ A/cm}^2$, gdyż stężeniowe przebiegi krzywej okazało się łagodniejsze dla ogniwa SR 35. Wspomniane obserwacje z pomiarów ogniw w warunkach najniższego stężenia pary wodnej w paliwie korelują się opisanymi w rozdziale 5 parametrami mikrostrukturalnymi podłoży ogniw z dodatkiem skrobi ryżowej. Ogniwo SR 35 odznaczyło się najniższymi stratami stężeniowymi, a posiadało najwyższą porowatość otwartą oraz najkorzystniejszy rozkład wielkości porów w podłożu. Obserwacje te znajdują dalekie potwierdzenie w pomiarach i-V w średnim stężeniu pary wodnej w paliwie 70 obj.%. Podobnie krzywa i-V dla ogniwa

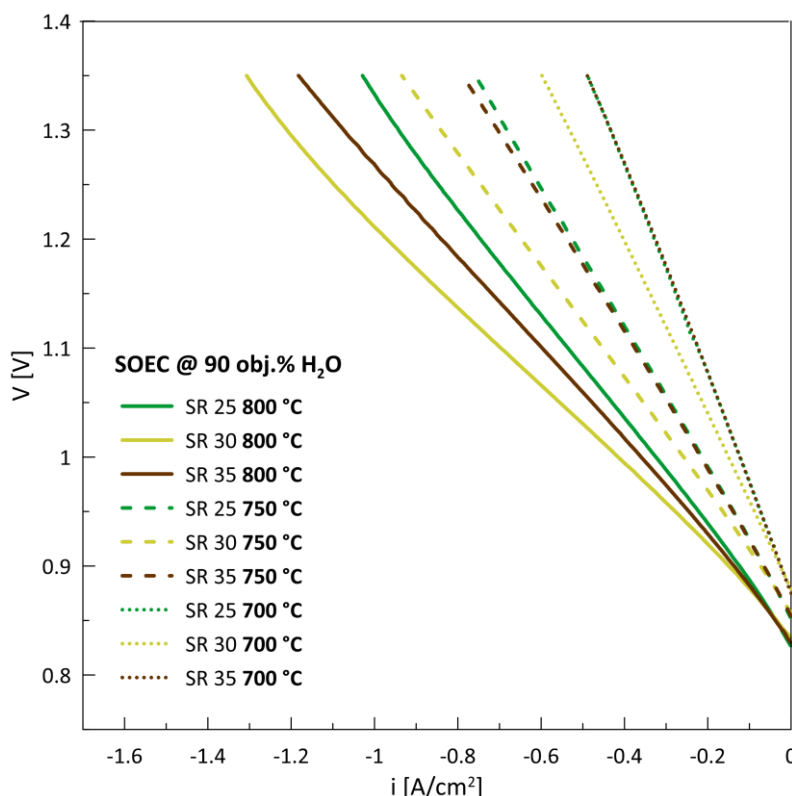
SR 30 przebiega z najmniejszym nachyleniem co świadczy o najniższej oporności w niższych gęstościach prądu, jednak przegina się powyżej $i = -0,95 \text{ A/cm}^2$ dla $SU = 75,7\%$. Dla ogniwa SR 35 podobne efekty stężeniowe nie występują.



Rys. 81 Krzywe polaryzacyjne i - V zmierzone w 800°C dla różnych stężeń pary wodnej w paliwie dla ogniw SOE z dodatkiem skrobi ryżowej

Poniżej na Rys. 82 zestawiono dalsze pomiary, krzywe i - V zmierzone dla najwyższego stężenia pary wodnej w paliwie 90 obj.% dla różnych temperatur pracy. Są to warunki pracy charakterystyczne dla elektrolizy SOE, gdzie wysoki strumień pary wodnej pozwala uniknąć występowania znaczących strat stężeniowych w obszarze wysokich gęstości prądu. Ogniwo SR 30 wyróżnia się zdecydowanie najwyższymi osiągnięciami w każdej temperaturze pracy. W punkcie pracy dla napięcia 1,35 V osiągnęło gęstości prądu $i = -1,31 \text{ A/cm}^2$, $i = -0,94 \text{ A/cm}^2$, $i = -0,63 \text{ A/cm}^2$ kolejno w temperaturach pracy 800, 750 i 700°C . Były to osiągi wyższe od osiągnięć ogniwa SR 25 o kolejno 28,4%, 20,5% oraz 31,2%. W temperaturach pracy 750 i 700°C . Krzywe i - V ogniw SR 25 i SR 35 były niemal identyczne, a ogniwa charakteryzowały się identycznymi osiągnięciami. Jedynie w temperaturze pracy 800°C ogniwo SR 35 osiągnęło

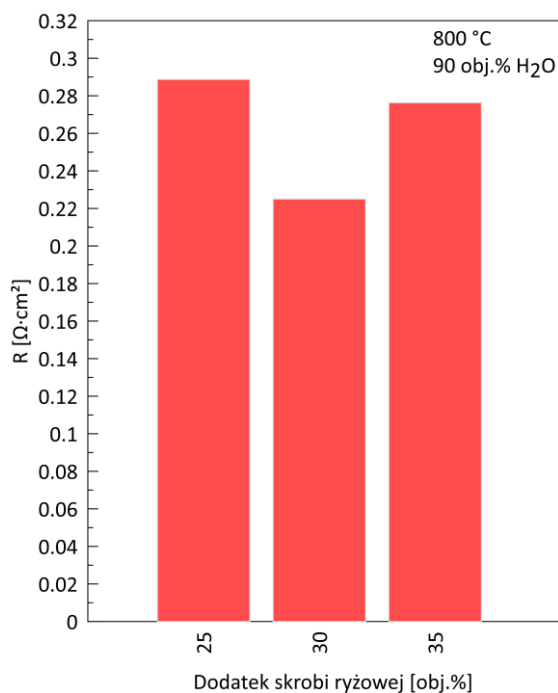
maksymalną gęstość prądu $i = -1,19 \text{ A/cm}^2$ co jest wartością wyższą o 14,4% w porównaniu z osiągniętymi dla ogniw SR 25. Zatem w warunkach pracy charakterystycznych dla elektrolizy SOE średni dodatek objętościowy skrobi ryżowej dla ogniw SR 30 przełożył się na najlepsze osiągnięcia elektrochemiczne.



Rys. 82 Krzywe polaryzacyjne i - V zmierzone dla różnych temperatur pracy dla stężenia pary wodnej w paliwie 90 obj.% dla ogniw SOE z dodatkiem skrobi ryżowej

Wykres słupkowy oporności omowych dla trzech ogniw z dodatkiem skrobi ryżowej pokazano na Rys. 83. Względem ogniw z bazowym dodatkiem objętościowym materiału porotwórczego SR 25, ogniwo SR 30 wykazało znacznie obniżoną oporność omową, a ogniwo SR 35 porównywalną, minimalnie niższą. Oporność omowa ogniw SR 30 była o $0,064 \Omega\text{cm}^2$ niższa niż dla ogniw SR 25. Na tym etapie można zauważyć, iż w przypadku wszystkich opisanych do tej pory zestawów ogniw SOE wykonanych z wykorzystaniem trzech różnych materiałów porotwórczych, ogniwa na podłożach z dodatkiem 30 obj.% poroforu wykazywały wyraźnie najniższe oporności omowe. Na poziomie przedstawionych badań trudno przypisać taką zależność opisanym w rozdziale 5 zmianom mikrostrukturalnym w wykonanych podłożach.

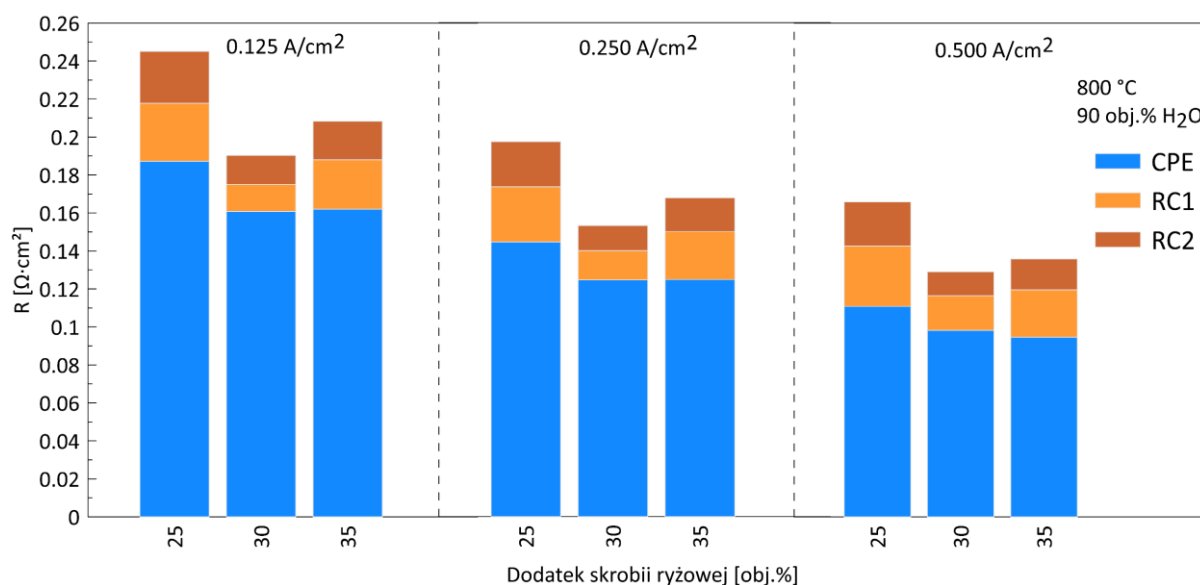
Jak wspomniano w przeglądzie literaturowym w rozdziale 3, wzrost porowatości podłoża ogniwa skutkował zwykle obniżeniem jego przewodności elektrycznej, a w efekcie wzrost oporności omowej. Prawdopodobnie aspekt ten wymaga szerszego niż zakres opisywanych badań wglądu w proces produkcyjny ogniw.



Rys. 83 Wykres słupkowy oporności omowych ogniw SOE z dodatkiem skrobi ryżowej

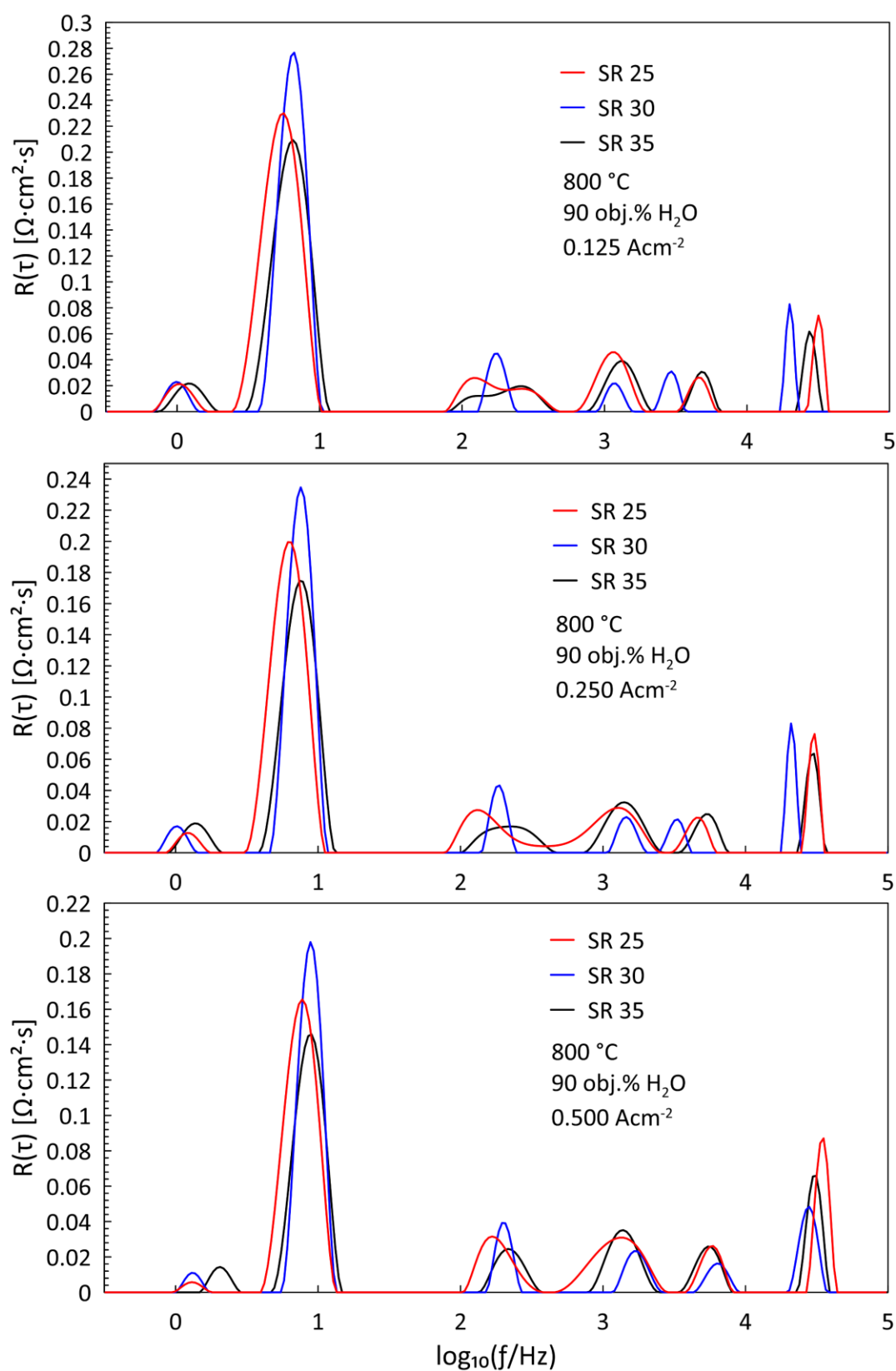
Kolejne wykresy słupkowe na Rys. 84 zestawiają oporności elementów modelu obwodu zastępczego dla ogniw z dodatkiem skrobi ryżowej. Wraz ze wzrostem dodatku objętościowego materiału porotwórczego spadała oporność elementu dyfuzyjnego CPE. Zależność ta jest najbardziej wyraźna dla pomiarów przy gęstości prądu elektrolizy $0,500 \text{ A/cm}^2$, gdyż dla dwu niższych gęstości prądu różnica pomiędzy ogniwami SR 30 i 35 była znikoma. W pomiarach przy gęstościach prądu $0,125 \text{ A/cm}^2$ i $0,250 \text{ A/cm}^2$ oporność elementu CPE była dla tych ogniw niższa niż dla ogniwa SR 25 o kolejno $0,026$ i ok. $0,020 \text{ } \Omega\text{cm}^2$. W tych pomiarach elektrochemicznych poprawa parametrów mikrostruktury podłoży dla ogniw ze zwiększonym dodatkiem skrobi ryżowej wykazała ewidentny wpływ na polepszenie dyfuzji reagentów wewnątrz tych podłoży. Oporności elementów RC1 i RC2 dla ogniw SR 30 i SR 35 były niższe niż w przypadku ogniwa SR 25 dla pomiarów przy wszystkich gęstościach prądu. Dodatkowo za każdym razem ogniwo SR 30 wykazywało najniższe oporności tych elementów oraz

najniższe oporności polaryzacyjne. Identyczny efekt opisano wyżej dla zestawów ogniów z dodatkiem grafitu płatkowego i PMMA. Po raz kolejny można zauważyć pewną systematyczność, iż charakter warstw funkcjonalnych ogniwa, które mają istotny wpływ na jego pracę, a nie były modyfikowane w toku prowadzonych badań, daje najlepsze właściwości ogniwom zbudowanym na podłożu z dodatkiem 30 obj.% materiału porotwórczego.



