



Fundusze Europejskie
dla Rozwoju Społecznego



Rzeczpospolita
Polska

Dofinansowane przez
Unię Europejską



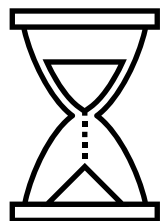
Platforma PGEDU+: Rozwój kwalifikacji i
kompetencji osób dorosłych

Wysokotemperaturowe ogniwa paliwowe i elektrolizery – budowa i materiały

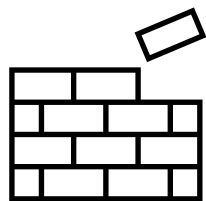
Mgr inż. Bartłomiej Lemieszek
Gdańsk 2025

Projekt współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego Plus
w ramach programu Fundusze Europejskie dla Rozwoju Społecznego 2021 - 2027

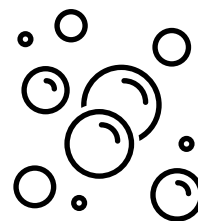
Plan prezentacji



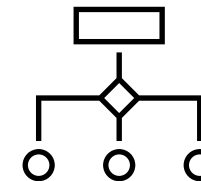
**Wprowadzenie –
Rys historyczny**



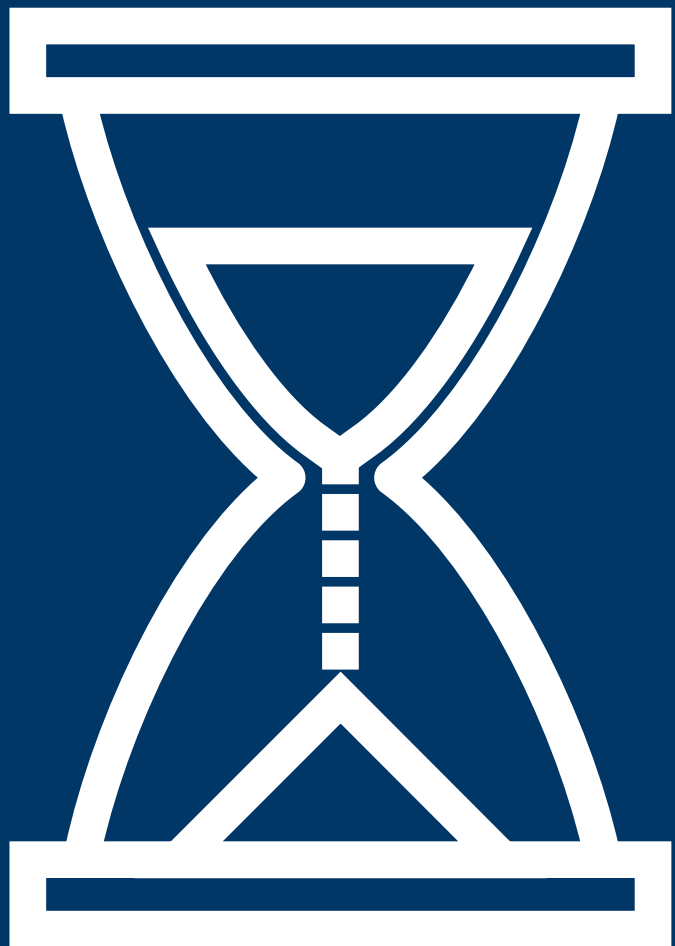
**Budowa
SOFC/SOEC**



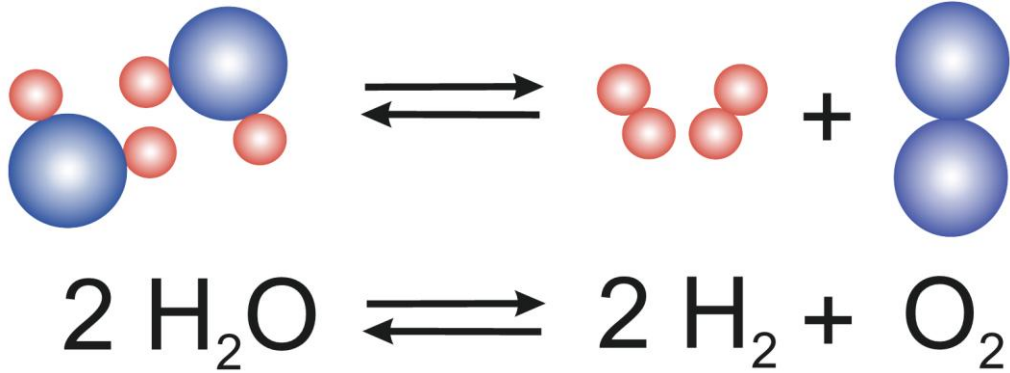
**Materiały
wykorzystywane
w technologii
SOFC/SOEC**



**Podsumowanie
prezentacji**

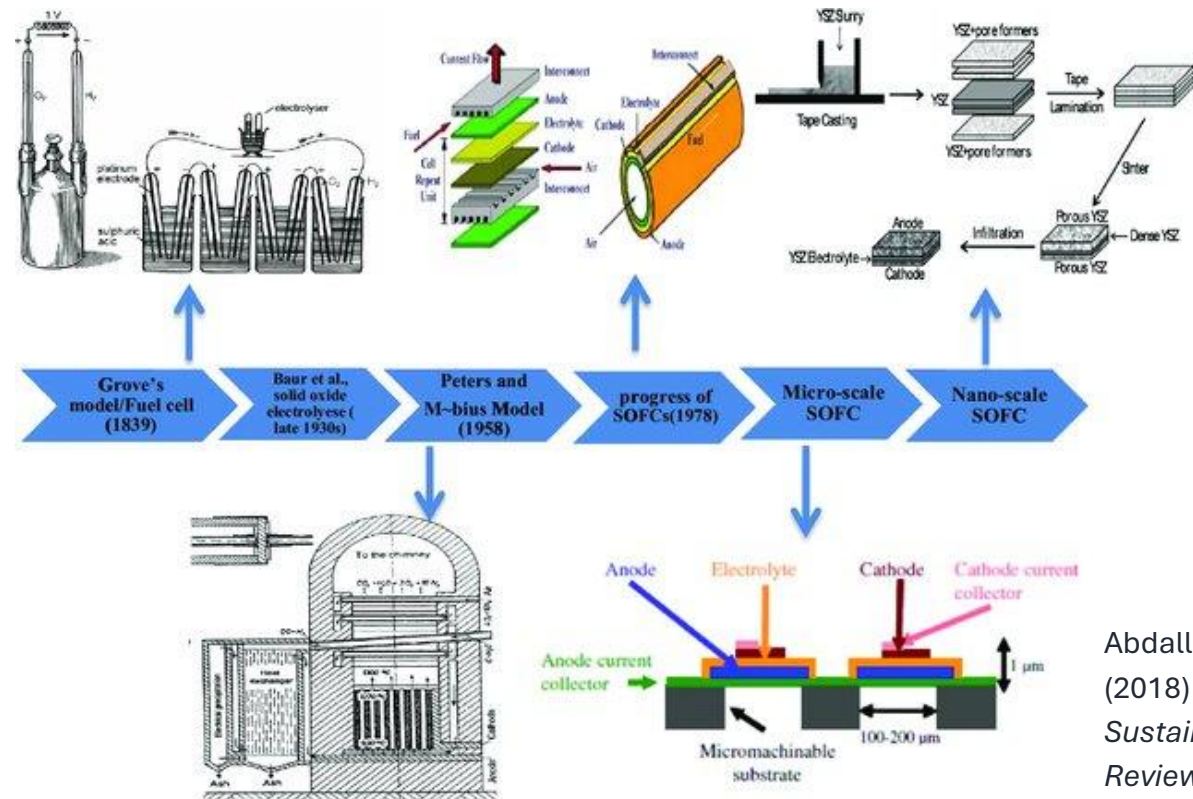


Wprowadzenie – Rys historyczny



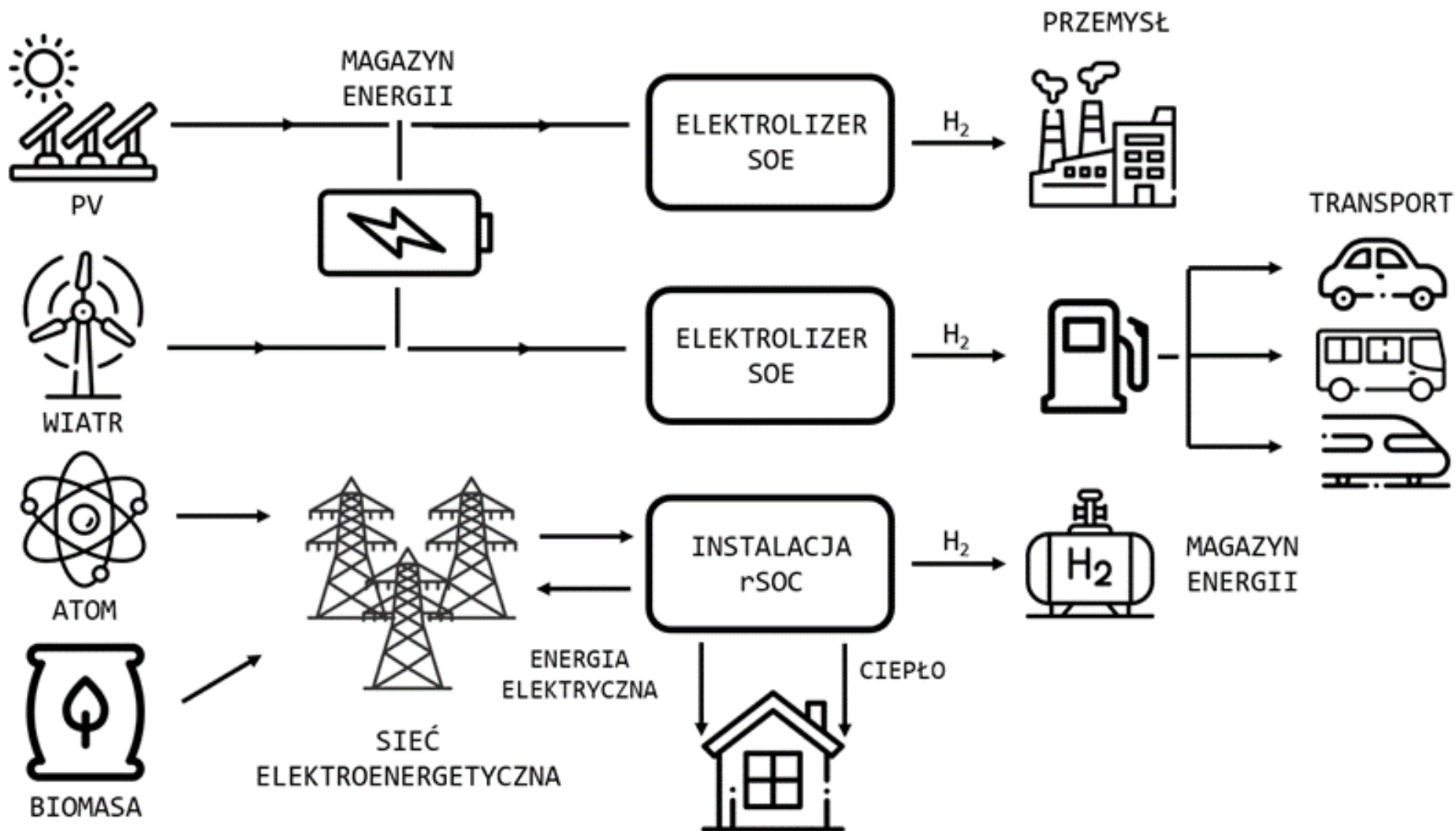
Koncepcja elektrochemicznej reakcji rozkładu wody na wodór i tlen oraz reakcji odwrotnej wytwarzania energii poprzez reakcję wodoru z tlenem jest znana od początków XIX wieku.

