Fundusze Europejskie dla Rozwoju Społecznego

Rzeczpospolita Polska

Dofinansowane przez Unię Europejską

POLITECHNIKA GDAŃSKA

Platforma PGEDU+: Rozwój kwalifikacji i kompetencji osób dorosłych

# Wysokotemperaturowe ogniwa paliwowe i elektrolizery – właściwości elektryczne ogniw

**Prof. dr hab. inż. Piotr Jasiński**

**Gdańsk 2026**

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

POLITECHNIKA GDAŃSKA

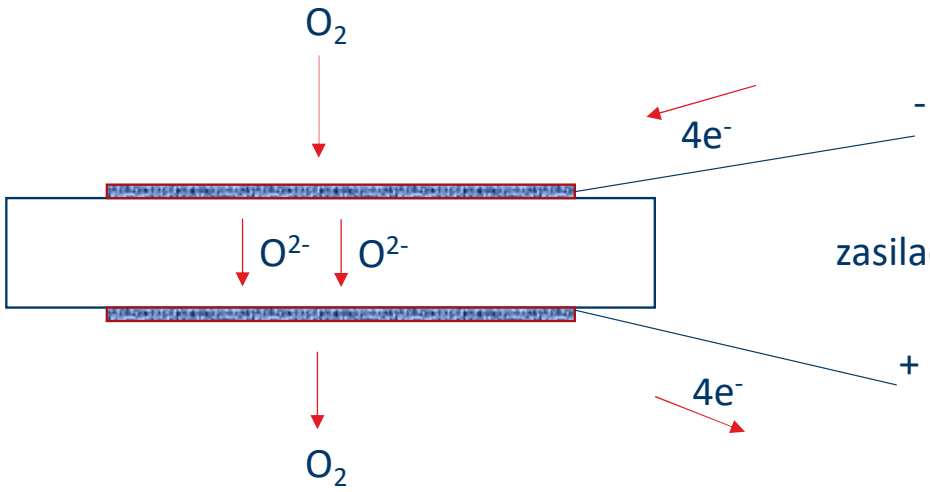
## Zużycie energii stosu dla różnych typów elektrolizerów

| Elektrolizer | Alkaliczny | PEM | AEM | SOEC |
|---|---|---|---|---|
| Zużycie energii stosu (DC) (kWh/kg $H_2$) | 47-66 | 47-66 | 51-66 | 34 |