Rys. 84 Wykres słupkowy oporności elementów obwodu zastępczego dla ogniów SOE z dodatkiem skrobi ryżowej dla trzech różnych gęstości prądu

Wykresy funkcji DRT dla analizowanych pomiarów pokazano na Rys. 85. Piki dyfuzyjne dla ogniów SR 30 oraz SR 35 są bardzo zbliżonej szerokości, minimalnie szersze u podstawy są piki dla SR 35. Dla wszystkich gęstości prądu pik ten jest wyraźnie wyższy dla ogniwa SR 30, co wskazuje na wyższą oporność pochodzącą z procesów dyfuzji. Piki dla ogniwa SR 25 są istotnie szersze oraz wyższe niż dla SR 35, zajmując większy obszar na wykresach. W tym ujęciu, analiza DRT jest spójna z wnioskami z modelowania obwodów zastępczych, iż wprowadzone modyfikacje mikrostrukturalne w podłożach z dodatkiem skrobi ryżowej miały pozytywny wpływ na osiągi elektrochemiczne tych ogniów. Zestaw pików widocznych po prawej stronie powyżej 10^4 Hz jest artefaktem pochodzącym z obróbki danych i nie podlega analizie. Charakter pików w zakresie częstotliwości $10^2 - 10^4$ Hz odpowiada opisanemu wyżej rozkładowi oporności elementów RC1 i RC2.



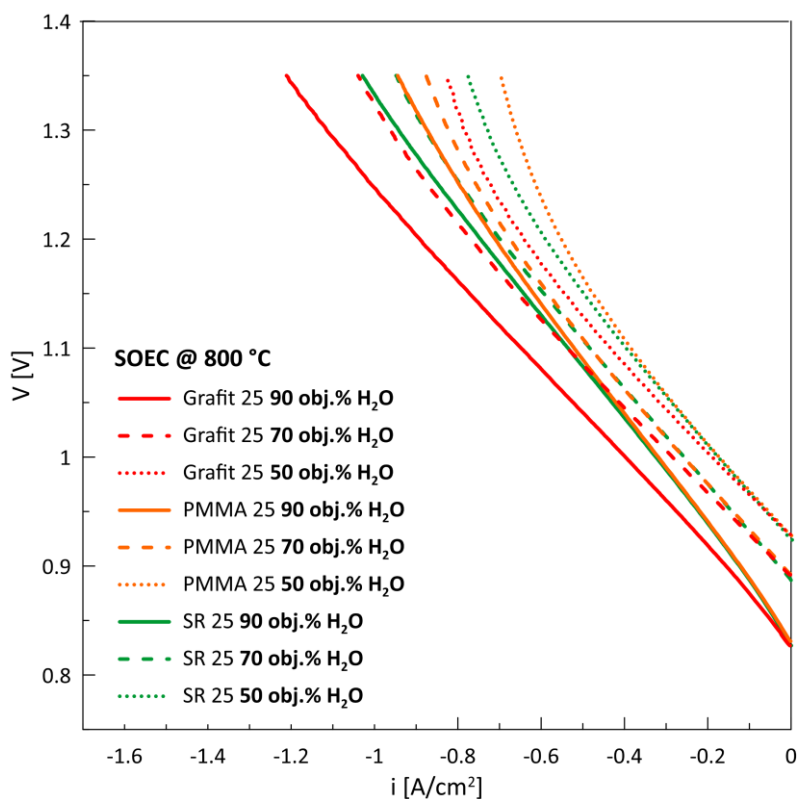
Rys. 85 Wykresy DRT dla ogniw SOE z dodatkiem skrobi ryżowej z porównaniem pomiarów w trzech różnych gęstościach prądu

Wykazane w pomiarach i-V najwyższe osiągi ogniwa SR 30 we wszystkich rozpatrywanych warunkach pracy są efektem najniższych oporności omowej oraz polaryzacyjnej dla tego ogniwa. Wyższe osiągi ogniwa SR 35 w porównaniu do SR 25 były głównie efektem obniżonej oporności polaryzacyjnej. Dla zestawu ogniów z dodatkiem skrobi ryżowej pomiary EIS wykazały najbardziej wyraźną i systematyczną zależność obniżenia dyfuzyjnych składowych oporności polaryzacyjnej ogniów SOE wraz ze wzrostem dodatku objętościowego materiału porotwórczego. Jest to prawdopodobnie wynikiem zmian mikrostrukturalnych, które zostały opisane w rozdziale 5. Każde kolejne zwiększenie dodatku skrobi ryżowej z bazowego poziomu 25 obj.% przyniosło najpierw zwiększenie porowatości otwartej, następnie dalsze zwiększenie porowatości oraz wyraźne przesunięcie rozkładu wielkości porów ku porom większym. Oba te efekty zapewniły poprawę warunków dyfuzji reagentów wewnątrz podłoża. W badaniach elektrochemicznych było to najbardziej wyraźne dla wysokich gęstości prądu, gdzie wspomniana dyfuzja jest najbardziej intensywna.

6.7 Porównanie ogniów z dodatkiem różnych materiałów porotwórczych

Poniżej na wykresach zestawiono pomiary i-V dla porównania osiągnięć ogniów SOE z dodatkiem różnych materiałów porotwórczych, dla identycznego dodatku objętościowego materiału. Wybrano pomiary dla ogniów o standardowym dla wykorzystanej technologii produkcji podłożu dodatku objętościowym materiału porotwórczego 25 obj.% do masy ceramicznej. Wykres na Rys. 86 zestawia krzywe i-V zmierzone dla różnych stężeń pary wodnej w paliwie w identycznej temperaturze pracy. Co pokazały badania porozymetryczne, mikrostruktura podłoża ogniwa PMMA 25 charakteryzowała się zdecydowanie najniższą średnią średnicą porów oraz najbardziej wąskimi kanałami dla dyfuzji reagentów. Odzwierciedlają to zauważalne straty stężeniowe, które dla tego ogniwa są największe dla wszystkich z pokazanych pomiarów. Dla pomiaru przy najniższej zawartości pary wodnej w paliwie 50 obj.% krzywa i-V ogniwa PMMA 25 przegina się przy gęstości prądu ok. $i = -0,48 \text{ A/cm}^2$ dla $SU = 53,5 \%$ i ma dalej najbardziej stromy przebieg. W tych warunkach krzywe i-V dla ogniów SR 25 i Grafit 25 także wykazują efekty stężeniowe, ale są one łagodniejsze. Dla pomiarów wykonanych przy średniej zawartości pary wodnej w paliwie 70 obj.% wyraźne efekty strat stężeniowych widoczne są już wyłącznie dla ogniwa PMMA 25. Dla tego pomiaru krzywa przegina się powyżej gęstości prądu $i = -0,60 \text{ A/cm}^2$ dla $SU = 47,8\%$. Nawet dla pomiaru przy najwyższym stężeniu pary wodnej w paliwie 90 obj.% dla ogniów PMMA 25

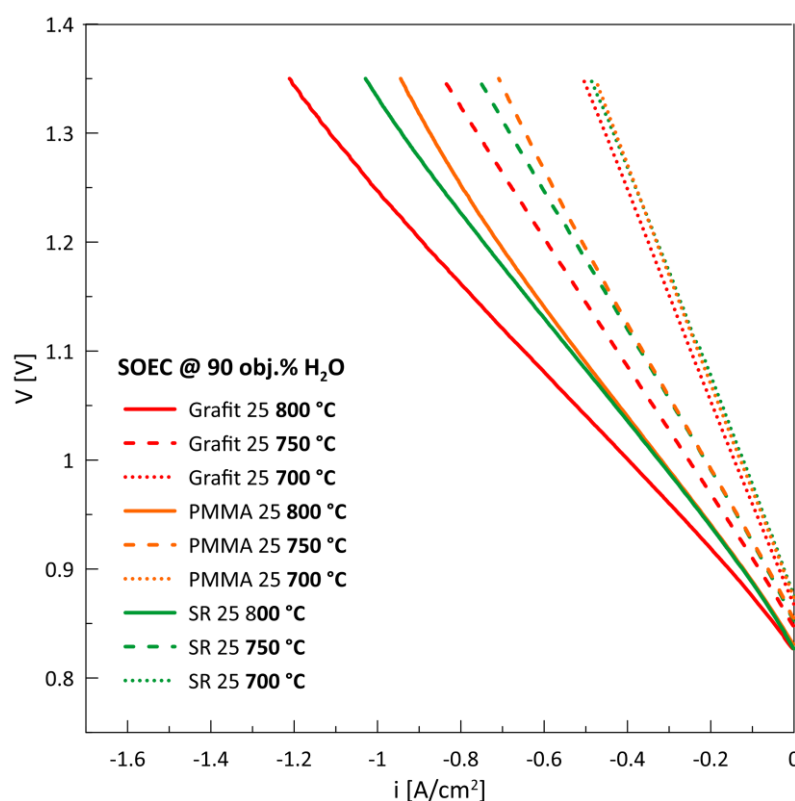
można zauważyć niewielki wzrost nachylenia krzywej i-V w obszarze wysokich gęstości prądu, co świadczy o stratach stężeniowych.



Rys. 86 Krzywe polaryzacyjne i-V zmierzone w 800°C dla różnych stężeń pary wodnej w paliwie dla ogniw SOE z dodatkiem różnych materiałów porotwórczych

Na Rys. 87 pokazano wykres, gdzie zestawiono krzywe i-V zmierzone w warunkach wysokiego stężenia pary wodnej w paliwie 90 obj.% w różnych temperaturach pracy. W temperaturach pracy 800 i 750°C ogniwo Grafit 25 wykazało zdecydowanie najwyższe osiągi w trybie elektrolizy SOE. Na poziomie pomiarów i-V wyniki te są spójne z analizą mikrostrukturalną podłoży badanych ogniw. Podłoże tego ogniwa posiadało najbardziej korzystną z punktu widzenia transportu reagentów mikrostrukturę o najwyższej porowatości otwartej oraz największy średni rozmiar porów. Ogniwo to osiągnęło maksymalne gęstości prądu w punkcie pracy przy napięciu 1,35 V kolejno $i = -1,22 \text{ A/cm}^2$ oraz $i = -0,86 \text{ A/cm}^2$ w temperaturach 800 i 750°C. Wyróżniało się najmniejszym nachyleniem krzywych i-V i najniższymi opornościami w tych temperaturach. Ogniwa PMMA 25 i SR 25 posiadały identyczne oporności w obszarze niższych gęstości prądu, jednakże ogniwo PMMA 25 osiągnęło niższe maksymalne gęstości prądu w pomiarach w temperaturach 800 i 750°C.

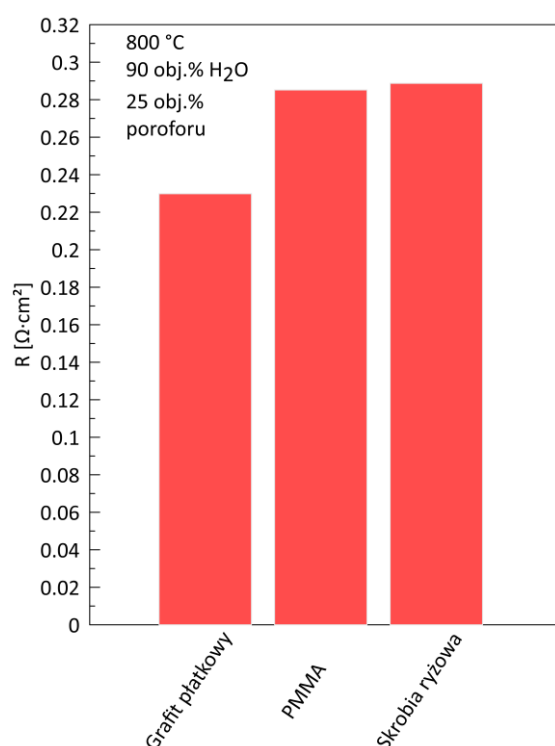
Odpowiedzialne za to były widoczne straty stężeniowe i wynikające z nich przegięcia krzywych i - V w obszarze wysokich gęstości prądu. Pomiary te są spójne z analizą mikrostrukturalną podłoży tych ogniw. Posiadały one identyczną wartość porowatości otwartej, jednak w ogniwie SR 25 kanały dla dyfuzji reagentów miały szerszy, korzystniejszy rozmiar oraz wyższą średnią średnicę porów. Ogniwo SR 25 osiągnęło maksymalne gęstości prądu niższe od ogniwa Grafit 25 o kolejno 16,4% i 11,6% w temperaturach pracy 800 i 750°C. Dla ogniwa PMMA 25 były to gęstości prądu niższe o 25,0% i 18,6%. W temperaturze pracy 700°C trzy badane ogniwa miały niemal identyczne osiągi. Prawdopodobnie, w obniżonej temperaturze pracy wzrost całkowitej oporności ogniw zdominowany jest przez pogorszenie parametrów innych warstw funkcjonalnych ogniwa jak np. elektroda tlenowa LSCF czy elektrolit.