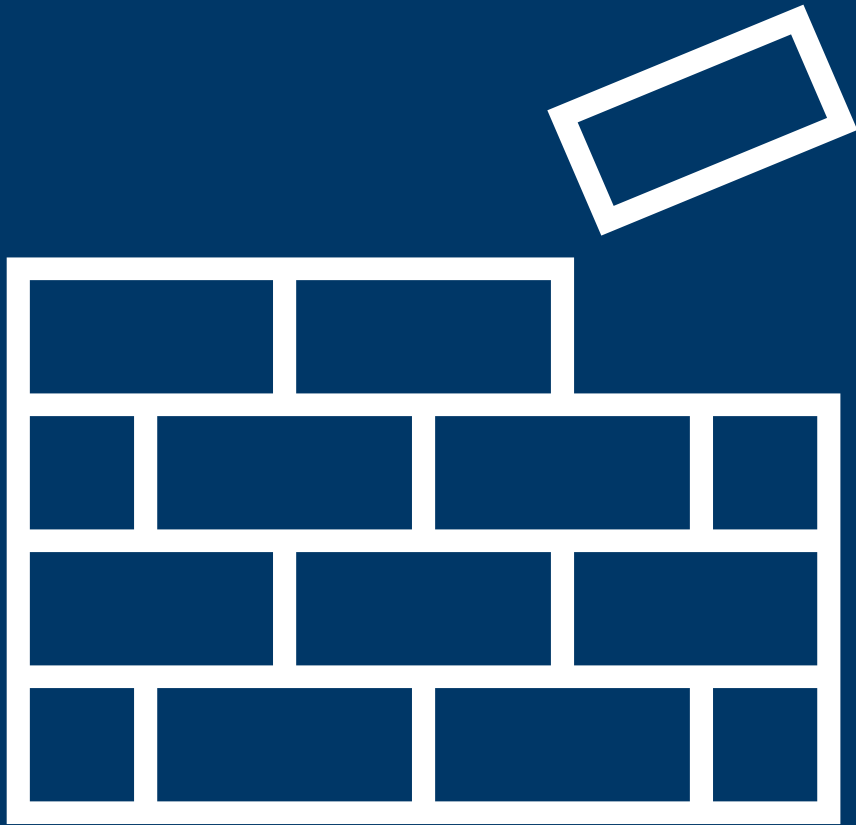
Pierwsze wysokotemperaturowe ogniwo opracowali Baur i Preis w 1937 roku, wykorzystując materiały takie jak tlenek cyrkonu stabilizowany itrem, tlenek żelaza oraz żelazo a ogniwo pracowało w temperaturze powyżej 1000 °C



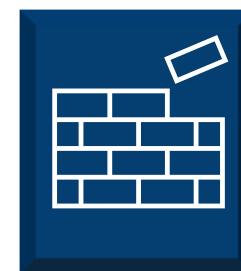


Wprowadzenie – Power to X





Budowa SOFC/SOEC

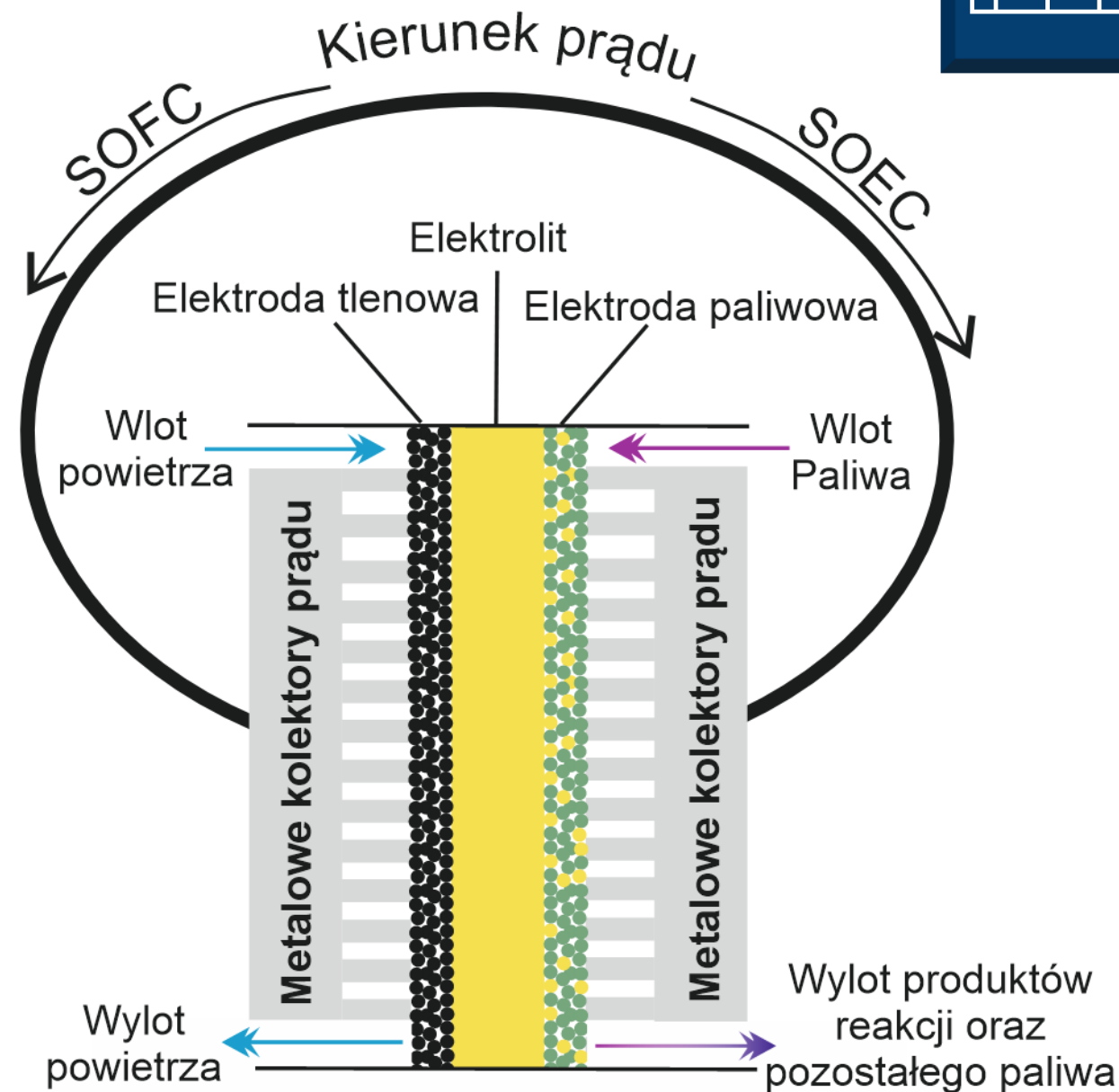


Ogniwo:

- Elektroda tlenowa (katoda/anoda)
- Elektroda paliwowa (anoda/katoda)
- Elektrolit
- Warstwy barierowe
- Warstwy funkcyjne

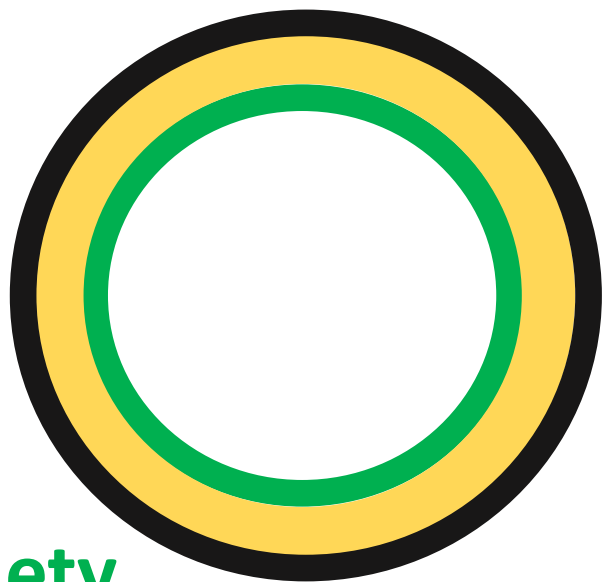
Stos:

- Metalowe interkonekty
- Uszczelnienie ceramiczno-szklane
- Płyty końcowe – zapewniające docisk
- Obudowa
- Elementy pomocnicze





Rurowe



Zalety

Wysoka wytrzymałość mechaniczna,
Brak potrzeby stosowania uszczelnień
wysokotemperaturowych.

Wady

Niższa gęstość mocy,
Wyższe koszty produkcji.

Płaskie



Zalety

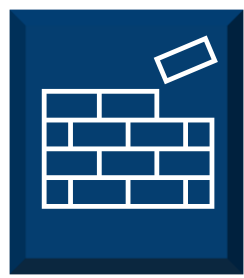
Wyższa gęstość mocy
Niższe koszty produkcji

Wady

Ograniczona wytrzymałość mechaniczna
Konieczność stosowania uszczelnień
wysokotemperaturowych.