POLITECHNIKA GDAŃSKA

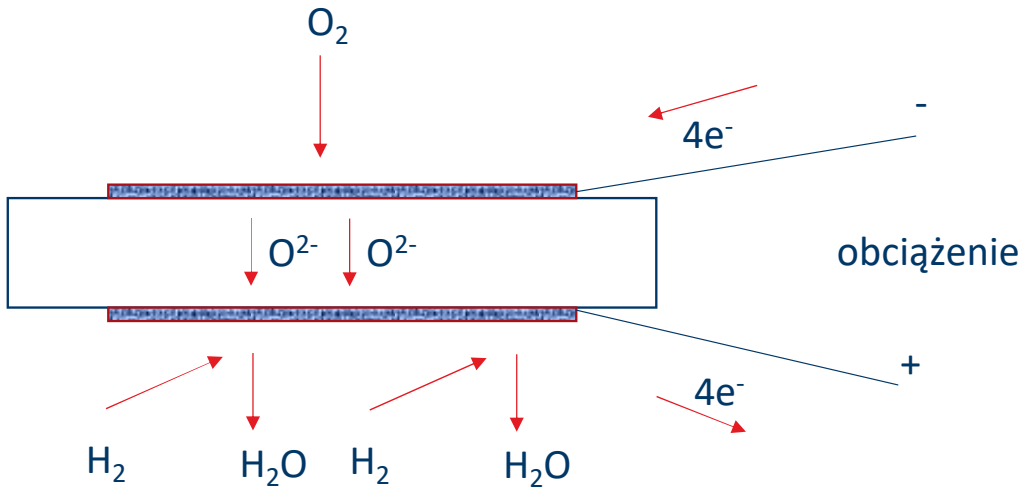
# Mechanizm konwersji energii

$O_2+4e^- \rightarrow 2O^{2-}$ lub $2H_2O+4e^- \rightarrow 2O^{2-}+2H_2$




$O_2+4e^- \leftarrow 2O^{2-}$

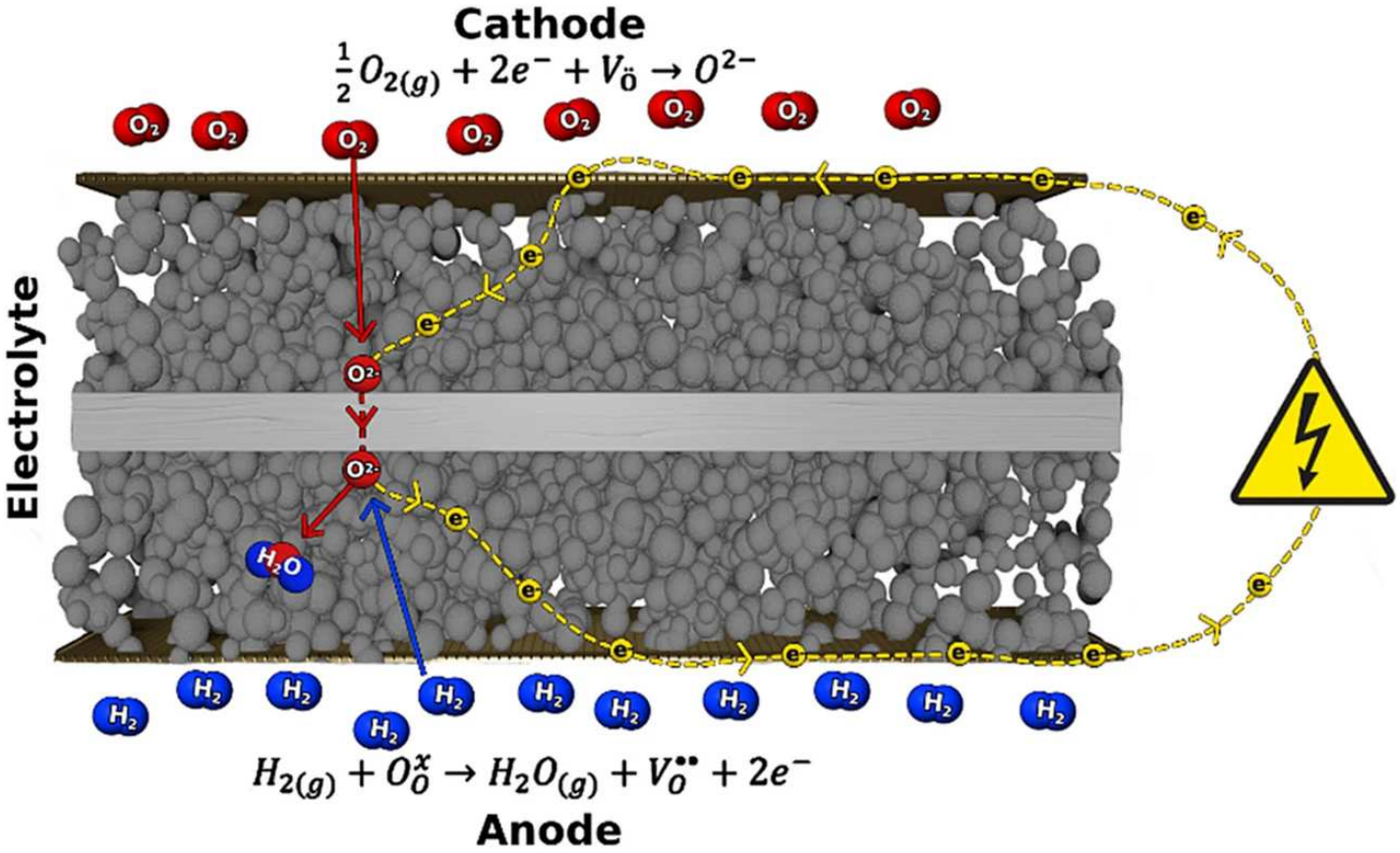
$O_2+4e^- \rightarrow 2O^{2-}$