Rys. 87 Krzywe polaryzacyjne i - V zmierzone dla różnych temperatur pracy dla stężenia pary wodnej w paliwie 90 obj.% dla ogniw SOE z dodatkiem różnych materiałów porotwórczych

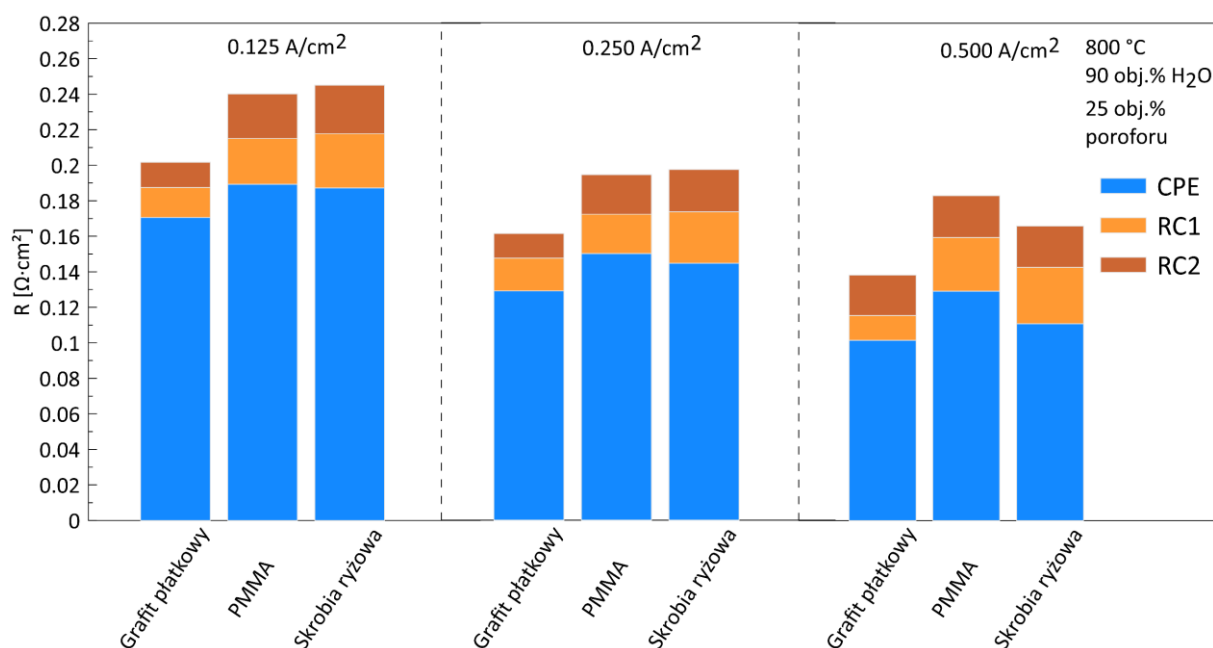
Przy pomocy wykresu słupkowego na Rys. 88 porównano oporności omowe ogniw, które wykonano z wykorzystaniem trzech różnych materiałów porotwórczych. Wartości dla ogniw

z dodatkiem PMMA i skrobi ryżowej były niemal identyczne, jednak znacząco wyższe niż w przypadku ogniwa z dodatkiem grafitu płatkowego. Różnica ta wynosiła ok. $0,059 \Omega\text{cm}^2$, a więc ok. 25,6 % oporności omowej ogniwa Grafit 25. Z opisu mikrostruktur podłoży omawianych ogniw wynika, iż podłoże z dodatkiem grafitu płatkowego posiadało wyraźnie najwyższą porowatość otwartą (ok. 7 pkt.%), co powinno skutkować wzrostem jego oporności elektrycznej. Zmierzone parametry świadczą jednak o efekcie odwrotnym. Jednym wyjaśnieniem takiego zjawiska mogłaby być obecność porów zamkniętych w mikrostrukturach podłoży z PMMA i skrobią ryżową, które osłabiają siatkę przewodnictwa dla elektronów, a nie mogły być wykryte użytą metodą porozymetri rtęciowej. Mogą na to wskazywać wyniki analizy graficznej obrazów SEM opisane w rozdziale 5, gdzie udział powierzchni porów jest znacznie większy dla PMMA i skrobi ryżowej niż w przypadku grafitu płatkowego pomimo niższych zmierzonych wartości porowatości otwartej. Alternatywnym wyjaśnieniem wyższej oporności omowej ogniw z tymi dwoma materiałami porotwórczymi jest negatywny wpływ przeprowadzonych modyfikacji mikrostrukturalnych podłoży na jakość warstw funkcjonalnych nakładanych dalej w procesie produkcyjnym ogniwa, np. elektrolitu.

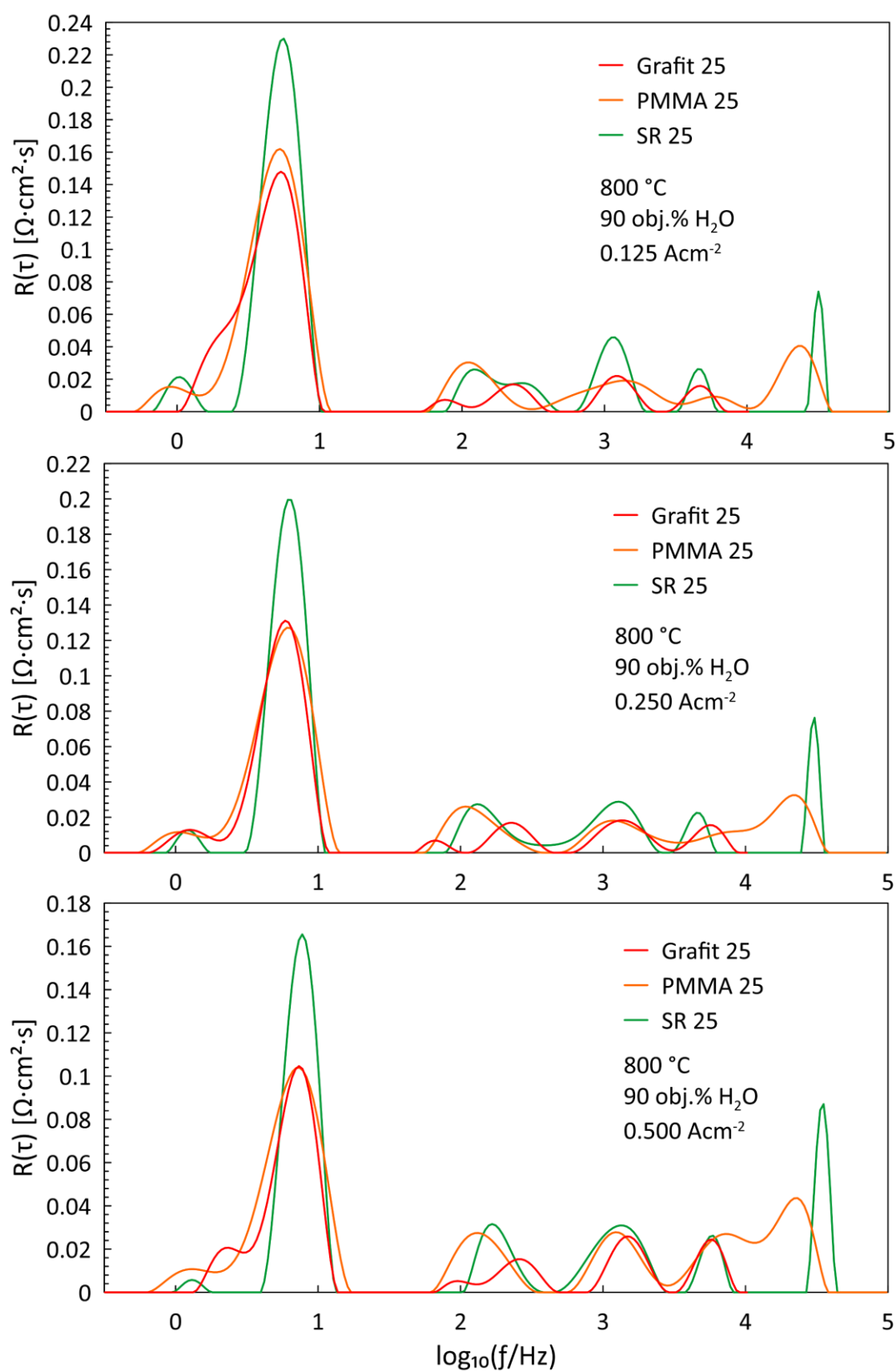


Rys. 88 Wykres słupkowy oporności omowych ogniw SOE z dodatkiem trzech różnych materiałów porotwórczych

Oporności polaryzacyjne oraz składowe tych oporności według modelu obwodu zastępczego dla różnych gęstości prądu elektrolizy pokazano na Rys. 89. Oporności elementu dyfuzyjnego CPE są najniższe dla ogniwa z dodatkiem grafitu płatkowego, a najwyższe dla ogniwa z dodatkiem PMMA. Różnice te wzrastają wraz ze wzrostem gęstości prądu elektrolizy, co jest wytłumaczalne, gdyż wraz ze wzrostem prądu wzrasta masowy transport dyfuzyjny przez podłoża ogniw. Potwierdza to jednak dodatkowo, iż wystąpiły wyraźne różnice w warunkach dla procesu dyfuzji reagentów wewnątrz podłoża pomiędzy porównywanymi ogniwami. Oporności elementu CPE były wyższe niż dla ogniwa z dodatkiem grafitu płatkowego o $0,019 \Omega\text{cm}^2$ i o $0,017 \Omega\text{cm}^2$ kolejno dla ogniw z dodatkiem PMMA i skrobi ryżowej. Takie wnioski z pomiarów EIS są w pełni spójne z analizą mikrostrukturalną opartą o badania porozymetrii rtęciowej. W rozdziale 5 bowiem stwierdzono, iż grafit płatkowy był materiałem, który pozwolił osiągnąć największy udział siatki porów otwartych w objętości podłoża, a w tym najszerzy rozmiar kanałów dla transportu gazów wewnątrz tej siatki. Z kolei podłoże z dodatkiem PMMA, chociaż posiadało podobną porowatość otwartą co te z dodatkiem skrobi ryżowej, to jego mikrostruktura charakteryzowała się znacząco węższymi kanałami dla transportu gazów, co negatywnie wpływa na dyfuzję. Ogniwa z dodatkiem PMMA i skrobi ryżowej wykazały się podwyższonymi opornościami elementów RC1 i RC2.



Rys. 89 Wykres słupkowy oporności elementów obwodu zastępczego dla ogniw SOE z dodatkiem różnych materiałów porotwórczych dla trzech gęstości prądu



Rys. 90 Wykresy DRT dla ogniw SOE z różnych materiałów porotwórczych z porównaniem pomiarów w trzech gęstościach prądu

Powyżej na Rys. 90 zestawiono wykresy funkcji DRT dla porównywanych ogniw z dodatkiem różnych materiałów porotwórczych. Wyraźne i łatwe do porównania wydają się piki dyfuzyjne dla ogniw Grafit 25 i PMMA 25, szczególnie dla pomiarów w dwu wyższych gęstościach prądu. Piki dla ogniwa Grafit 25 są w tym porównaniu ewidentnie mniejsze co świadczy o niższej oporności ogniwa w przedziale częstotliwości charakterystycznym dla procesów dyfuzji masy. Pik dyfuzyjny dla ogniwa SR 25 ma dalece inny niż dwa poprzednie piki kształt o węższej podstawie i większej wysokości, przez co trudno jest je porównać z innymi ogniwami. Z pokazanych wykresów DRT daje się też wyraźnie odczytać niższą oporność ogniwa Grafit 25 dla procesów elektrodowych charakterystycznych częstotliwościach w zakresie $10^2 - 10^4$ Hz. Wnioski z analizy DRT są zatem w pełni spójne z opisem wyników modelowania obwodów zastępczych.

Wyniki pomiarów i-V potwierdziły, iż kluczowe dla dyfuzji reagentów parametry mikrostrukturalne podłoży decydowały o osiągnięciach elektrochemicznych porównywanych ogniw SOE, w których zastosowano różne materiały porotwórcze. Było to widoczne w charakterze efektów stężeniowych na krzywych i-V, gdzie największe efekty zaobserwowano dla ogniwa z dodatkiem PMMA o wykazanych najgorszych parametrach mikrostrukturalnych podłoża. Analiza danych EIS potwierdziła oraz rozszerzyła te wnioski. Rozkład przypisanych procesom dyfuzji składowych oporności polaryzacyjnej wskazywał, iż zarówno wzrost porowatości otwartej podłoża, jak i przesunięcie rozkładu wielkości porów w kierunku porów o większej średnicy miały istotny wpływ na warunki dyfuzji reagentów wewnątrz podłoża. Było to wyraźnie widoczne w pomiarach elektrochemicznych. Najlepsze osiągi ogniwa z dodatkiem grafitu płatkowego wynikały ze zdecydowanie najniższej oporności omowej oraz polaryzacyjnej. Wszystkie analizowane składowe oporności polaryzacyjnej były także najniższe dla tego ogniwa. Z drugiej strony lepsze osiągi ogniwa z dodatkiem skrobi ryżowej w porównaniu do ogniwa z PMMA wynikały niemalże wyłącznie z różnic w przypisywanej procesom dyfuzji składowej oporności polaryzacyjnej. Zatem w przypadku porównania tych trzech typów ogniw, przeprowadzone w ramach badań modyfikacje mikrostrukturalne podłoży miały bezpośredni wpływ na osiągi elektrochemiczne tych ogniw. Należy dodać, iż wprowadzenie nowych materiałów porotwórczych w stosunku do ugruntowanego w wykorzystanej technologii wytwórczej ogniw SOE grafitu płatkowego skutkowało prawdopodobnym pogorszeniem właściwości innych, niemodyfikowanych warstw funkcjonalnych ogniwa. Zrozumienie tego zjawiska wymagałoby głębszego wglądu w opisany w rozdziale 5, złożony proces produkcyjny.

7 Wnioski i podsumowanie

W niniejszej rozprawie doktorskiej opisano badania materiałowe oraz elektrochemiczne nad modyfikacjami podłoży elektrody paliwowej Ni/8YSZ o wymiarach 50 x 50 mm wytwarzanych metodą wtrysku wysokociśnieniowego HPIM według technologii Instytutu Energetyki – Państwowego Instytutu Badawczego. Głównym założeniem przeprowadzonych modyfikacji była poprawa parametrów mikrostrukturalnych porowatych podłoży, które mają wpływ na warunki dla dyfuzyjnego transportu gazów biorących udział w reakcjach elektrody paliwowej ogniwa SOE. Modyfikacje mikrostrukturalne podłoży dla ogniw SOE osiągnięto dzięki wprowadzeniu zmiennych w opisany w dysertacji proces wytwórczy, jak: dobór pirolizowalnego materiału porotwórczego, dobór dodatku objętościowego materiału porotwórczego do masy ceramicznej przeznaczonej do wtrysku (zwiększenie tej wartości względem dotychczasowej technologii IEN) oraz obniżenie temperatury współspiekania warstw dzięki zastosowaniu alternatywnego materiału elektrolitowego. Badania materiałowe pozwoliły na określenie wpływu przeprowadzonych modyfikacji na parametry mikrostrukturalne wykonanych 11 próbek podłoży, w tym porowatość otwartą przed i po redukcji tlenku niklu, rozkład wielkości porów, morfologię struktury porowatej. W oparciu o złożone badania elektrochemiczne gotowych, działających ogniw SOE, wykonanych na modyfikowanych podłożach z wykorzystaniem różnych technik pomiarowych i analizy danych określono wpływ zmiennych parametrów mikrostrukturalnych podłoży na osiągi elektrochemiczne ogniw oraz składowe oporności polaryzacyjnej, bezpośrednio przypisane procesom dyfuzji masy zachodzącym w pracującym ogniwie. Wszystkie przeprowadzone w ramach rozprawy badania pozwoliły także na ocenę możliwości poprawy oraz rozwoju technologii ogniw stałotlenkowych SOC IEN — PIB w obszarze podjętych zagadnień. Przedstawione poniżej w punktach podsumowanie syntetyzuje wnioski z opisanych kolejno w rozdziałach 5 i 6 badań materiałowych oraz elektrochemicznych na temat efektów wprowadzenia poszczególnych zmiennych do procesu wytwarzania ogniw SOE.