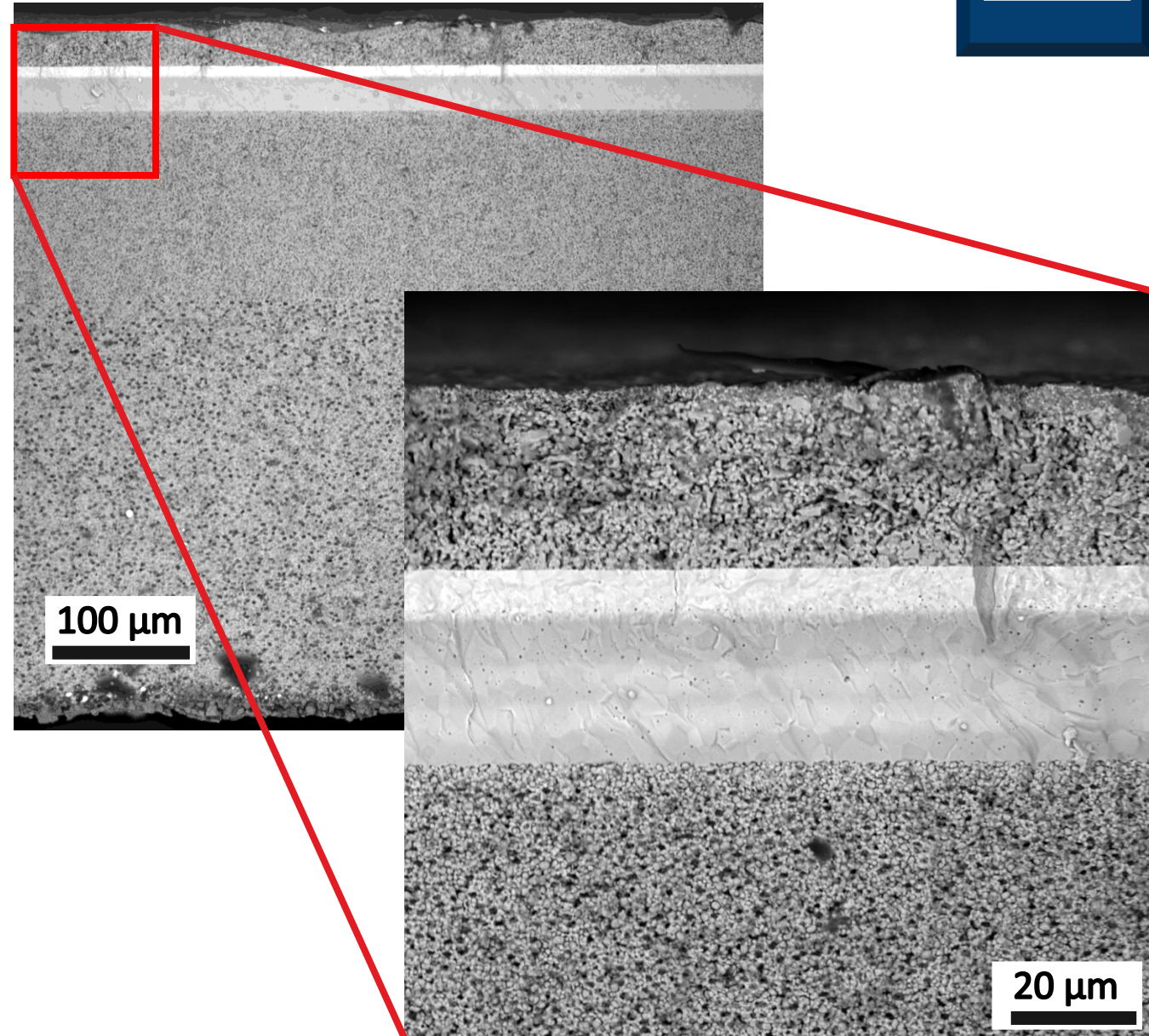


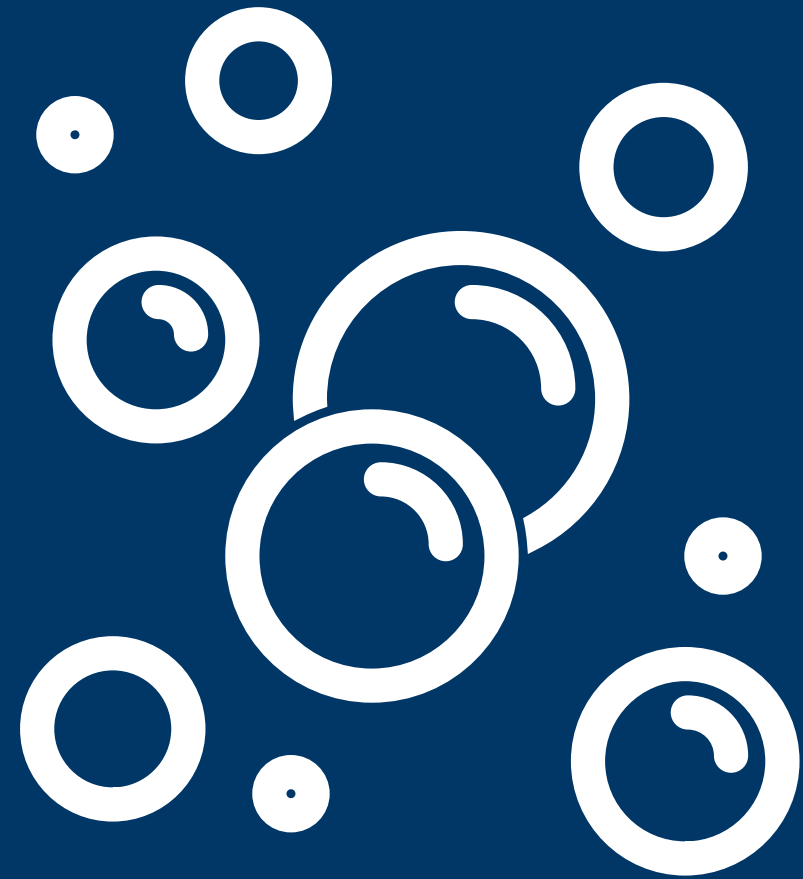
Wprowadzenie - generacje



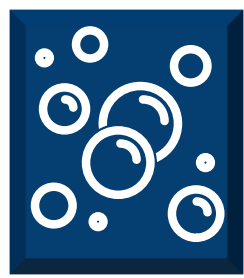
Generacje:

- Electrolyte-supported – Wsparcie mechaniczne stanowi gruby elektrolit
- Anode/cathode-supported – Wsparcie mechaniczne stanowi jedna z elektrod
- Metal-supported – Wsparcie mechaniczne stanowi porowaty metal odpowiadający za odpowiednią dystrybucję gazu i odprowadzenie elektryczne
- Micro- SOC





**Materiały
wykorzystywane
w technologii
SOFC/SOEC**



Podstawowe:

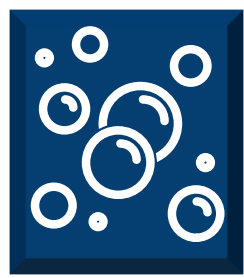
- ✓ Wysoka przewodność jonowa $>10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$
- ✓ Wysoka przewodność elektronowa $>$ większa niż $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$
- ✓ Odpowiednio wysokie właściwości elektrokatalityczne dla reakcji elektrodowej
- ✓ Porowatość umożliwiająca dostęp gazu $\sim 30\text{--}40\%$
- ✓ Stabilność przez długi czas ($>40\ 000$ godzin) w warunkach pracy
- ✓ Brak reaktywności względem elektrolitu i innych komponentów
- ✓ Łatwość wytwarzania

Pożądane:

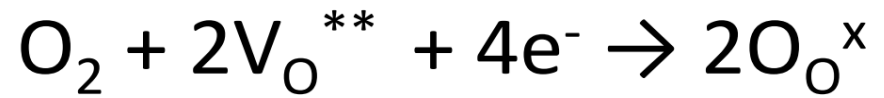
- Dobre właściwości termomechaniczne
- Odporność na zanieczyszczenia przenoszone z gazem (np. S, Cr, H_2O i CO_2)
- Dopasowany współczynnik rozszerzalności cieplnej do elektrolitu i materiałów interkonektów



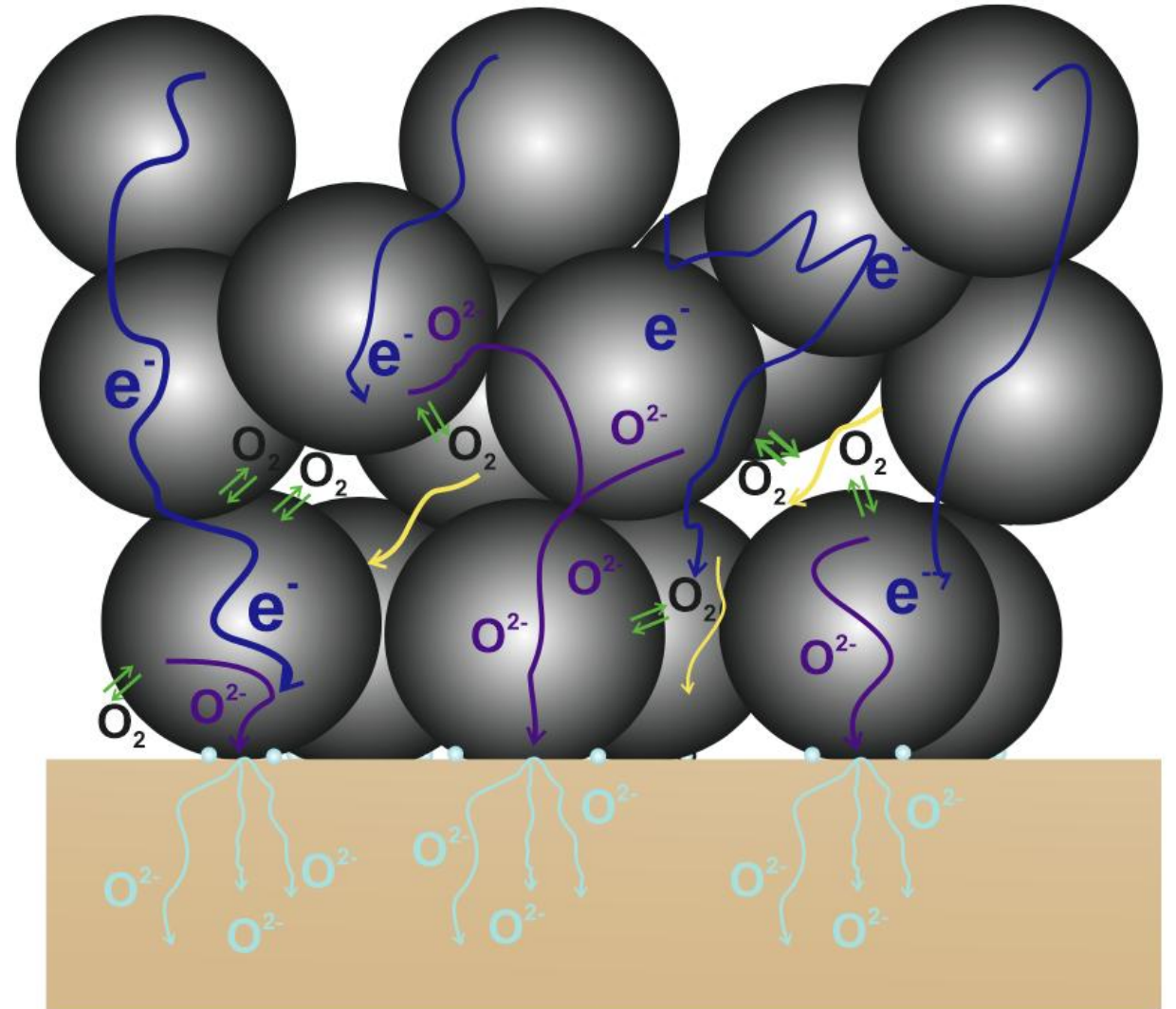
Elektroda tlenowa



Elektroda tlenowa zbudowana jest z materiału, w którym tlen z powietrza jest redukowany poprzez reakcję elektrochemiczną:

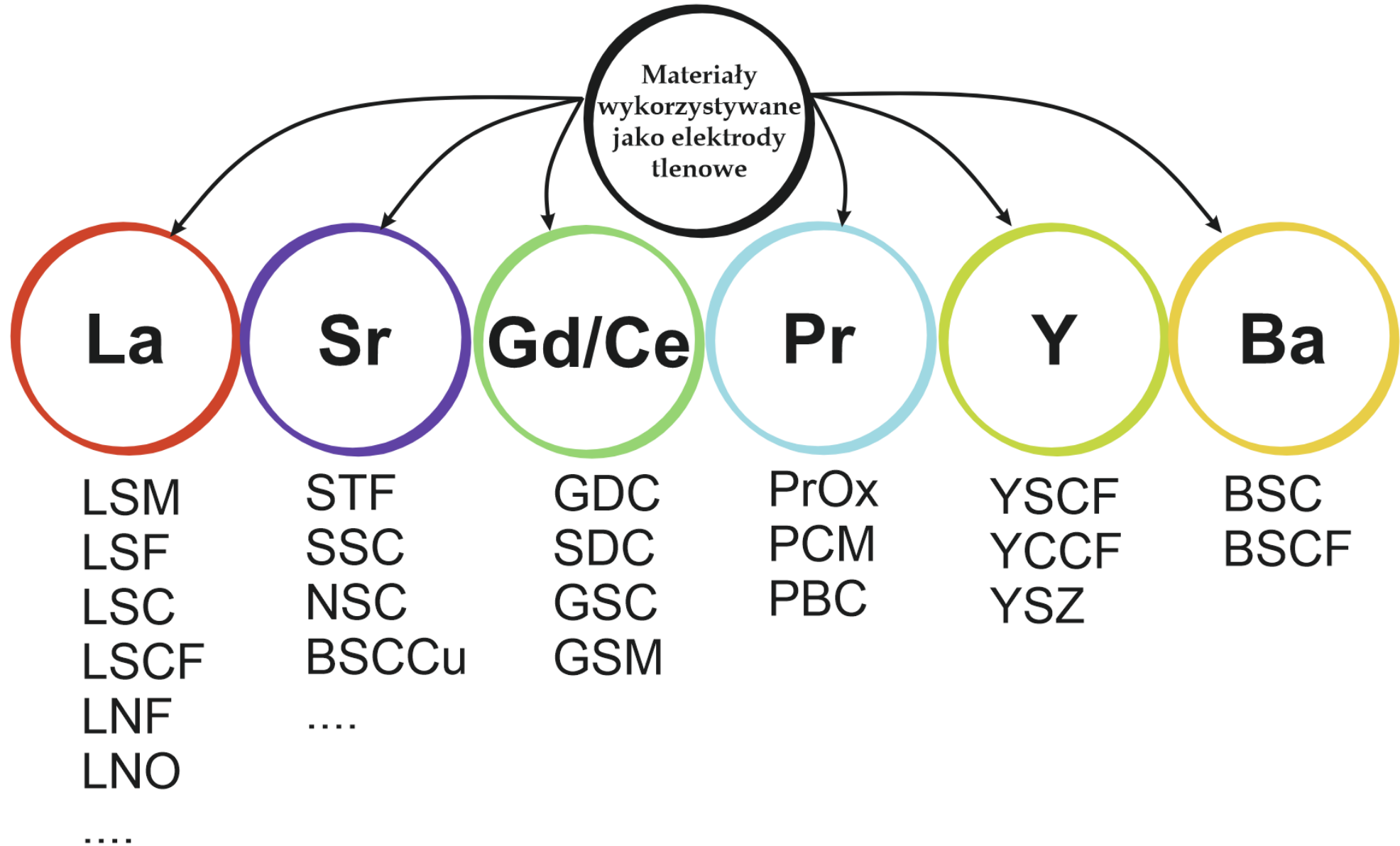


Lub uwalniany w reakcji:



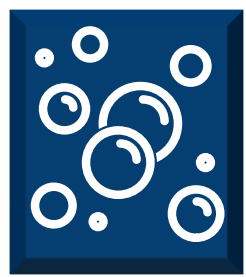


Materiały na elektrody tlenowe





Materiały na elektrody tlenowe – LSM/LSC/LSCF



Wszystkie trzy związki należą do grupy tlenków perowskitowych, o generalnej formule ABO_3 . Gdzie A stanowi zazwyczaj duży kation należący do berylowców lub metali ziem rzadkich a B (mniejszy) najczęściej jest kationem metalu przejściowego.

LSM – $La_xSr_{1-x}MnO_{3-\delta}$

- Niemal czysty przewodnik elektryczny $> 100 \text{ S/cm}$ (powyżej 800°C)
- Bardzo niskie przewodnictwo jonowe 10^{-7} - $10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ w 800°C
- Odpowiedni współczynnik rozszerzalności cieplnej 11.3 – $12.4 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ dopasowany z innymi elementami układu

LSC – $La_xSr_{1-x}CoO_{3-\delta}$

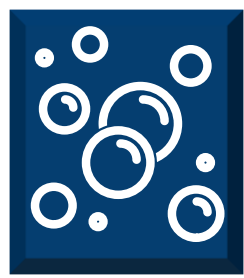
- Mieszany przewodnik $> 100 \text{ S/cm}$ (powyżej 600°C)
- Wysokie przewodnictwo jonowe $0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ w 600°C
- Niedopasowany współczynnik rozszerzalności cieplnej 17 – $21 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$
- Reaktywny z elektrolitem YSZ
- Reaguje z H_2O i CO_2 , wrażliwy na Cr

LSCF – $La_xSr_{1-x}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$

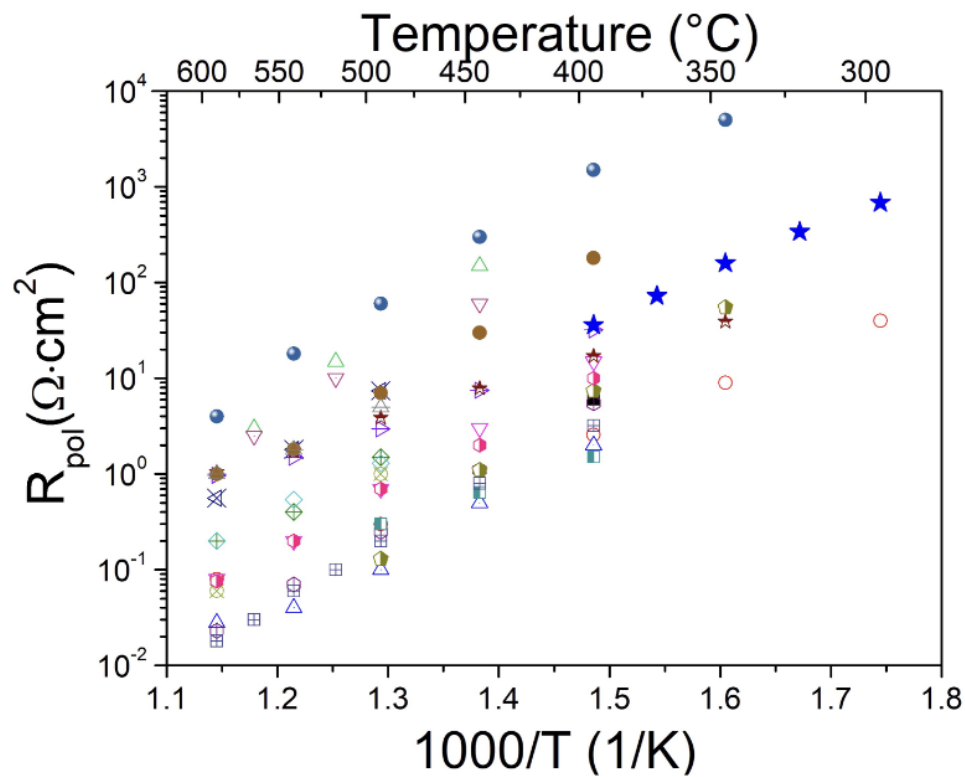
- Mieszany przewodnik $> 200 \text{ S/cm}$ (powyżej 600°C)
- Wysokie przewodnictwo jonowe $0.01 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ w 600°C
- Niedopasowany współczynnik rozszerzalności cieplnej 15 – $17 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$
- Reaktywny z elektrolitem YSZ
- Reaguje z H_2O i CO_2 , wrażliwy na Cr



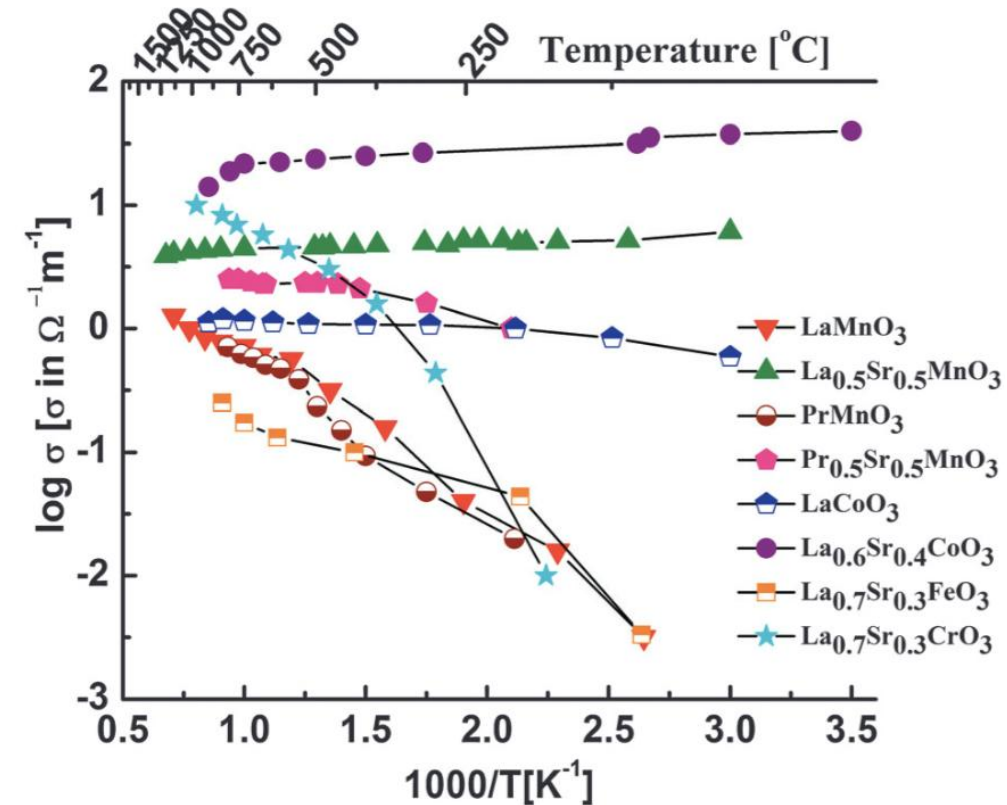
Materiały na elektrody tlenowe – LSM/LSC/LSCF



Aktywność elektrochemiczna i przewodnictwo elektryczne różnych materiałów przeznaczonych na elektrody tlenowe