$2H_2O+4e^- \leftarrow 2O^{2-}+2H_2$

POLITECHNIKA GDAŃSKA

# Tlenkowe ogniwo paliwowe / tlenkowy elektrolizer

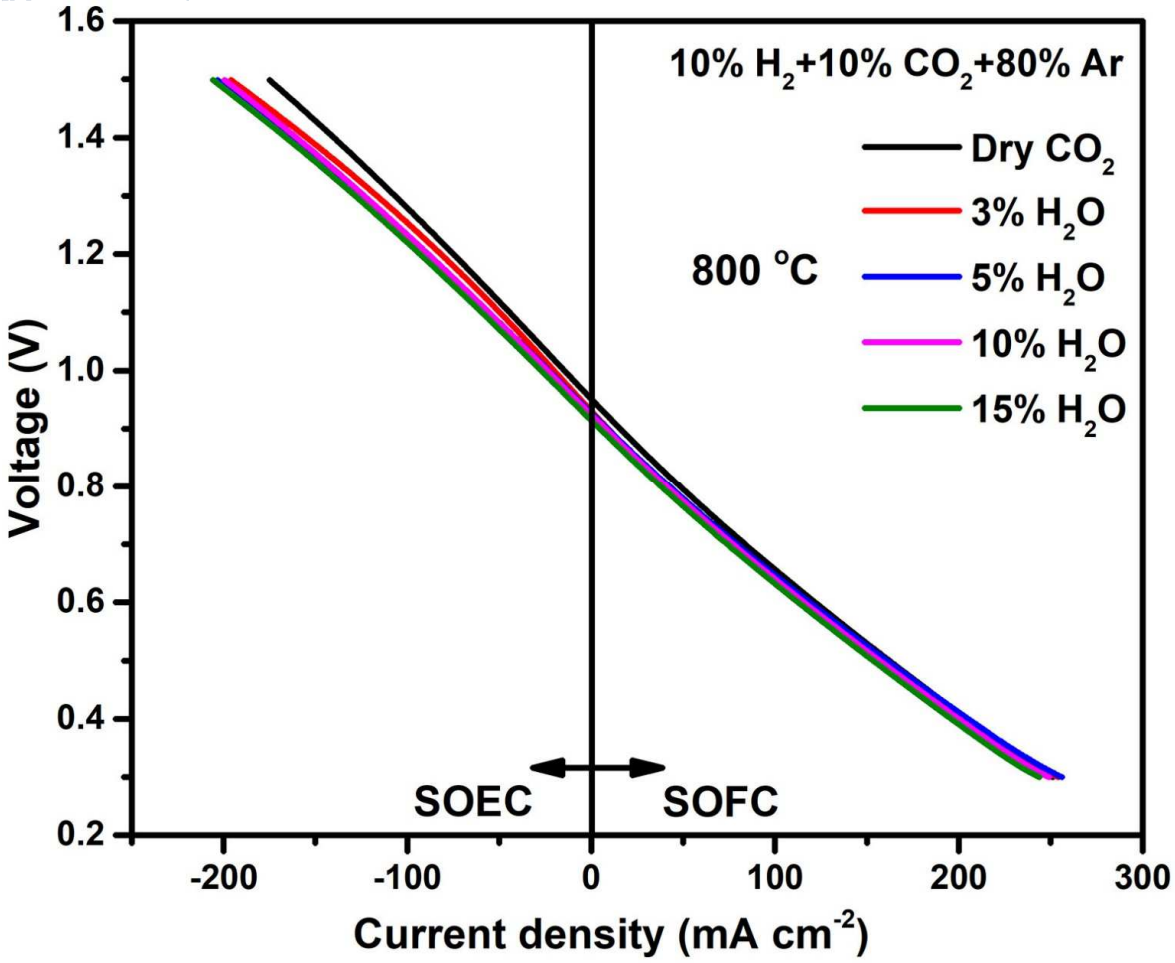



Wymagania elektryczne dla ogniwa o powierzchni 1 $cm^2$ – min. 0,3 Ω w temperaturze pracy

