

Warszawa, dn. 09.08.2024 r.

Mgr inż. Stanisław Jagielski
Autor pracy

Streszczenie rozprawy doktorskiej nt.:

„Modyfikacje mikrostruktury porowatej podłoża 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”

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 wykorzystana 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 (~1000 μm), 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

badan 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 połówkowych 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



Podpis Doktoranta

