



Fundusze Europejskie
dla Rozwoju Społecznego



Rzeczpospolita
Polska

Dofinansowane przez
Unię Europejską



Politechnika Gdańska, kierunek „TECHNOLOGIE WODOROWE I ELEKTROMOBILNOŚĆ”

Technologie Wodorowe i Elektromobilność

SKRYPT DO LABORATORIUM

Ogniwa Paliwowe i Elektrolizery

Wysokotemperaturowe

ĆWICZENIE: Charakteryzacja

wysokotemperaturowych ogniw paliwowych

i elektrolizerów typu SOFC/SOEC

autor: mgr inż. Bartłomiej Lemieszek

Gdańsk, 2025

Projekt: „Platforma PGEDU+: Rozwój kwalifikacji i kompetencji osób dorosłych”
współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego Plus
w ramach programu Fundusze Europejskie dla Rozwoju Społecznego 2021-2027
nr umowy o dofinansowanie FERS.01.05-IP.08-0526/23-00



1. Wymagania wstępne

Wymagana jest znajomość podstawowych zagadnień w kontekście wysokotemperaturowych ogniw paliwowych i elektrolizerów, jak reakcja rozkładu i tworzenia wody, oraz zakres stosowanych temperatur.

Cele ćwiczenia:

Celem ćwiczenia jest nabycie umiejętności charakteryzacji wysokotemperaturowych ogniw paliwowych i elektrolizerów.

Wykaz przyrządów:

- Wysokotemperaturowe ogniwo paliwowe/elektrolizer
- Stanowisko pomiarowe Open Flanges V5 Fiaxell
- Piec Kittec
- Potencjostat IVIUM
- Przepływomierze Alicat
- Kontroler temperatury PID
- Komputer

Spodziewane efekty kształcenia - umiejętności i kompetencje:

Spodziewane efekty bazują na nabyciu umiejętności i zrozumienia zasady działania wysokotemperaturowych ogniw paliwowych oraz elektrolizerów, poznaniu typowych materiałów wykorzystywanych w tej technologii, oraz ich charakteryzacji.

Zasady oceniania/warunek zaliczenia ćwiczenia

Przygotowanie do zajęć, przeprowadzenie zadań pomiarowych oraz analiza wyników.

Wykaz literatury podstawowej do ćwiczenia:

1.	Materiały do wykładu
----	----------------------



2.	Instrukcje obsługi poszczególnych urządzeń wykorzystywanych w trakcie zajęć
3.	

2. Przebieg ćwiczenia

L.p.	Zadanie
1.	Przygotowanie ogniwa do pomiarów
2.	Zamontowanie ogniwa w układzie pomiarowym Fiaxell
3.	Wykonanie pomiarów OCV podczas grzania i analiza wyników
4.	Wykonanie pomiarów EIS oraz krzywych prądowo-napięciowych dla mierzonego ogniwa
5.	Wykonanie niezbędnych obliczeń, analiza i dyskusja wyników, przygotowanie sprawozdania

UWAGI!

Każde zadanie może zostać zmodyfikowane przez prowadzącego.



3. Wstęp

Wysokotemperaturowe ogniwa ze stałym tlenkiem to zaawansowane urządzenia elektrochemiczne, które mogą pracować w dwóch trybach: w trybie ogniwa paliwowego – SOFC (ang. *solid oxide fuel cell*), w którym przekształcają energię chemiczną zawartą w paliwie na energię elektryczną, oraz w trybie elektrolizera – SOEC (ang. *solid oxide electrolyser cell*), gdzie proces przebiega odwrotnie – energia elektryczna zostaje zamieniona na energię chemiczną i magazynowana w postaci paliwa.