https://doi.org/10.1007/s11581-024-05824-7

POLITECHNIKA GDAŃSKA

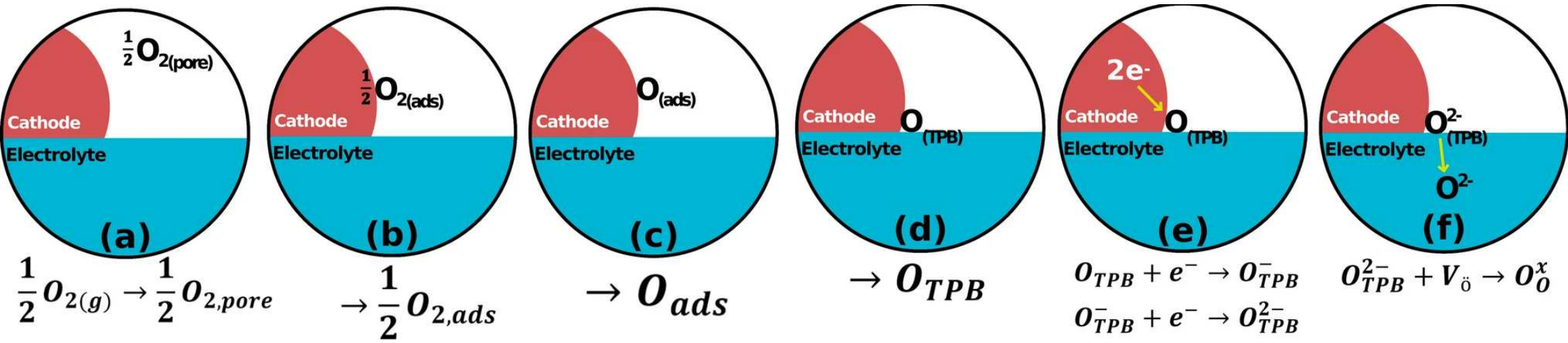
## Typowe charakterystyki




$$R = R_{elektrolitu} + R_{katody} + R_{anody}$$

POLITECHNIKA GDAŃSKA

# Etapy reakcji redukcji tlenu w trybie ogniwa paliwowego

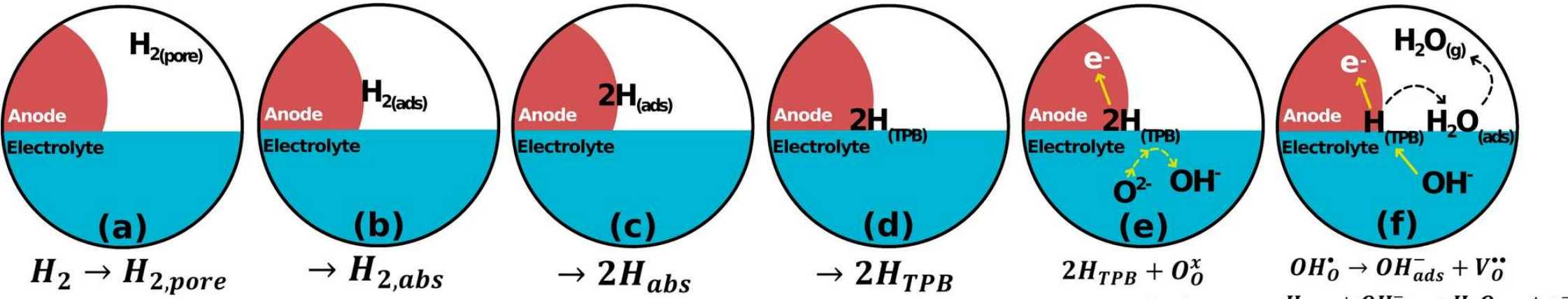



Mechanizm redukcji tlenu w elektronicznie przewodzących katodach dla SOFC:
a - dyfuzja O2 do porów katody,
b - adsorpcja O2 na powierzchni katody,
c - dysocjacja zaadsorbowanego O2,
d - dyfuzja O do TPB,
e - transfer elektronów
f - transfer jonów tlenu do wakansji w przewodniku jonowym