Zwiększenie dodatku objętościowego materiału porotwórczego do masy ceramicznej przeznaczonej do wtrysku wysokociśnieniowego:

- 1) Według opisanej w rozprawie preparatyki będącej częścią technologii wytwarzania ogniw stałotlenkowych SOC Instytutu Energetyki – Państwowego Instytutu

Badawczego możliwe było wytworzenie w pełni funkcjonalnych ogniw SOE 50 x 50 mm na podłożach o zwiększonym dodatku materiału porotwórczego (30 obj.% i 35 obj.%) dla wszystkich trzech zaproponowanych materiałów porotwórczych. Ogniwa te spełniały wszelkie wymagania technologiczne względem płaskości, możliwości montażu w dedykowanym stanowisku badawczym, wytrzymałości na docisk mechaniczny. Dalsze zwiększanie dodatku objętościowego materiału porotwórczego uznano za niemożliwe z punktu widzenia preparatyki.

- 2) Próbkę z dodatkiem grafitu płatkowego stanowiły punkt odniesienia, gdyż grafit płatkowy standardowo wykorzystywany był w technologii wytwarzania podłoży ogniw SOE, na której opierały się przeprowadzone badania. Zwiększenie dodatku grafitu płatkowego do masy ceramicznej dało niewielki efekt we wzroście porowatości otwartej podłoży. Zwiększanie objętościowego dodatku poroforu o 5 pkt.% wpływało na wzrost porowatości otwartej jedynie o 2 pkt.%, jednakowo w przypadku dwóch próbek o wyższym dodatku. W stosunku do bazowego 25 obj.% zwiększenie dodatku grafitu płatkowego wpłynęło na poprawę mikrostruktury pod kątem polepszenia wzajemnego połączenia największych porów, które pozostały po ziarnach grafitu. Analiza pomiarów spektroskopii EIS wykazała, iż opisane zmiany parametrów mikrostrukturalnych miały minimalny wpływ na składowe oporności polaryzacyjnych ogniw, które jednoznacznie przypisane być mogą procesom dyfuzji masy w podłożach. Zanotowane wyraźne różnice w osiągnięciach ogniw SOE z różnym dodatkiem grafitu płatkowego wynikały z innych czynników.
- 3) W przypadku podłoży z dodatkiem PMMA, efekt wzrostu porowatości otwartej wraz ze zwiększeniem dodatku materiału porotwórczego z 25 do 30 obj.% był znaczący, wartość ta wzrosła o 6 pkt.%. Dalsze zwiększenie dodatku PMMA miało znikomy efekt dla porowatości otwartej. Wszystkie trzy podłoża z dodatkiem PMMA charakteryzowały się mikrostrukturami o bardzo wąskich, submikronowych kanałach dla dyfuzji gazów oraz brakiem bezpośrednich połączeń pomiędzy dużymi, sferycznymi porami pozostałymi po ziarnach PMMA, które pokazano na obrazach SEM. Obok poprawy perkolacji mikrostruktury porowatej, obniżenia udziału porów zamkniętych oraz wzrostu porowatości, zwiększenie dodatku objętościowego PMMA nie dało istotnej poprawy w postaci poszerzenia najwęższych kanałów dla dyfuzji reagentów. Niemniej poprawa wymienionych parametrów mikrostrukturalnych podłoża

jaką dało zwiększenie dodatku PMMA z 25 do 30 obj.% skutkowało wyraźnie lepszymi warunkami dla dyfuzji reagentów wewnątrz podłoża co zostało udowodnione w badaniach elektrochemicznych.

- 4) Dla próbek podłoży z dodatkiem skrobi ryżowej wraz ze wzrostem dodatku materiału porotwórczego wyraźnie wzrastała porowatość otwarta. Przy wzroście dodatku z 25 do 30 obj.% wzrost porowatości otwartej był znaczny o 6 pkt.%. Następnie, przy dalszym zwiększeniu dodatku skrobi ryżowej z 30 do 35 obj.% wzrost porowatości otwartej był mniejszy i wynosił 3 pkt.%, jednakże rozkład wielkości porów wyraźnie przesunął się w kierunku kanałów o większym przekroju dla dyfuzji gazów. Oba wymienione efekty zmian w parametrach mikrostrukturalnych podłoży ogniw miały wyraźny wpływ na poprawę ich parametrów elektrochemicznych w składowych oporności przypisywanych procesom dyfuzji masy wewnątrz podłoża. Pośród trzech badanych serii ogniw z dodatkiem trzech różnych materiałów porotwórczych jedynie w przypadku skrobi ryżowej wzrost dodatku materiału porotwórczego systematycznie skutkował poprawą warunków dla dyfuzji reagentów wewnątrz mikrostruktury podłoża, co zostało wykazane jednocześnie w badaniach materiałowych i elektrochemicznych.
- 5) Z wyników badań materiałowych opisanych w Rozdziale 5 jasno wynika, iż możliwości modyfikacji mikrostrukturalnych podłoży ogniw SOE metodą zwiększenia dodatku objętościowego materiału porotwórczego uwarunkowane były w największym stopniu właściwościami tych materiałów, głównie morfologią zastosowanych proszków czy temperaturą dekompozycji. Po pierwsze, istotny wzrost porowatości otwartej zredukowanych podłoży przy zwiększeniu dodatku poroforu z 25 – 35 obj.% możliwy był w przypadku PMMA i skrobi ryżowej. Prawdopodobną przyczyną był większy niż w przypadku próbek z dodatkiem grafitu płatkowego udział porów zamkniętych przy mniejszych dodatkach materiału porotwórczego. Po drugie, wyraźne przesunięcie rozkładu wielkości porów w kierunku większych średnic przekrojów kanałów dla dyfuzji gazów opisane zostało dla zwiększonego dodatku skrobi ryżowej. Mniejszy efekt zanotowano także dla grafitu płatkowego. Prawdopodobną przyczyną takich efektów był wysoki współczynnik kształtu oraz szeroki rozkład wielkości ziaren proszków tych materiałów. Znaczące różnice w osiąгах oraz składowych oporności

ogniów SOE przypisanych dyfuzji występowały jedynie przy istotnych różnicach w zmierzonych parametrach mikrostrukturalnych.

- 6) W świetle powyższych wniosków można stwierdzić, iż w ramach technologii wytwarzania metodą wtrysku wysokociśnieniowego kompozytowych podłoży z cermetu Ni/8YSZ przeznaczonych dla ogniów SOE zwiększenie udziału objętościowego materiału porotwórczego w masie ceramicznej do wtrysku w zastosowanym przedziale miało wpływ na zmianę parametrów mikrostrukturalnych gotowych podłoży. Wniosek ten odnosi się do wszystkich zastosowanych dodatków porotwórczych, jednakże w przypadku grafitu płatkowego w ograniczonym zakresie. W przypadku PMMA i skrobi ryżowej modyfikacje te miały bezpośredni, wyraźny wpływ na poprawę tych parametrów właściwości elektrochemicznych ogniów, które mogły być bezpośrednio powiązane z dyfuzją reagentów po stronie elektrody paliwowej. Zatem dla omówionej metody modyfikacji mikrostrukturalnych podłoży poprzez zmianę dodatku objętościowego poroforu do masy ceramicznej postawiona w rozprawie hipoteza badawcza została potwierdzona.
- 7) Dla każdego z wykorzystanych w badaniach materiałów porotwórczych pomiędzy ogniwami SOE o różnym dodatku objętościowym poroforu zmieniały się istotnie inne składowe oporności całkowitej, niepowiązane bezpośrednio z procesami dyfuzji masy w ogniwie. Opisy literaturowe wskazują, iż zwiększenie porowatości całkowitej podłoża elektrody paliwowej ogniwa SOC podwyższa jego oporność omową poprzez obniżenie przewodzącej elektrony gęstości siatki niklu. W przedstawionych wynikach badań nie było zależności wzrostu oporności omowej ogniów wraz ze wzrostem dodatku objętościowego materiału porotwórczego czy wzrostem porowatości otwartej. Niezbadany dokładnie pozostaje wpływ porowatości zamkniętej, na której obecność, szczególnie w przypadku ogniów z dodatkiem PMMA, wskazują badania porozymetrii podłoży w stanie zredukowanym i niezredukowanym oraz graficzne pomiary udziału porów na obrazach SEM. Obok zmiennej oporności omowej ogniów, zanotowano także różnice w składowych oporności polaryzacyjnej, które odpowiadają procesom zachodzącym w warstwach funkcjonalnych elektrod paliwowej i tlenowej ogniów. Proces wytwarzania tych warstw był jednakowy dla wszystkich próbek. Zjawiska te wskazują, iż wewnątrz wykorzystanej technologii wytwarzania ogniów SOC i preparatyki warstw, modyfikacje podłoża, w tym jego mikrostruktury porowatej,

mogą mieć istotny wpływ na charakterystykę innych warstw funkcjonalnych oraz granic pomiędzy nimi. Oporności omowe ogniw oraz składowe oporności przypisane procesom elektrochemicznym w elektrodach były dla każdej z serii zbadanych ogniw najniższe dla dodatku 30 obj.% materiału porotwórczego. Zaobserwowano zatem pewną systematyczność, lecz zagadnienie to wymagałoby dalszych, dodatkowych badań.

Wykorzystanie różnych materiałów porotwórczych przy jednakowym dodatku objętościowym do masy ceramicznej przeznaczonych do wtrysku wysokociśnieniowego:

- 8) W puli wykorzystanych materiałów porotwórczych dodatek grafitu płatkowego do masy ceramicznej skutkował osiągnięciem mikrostruktury porowatej podłoża ogniwa SOE o najwyższej porowatości otwartej oraz największej średniej średnicy porów po redukcji. Zależność taką zaobserwowano dla każdego zbadanego dodatku objętościowego poroforu do masy ceramicznej. Mikrostruktury podłoży otrzymane z dodatkiem grafitu płatkowego posiadały najlepsze połączenia największych porów pozostałych po podłużnych ziarnach materiału. Dlatego rozkład wielkości porów dla tych podłoży był przesunięty wyraźnie w kierunku porów o większej średnicy. Z drugiej strony, mikrostruktury podłoży z dodatkiem PMMA wykazały brak dostatecznego połączenia porów sferycznych odpowiadających morfologii proszku PMMA, co za tym idzie, kanały dla dyfuzji reagentów ograniczone były przez pory o dalece submikronowych wymiarach pozostałych po redukcji tlenku niklu. Zatem dla zmiennej w procesie wytwórczym, jaką był dobór materiału porotwórczego, udało się znacznie wyraźniej niż przypadku zmiennego dodatku objętościowego, wyodrębnić różnice w dwu kluczowych dla warunków dyfuzji reagentów parametrach mikrostrukturalnych: porowatości otwartej i rozkładzie wielkości porów. Dla bazowego dodatku poroforu 25 obj.% podłoże z dodatkiem grafitu płatkowego posiadało najwyższą porowatość otwartą oraz najszerze kanały dla transportu masy. Ogniwa z dodatkiem PMMA i skrobi ryżowej miały identyczną porowatość otwartą, ale to drugie charakteryzowało się rozkładem wielkości porów przesuniętym ku większym średnicom. Wymienione parametry mikrostrukturalne podłoży ogniw SOE miały swoje wyraźne odzwierciedlenie w badaniach elektrochemicznych. Porównanie składowej oporności polaryzacyjnej przypisanej procesom dyfuzji masy dowiodło, iż oba

czynniki, porowatość otwarta oraz rozkład wielkości porów miały znaczący wpływ na warunki dyfuzji reagentów wewnątrz podłoży działających ogniów SOE.

- 9) Dla zmiennej wprowadzonej do procesu wytwarzania podłoży ogniów SOE metodą wtrysku wysokociśnieniowego, jaką jest dobór pirolizowalnego materiału porotwórczego, postawiona w rozprawie hipoteza badawcza została jednoznacznie potwierdzona. Parametry mikrostrukturalne podłoży ulegały istotnym zmianom, a ich bezpośredni wpływ na warunki dyfuzji reagentów wewnątrz działającego ogniwa zostały potwierdzone w badaniach elektrochemicznych. Zarysował się także jasny obszar możliwości optymalizacji mikrostruktury podłoży wytwarzanych z użyciem tej technologii w celu poprawy osiągnięć elektrochemicznych ogniów SOE. Działania te wymagałyby dalszych, podobnych do zrealizowanych prac badawczych nad wykorzystaniem innych materiałów porotwórczych.
- 10) Grafit płatkowy był materiałem porotwórczym dobrze ugruntowanym w wykorzystanej technologii produkcji ogniów SOE oraz preparatyki warstw funkcjonalnych. Wdrożenie nowych materiałów jak PMMA czy skrobia ryżowa do procesu wytwarzania podłoży Ni/8YSZ skutkowało najprawdopodobniej pogorszeniem niektórych właściwości innych warstw ogniów, jak elektrolit czy elektrodowe warstwy funkcjonalne, lub granic między nimi. Zostało to zaobserwowane poprzez podwyższone względem ogniów z dodatkiem grafitu płatkowego oporności omowe czy składowe oporności polaryzacyjnej przypisywane procesom elektrodowym. Wniosek ten wskazuje na konieczność dostrojenia lub adaptacji procesu preparatyki cienkich warstw ogniwa w przypadku wdrożenia nowego materiału porotwórczego.

Obniżenie temperatury współspiekania warstw poprzez dobór alternatywnego materiału elektrolitowego

- 11) Obniżenie temperatury współspiekania podłoży Ni/8YSZ z dodatkiem grafitu płatkowego oraz warstwy elektrolitowej o 50°C skutkowało wyraźnym wzrostem porowatości otwartej mikrostruktur tych podłoży. Zostało to potwierdzone w badaniach dwu próbek podłoży dla 30 i 35 obj.% dodatku grafitu płatkowego. Wzrost porowatości otwartej wynosił dla tych próbek kolejno 4 i 3 pkt.%. Jednocześnie próbka podłoża

Sc 35 posiadała najwyższą porowatość otwartą ze wszystkich zbadanych. Można zatem stwierdzić, iż obok doboru materiału porotwórczego oraz zwiększenia jego dodatku objętościowego w masie ceramicznej do wtrysku, obniżenie temperatury współspiekania warstw jest skuteczną metodą maksymalizacji porowatości otwartej podłoży dla ogniw SOE wytwarzanych według wykorzystanej technologii. Badania elektrochemiczne potwierdziły jednak znikomy lub negatywny wpływ otrzymanych modyfikacji mikrostrukturalnych na warunki dyfuzji reagentów wewnątrz podłoża pracujących ogniw SOE.