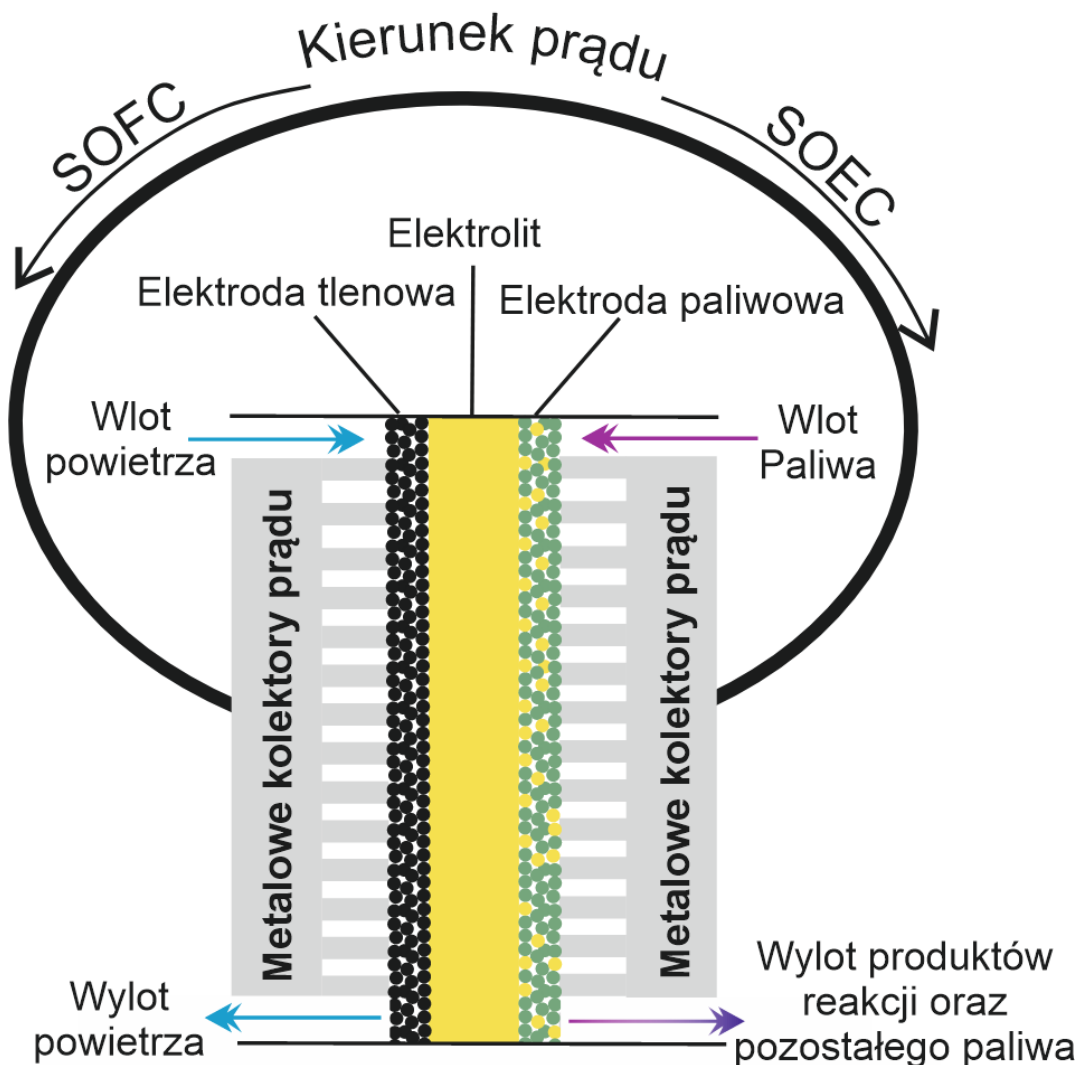
Jako paliwo mogą być wykorzystywane wodór, metan, inne węglowodory jak np. alkohole. Paliwo to ulega katalitycznej reakcji utleniania, dzięki czemu możliwe jest uzyskanie energii zgromadzonej w wiązaniach atomowych cząsteczki paliwa. W zależności od rodzaju zastosowanego paliwa, produktami ubocznymi procesu będą jedynie woda (w przypadku wodoru) lub mieszanina dwutlenku węgla i wody (dla paliw węglowodorowych i alkoholi).

Budowa takiego ceramicznego ogniwa została przedstawiona schematycznie na rysunku 1. Ogniwo opiera się na czterech podstawowych elementach: elektrolicie, elektrodzie paliwowej, elektrodzie tlenowej oraz odprowadzeniach elektrycznych w formie metalowych interkonektów – kolektorów prądu. Te elementy wspólnie tworzą funkcjonalną strukturę umożliwiającą sprawną konwersję energii w obydwu kierunkach pracy ogniwa.