- △ Nicolett et al. CGO infiltrated by Pr_6O_{11} ⁶
- ▽ Nicolett et al. CGO infiltrated by $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ⁶
- ◇ Hu et al. $\text{SrCo}_{0.8175}\text{Sb}_{0.1875}\text{O}_{3-5}$ ⁷
- Hayd et al. LSC ~200 nm⁹
- Kim et al. 2D LSC-LSCF¹⁶
- Samson et al. CGO infiltrated by LSC¹⁷
- Samson et al. CGO infiltrated by LSC¹⁷
- ▽ Samat et al. LSC ~1 μm¹⁸
- Januschewsky et al. LSC ~200 nm¹⁹
- Kamecki et al. LSC 400 nm⁴⁰
- Garbayo et al. LSC ~350 nm⁴²
- ◇ Bagarinao et al. LSC ~1 μm⁴³
- ★ Noh et al. LSC ~1 μm⁵⁸
- Hayd et al. LSC ~200 nm⁵⁹
- Sari et al. LSC113-LSC214 0.55:0.45⁶⁰
- △ Beckel et al. LSCF ~500 nm⁶¹
- ▽ Beckel et al. LSCF-CGO ~500 nm⁶¹
- × Guo et al. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ - $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ ⁶²
- △ Choi et al. LSC ~2.5 μm⁶³
- ◇ Peters et al. LSC ~300 nm⁶⁴
- ★ This work 400°C



Lemieszek B, Ilickas M, Jamroz J, et al. Enhanced electrochemical performance of partially amorphous $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ oxygen electrode materials for low-temperature solid oxide cells operating at 400 °C. *Appl Surf Sci.* 2024;670.

Singh, K., Nowotny, J., & Thangadurai, V. (2013). Amphoteric oxide semiconductors for energy conversion devices : a tutorial review. *Chemical Society Reviews*, 42(5), 1961-1972. <https://doi.org/doi:10.1039/c2cs35393h>



Większość rozwiązań stosowanych jako elektrody paliwowe skupia się na zastosowaniu kompozytu niklu i materiały elektrolitu

Tryb	Paliwo	Funkcja
Ogniwo paliwowe - SOFC	H ₂	Katalizator elektroutleniania wodoru i wytworzenia produktu - H ₂ O
Ogniwo paliwowe - SOFC	Węglowodory	Katalizator do elektroutleniania paliw i reformingu węglowodorów oraz do odwrotnej reakcji konwersji tlenku węgla z parą wodną
Elektrolizer - SOEC	H ₂ O	Katalizator do reakcji rozpadu wody na wodór i tlen
Elektrolizer - SOEC	H ₂ O/CO ₂	Katalizator do reakcji elektrolizy wody i CO ₂ oraz do odwrotnej reakcji konwersji tlenku węgla z parą wodną



Większość rozwiązań stosowanych jako elektrody paliwowe skupia się na zastosowaniu kompozytu niklu i materiały elektrolitu

Ni-YSZ

- Zapewnione wysokie przewodnictwo elektryczne dzięki Ni
- Zapewnione wysokie przewodnictwo elektryczne dzięki YSZ
- Odpowiedni współczynnik rozszerzalności cieplnej
- Stabilność w warunkach silnie redukujących
- Osadzanie węgla podczas reformingu i łatwe zatrucie siarką

Ni-CGO

- Zapewnione wysokie przewodnictwo elektryczne dzięki Ni i częściowo Ce^{3+}
- Zapewnione wysokie przewodnictwo elektryczne dzięki CGO
- Odpowiedni współczynnik rozszerzalności cieplnej
- Przewodnictwo jonowe można kontrolować poprzez dodawanie tlenków domieszek akceptorowych
- Zdolność do wychwytywania związków siarki

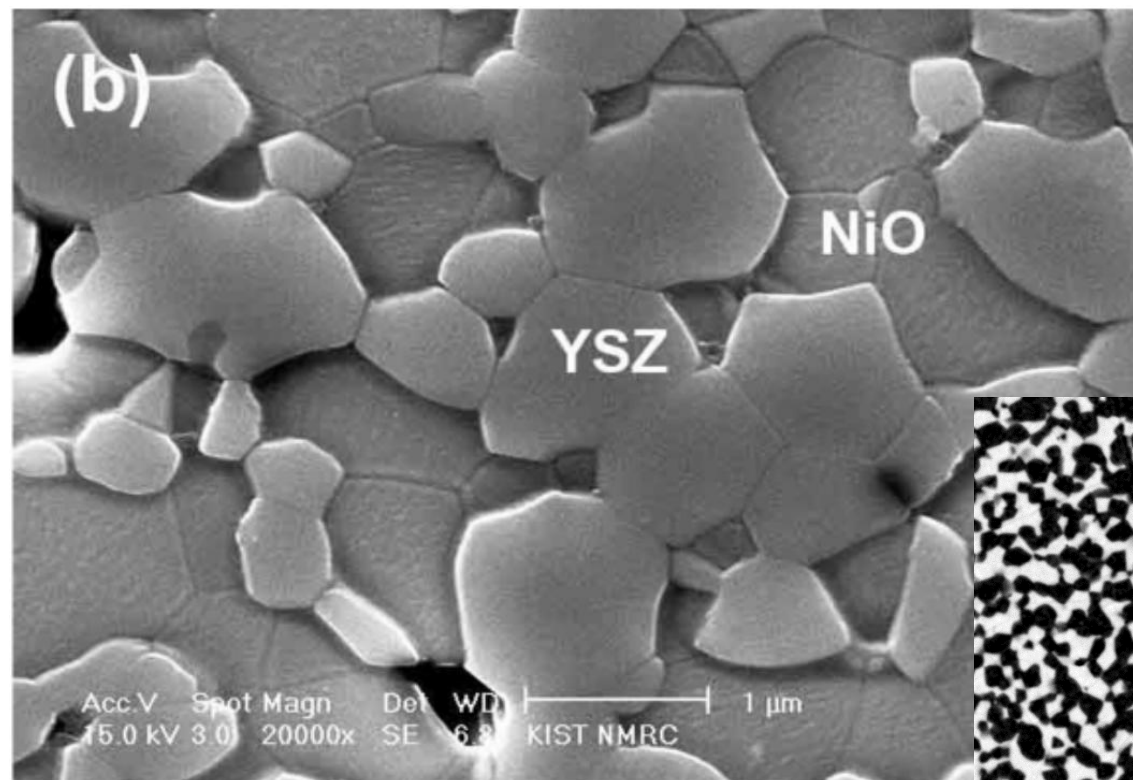
Inne materiały

- Stosowane materiały perowskitowe i podwójne perowskity jak LSCr, SFM czy STO
- Średnie przewodnictwo zarówno elektryczne jak i jonowe
- Zbliżony współczynnik rozszerzalności cieplnej
- Dobra stabilność w warunkach silnie redukujących
- Odporne na osadzanie węgla i zatrucie siarką
- Potencjalne zastosowanie w średnich zakresach temperatur

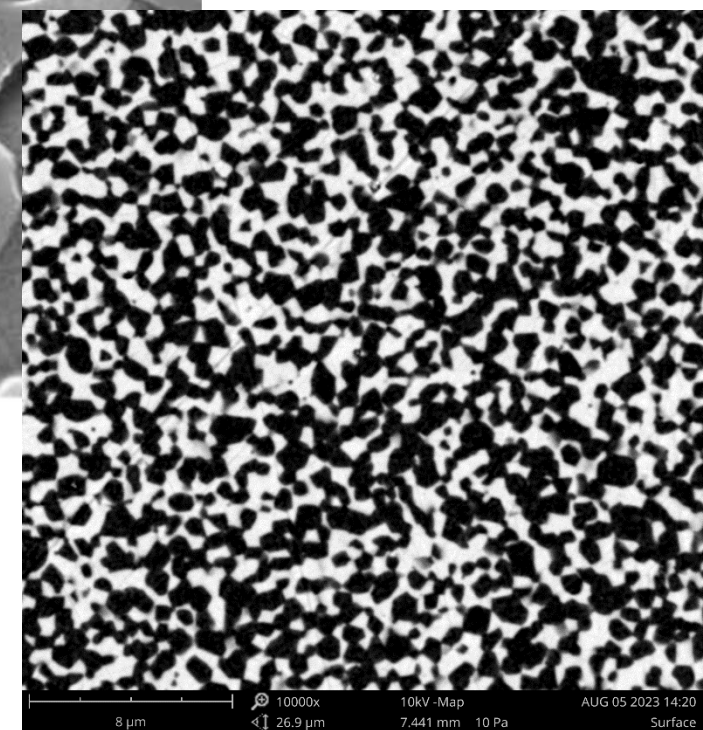


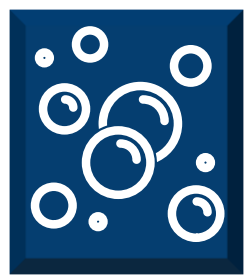
Czynniki wpływające na wydajność elektrody

- wielkość cząstek NiO i YSZ
- porowatość (często zwiększona przez substancje porotwórcze)
- temperatura spiekania
- połączone sieci Ni i YSZ muszą się wzajemnie przenikać
- Aglomeracja cząstek niklu



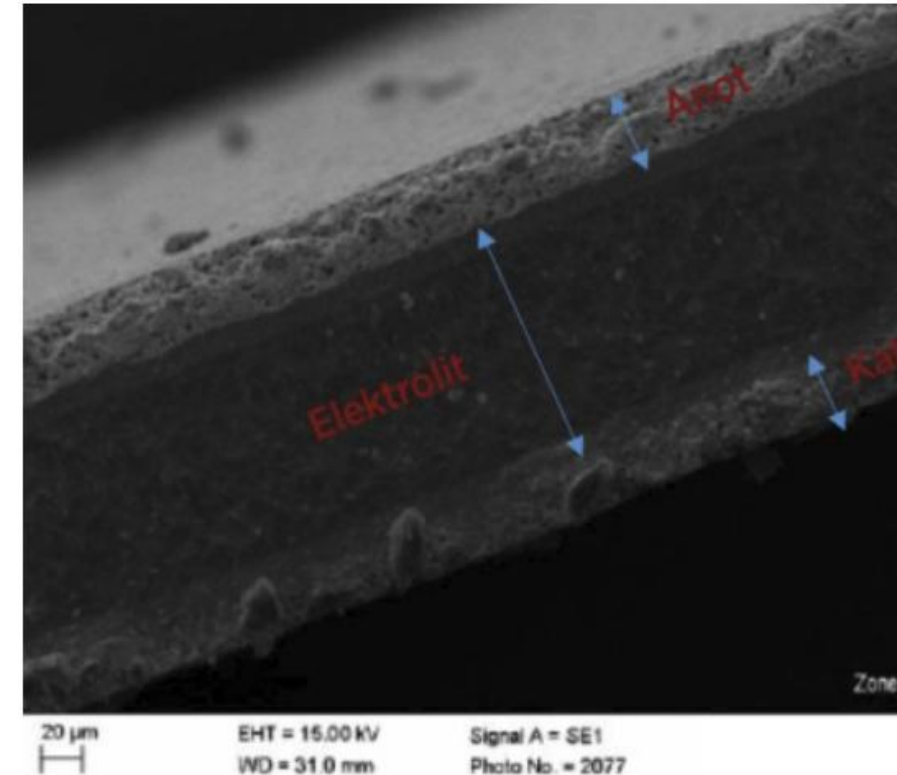
<https://www.jkcs.or.kr/journal/Table.php?xn=jkcs-55-4-376.xml&id=>