- 12) Dla zbadanej metody modyfikacji mikrostrukturalnych podłoży ogniw SOC wytwarzanych metodą wtrysku wysokociśnieniowego poprzez obniżenie temperatury współspiekania warstw hipoteza badawcza została potwierdzona jedynie częściowo. W opisie wyników wykazano możliwość podwyższenia porowatości otwartej tych podłoży poprzez obniżenie skurczu podczas procesu spiekania. Jednakże nie miało to istotnego ani jednoznacznego wpływu na parametry pracy ogniw w trybie wysokotemperaturowej elektrolizy SOE, które mogły być bezpośrednio przypisane procesom dyfuzji masy. Dodatkowo, w świetle tych wniosków oraz ograniczonej możliwości obniżania temperatury współspiekania warstw, nie widać obszaru do dalszej optymalizacji mikrostruktury podłoży Ni/8YSZ tą metodą.

Inne wnioski

- 13) Wykorzystana metodyka badawcza pomiarów elektrochemicznych okazała się odpowiednia i trafna dla poprawnej weryfikacji bezpośredniego wpływu zmiennych parametrów mikrostrukturalnych podłoży na osiągi elektrochemiczne ogniw SOE. W szczególności pozwoliła na skuteczne wyodrębnienie składowych oporności ogniw, które bezpośrednio związane były z procesami dyfuzji masy w modyfikowanych podłożach. Z uwagi na zmienność właściwości innych warstw funkcjonalnych ogniw SOE, która była nieznana na etapie wytwarzania próbek, technika pomiarów i-V byłaby niewystarczająca dla poprawnej weryfikacji hipotezy badawczej oraz właściwego opisu związku otrzymanych modyfikacji mikrostrukturalnych z charakterystykami elektrochemicznymi. W tym celu konieczne było przeprowadzenie badań z wykorzystaniem pomiarów spektroskopii impedancyjnej EIS. Zastosowana metodyka analizy danych EIS z wykorzystaniem modelowania obwodów zastępczych oraz funkcji DRT, w tym dobór modelu obwodu okazała się skuteczna dla poprawnej

identyfikacji procesów będących składowymi oporności polaryzacyjnej, w szczególności procesów powiązanych z dyfuzją o wysokich stałych czasowych.

- 14) W zakresie modyfikacji parametrów procesu wytwarzania podłoży ogniwo SOC, jaki został zawarty opisanych w rozprawie badaniach, rezultaty zmian mikrostrukturalnych oraz ich wpływ na osiągi elektrochemiczne ogniwo SOE wydają się mało efektywne z punktu widzenia wdrożenia do prac nad rozwojem technologii ogniwo stałotlenkowych jakie prowadzone są nieprzerwanie w IEN – PIB. Zwiększanie dodatku objętościowego materiału porotwórczego z bazowego poziomu 25 obj.% przyniosło umiarkowane efekty w postaci zwiększenia porowatości otwartej oraz poprawy rozkładu wielkości porów. W przypadku grafitu płatkowego zmiany te miały minimalny wpływ na poprawę osiągnięć ogniwo SOE. Prawdopodobnie niemożliwe jest dalsze od zbadanego zwiększanie tego dodatku. Zatem dla użytej technologii wytwarzania podłoży Ni/8YSZ w procesie wtrysku HPIM metoda poprawy mikrostruktury i osiągnięć ogniwo SOE poprzez zwiększenie dodatku materiału porotwórczego względem *state-of-the-art* jest mocno ograniczona. Podobnie nieefektywna wydaje się metoda poprawy mikrostruktury podłoży dla ogniwo SOE poprzez obniżenie temperatury współspiekania podłoża oraz warstwy elektrolitowej. Zastosowane dwa dodatkowe materiały porotwórcze tj. PMMA oraz skrobia ryżowa nie zapewniły poprawy mikrostruktury podłoży ani lepszych warunków dla dyfuzji reagentów względem standardowego dla technologii grafitu płatkowego. Jednakże opisane badania materiałowe i elektrochemiczne wskazały, iż dobór właściwego materiału porotwórczego może mieć w tej konkretnej technologii wytwarzania bardzo istotny wpływ na kształt mikrostruktury porowatej podłoża, warunki dla dyfuzji reagentów oraz osiągi ogniwo SOC pracującej w trybie wysokotemperaturowej elektrolizy SOE. Cennym dla dalszego rozwoju technologii IEN — PIB byłoby podjęcie dalszych badań według podobnej metodologii badawczej nad innymi alternatywnymi materiałami porotwórczymi jak np. inne formy węgla, opisane w przeglądzie literaturowym. Bowiem wykorzystywany dotąd grafit płatkowy posiada istotne wady jak wysoce niekorzystna morfologia proszku czy brak bezpośrednich połączeń dużych porów w mikrostrukturze podłoży co zostało opisane w wynikach badań materiałowych. W tym ujęciu, badania elektrochemiczne dostarczyły także cennych wniosków odnośnie konieczności adaptacji preparatyki innych warstw ogniwa w przypadku modyfikacji mikrostrukturalnych podłoży Ni/8YSZ.

Źródła literaturowe

- [1] International Energy Agency (2022), World Energy Outlook 2022, IEA, . Licence: Creative Commons Attribution CC BY-NC-SA 4.0.
- [2] Energy Institute Statistical Review of World Energy (2023).
- [3] Yoro, K. O., & Daramola, M. O. (2020). CO2 emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect. *Advances in Carbon Capture: Methods, Technologies and Applications*, 3–28.
- [4] Garba, M. D., Usman, M., Khan, S., Shehzad, F., Galadima, A., Ehsan, M. F., Ghanem, A. S., & Humayun, M. (2021). CO2 towards fuels: A review of catalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), 104756.
- [5] Rosen, M. A. (2021). Renewable energy and energy sustainability. *Design and Performance Optimization of Renewable Energy Systems*, 17–31.
- [6] Zohuri, B., & McDaniel, P. (2021). Energy insight: an energy essential guide. *Introduction to Energy Essentials*, 321–370.
- [7] Paris Agreement to the United Nations Framework Convention on Climate Change, Dec. 12, 2015, T.I.A.S. No. 16-1104.
- [8] APPUN, K. “Germany’s energy consumption and power mix in charts [ONLINE] *Clean Energy Wire*.” (2020).
- [9] European Commission (2019). The European green deal. COM (2019)640 final. European Commission (2020a).
- [10] Tashie-Lewis, B. C., & Nnabuike, S. G. (2021). Hydrogen Production, Distribution, Storage and Power Conversion in a Hydrogen Economy — A Technology Review. *Chemical Engineering Journal Advances*, 8, 100172.
- [11] Ministerstwo Aktywów Państwowych. 2019. Krajowy Plan na Rzecz Energii i Klimatu na lata 2021-2030 — Załącznik 2.

- [12] Gielen, D., Boshell, F., Saygin, D., Bazilian, M. D., Wagner, N., & Gorini, R. (2019). The role of renewable energy in the global energy transformation. *Energy Strategy Reviews*, 24, 38–50.
- [13] Estanqueiro, A., & Couto, A. (2021). New electricity markets. The challenges of variable renewable energy. *Local Electricity Markets*, 3–20.
- [14] Pleßmann, G., Erdmann, M., Hlusiak, M., & Breyer, C. (2014). Global Energy Storage Demand for a 100% Renewable Electricity Supply. *Energy Procedia*, 46, 22–31.
- [15] Olabi, A. G., Onumaegbu, C., Wilberforce, T., Ramadan, M., Abdelkareem, M. A., & al – Alami, A. H. (2021). Critical review of energy storage systems. *Energy*, 214, 118987.
- [16] Parra, D., Valverde, L., Pino, F. J., & Patel, M. K. (2019). A review on the role, cost and value of hydrogen energy systems for deep decarbonisation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 101, 279–294.
- [17] Blanco, H., & Faaij, A. (2018). A review at the role of storage in energy systems with a focus on Power to Gas and long-term storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 1049–1086.
- [18] Abe, J. O., Popoola, A. P. I., Ajenifuja, E., & Popoola, O. M. (2019). Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(29), 15072–15086.
- [19] Y. D. Kim, A. Pacific, S. Asia, and C. Frei, “World Energy Resources E-storage : Shifting from cost to value Wind and solar applications,” 2016 Demonstration of swirl-controlled 3D-printed mesoscale burner array using gaseous hydrocarbon fuels.
- [20] Bockris, J. O. M. (1972). A hydrogen economy. *Science*, 176(4041), 1323.
- [21] Dawood, F., Anda, M., & Shafiullah, G. M. (2020). Hydrogen production for energy: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(7), 3847–3869.
- [22] Ministerstwo Klimatu i Środowiska. 2021. Polska Strategia Wodorowa Do Roku 2030 z Perspektywą do Roku 2040.
- [23] European Commission. "A hydrogen strategy for a climate-neutral Europe." Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions (2020).

- [24] Federal Ministry for Economic Affairs and Energy. “The national hydrogen strategy.” (2020).
- [25] McQueen, Shawna, et al. Department of energy hydrogen program plan. No. DOE/EE-2128. US Department of Energy (USDOE), Washington DC (United States), 2020.
- [26] METI. “Basic Hydrogen Strategy.” (2017).
- [27] Yang, Tae-Hyun, and Gu-gon Park. “Korea Hydrogen Economy Roadmap.” AFORE (2019): 43-43.
- [28] Ebbesen, Sune Dalgaard, et al. ”High temperature electrolysis in alkaline cells, solid proton conducting cells, and solid oxide cells” Chemical reviews 114.21 (2014): 10697-10734.
- [29] A. Hauch et al., Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis. Science 370, eaba6118 (2020).
- [30] Min, G., Choi, S., & Hong, J. (2022). A review of solid oxide steam-electrolysis cell systems: Thermodynamics and thermal integration. Applied Energy, 328, 120145.
- [31] Wolf, S. E., Winterhalder, F. E., Vibhu, V., de Haart, L. G. J., Guillon, O., Eichel, R. A., & Menzler, N. H. (2023). Solid oxide electrolysis cells – current material development and industrial application. Journal of Materials Chemistry A, 11(34), 17977–18028.
- [32] Su, H., Wu, D., Li, C., Li, C., & Zhang, C. (2023). Research advances on electrode materials for solid oxide electrolysis cells. Progress in Natural Science: Materials International, 33(3), 309–319.
- [33] Biswas, S., Kaur, G., Paul, G., & Giddey, S. (2023). A critical review on cathode materials for steam electrolysis in solid oxide electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy, 48(34), 12541–12570.
- [34] Hauch, A., Brodersen, K., Chen, M., & Mogensen, M. B. (2016). Ni/YSZ electrodes structures optimized for increased electrolysis performance and durability. Solid State Ionics, 293, 27–36.
- [35] Fallah Vostakola, M., Ozcan, H., El-Emam, R. S., & Amini Horri, B. (2023). Recent Advances in High-Temperature Steam Electrolysis with Solid Oxide Electrolysers for Green Hydrogen Production. Energies 2023, Vol. 16, Page 3327, 16(8), 3327.

- [36] Zhang, X., Liu, B., Yang, Y., Li, J., Li, J., Zhao, Y., Jia, L., & Sun, Y. (2023). Advances in component and operation optimization of solid oxide electrolysis cell. *Chinese Chemical Letters*, 34(5), 108035.
- [37] Min, G., Choi, S., & Hong, J. (2022). A review of solid oxide steam-electrolysis cell systems: Thermodynamics and thermal integration. *Applied Energy*, 328, 120145.
- [38] Lach, J., Zheng, K., Kluczowski, R., Niemczyk, A., Zhao, H., & Chen, M. (2022). Tuning Cu-Content $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{3-\delta}$ with Strontium Doping as Cobalt-Free Cathode Materials for High-Performance Anode-Supported IT-SOFCs. *Materials* 2022, Vol. 15, Page 8737, 15(24), 8737.
- [39] Kluczowski, R., Kawalec, M., Krauz, M., & Świeca, A. (2018). Types, fabrication, and characterization of solid oxide fuel cells. *Green Energy and Technology*, 0(9783319756011), 21–47.
- [40] Kluczowski, R., Swieca, A., Kawalec, M., Kupecki, J., Krauz, M., Naumovich, Y., Blesznowski, M., Zurawska, A., Skrzypkiewicz, M., & Motylinski, K. (2018). Profiled Anode Supported Solid Oxide Fuel Cells for Low Cost Stacks for Stationary Applications. *ECS Meeting Abstracts*, MA2018-01(20), 1307.
- [41] Antunes, R., Golec, T., Miller, M., Kluczowski, R., Krauz, M., & Krząstek, K. (2010). Geometrical optimization of double layer LSM/LSM-YSZ cathodes by electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 7(1), 0110111–0110116.
- [42] Hauch, A., Küngas, R., Blennow, P., Hansen, A. B., Hansen, J. B., Mathiesen, B. v., & Mogensen, M. B. (2020). Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis. *Science*, 370(6513).
- [43] Blesznowski, M., Sikora, M., Kupecki, J., Makowski, Ł., & Orciuch, W. (2022). Mathematical approaches to modelling the mass transfer process in solid oxide fuel cell anode. *Energy*, 239, 121878.
- [44] J. Udagawa, P. Aguiar, N.P. Brandon. Hydrogen production through steam electrolysis: Control strategies for a cathode-supported intermediate temperature solid oxide electrolysis cell. *Journal of Power Sources* 180, 354–364 Elsevier BV, 2008.
- [45] Cengel Yunus, *Heat Transfer a Practical Approach*, second ed., McGraw Hill 2003

- [46] Vikram Menon, Vinod M. Janardhanan, Olaf Deutschmann, A mathematical model to analyze solid oxide electrolyzer cells (SOEs) for hydrogen production, *Chemical Engineering Science*, Volume 110, 2014, Pages 83-93.
- [47] Daniele Penchini, Giovanni Cinti, Gabriele Discepoli, Umberto Desideri. Theoretical study and performance evaluation of hydrogen production by 200 W solid oxide electrolyzer stack. *International Journal of Hydrogen Energy* 39, 9457–9466 Elsevier BV, 2014.
- [48] Singhal S.C., Kendall K., *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, Elsevier, 2003.
- [49] Primdahl, S., & Mogensen, M. (1999). Gas Diffusion Impedance in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(8), 2827–2833.
- [50] M.E. Orazem, and B. Tribollett, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York (2008).
- [51] Nechache, A., Cassir, M., & Ringuedé, A. (2014). Solid oxide electrolysis cell analysis by means of electrochemical impedance spectroscopy: A review. *Journal of Power Sources*, 258, 164–181.
- [52] Liang, M., Yu, B., Wen, M., Chen, J., Xu, J., & Zhai, Y. (2010). Preparation of NiO–YSZ composite powder by a combustion method and its application for cathode of SOE. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(7), 2852–2857.
- [53] Yan, Y., Fang, Q., Blum, L., & Lehnert, W. (2017). Performance and degradation of an SOE stack with different cell components. *Electrochimica Acta*, 258, 1254–1261.
- [54] Grondin, D., Deseure, J., Brisse, A., Zahid, M., & Ozil, P. (2010). Simulation of a high temperature electrolyzer. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40(5), 933–941.
- [55] Ni, M., Leung, M. K. H., & Leung, D. Y. C. (2007). Mathematical modeling of the coupled transport and electrochemical reactions in solid oxide steam electrolyzer for hydrogen production. *Electrochimica Acta*, 52(24), 6707–6718.
- [56] Monaco, F., Effori, E., Hubert, M., Siebert, E., Geneste, G., Morel, B., Djurado, E., Montinaro, D., & Laurencin, J. (2021). Electrode kinetics of porous Ni-3YSZ cermet operated in fuel cell and electrolysis modes for solid oxide cell application. *Electrochimica Acta*, 389, 138765.