Elektroda tlenowa pełni rolę katody w trybie pracy ogniwa paliwowego oraz anody w trybie elektrolizera i odpowiada za redukcję tlenu pobieranego z powietrza. Aby było to możliwe, materiał stosowany do jej budowy musi spełniać określone kryteria. Przede wszystkim, ze względu na gazowy charakter zredukowanego reagenta (tlenu), elektroda powinna posiadać strukturę porowatą, co zwiększa powierzchnię aktywną reakcji. Ponadto materiały katodowe muszą wykazywać mieszane przewodnictwo jonowe i elektronowe (ang. MIEC – *mixed ionic and electronic conductivity*), co jest niezbędne zarówno dla prawidłowego przebiegu reakcji elektrochemicznej, w której uczestniczą elektrony, jak i dla skutecznego transportu powstających anionów tlenu do



warstwy elektrolitu. Dodatkowymi wymaganiami są: niska podatność na degradację, wysoka stabilność chemiczna oraz dopasowany współczynnik rozszerzalności cieplnej.



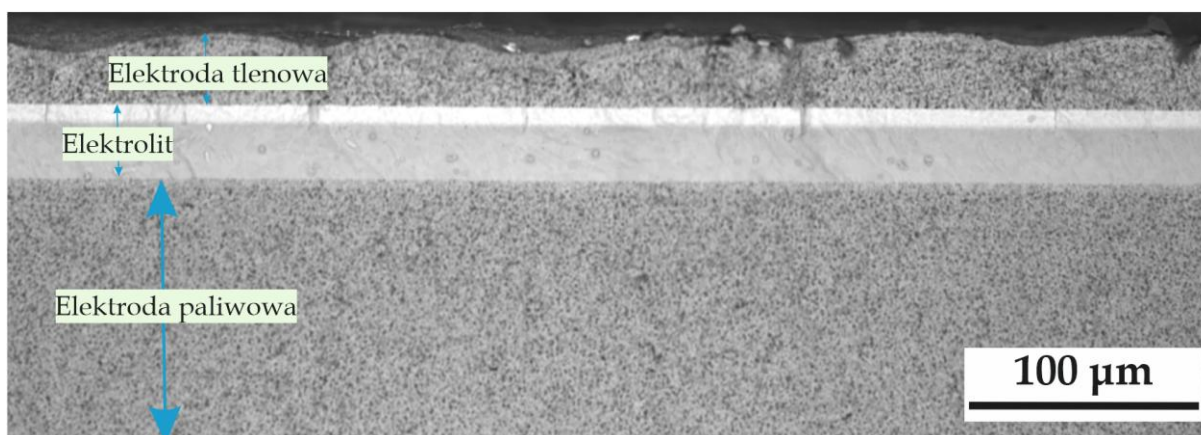
Rysunek 1. Typowa budowa ogniwa ze stałym tlenkiem.

Elektrolit jako element rozdzielający dwie aktywne elektrochemicznie elektrody powinien charakteryzować się bardzo niską wartością przewodności elektrycznej aby efektywnie wykorzystała energię elektryczną powstałą w wyniku opisywanego procesu. Ponadto elektrolit musi charakteryzować się wysoką przewodnością jonową w celu efektywnego „przetransportowania” anionów tlenu. Dodatkowo warstwa elektrolitu powinna być gęsta w celu zapewnienia szczelności i zapobiegania mieszaniu się gazów.

Elektroda paliwowa, anoda w trybie pracy ogniwa paliwowego jest odpowiedzialna za utlenianie paliwa oraz katoda w trybie elektrolizera, odpowiada za



elektrolizę wody. Elektroda ta również powinna być porowata. Zazwyczaj złożona jest z co najmniej dwóch rodzajów materiałów (cermet – połączenie materiału ceramicznego – tlenkowego i metalicznego) najczęściej w skład tej elektrody wchodzi materiał wykorzystany na elektrolit i nikiel. Materiał elektrolitowy w anodzie dostarcza aniony tlenu do miejsca aktywnego a nikiel odpowiada za transport elektronów oraz pełni funkcję katalizatora reakcji utleniania. Rzeczywiste zdjęcie pokazujące budowę ogniwa pokazano na rysunku 2.