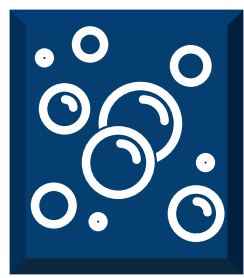
Wymagania stawiane materiałom przeznaczonym na elektrolit

- Wysokie przewodnictwo jonowe ($0,01-0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
- Niska przewodność elektryczna
- Stabilność w szerokim zakresie aktywności tlenu i temperatury – brak przejść fazowych, redukcji w wodorze
- Stabilność przez długi czas ($>40\ 000 \text{ h}$)
- Brak występowania reakcji z elektrodami i innymi komponentami
- Dobre właściwości mechaniczne
- Możliwość uzyskania niskiej porowatości umożliwiająca izolację gazów
- „Łatwy” w przetwarzaniu w szczelną membranę





Materiały wykorzystywane jako elektrolit

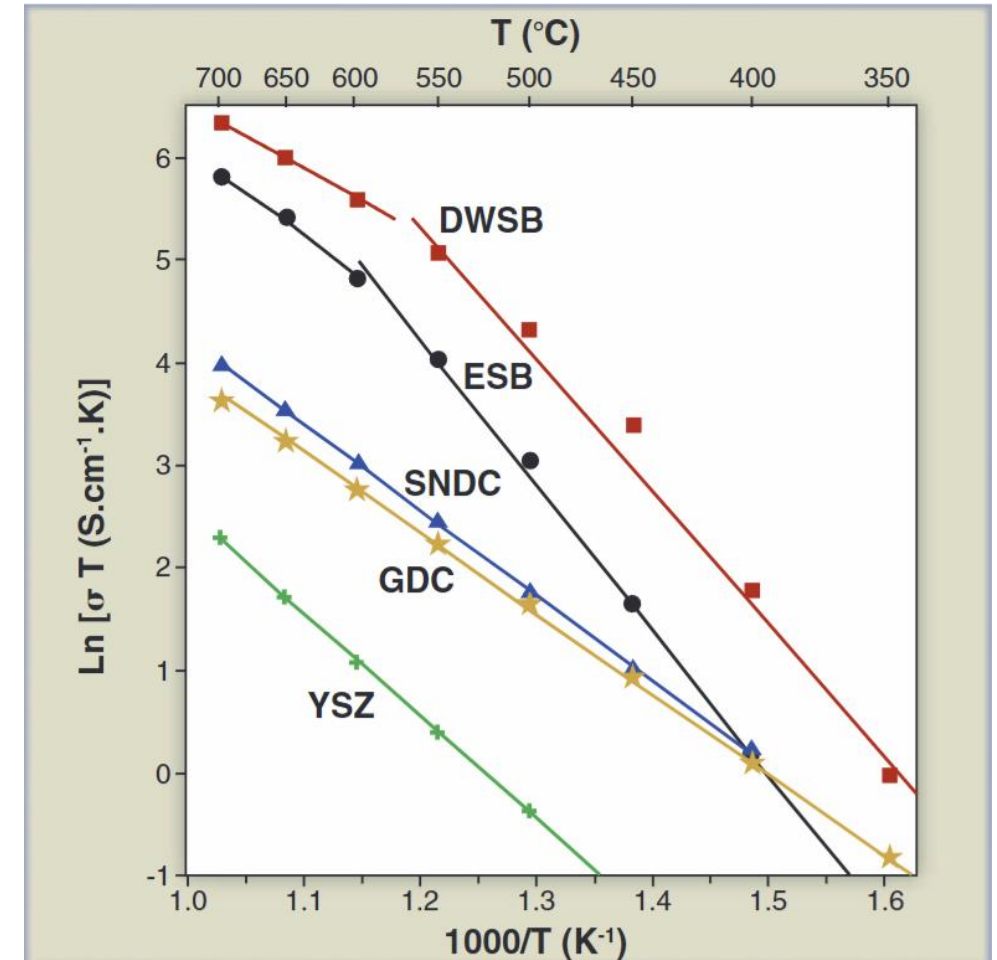


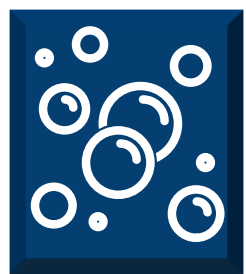
Do najpowszechniej stosowanych materiałów na elektrolit w ogniwie stosuje się materiały:

- YSZ – $Y_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$
- SSZ – $Sc_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$
- CGO/GDC – $Ce_xGd_{1-x}O_{2-\delta}$
- SDC – $Ce_xSm_{1-x}O_{2-\delta}$
- Domieszkowany ortogalanian lantanu – np. LSGM – $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mn_yO_{3-\delta}$

I z materiałów potencjalnie mogących znaleźć zastosowanie:

- ESB – $Er_xBi_{2-x}O_3$
- DWSB – $Dy_{0.08}W_{0.04}Bi_{0.88}O_{1.56}$
- BZCY – $BaZr_{1-x}Ce_xY_xO_{3-\delta}$ – przewodnik protonowy





Wymagania stawiane interkonektom:

- Wysoka przewodność elektryczna
- Strukturalna, mikrostrukturalna stabilność chemiczna i fazowa
- Szczelność (nieprzepuszczalność dla tlenu i wodoru)
- Dopasowanie współczynnika rozszerzalności cieplnej do materiałów elektrodowych i elektrolitycznych
- Odporność na utlenianie, siarczowanie i osadzanie węgla
- Umiarkowana wytrzymałość mechaniczna ($\sigma > 100$ MPa)
- Niski koszt
- Łatwość wytwarzania i kształtowania





Materiały wykorzystywane w interkonektach

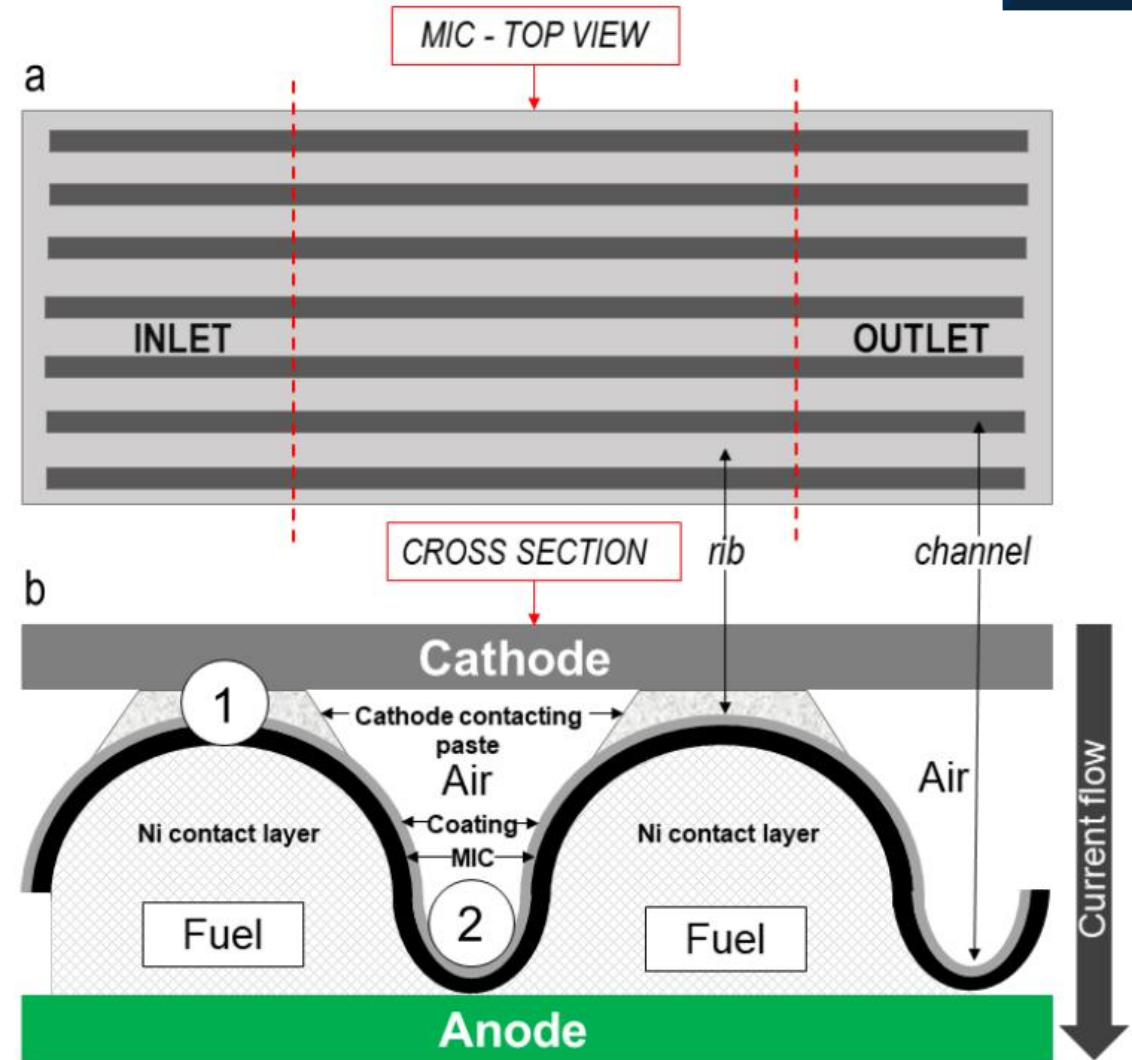
W pierwotnych systemach o temperaturze pracy przekraczającej 900 °C stosowano materiały ceramiczne charakteryzujące się odpowiednio wysoką przewodnością elektryczną i stabilnością w wysokich temperaturach jak: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$.