- [57] Federico Monaco. Analysis of the degradation in solid oxide cells operated in fuel cell and electrolysis modes: microstructural evolution and stability of the electrodes materials. Materials Science [condmat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes [2020-...], 2020.
- [58] Bieberle, A., & Gauckler, L. J. (2002). State-space modeling of the anodic SOFC system Ni, H₂-H₂O|YSZ. *Solid State Ionics*, 146(1–2), 23–41.
- [59] Ge, B., Ma, J. T., Ai, D., Deng, C., Lin, X., & Xu, J. (2015). Sr₂FeNbO₆ Applied in Solid Oxide Electrolysis Cell as the Hydrogen Electrode: Kinetic Studies by Comparison with Ni-YSZ. *Electrochimica Acta*, 151, 437–446.
- [60] Jørgensen, P. S., Ebbenhøj, S. L., & Hauch, A. (2015). Triple phase boundary specific pathway analysis for quantitative characterization of solid oxide cell electrode microstructure. *Journal of Power Sources*, 279, 686–693.
- [61] He, S., & Jiang, S. P. (2021). Electrode/electrolyte interface and interface reactions of solid oxide cells: Recent development and advances. *Progress in Natural Science: Materials International*, 31(3), 341–372.
- [62] Hedayat, N., Du, Y., & Ilkhani, H. (2017). Review on fabrication techniques for porous electrodes of solid oxide fuel cells by sacrificial template methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77, 1221–1239.
- [63] Dong, D., Shao, X., Xie, K., Hu, X., Parkinson, G., & Li, C. Z. (2014). Microchanneled anode supports of solid oxide fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 42, 64–67.
- [64] Hou, M., Pan, Y., He, F., Xu, K., Zhang, H., Zhou, Y., Zhao, B., Chen, Y., & Liu, M. (2022). Manipulating and Optimizing the Hierarchically Porous Electrode Structures for Rapid Mass Transport in Solid Oxide Cells. *Advanced Functional Materials*, 32(43), 2203722.
- [65] Roy, B. R., Sammes, N. M., Suzuki, T., Funahashi, Y., & Awano, M. (2009). Mechanical properties of micro-tubular solid oxide fuel cell anodes. *Journal of Power Sources*, 188(1), 220–224.
- [66] Suzuki, T., Hasan, Z., Funahashi, Y., Yamaguchi, T., Fujishiro, Y., & Awano, M. (2009). Impact of anode microstructure on solid oxide fuel cells. *Science*, 325(5942), 852–855.
- [67] Mingyi, L., Bo, Y., Jingming, X., & Jing, C. (2010). Influence of pore formers on physical properties and microstructures of supporting cathodes of solid oxide electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(7), 2670–2674.

- [68] Kim, M., Lee, J., & Han, J. H. (2011). Fabrication of anode support for solid oxide fuel cell using zirconium hydroxide as a pore former. *Journal of Power Sources*, 196(5), 2475–2482.
- [69] Panahi, A. K., Khoshkish, H., & Saraji, M. R. (2011). Fabrication of porous Ni-YSZ anodes by PSH-PIM. *Ionics*, 17(8), 733–740.
- [70] Sarikaya, A., Petrovsky, V., & Dogan, F. (2012). Effect of the anode microstructure on the enhanced performance of solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(15), 11370–11377.
- [71] Sarikaya, A., Petrovsky, V., & Dogan, F. (2013). Development of the anode pore structure and its effects on the performance of solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(24), 10081–10091.
- [72] Sarikaya, A., & Dogan, F. (2013). Effect of various pore formers on the microstructural development of tape-cast porous ceramics. *Ceramics International*, 39(1), 403–413.
- [73] Lee, T.-R., Im, H.-N., Jeon, S.-Y., Yoo, Y.-S., Chavan, A. U., & Song, S.-J. (2016). Dependence of H_2O/CO_2 Co-Electrolysis Performance of SOE on Microstructural and Thermodynamic Parameters. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(7), F728–F736.
- [74] Lei, Y., -L Cheng, T., Wen -, Y. H., Cassidy, M., Doherty, D. J., Yue, X., -, al, Jiang, C., Gu, Y., Bernadet, L., Morales, M., Capdevila, X. G., Ramos, F., Monterde, M. C., Calero, J. A., Morata, A., Torrell, M., Tarancón, A., Albero SAU, F., ... de Rafael Barradas, C. (2021). Reversible fuel electrode supported solid oxide cells fabricated by aqueous multilayered tape casting. *Journal of Physics: Energy*, 3(2), 024002.
- [75] Gregorová, E., Pabst, W., & Boháčenko, I. (2006). Characterization of different starch types for their application in ceramic processing. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(8), 1301–1309.
- [76] Haslam, J. J., Pham, A. Q., Chung, B. W., DiCarlo, J. F., & Glass, R. S. (2005). Effects of the Use of Pore Formers on Performance of an Anode Supported Solid Oxide Fuel Cell. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(3), 513–518.
- [77] Burmistrov, I. N., Agarkov, D. A., Tsybrov, F. M., & Bredikhin, S. I. (2016). Preparation of membrane-electrode assemblies of solid oxide fuel cells by co-sintering of electrodes. *Russian Journal of Electrochemistry* 2016 52:7, 52(7), 669–677.

- [78] Nishijima, H., & Suzuki, Y. (n.d.). Microstructural control of porous Al₂TiO₅ by using various starches as pore-forming agents.
- [79] Shao, L., Wang, S., Qian, J., Ye, X., & Wen, T. (2013). Optimization of the electrode-supported tubular solid oxide cells for application on fuel cell and steam electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(11), 4272–4280.
- [80] Chen, K., Lü, Z., Chen, X., Ai, N., Huang, X., Wei, B., Hu, J., & Su, W. (2008). Characteristics of NiO-YSZ anode based on NiO particles synthesized by the precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, 454(1–2), 447–453.
- [81] Liu, Q., Wang, H., Kennouche, D., Riscoe, C., Butts, D., & Barnett, S. A. (2018). Effect of Reversing-Current Operation on the Structure and Electrochemical Performance Evolution of Ni-YSZ Fuel Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(10), F870–F875.
- [82] Muhammed S A Ali et al 2021 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 1195 012042.
- [83] Xiao, J., Cai, W., Liu, J., & Liu, M. (2014). A novel low-pressure injection molding technique for fabricating anode supported solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(10), 5105–5112.
- [84] Drozd, E., Stachura, M., Wyrwa, J., & Rękas, M. (2015). Effect of the addition of pore former: Graphite and ammonium bicarbonate on the properties of Ni/Al₂O₃-3YSZ composite materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 122(1), 157–166.
- [85] Laguna-Bercero, M. A., Hanifi, A. R., Menand, L., Sandhu, N. K., Anderson, N. E., Etsell, T. H., & Sarkar, P. (2018). The effect of pore-former morphology on the electrochemical performance of solid oxide fuel cells under combined fuel cell and electrolysis modes. *Electrochimica Acta*, 268, 195–201.
- [86] Sanson, A., Pinasco, P., & Roncari, E. (2008). Influence of pore formers on slurry composition and microstructure of tape cast supporting anodes for SOFCs. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(6), 1221–1226.
- [87] Cigdem, T., Onbilgin, S., Timurkutluk, B., & Pamuk, I. (2022). Effects of pore former type on mechanical and electrochemical performance of anode support microtubes in solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(22), 11633–11643.
- [88] Wang, Q., Li, H., Chen, L., & Huang, X. (2001). Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores. *Carbon*, 39(14), 2211–2214.

- [89] Horri, B. A., Selomulya, C., & Wang, H. (2012). Characteristics of Ni/YSZ ceramic anode prepared using carbon microspheres as a pore former. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(20), 15311–15319.
- [90] Panthi, D., & Tsutsumi, A. (2014). Micro-tubular solid oxide fuel cell based on a porous yttria-stabilized zirconia support. *Scientific Reports* 2014 4:1, 4(1), 1–6.
- [91] Suzuki, T., Yamaguchi, T., Hamamoto, K., Sumi, H., & Fujishiro, Y. (2011). Low temperature densification process of solid- oxide fuel cell electrolyte controlled by anode support shrinkage. *RSC Advances*, 1(5), 911–916.
- [92] Shimada, H., Suzuki, T., Yamaguchi, T., Sumi, H., Hamamoto, K., & Fujishiro, Y. (2016). Challenge for lowering concentration polarization in solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 302, 53–60.
- [93] Xue, Y., Guan, W., He, C., Wang, J., Liu, W., Sun, S., Wang, Z., & Wang, W. (2016). Fabrication of porous anode-support for planar solid oxide fuel cell using fish oil as a pore former. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(20), 8533–8541.
- [94] Talebi, T., Sarrafi, M. H., Haji, M., Raissi, B., & Maghsoudipour, A. (2010). Investigation on microstructures of NiO–YSZ composite and Ni–YSZ cermet for SOFCs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(17), 9440–9447.
- [95] Patro, P. K., Delahaye, T., Bouyer, E., & Sinha, P. K. (2012). Microstructural development of Ni-1Ce10ScSZ cermet electrode for Solid Oxide Electrolysis Cell (SOE) application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(4), 3865–3873.
- [96] Nguyen, X.-V.; Chang, C.-T.; Jung, G.-B.; Chan, S.-H.; Huang, W.C.-W.; Hsiao, K.-J.; Lee, W.-T.; Chang, S.-W.; Kao, I.-C. Effect of Sintering Temperature and Applied Load on Anode-Supported Electrodes for SOFC Application. *Energies* 2016, 9, 701.
- [97] Araújo, A. J. M., Grilo, J. P. F., Loureiro, F. J. A., Campos, L. F. A., Paskocimas, C. A., Nascimento, R. M., & Macedo, D. A. (2018). Designing experiments for the preparation of Ni-GDC cermets with controlled porosity as SOFC anode materials: effects on the electrical properties. *Ceramics International*, 44(18), 23088–23093.
- [98] Weng, F. B., Dlamini, M. M., Jung, G. bin, & Lian, C. X. (2020). Analyses of reversible solid oxide cells porosity effects on temperature reduction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(21), 12170–12184.

- [99] Korkmaz, H., Timurkutluk, B., & Timurkutluk, C. (2016). Effects of fabrication parameters on the performance of solid oxide electrolyzer cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(23), 9723–9730.
- [100] Ray, R. J., Krantz, W. B., & Sani, R. L. (1985). Linear stability theory model for finger formation in asymmetric membranes. *Journal of Membrane Science*, 23(2), 155–182.
- [101] Wijmans, J., Baaij, J., Science, C. S.-J. of M., & 1983, undefined. (1983). The mechanism of formation of microporous or skinned membranes produced by immersion precipitation. Elsevier, 14, 263.
- [102] Shi, N., Xie, Y., Yang, Y., Huan, D., Pan, Y., Peng, R., Xia, C., Chen, C., Zhan, Z., & Lu, Y. (2021). Infiltrated $\text{Ni}_{0.08}\text{Co}_{0.02}\text{CeO}_{2-x}\text{@Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$ catalysts for a finger-like anode in direct methane-fueled solid oxide fuel cells. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 13(4), 4943–4954.
- [103] Reuvers, A. J., van den Berg, J. W. A., & Smolders, C. A. (1987). Formation of membranes by means of immersion precipitation: Part I. A model to describe mass transfer during immersion precipitation. *Journal of Membrane Science*, 34(1), 45–65.
- [104] Shao, X., Rickard, W. D. A., Dong, D., Dang, H., Saunders, M., Dodd, A., Parkinson, G., & Li, C. Z. (2018). High performance anode with dendritic porous structure for low temperature solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(37), 17849–17856.
- [105] Liu, T., Wang, Y., Ren, C., Fang, S., Mao, Y., & Chen, F. (2015). Novel light-weight, high-performance anode-supported microtubular solid oxide fuel cells with an active anode functional layer. *Journal of Power Sources*, 293, 852–858.
- [106] Othman, M. H. D., Droushiotis, N., Wu, Z., Kelsall, G., & Li, K. (2011). Novel fabrication technique of hollow fibre support for micro-tubular solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 196(11), 5035–5044.
- [107] Droushiotis, N., Doraswami, U., Kelsall, G. H., & Li, K. (2011). Micro-tubular solid oxide fuel cells fabricated from hollow fibres. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41(9), 1005–1012.
- [108] Han, Z., Yang, Z., & Han, M. (2018). Optimization of Ni-YSZ anodes for tubular SOFC by a novel and efficient phase inversion-impregnation approach. *Journal of Alloys and Compounds*, 750, 130–138.

- [109] Li, T., Lu, X., Rabuni, M. F., Rabuni, M. F., Wang, B., Farandos, N. M., Kelsall, G. H., Brett, D. J. L., Shearing, P. R., Ouyang, M., Brandon, N. P., & Li, K. (2020). High-performance fuel cell designed for coking-resistance and efficient conversion of waste methane to electrical energy. *Energy & Environmental Science*, 13(6), 1879–1887.
- [110] Liu, T., Ren, C., Zhang, Y., Wang, Y., Lei, L., & Chen, F. (2017). Solvent effects on the morphology and performance of the anode substrates for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 363, 304–310.
- [111] Chen, X., Lin, J., Sun, L., Liu, T., Wu, J., Sheng, Z., & Wang, Y. (2019). Improvement of output performance of solid oxide fuel cell by optimizing the active anode functional layer. *Electrochimica Acta*, 298, 112–120.
- [112] Liu, T., Wang, Y., Zhang, Y., Fang, S., Lei, L., Ren, C., & Chen, F. (2015). Steam electrolysis in a solid oxide electrolysis cell fabricated by the phase-inversion tape casting method. *Electrochemistry Communications*, 61, 106–109.
- [113] Wang, T., Tian, Y., Li, T., Yu, L., Ye, Z., Wei, T., Wang, Z., Yao, J., Buckley, C. E., & Dong, D. (2019). Essential microstructure of cathode functional layers of solid oxide electrolysis cells for CO₂ electrolysis. *Journal of CO₂ Utilization*, 32, 214–218.
- [114] Li, N., Wang, L., Wang, M., Ban, X., Chen, C., & Zhan, Z. (2022). Ni-cermet with straight pore paths as cathode for solid oxide electrolysis cell enabling energy-efficient and coking-resistant conversion of CO₂. *Journal of Power Sources*, 518, 230787.
- [115] Lin, J., Chen, L., Liu, T., Xia, C., Chen, C., & Zhan, Z. (2018). The beneficial effects of straight open large pores in the support on steam electrolysis performance of electrode-supported solid oxide electrolysis cell. *Journal of Power Sources*, 374, 175–180.
- [116] Sun, H., Chen, Y., Yan, R., Wei, T., Zhang, Y., Zhang, Q., Bu, Y., & Liu, M. (2016). Anode-supported solid oxide fuel cells based on Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} electrolyte fabricated by a phase-inversion and drop-coating process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(25), 10907–10913.
- [117] Huang, H., Lin, J., Wang, Y., Wang, S., Xia, C., & Chen, C. (2015). Facile one-step forming of NiO and yttrium-stabilized zirconia composite anodes with straight open pores for planar solid oxide fuel cell using phase-inversion tape casting method. *Journal of Power Sources*, 274, 1114–1117.