Rysunek 2. Budowa ogniwa. Zdjęcie wykonano dla przekroju ogniwa z wykorzystaniem mikroskopu elektronowego.

4. Charakteryzacja wysokotemperaturowych ogniw paliwowych i elektrolizerów.

Ogniwo można charakteryzować na wiele sposobów. Podstawowym parametrem jest napięcie obwodu otwartego OCV (ang. open circuit voltage). W idealnym modelu teoretycznym, opisanym równaniem Nernsta, potencjał pomiędzy elektrodą paliwową a elektrodą tlenową wynosi +1,23 V. Wartość ta odpowiada standardowemu potencjałowi elektrody. Zastąpienie czystego tlenu powietrzem atmosferycznym, będącym mieszaniną gazów, powoduje niewielki spadek potencjału do około +1,22 V. Z tego względu w praktyce standardowo stosuje się powietrze. W pomiarach laboratoryjnych wartość ta nie jest jednak osiągalna. W warunkach rzeczywistych OCV na poziomie około 1,1 V uznaje się za wynik prawidłowy i optymalny – świadczy on o wystarczającej szczelności układu oraz dobrym kontakcie elektrycznym



elektrod z połączeniami. Pomiary OCV wykonuje się podczas nagrzewania ogniwa do temperatury roboczej oraz pomiędzy seriami badań w celu kontroli jego stanu. Początkowy etap nagrzewania prowadzi się, podając do elektrody paliwowej gaz obojętny (np. azot), a po osiągnięciu określonej temperatury (zwykle powyżej 500 °C) przetacza się dopływ na mieszanekę paliwową (np. wodór). Analiza zmian wartości OCV pozwala ocenić szczelność układu – zbyt niskie wartości mogą wskazywać na pęknięcie ogniwa.

Innym typem pomiarów są krzywe prądowo-napięciowe, które obrazują zakres pracy ogniwa zarówno w trybie paliwowym, jak i elektrolizera. W tym przypadku analizuje się dwa podstawowe parametry: moc ogniwa oraz czynniki odpowiadające za straty. Należą do nich przede wszystkim: polaryzacja aktywacyjna (wynikająca z konieczności pokonania barier energetycznych reakcji elektrochemicznych), straty omowe (związane z oporem przewodnictwa jonowego i elektronowego w materiałach ogniwa) oraz straty koncentracyjne (spowodowane ograniczeniami transportu masy, czyli dyfuzji reagentów i produktów reakcji do oraz z powierzchni elektrod).

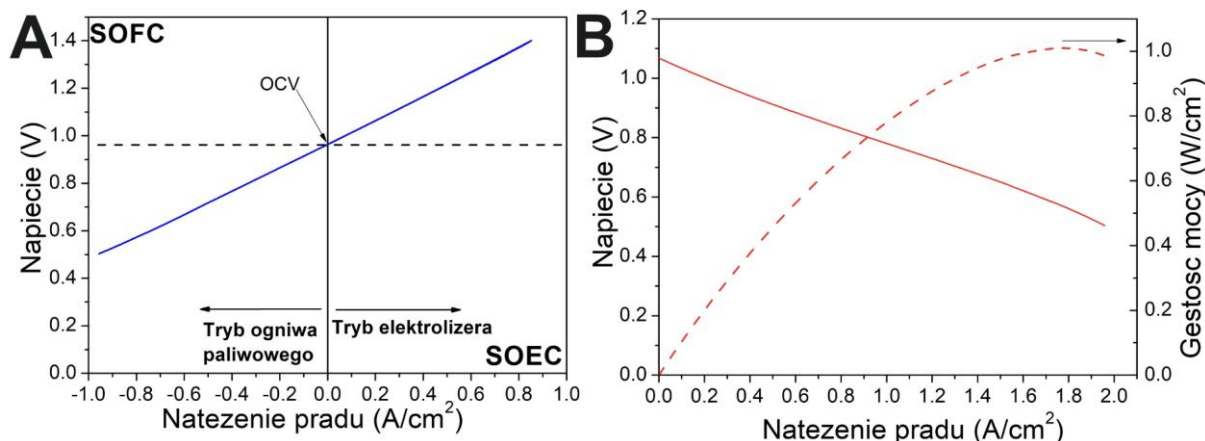
Przykładową charakterystykę prądowo-napięciową przedstawiono na rysunku 3. Na rysunku 3A zaprezentowano wyniki pomiaru w atmosferze zawierającej 50% pary wodnej w wodorze, w temperaturze 700 °C. Krzywa po stronie elektrolizera przyjmuje charakter liniowy, co wskazuje na efektywny przebieg reakcji tworzenia wodoru z pary wodnej. W przypadku braku efektywności tej reakcji widoczny byłby znaczny wzrost potencjału przy niewielkiej zmianie prądu (wysoki opór). Na rysunku 3B pokazano wykres prądowo-napięciowy z wyznaczoną gęstością mocy ogniwa paliwowego. Gęstość mocy oblicza się ze wzoru:

$$P = U \cdot j \quad (1)$$

Gdzie: P to gęstość mocy [W/cm²], U – potencjał [V], j – natężenie prądu [A/cm²].



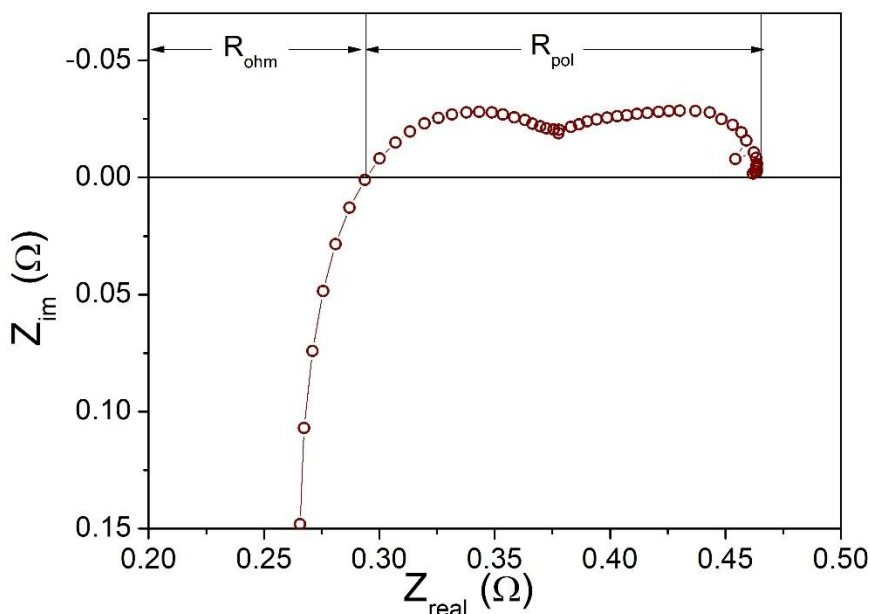
Natężenie prądu jest wyznaczone poprzez podzielenie wartości prądu przez powierzchnię elektrody tlenowej definiującej aktywną część ogniwa.



Rysunek 3. Krzywe prądowo-napięciowe dla pomiarów wykonanych w trybie ogniwa paliwowego i elektrolizera (A), oraz krzywa prądowo napięciowa z wyznaczoną gęstością mocy w trybie ogniwa paliwowego (B).

Kolejną istotną metodą charakteryzacji jest elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS). Polega ona na wzbudzeniu badanego układu elektrochemicznego sygnałem sinusoidalnym – napięciowym lub prądowym – w szerokim zakresie częstotliwości. Technika ta dostarcza cennych informacji na temat kinetyki oraz mechanizmów zachodzących w badanym układzie. Umożliwia identyfikację udziału różnych procesów fizykochemicznych, takich jak: dyfuzja gazów, reakcje przeniesienia ładunku, adsorpcja jonów, transport masy czy opór warstwy pasywnej (elektrolitu).

Przykładowe widmo impedancyjne w postaci wykresu Nyquista przedstawiono na rysunku 4. Na wykresie tym ukazana jest zależność części rzeczywistej impedancji (Z_{real}) od części urojonej (Z_{im}) w funkcji częstotliwości. Widmo składa się z rezystancji szeregowej (R_{ohm}), która odpowiada rezystancji elektrolitu. Jej wartość wyznacza się na podstawie punktu przecięcia widma z osią X. Z kolei rezystancja polaryzacyjna (R_{pol}) związana jest z odpowiedzią elektrod – tlenowej i paliwowej. Jej wartość odpowiada szerokości widma po stronie ujemnej osi urojonej. Analiza widma z wykorzystaniem np. modeli zastępczych pozwala uzyskać szczegółowe informacje o pracy ogniwa, a zwłaszcza o właściwościach elektrod aktywnych elektrochemicznie.