Rzeczywista technologia pozwoliła na obniżenie temperatury pracy i stosowanie metalicznych odpowiedników wśród których należy wymienić ferrytyczne stale:

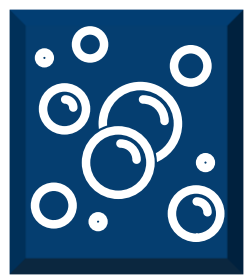
- Crofer 22 APU
- Crofer 22 H

Stale austenityczne:

- AISI 441
- AISI 310S,
- Inconel 600/601



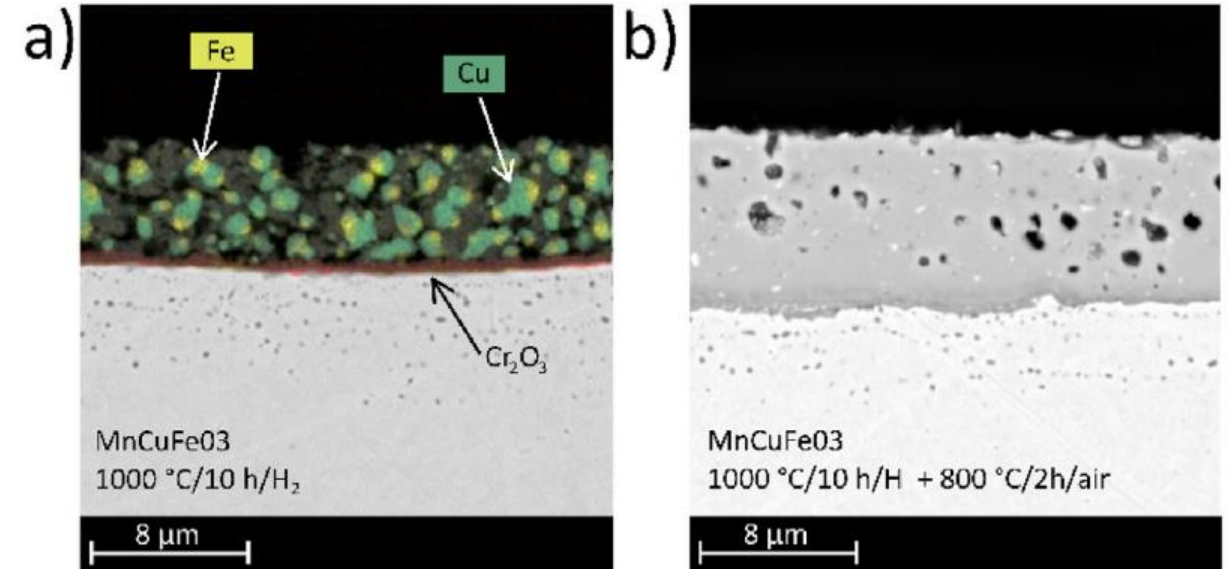
Materiały wykorzystywane w interkonektach



Obecnie stosowane temperatury nadal wymagają stosowania warstw ochronnych w celu spowolnienia procesu korozji, oraz zablokowaniu występowania zjawiska parowania chromu – zatrującego elektrodę tlenową.

Materiały stosowane na powłoki ochronne:

- Tlenki metali ziem rzadkich – (np.: Y_2O_3 , Gd_2O_3 , CeO_2)
- Tlenki perowskitowe ABO_3 (np.: $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$, $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$)
- Tlenki spinelowe AB_2O_4 (np.: $MnCo_2O_4$, $CuMn_2O_4$)
- Inne materiały ceramiczne (np.: $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$, hydroksyapatyty)



Materiały wykorzystywane w interkonektach



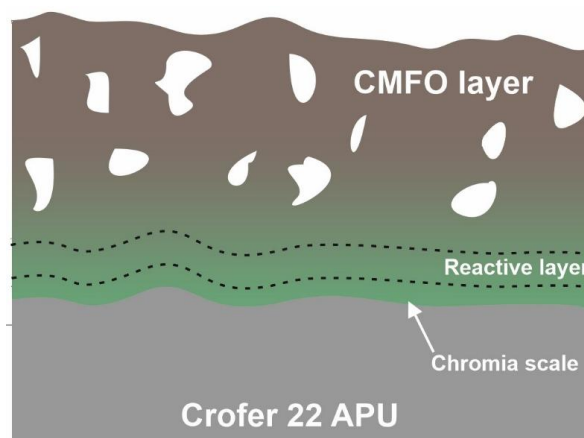
MnCo₂O₄:

- skutecznie hamuje dyfuzję chromu
- Spowalnia dyfuzję tlenu
- Odpowiednio wysoka przewodność elektryczna (10–100 S·cm⁻¹)
- łatwość w przygotowaniu warstw
- Wysoka zawartość kobaltu – cena i kluczowy charakter tego pierwiastka w innych dziedzinach

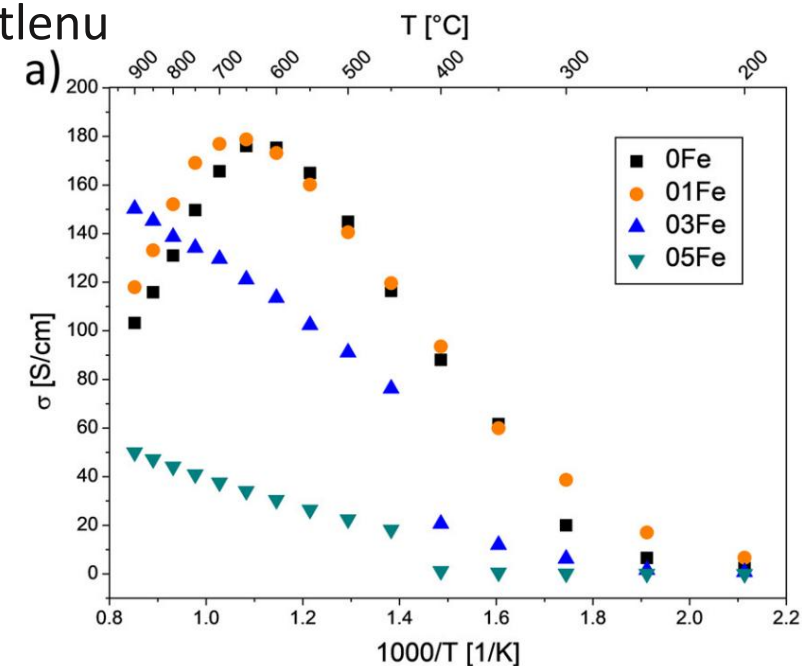


CuMn₂O₄:

- Średnio skutecznie hamuje dyfuzję chromu
- Blokuje dyfuzję tlenu
- Wysoka przewodność elektryczna (~200 S·cm⁻¹)
- łatwość w przygotowaniu warstw
- Słaba stabilność związku w warunkach obniżonego ciśnienia parcjalnego tlenu

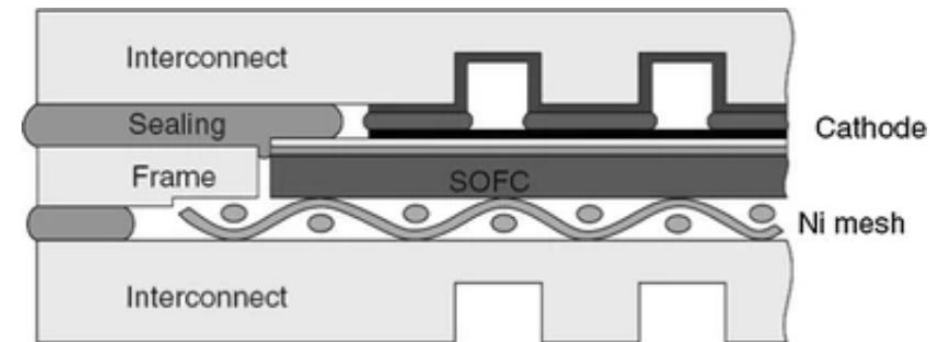
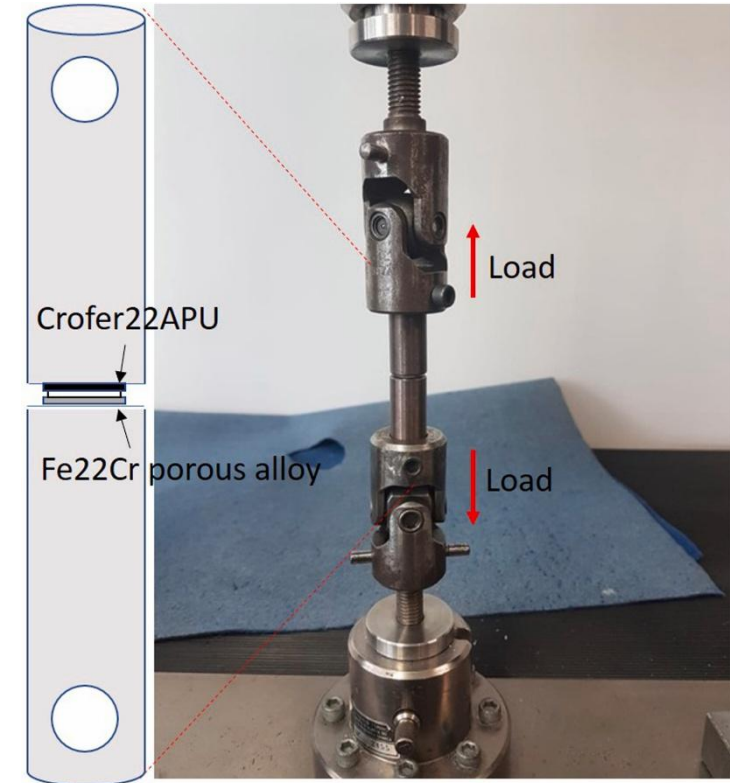


Lemieszek, B. *et al.* (2024)