- [118] Dong, D., Shao, X., Hu, X., Chen, K., Xie, K., Yu, L., Ye, Z., Yang, P., Parkinson, G., & Li, C. Z. (2016). Improved gas diffusion within microchanneled cathode supports of SOEs for steam electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(44), 19829–19835.
- [119] Dong, D., Shao, X., Xie, K., Hu, X., Parkinson, G., & Li, C. Z. (2014). Microchanneled anode supports of solid oxide fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 42, 64–67.
- [120] Haugen, H. J., & Bertoldi, S. (2017). Characterization of morphology — 3D and porous structure. *Characterization of Polymeric Biomaterials*, 21–53.
- [121] Schneider, C. A., Rasband, W. S., & Eliceiri, K. W. (2012). NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods*, 9(7), 671–675.
- [122] Lvovich, Vadim F. *Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena*. John Wiley & Sons, 2012.
- [123] Lasia, Andrzej. *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications*. Springer US, 2002.
- [124] Wang, S., Zhang, J., Gharbi, O., Vivier, V., Gao, M., & Orazem, M. E. (2021). Electrochemical impedance spectroscopy. *Nature Reviews Methods Primers* 2021 , 1(1), 1–21.
- [125] Klotz, D. (2014). *Characterization and modeling of electrochemical energy conversion systems by impedance techniques (Vol. 23)*. KIT Scientific Publishing.
- [126] Nechache, A., Cassir, M., & Ringuedé, A. (2014). Solid oxide electrolysis cell analysis by means of electrochemical impedance spectroscopy: A review. *Journal of Power Sources*, 258, 164–181.
- [127] Boukamp, B. A. (1995). A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation. *Journal of The Electrochemical Society*, 142(6), 1885–1894.
- [128] Giner-Sanz, J. J., Ortega, E. M., & Pérez-Herranz, V. (2016). Application of a Montecarlo based quantitative Kramers-Kronig test for linearity assessment of EIS measurements. *Electrochimica Acta*, 209, 254–268.
- [129] Schönleber, M., Klotz, D., & Ivers-Tiffée, E. (2014). A Method for Improving the Robustness of linear Kramers-Kronig Validity Tests. *Electrochimica Acta*, 131, 20–27.

- [130] Schönleber, M., & Ivers-Tiffée, E. (2015). Approximability of impedance spectra by RC elements and implications for impedance analysis. *Electrochemistry Communications*, 58, 15 – 19.
- [131] <https://www.iam.kit.edu/et/english/Lin-KK.php>
- [132] Büschel, P., Günther, T., & Kanoun, O. (2014). Distribution of relaxation times for effect identification and modeling of impedance spectra. *Conference Record — IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference*, 901–904.
- [133] Leonide, A., Sonn, V., Weber, A., & Ivers-Tiffée, E. (2008). Evaluation and Modeling of the Cell Resistance in Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(1), B36.
- [134] Ivers-Tiffée, E., & Weber, A. (2017). Evaluation of electrochemical impedance spectra by the distribution of relaxation times. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 125(4), 193–201.
- [135] Boukamp, B. A. (2015). Fourier transform distribution function of relaxation times; application and limitations. *Electrochimica Acta*, 154, 35–46.
- [136] Boukamp, B. A., & Rolle, A. (2017). Analysis and Application of Distribution of Relaxation Times in Solid State Ionics. *Solid State Ionics*, 302, 12–18.
- [137] Hörlin, T. (1998). Deconvolution and maximum entropy in impedance spectroscopy of noninductive systems. *Solid State Ionics*, 107(3–4), 241–253.
- [138] Ramos, T., Søgaaard, M., & Mogensen, M. B. (2014). Electrochemical Characterization of Ni/ScYSZ Electrodes as SOFC Anodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(4), F434–F444.
- [139] Zhang, Y., Chen, Y., Li, M., Yan, M., Ni, M., & Xia, C. (2016). A high-precision approach to reconstruct distribution of relaxation times from electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 308, 1–6.
- [140] Gateman, S. M., Gharbi, O., Gomes de Melo, H., Ngo, K., Turmine, M., & Vivier, V. (2022). On the use of a constant phase element (CPE) in electrochemistry. *Current Opinion in Electrochemistry*, 36, 101133.

- [141] Superprotonic solid acids: Structure, properties, and applications — ProQuest. (n.d.). Retrieved February 8, 2024.
- [142] A. Müller, Mehrschicht-Anode für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (SOFC), ph.D. Thesis, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe, Germany (2005).
- [143] M. Saccoccio, T. H. Wan, C. Chen, F. Ciucci, Optimal Regularization in Distribution of Relaxation Times applied to Electrochemical Impedance Spectroscopy: Ridge and Lasso Regression Methods — A Theoretical and Experimental Study, *Electrochimica Acta*, 2014, 147, 470-482.
- [144] Bondarenko, A. S. (2012). Analysis of large experimental datasets in electrochemical impedance spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, 743, 41–50.
- [145] Yang, Y., Tong, X., Hauch, A., Sun, X., Yang, Z., Peng, S., & Chen, M. (2021). Study of solid oxide electrolysis cells operated in potentiostatic mode: Effect of operating temperature on durability. *Chemical Engineering Journal*, 417, 129260.
- [146] „GSL — GNU Scientific Library - GNU Project - Free Software Foundation”.
- [147] “OpenBLAS: An optimized BLAS library”.
- [148] “Steven G. Johnson, The NLOpt nonlinear-optimization package”.
- [149] Klotz, D., Weber, A., & Ivers-Tiffée, E. (2017). Practical Guidelines for Reliable Electrochemical Characterization of Solid Oxide Fuel Cells. *Electrochimica Acta*, 227, 110–126.
- [150] Mosbæk, R. R. (2014). Solid Oxide Fuel Cell Stack Diagnostics. Department of Energy Conversion and Storage, Technical University of Denmark.
- [151] Harrison, C. M., Slater, P. R., & Steinberger-Wilckens, R. (2020). A review of Solid Oxide Fuel Cell cathode materials with respect to their resistance to the effects of chromium poisoning. *Solid State Ionics*, 354, 115410.
- [152] Zhou, L., Mason, J. H., Li, W., & Liu, X. (2020). Comprehensive review of chromium deposition and poisoning of solid oxide fuel cells (SOFCs) cathode materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 134, 110320.

- [153] Jensen, S. H., Hauch, A., Hendriksen, P. V., Mogensen, M., Bonanos, N., & Jacobsen, T. (2007). A Method to Separate Process Contributions in Impedance Spectra by Variation of Test Conditions. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(12), B1325.
- [154] Ebbesen, S. D., Graves, C., Hauch, A., Jensen, S. H., & Mogensen, M. (2010). Poisoning of Solid Oxide Electrolysis Cells by Impurities. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(10), B1419.
- [155] Nechache, A., Mansuy, A., Petitjean, M., Mougín, J., Mauvy, F., Boukamp, B. A., Cassir, M., & Ringuedé, A. (2016). Diagnosis of a cathode-supported solid oxide electrolysis cell by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 210, 596–605.
- [156] Kupecki, J., Kluczowski, R., Papurello, D., Lanzini, A., Kawalec, M., Krauz, M., & Santarelli, M. (2019). Characterization of a circular 80 mm anode supported solid oxide fuel cell (AS-SOFC) with anode support produced using high-pressure injection molding (HPIM). *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(35), 19405–19411.
- [157] Kupecki, J., Wierzbicki, M., Jagielski, S., Kluczowski, R., Motylinski, K., & Skrzyplikiewicz, M. (2019). Preliminary Long-Term Experimental Characterization of a Solid Oxide Fuel Cell Operated in DIR-SOFC Mode. *ECS Transactions*, 91(1), 471–477.
- [158] Kupecki, J., Niemczyk, A., Jagielski, S., Kluczowski, R., Kosiorek, M., & Machaj, K. (2022). Boosting solid oxide electrolyzer performance by fine tuning the microstructure of electrodes – Preliminary study. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- [159] Niemczyk, A., Jagielski, S., Kluczowski, R., Li, K., Świerczek, K., Zheng, K., Naumovich, Y., & Kupecki, J. (2021). Efficient and Economically Favorable Co-Free Air Electrodes for Solid Oxide Cells. *ECS Transactions*, 103(1), 1497–1504.
- [160] Kluczowski, R., Świeca, A., Kawalec, M., & Krauz, M. (2018). Opracowanie technologii cienkich, stałotlenkowych ogniw paliwowych na podłożu anodowym. *Materiały Ceramiczne /Ceramic Materials/*, 70(2), 152–160.
- [161] Schneider, C. A., Rasband, W. S., & Eliceiri, K. W. (2012). NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods*, 9(7), 671–675.
- [162] Uchida, H., Nishino, H., & Da'as, E. H. (2021). Changes in Microstructure of NiCo-Dispersed SDC Hydrogen Electrodes for the Improvement of Durability via Reversible Cycling Operation Between SOE and SOFC-Modes. *ECS Transactions*, 103(1), 611–617.

- [163] Yu, W., Qi, J., Hu, X., Weber, M. L., Kindelmann, M., Wessel, E., Diaz Lacharme, M., & Donazzi, A. (2023). Characterization and Testing of Exsolution-Based Solid Oxide Cells for Reversible Operations in CO₂ Electrolysis. *ECS Transactions*, 111(6), 1867.
- [164] Bertei, A., Arcolini, G., Ouweltjes, J. P., Wuillemin, Z., Piccardo, P., & Nicolella, C. (2016). Physically-based deconvolution of impedance spectra: interpretation, fitting and validation of a numerical model for lanthanum strontium cobalt ferrite-based solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta*, 208, 129-141.
- [165] Xia, Juan, et al. "A perspective on DRT applications for the analysis of solid oxide cell electrodes." *Electrochimica Acta* 349 (2020): 136328.
- [166] Dierickx, Sebastian, André Weber, and Ellen Ivers-Tiffée. "How the distribution of relaxation times enhances complex equivalent circuit models for fuel cells." *Electrochimica Acta* 355 (2020): 136764.
- [167] Huangang Shi, Chao Su, Ran Ran, Jiafeng Cao, Zongping Shao, Electrolyte materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Progress in Natural Science: Materials International*, Volume 30, Issue 6, 2020, Pages 764-774.
- [168] Zehua Pan, Qinglin Liu, Zilin Yan, Zhenjun Jiao, Lei Bi, Siew Hwa Chan, Zheng Zhong, On the delamination of air electrodes of solid oxide electrolysis cells: A mini-review, *Electrochemistry Communications*, Volume 137, 2022, 107267.

Spis rysunków i tabel

Rys. 1 Wykres zużycia energii pierwotnej w Polsce według źródeł na przestrzeni lat (wykres reprodukowany ze źródła [2])

Rys. 2 Wykres zużycia energii pierwotnej w UE według źródeł na przestrzeni lat (wykres reprodukowany ze źródła [2])

Rys. 3 Zestawienie technologii magazynowania energii w przedziałach funkcji pojemności i czasu rozładowania magazynu. Wyjaśnienie skrótów: LAES (Liquid Air Energy Storage) – magazyny w skroplonym powietrzu, CAES (Compressed Air Energy Storage) – magazyny w sprężonym powietrzu, PHS (Pumped Hydro Storage) – magazyny szczytowo-pompowe, PtG – H₂ – Power-to-Gas z magazynowaniem wodoru, PtG-SNG – Power-to-Gas z metanizacją. (reprodukcja z: [19])

Rys. 4 Przedziały charakterystyk pracy prąd-napięcie trzech głównych technologii elektrolizy wody z zaznaczeniem napięcia punktu termoneutralnego (reprodukcja z: [29])

Rys. 5 Zapotrzebowanie na energię elektryczną, cieplną i całkowitą niezbędną do elektrolizy wody w funkcji temperatury (źródło:[44])

Rys. 6 Schemat działania ogniwa SOE

Rys. 7 Przykładowa krzywa polaryzacyjna I-V dla ogniwa SOE

Rys. 8 Wizualizacja możliwych miejsc reakcji w elektrodzie paliwowej Ni/YSZ

Rys. 9 Schemat ilustrujący metodę uzyskania struktury porowatej poprzez pirolizę dodatku porotwórczego (na podstawie [62])

Rys. 10 Obrazy SEM mikrostruktur Ni/YSZ otrzymanych z wykorzystaniem PMMA (górny lewy [67], górny prawy [70]). Obraz SEM wykorzystanego proszku PMMA (dolny [70])

Rys. 11 Mikrostruktury podłoży wykonywanych metodą wtrysku ciśnieniowego dla różnych dodatków PMMA: a) 0%, b)10%, c)20%, d)30%, e)40% (źródło: [69])

Rys. 12 Obrazy SEM mikrostruktur zredukowanych otrzymanych z wykorzystaniem skrobi ryżowej, dolna warstwa na obu zdjęciach (według źródeł, lewy: [77], prawy: [74])

Rys. 13 Obrazy SEM mikrostruktur zredukowanych otrzymanych z wykorzystaniem skrobi ziemniaczanej (lewy, źródło: [67]) i skrobi pszennej (prawy, źródło: [80])

Rys. 14 Obrazy SEM ziaren skrobi używanej jako środek porotwórczy (lewy: skrobia ryżowa, prawy: skrobia ziemniaczana, źródło: [77])

Rys. 15 Obrazy SEM widocznej u dołu, zredukowanej warstwy Ni/10Sc1CeSZ dla 3 udziałów skrobi ryżowej. Lewy: 5 mas. %, prawy: 10 mas.%, dolny: 15 mas.% (źródło: [77])

Rys. 16 Obrazy SEM proszku grafitu płatkowego (po lewej) i mikrostruktury podłoża Ni/YSZ wykonanej z dodatkiem grafitu płatkowego (po prawej) (źródło: [71])

Rys. 17 Obrazy SEM mikrostruktur podłoży Ni/YSZ wykonanych z dodatkiem grafitu płatkowego (po lewej) i sadzy (po prawej) (źródło: [86])

Rys. 18 Obrazy SEM kulek węglowych w 3 rozmiarach ziaren A:11,5 μm B:4,4 μm C:0,27 μm zastosowanych w publikacji [89]

Rys. 19 Obrazy SEM przekrojów zredukowanych podłoży wytworzonych z wykorzystaniem oleju rybnego jako dodatku porotwórczego, w udziale 2 mas. % (lewy), 10 mas.% (prawy) (źródło: [93])