Rysunek 4. Przykładowy wykres Nyquista dla pomiaru EIS ogniwa mierzonego przy OCV w 700 °C.

Dodatkowo wykonuje się również pomiary starzeniowe, prowadzone przy stałym obciążeniu prądowym przez setki, a niekiedy tysiące godzin.

5. Stanowisko pomiarowe

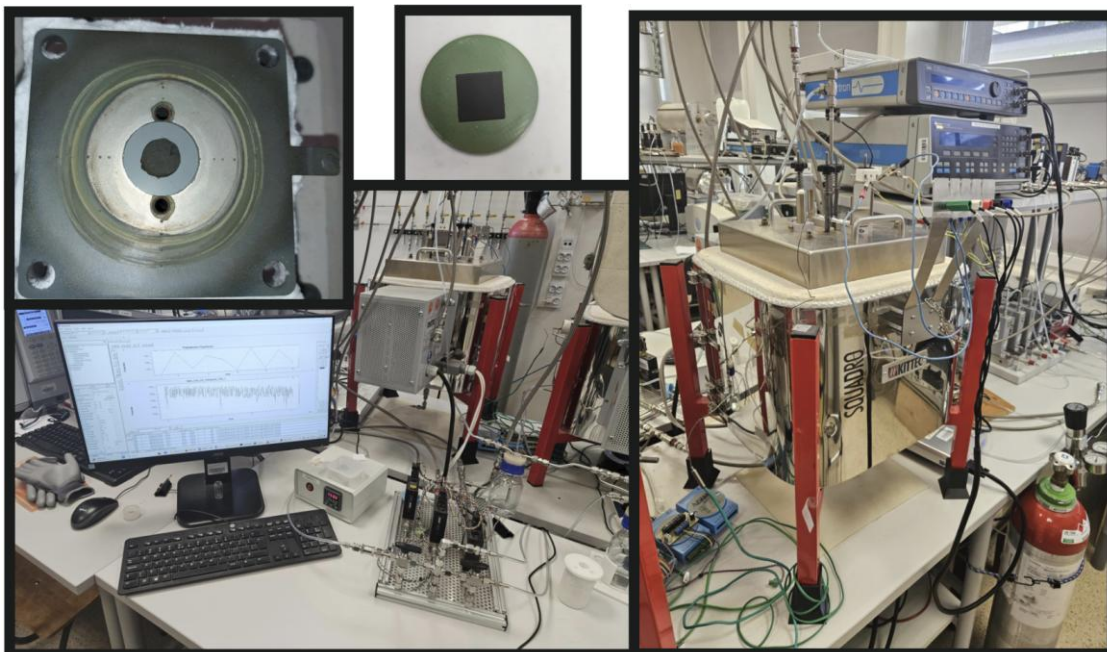
Charakterystykę ogniwa przeprowadza się na stanowisku badawczym wyposażonym w układ pomiarowy OpenFlanges V5 (Fiaxell Sàrl Technologies). System ten umożliwia doprowadzanie gazów do ogniwa: powietrza do elektrody tlenowej oraz mieszanki paliwowej do elektrody paliwowej. Przepływ gazów jest regulowany przy użyciu przepływomierzy Alicat, skalibrowanych dla poszczególnych gazów (wodoru, azotu, powietrza).

Szczelność układu zapewniają felty wykonane z tlenku aluminium oraz odpowiedni docisk mechaniczny. Po stronie paliwowej umieszcza się piankę niklową, która pełni rolę kolektora prądu i elementu równomiernie rozprowadzającego gaz na powierzchni elektrody. Po stronie tlenowej stabilne połączenie elektryczne zapewnia siatka złota.

Zmontowany układ umieszcza się w piecu Kittec z kontrolerem temperatury, który reguluje jej wartość ze sprzężeniem zwrotnym. Do pomiarów wykorzystuje się potencjostat IVIUM Vertex 5A, pozwalający na rejestrację charakterystyk prądowo-



napięciowych oraz wykonanie pomiarów impedancyjnych. Stanowisko pomiarowe przedstawiono na rysunku 5.