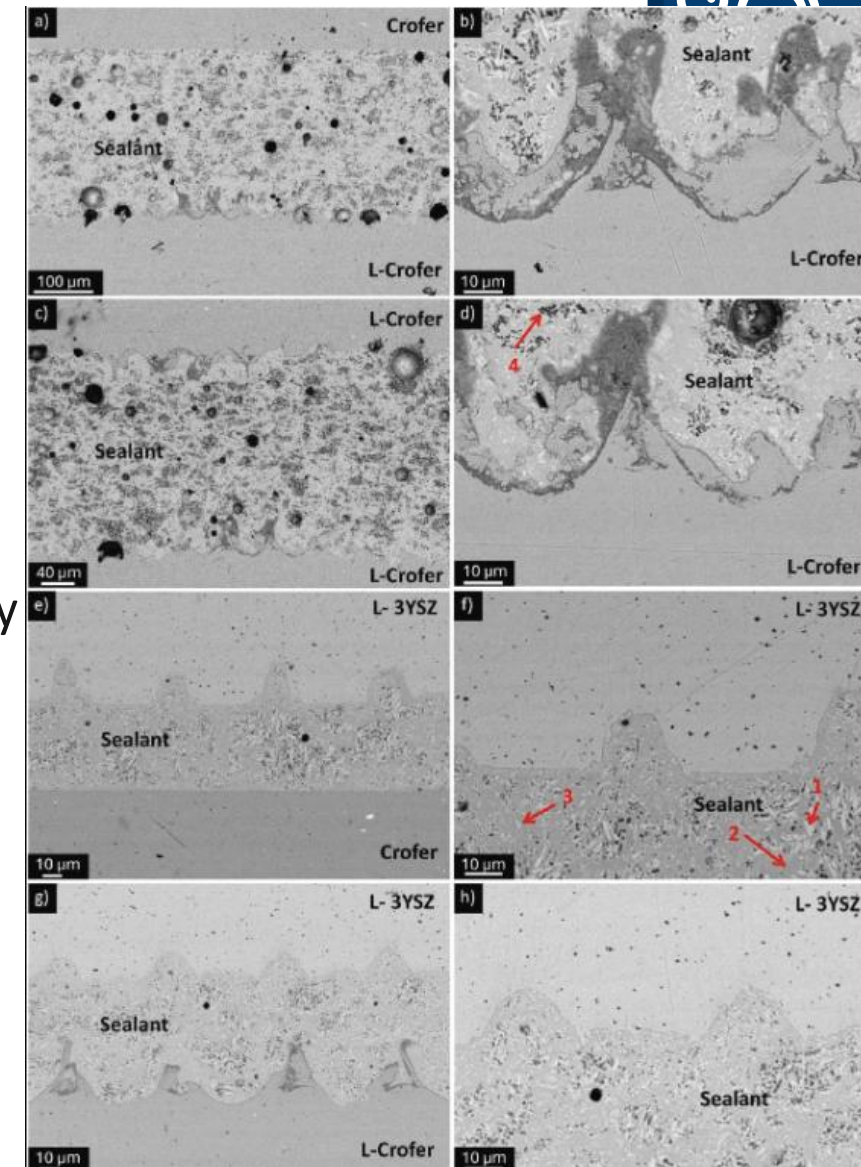
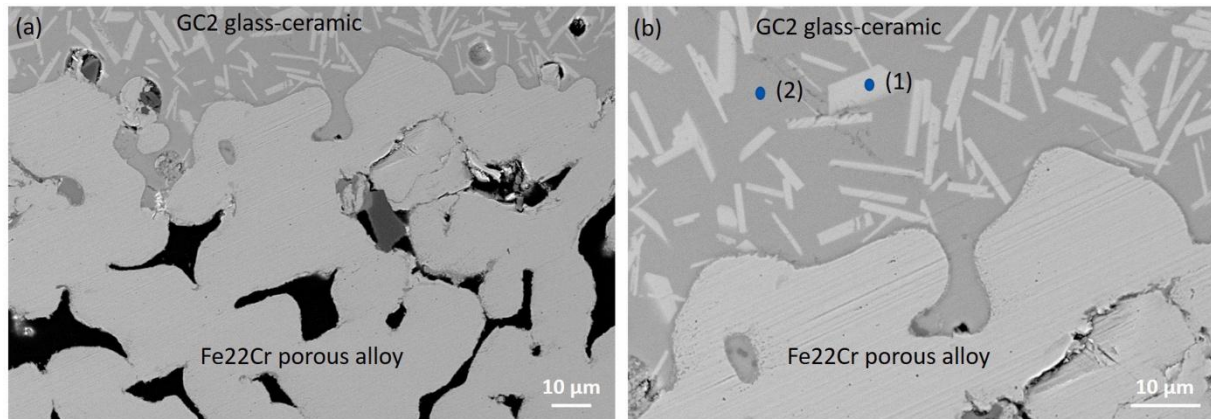




- W SOC uszczelnienia muszą zapewnić gazoszczelność, izolację elektryczną i stabilność w 600–900°C.
- Najczęściej stosuje się szkła uszczelniające, szkło-ceramiki kompozyty szkło + ceramika
- Typowe układy materiałowe szkła borokrzemianowe, szkła/szkło-ceramiki z układów BaO-SiO_2 , SrO-SiO_2 , $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ kompozyty z dodatkiem Al_2O_3 , YSZ, mullitu lub włókien ceramicznych.
- **Zalety: dobre zwilżanie i wypełnianie szczelin, możliwość dopasowania CTE do stali i elektrolitu, łatwość formowania i łączenia elementów stosu.**



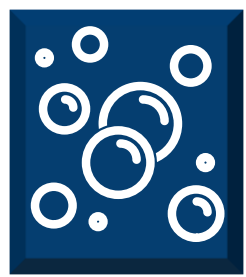
- W SOFC uszczelnienia muszą zapewnić gazoszczelność, izolację elektryczną i stabilność w 600–900°C.
- Najczęściej stosuje się szkła uszczelniające, szkło-ceramiki kompozyty szkło + ceramika
- Typowe układy materiałowe szkła borokrzemianowe, szkła/szkło-ceramiki z układów BaO-SiO_2 , SrO-SiO_2 , $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ kompozyty z dodatkiem Al_2O_3 , YSZ, mullitu lub włókien ceramicznych.
- **Zalety: dobre zwilżanie i wypełnianie szczelin, możliwość dopasowania CTE do stali i elektrolitu, łatwość formowania i łączenia elementów stacku.**



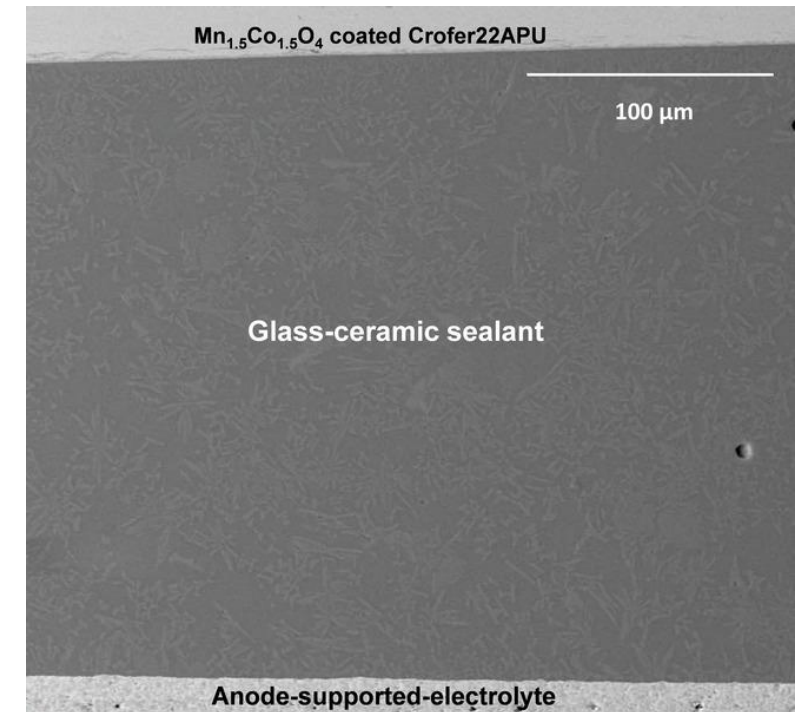
F. Smeacetto *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* **97**, 3835–3842 (2014).

F. D'Isanto *et al.*, *Ceram. Int.* **48**, 28519–28527 (2022).

F. D'Isanto *et al.*, *Ceram. Int.* **51**, 46191–46201 (2025).



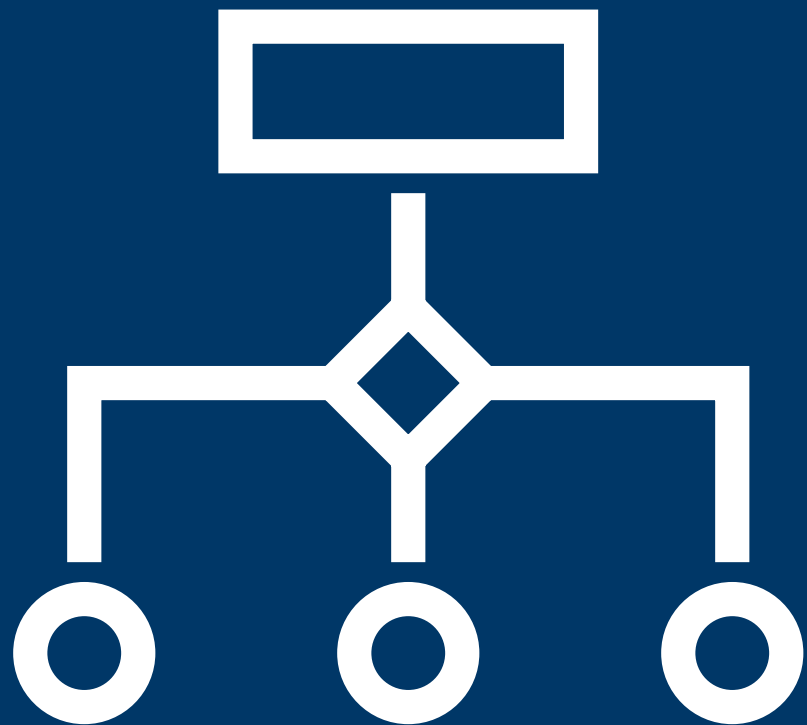
- Niedopasowanie współczynnika rozszerzalności cieplnej (CTE) może spowodować naprężenia, pęknięcie, utrata szczelności
- Dewitryfikacja / nadmierna krystalizacja szkła - wzrost kruchości, spadek zdolności samouszczelniania
- Reakcje chemiczne na granicach faz - interakcje szkła z Croferem, chromem i elektrolitem YSZ
- Lotność lub migracja składników szkła - zmiana składu i pogorszenie trwałości długoterminowej
- Pełzanie i relaksacja w wysokiej temperaturze - korzystne dla doszczelnienia, ale niebezpieczne dla stabilności mechanicznej
- Cykle termiczne start-stop - powstawanie mikropęknięć i degradacja interfejsów
- Główne wyzwanie projektowe połączyć jednocześnie szczelność, zgodność chemiczną, odporność mechaniczną i trwałość w czasie



F. Smeacetto *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* **97**, 3835–3842 (2014).

F. D'Isanto *et al.*, *Ceram. Int.* **48**, 28519–28527 (2022).

F. D'Isanto *et al.*, *Ceram. Int.* **51**, 46191–46201 (2025).



Podsumowanie prezentacji



- Budowa ogniwa SOFC/SOEC jest złożona i wymaga efektywnego połączenia wielu różnych materiałów.
- Na wybór materiałów wpływa wiele czynników – m.in. współczynnik rozszerzalności cieplnej, stabilność i reaktywność. Najlepsze właściwości pojedynczych materiałów nie zawsze przekładają się na najlepsze osiągi całego ogniwa.
- Materiały elektrodowe (tlenowe i paliwowe) muszą charakteryzować się wysokim przewodnictwem jonowym i elektrycznym.
- Dodatkowo powinny wykazywać odpowiednią porowatość, stabilność i odporność chemiczną.
- Elektrolit pełni rolę bariery nie tylko dla elektronów, ale również dla gazów. Musi być stabilny w warunkach niskiego ciśnienia parcjalnego tlenu oraz w atmosferze wodoru.
- Obniżenie temperatury pracy ogniw umożliwiło zastosowanie metalicznych interkonektów, jednak ich trwałość ogranicza korozja związana z narastaniem warstwy tlenku chromu – problem ten występuje zarówno po stronie paliwowej, jak i tlenowej.
- Warstwy ochronne powinny skutecznie blokować dyfuzję chromu i tlenu, a jednocześnie zapewniać wysokie przewodnictwo elektryczne.



Fundusze Europejskie
dla Rozwoju Społecznego



Rzeczpospolita
Polska

Dofinansowane przez
Unię Europejską



Projekt współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego Plus
w ramach programu Fundusze Europejskie dla Rozwoju Społecznego 2021 - 2027