Rys. 20 Obrazy SEM proszków dodatków porotwórczych: sacharozy (lewy) i polistyrenu (prawy) (źródło: [71])

Rys. 21 Obrazy SEM mikrostruktur zredukowanych uzyskanych z dodatkiem sacharozy (lewy) i polistyrenu (prawy) (źródło: [71])

Rys. 22 Obrazy SEM mikrostruktur Ni/YSZ dla różnych temperatur spiekania: 1400°C (lewy), 1200 °C (prawy) (źródło: [94])

Rys. 23 Obrazy SEM mikrostruktur Ni/ YSZ spiekanych w temperaturach: a) 1250 °C, b) 1350 °C, c) 1400 °C, d) 1450 °C. (źródło: [62])

Rys. 24 Obrazy SEM przełamów przykładowych odłoży paliwowych Ni/YSZ wykonanych metodą odwrócenia fazy (źródła: lewy [104] środkowy [113] prawy [114])

Rys. 25 Przykładowa krzywa napięciowo-prądowa dla ogniwa SOE wraz z ilustracją wzbudzenia oscylacji harmonicznym metodą galwanostatyczną dla pomiaru impedancji w określonej częstotliwości. Według źródła [126]

Rys. 26 Przykład wykresu Nyquista dla widma impedancyjnego zmierzonego dla jednego z rozpatrywanych w pracy ogniów SOE. Na wykresie zaznaczono podstawowe oporności jakie można bezpośrednio odczytać z wykresu, oporność omową $R\Omega$ i oporność polaryzacyjną RP

Rys. 27 Obwód zastępczy składający się z szeregowo połączonych opornika R_0 oraz n elementów typu RC (źródło: [132])

Rys. 28 Wykres Nyquista widma EIS dla elementów RC i RQ (lewy)(ze źródła [141]); wykres DRT dla różnych elementów RQ (prawy)(źródło: [142])

Rys. 29 Typowy obwód zastępczy dla analizy widm impedancyjnych z wykorzystaniem opisanego oprogramowania

Rys. 30 Schemat przekroju złożonej obudowy ogniwa SOC, kluczowego elementu stanowiska do badań pojedynczych ogniów 50 mm x 50 mm

Rys. 31 Zdjęcie stanowiska badawczego do testów pojedynczych ogniów SOC (lewy), ogniwo SOC przylegające do płyty paliwowej obudowy z widocznymi uszczelnieniami szklanymi (prawy górny i prawy dolny)

Rys. 32 Elektrochemiczna stacja pomiarowa Zahner Im6ex + PP241

Rys. 33 Obrazy SEM użytego proszku grafitu płatkowego (Aldrich) w różnych powiększeniach: 1kx (górny lewy), 5kx (górny prawy), 50kx (dolny)

Rys. 34 Obrazy SEM użytego proszku PMMA (S.C.&E. Co.Ltd) w różnych powiększeniach: 1kx (górny lewy), 5kx (górny prawy), 10kx (dolny)

Rys. 35 Obrazy SEM użytego proszku skrobi ryżowej (Sigma-Aldrich) w różnych powiększeniach: 1kx (górny lewy), 5kx (górny prawy), 10kx (dolny)

Rys. 36 Młyny kulowe do preparatyki proszków ceramicznych umieszczone na rolkach napędowych

Rys. 37 Mieszalnik z mimośrodowym obrotowym mieszadłem do ujednolicania masy

Rys. 38 Wtryskarka wysokociśnieniowa użyta do formowania substratów podłoża ogniów SOE

Rys. 39 Wstępnie wypalone podłoża ogniów SOE z użytym PMMA jako materiałem porotwórczym

Rys. 40 Schemat układu warstw wykonanych ogniw SOE zestawiony z przykładowym obrazem SEM przekroju gotowego ogniwa

Rys. 41 Gotowe ogniwo SOE 50 x 50 mm, widok od strony anodowej

Rys. 42 Zmiana porowatości otwartej dla próbek zredukowanych i niezredukowanych w funkcji dodatku materiału porotwórczego do masy ceramicznej

Rys. 43 Obrazy SEM przygotowanych 3 próbek przekrojów poprzecznych ogniw z dodatkiem grafitu płatkowego dla 3 różnych udziałów dodatku w powiększeniach: 1,5kX (lewe), 2,5kX (prawe)

Rys. 44 Krzywe rozkładu wielkości porów dla zredukowanych podłoży z dodatkiem grafitu płatkowego

Rys. 45 Krzywe sumacyjne rozkładu wielkości porów dla zredukowanych podłoży z dodatkiem grafitu płatkowego

Rys. 46 Krzywe rozkładu wielkości porów dla zredukowanych podłoży z dodatkiem grafitu płatkowego spiekanych w obniżonej temperaturze

Rys. 47 Zestawienie krzywych sumacyjnych rozkładu wielkości porów dla zredukowanych dwóch próbek podłoży z dodatkiem 30 obj.% grafitu płatkowego

Rys. 48 Zestawienie krzywych sumacyjnych rozkładu wielkości porów dla zredukowanych dwóch próbek podłoży z dodatkiem 35 obj.% grafitu płatkowego

Rys. 49 Obrazy SEM przygotowanych trzech próbek przekrojów poprzecznych ogniw z dodatkiem PMMA dla 3 różnych udziałów dodatku w powiększeniach: 1,5kX (lewe), 2,5kX (prawe)

Rys. 50 Krzywe rozkładu wielkości porów dla zredukowanych podłoży z dodatkiem PMMA

Rys. 51 Krzywe sumacyjne rozkładu wielkości porów dla zredukowanych podłoży z dodatkiem PMMA

Rys. 52 Obrazy SEM przygotowanych trzech próbek przekrojów poprzecznych ogniw z dodatkiem skrobi ryżowej dla trzech różnych udziałów dodatku w powiększeniach: 1,5kX (lewe)(dla SR 30 pokazano powiększenie 500X), 2,5kX (prawe)

Rys. 53 Krzywe rozkładu wielkości porów dla zredukowanych podłoży z dodatkiem skrobi ryżowej

Rys. 54 *Krzywe sumacyjne rozkładu wielkości porów dla zredukowanych podłoży z dodatkiem skrobi ryżowej*

Rys. 55 *Zestawienie krzywych sumacyjnych rozkładu wielkości porów dla zredukowanych podłoży z dodatkiem różnych materiałów porotwórczych w udziale 25 obj.%*

Rys. 56 *Zestawienie krzywych sumacyjnych rozkładu wielkości porów dla zredukowanych podłoży z dodatkiem różnych materiałów porotwórczych w udziale 30 obj.%*

Rys. 57 *Zestawienie krzywych sumacyjnych rozkładu wielkości porów dla zredukowanych podłoży z dodatkiem różnych materiałów porotwórczych w udziale 35 obj.%*

Rys. 58 *Przetworzone w programie ImageJ obrazy SEM przeznaczone do pomiaru powierzchni przekroju dużych porów w przekroju podłoża. Dla ogniów z grafitem płatkowym (lewy górny), PMMA (prawy górny), skrobią ryżową (dolny)*

Rys. 59 *Schemat obwodu zastępczego wykorzystanego do modelowania wykonanych pomiarów EIS*

Rys. 60 *Wykresy Nyquista dla rzeczywistego pomiaru EIS oraz dopasowanego modelu obwodu zastępczego (lewy), rozkład residuów z modelowania (prawy)*

Rys. 61 *Wykres słupkowy oporności elementów obwodu zastępczego dla manipulowanych warunków pracy pojedynczego ogniwa SOE względem: gęstości prądu elektrolizy, zawartości pary wodnej w paliwie, temperatury*

Rys. 62 *Wykresy DRT dla manipulowanych warunków pracy pojedynczego ogniwa SOE względem: gęstości prądu elektrolizy (górny), zawartości pary wodnej w paliwie (środkowy), temperatury (dolny)*

Rys. 63 *Wykres lepkości dynamicznej mieszanki para wodna – wodór w funkcji stężenia wodoru oraz temperatury*

Rys. 64 *Krzywe polaryzacyjne i-V zmierzone w 800 °C dla różnych stężeń pary wodnej w paliwie dla ogniów SOE z dodatkiem grafitu płatkowego*

Rys. 65 *Krzywe polaryzacyjne i-V zmierzone dla różnych temperatur pracy dla stężenia pary wodnej w paliwie 90 obj.% dla ogniów SOE z dodatkiem grafitu płatkowego*

Rys. 66 *Wykres słupkowy oporności omowych ogniów SOE z dodatkiem grafitu płatkowego*

Rys. 67 Wykres słupkowy oporności elementów obwodu zastępczego dla ogniwo SOE z dodatkiem grafitu płatkowego dla trzech różnych gęstości prądu

Rys. 68 Wykresy DRT dla ogniwo SOE z dodatkiem grafitu płatkowego z porównaniem pomiarów w trzech różnych gęstościach prądu.

Rys. 69 Krzywe polaryzacyjne i-V dla ogniwo SOE z dodatkiem grafitu płatkowego (30% obj.%) o obniżonej temperaturze spiekania zmierzone w 800 °C dla różnych stężeń pary wodnej w paliwie (wykres lewy), zmierzone dla różnych temperatur pracy dla stężenia pary wodnej w paliwie 90 obj.% (wykres prawy)

Rys. 70 Krzywe polaryzacyjne i-V dla ogniwo SOE z dodatkiem grafitu płatkowego (35 obj.%) o obniżonej temperaturze spiekania zmierzone w 800 °C dla różnych stężeń pary wodnej w paliwie (wykres lewy), zmierzone dla różnych temperatur pracy dla stężenia pary wodnej w paliwie 90 obj.% (wykres prawy)

Rys. 71 Wykres słupkowy oporności omowych ogniwo SOE z różnymi temperaturami współspiekania warstw dla dwu dodatków objętościowych materiału porotwórczego

Rys. 72 Wykres słupkowy oporności elementów obwodu zastępczego dla ogniwo SOE z dodatkiem grafitu płatkowego (30 obj.%) dla dwu różnych temperatur współspiekania warstw

Rys. 73 Wykres słupkowy oporności elementów obwodu zastępczego dla ogniwo SOE z dodatkiem grafitu płatkowego (35 obj.%) dla dwu różnych temperatur współspiekania warstw

Rys. 74 Wykresy DRT dla ogniwo SOE z dodatkiem grafitu płatkowego (30 obj.%) dla dwu różnych temperatur współspiekania warstw

Rys. 75 Wykresy DRT dla ogniwo SOE z dodatkiem grafitu płatkowego (35 obj.%) dla dwu różnych temperatur współspiekania warstw

Rys. 76 Krzywe polaryzacyjne i-V zmierzone w 800 °C dla różnych stężeń pary wodnej w paliwie dla ogniwo SOE z dodatkiem PMMA

Rys. 77 Krzywe polaryzacyjne i-V zmierzone dla różnych temperatur pracy dla stężenia pary wodnej w paliwie 90 obj.% dla ogniwo SOE z dodatkiem PMMA

Rys. 78 Wykres słupkowy oporności omowych ogniwo SOE z dodatkiem PMMA

Rys. 79 Wykres słupkowy oporności elementów obwodu zastępczego dla ogniwo SOE z dodatkiem PMMA dla trzech różnych gęstości prądu

Rys. 80 Wykresy DRT dla ogniw SOE z dodatkiem PMMA z porównaniem pomiarów w trzech różnych gęstościach prądu

Rys. 81 Krzywe polaryzacyjne i - V zmierzone w 800 °C dla różnych stężeń pary wodnej w paliwie dla ogniw SOE z dodatkiem skrobi ryżowej

Rys. 82 Krzywe polaryzacyjne i - V zmierzone dla różnych temperatur pracy dla stężenia pary wodnej w paliwie 90 obj.% dla ogniw SOE z dodatkiem skrobi ryżowej

Rys. 83 Wykres słupkowy oporności omowych ogniw SOE z dodatkiem skrobi ryżowej

Rys. 84 Wykres słupkowy oporności elementów obwodu zastępczego dla ogniw SOE z dodatkiem skrobi ryżowej dla trzech różnych gęstości prądu

Rys. 85 Wykresy DRT dla ogniw SOE z dodatkiem skrobi ryżowej z porównaniem pomiarów w trzech różnych gęstościach prądu

Rys. 86 Krzywe polaryzacyjne i - V zmierzone w 800 °C dla różnych stężeń pary wodnej w paliwie dla ogniw SOE z dodatkiem różnych materiałów porotwórczych

Rys. 87 Krzywe polaryzacyjne i - V zmierzone dla różnych temperatur pracy dla stężenia pary wodnej w paliwie 90 obj.% dla ogniw SOE z dodatkiem różnych materiałów porotwórczych

Rys. 88 Wykres słupkowy oporności omowych ogniw SOE z dodatkiem trzech różnych materiałów porotwórczych

Rys. 89 Wykres słupkowy oporności elementów obwodu zastępczego dla ogniw SOE z dodatkiem różnych materiałów porotwórczych dla trzech gęstości prądu

Rys. 90 Wykresy DRT dla ogniw SOE z różnych materiałów porotwórczych z porównaniem pomiarów w trzech gęstościach prądu

Tabela 1 Wartości porowatości podłoży zredukowanych dla różnych udziałów dodatku PMMA w masie ceramicznej

Tabela 2 Wartości porowatości podłoży zredukowanych dla różnych udziałów dodatku trzech rodzajów skrobi w masie ceramicznej

Tabela 3 Wartości porowatości podłoży zredukowanych dla różnych udziałów dodatku kilku rodzajów węgla

Tabela 4 *Charakterystyki warunków dekompozycji wybranych materiałów porotwórczych (źródło: [72])*

Tabela 5 *Wartości porowatości podłoży zredukowanych spiekanych w różnych temperaturach*

Tabela 6 *Zestawienie punktów pracy ogniwa SOE dla pomiarów EIS*

Tabela 7 *Zestawienie warunków pracy, dla których zmierzono charakterystyki napięciowo-prądowe I-V*

Tabela 8 *Ustawienia dla pomiarów charakterystyk I-V i EIS*

Tabela 9 *Składy mas przeznaczonych do wtrysku wysokociśnieniowego dla różnych udziałów dodatku materiału porotwórczego*

Tabela 10 *Skład poszczególnych warstw ogniwa dla ogniw z serii 1-3*

Tabela 11 *Skład poszczególnych warstw ogniwa dla ogniw z serii 4*

Tabela 12 *Zestawienie wszystkich 11 wytworzonych w ramach badań, modyfikowanych ogniw SOE*

Tabela 13 *Zestawienie wyników porozymetrii rtęciowej dla próbek podłoży zredukowanych i niezredukowanych*

Tabela 14 *Wyniki analizy graficznej obrazów SEM przekrojów podłoży poszczególnych ogniw*

Tabela 15 *Parametry poszczególnych elementów obwodu zastępczego dopasowanego dla wybranego pomiaru EIS*