Rysunek 5. Stanowisko pomiarowe ogniw wysokotemperaturowych i elektrolizerów, oraz ogniwo przed i po pomiarach.

6. Zadania do wykonania

6.1. Przygotowanie ogniwa

W ramach ćwiczenia przygotowane zostanie ogniwo do pracy w warunkach wysokotemperaturowych. Do montażu potrzebne są: samo ogniwo, pianka niklowa oraz felty wykonane z tlenku glinu. Na podstawce umieszcza się w pierwszej kolejności piankę niklową, a następnie kładzie się na niej ogniwo. Na powierzchni elektrody tlenowej umieszcza się siatkę złotą, która zapewnia stabilne połączenie elektryczne. Felty pełnią funkcję uszczelniającą i dystansującą – w pierwszym (nr 1) należy wykonać otwór dopasowany do wymiarów ogniwa, natomiast w drugim (nr 2) otwór odpowiadający rozmiarowi elektrody tlenowej. Po ułożeniu wszystkich elementów całość dociska się drugą podstawką się i umieszcza w piecu.

6.1. Grzanie i pomiary



Po umieszczeniu układu w piecu należy podłączyć termoparę, przewody doprowadzające gazy oraz połączenia elektryczne do elektrod. Następnie programuje się proces nagrzewania z szybkością około 180 °C na godzinę. W tym czasie należy włączyć przepływ gazów: azotu po stronie paliwowej oraz powietrza po stronie tlenowej, o początkowej wartości 50 ml/min.

Po osiągnięciu temperatury około 500 °C gaz obojętny można zastąpić wodorem. Już od temperatury około 400 °C możliwe jest rozpoczęcie pomiarów OCV, które kontynuuje się aż do uzyskania temperatury roboczej. W celu poprawy kontaktu należy delikatnie docisnąć ogniwo i odczekać około 15 minut, obserwując stabilność i wartość mierzonego napięcia OCV. Po osiągnięciu temperatury docelowej można stopniowo zwiększać przepływ gazów osiągając przepływ 200 ml/min dla powietrza, oraz 100 ml/min dla wodoru.

Kolejnym etapem jest wykonanie pomiarów EIS, zarówno przy OCV, jak i przy zadanym obciążeniu prądowym (ustalonym przez prowadzącego). Zakres częstotliwości powinien obejmować przedział od 100 kHz do 50 mHz, przy amplitudzie wzbudzenia 25 mV, z co najmniej 13 punktami pomiarowymi na każdą dekadę częstotliwości. Analizuje się wartości rezystancji szeregowej ogniwa oraz rezystancji polaryzacyjnej, a następnie zapisuje uzyskane dane.

Ostatnim krokiem jest wyznaczenie krzywych prądowo-napięciowych zarówno w trybie elektrolizera, jak i w trybie ogniwa paliwowego. W tym celu należy wykonać pomiar liniowego skanowania potencjału (ang. *linear scan voltammetry*) począwszy od wartości OCV do około 1,4 V (typowo $\sim +0,3$ V względem OCV) w celu zarejestrowania charakterystyki pracy w trybie elektrolizera, a następnie obniżyć napięcie do około 0,6 V (typowo $\sim -0,5$ V względem OCV), aby uzyskać krzywą pracy w trybie ogniwa paliwowego.

Na końcu należy porównać uzyskane wyniki z charakterystyką przedstawioną w instrukcji oraz przeanalizować możliwe przyczyny ewentualnych różnic.



7. Bibliografia

1. O'Hayre R, Cha S-W, Colella WG, Fritz B. Prinz. Fuel Cell Fundamentals: Third Edition; Chapter 7 - Fuel Cell Characterization. *Fuel Cells*. Published online 2016:344-381. doi:10.1201/b15965-12
2. Wolf SE, Winterhalder FE, Vibhu V, et al. Solid oxide electrolysis cells - current material development and industrial application. *J Mater Chem A*. 2023;11(34):17977-18028. doi:10.1039/d3ta02161k
3. Singh M, Zappa D, Comini E. Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges. *Int J Hydrogen Energy*. 2021;46(54):27643-27674. doi:10.1016/j.ijhydene.2021.06.020