https://doi.org/10.1007/s11581-024-05824-7

POLITECHNIKA GDAŃSKA

# Etapy reakcji utleniania wodoru w trybie ogniwa paliwowego

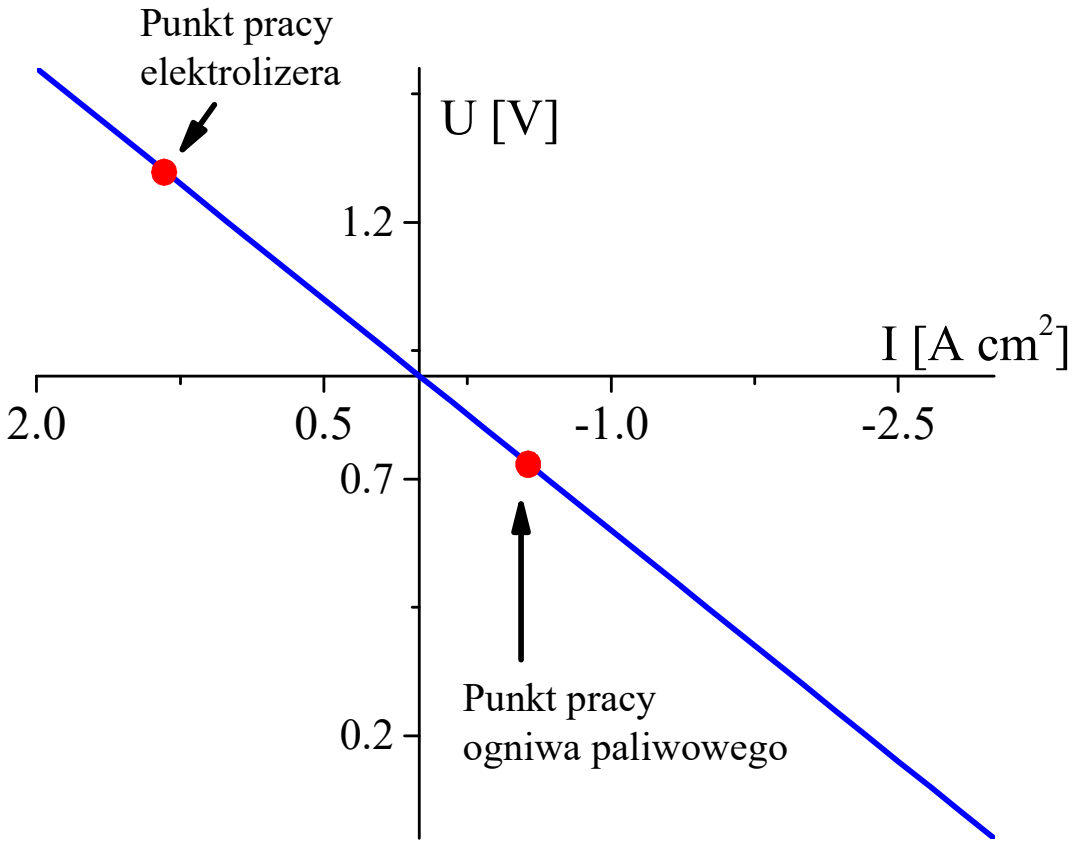



Mechanizm utleniania wodoru dla czysto elektronicznie przewodzącej anody w SOFC.
a - dyfuzja $H_2$ do porów anody,
b - adsorpcja $H_2$ na powierzchni anody,
c - dysocjacja $H_2$,
d - dyfuzja H do obszaru styku 3 faz (TPB) anody,
e - utlenianie jednego H w TPB anody,
f - adsorpcja $OH^-$ na powierzchni przewodzącej jony, a następnie utlenianie drugiego H i uwalnianie pary wodnej z TPB.

https://doi.org/10.1007/s11581-024-05824-7

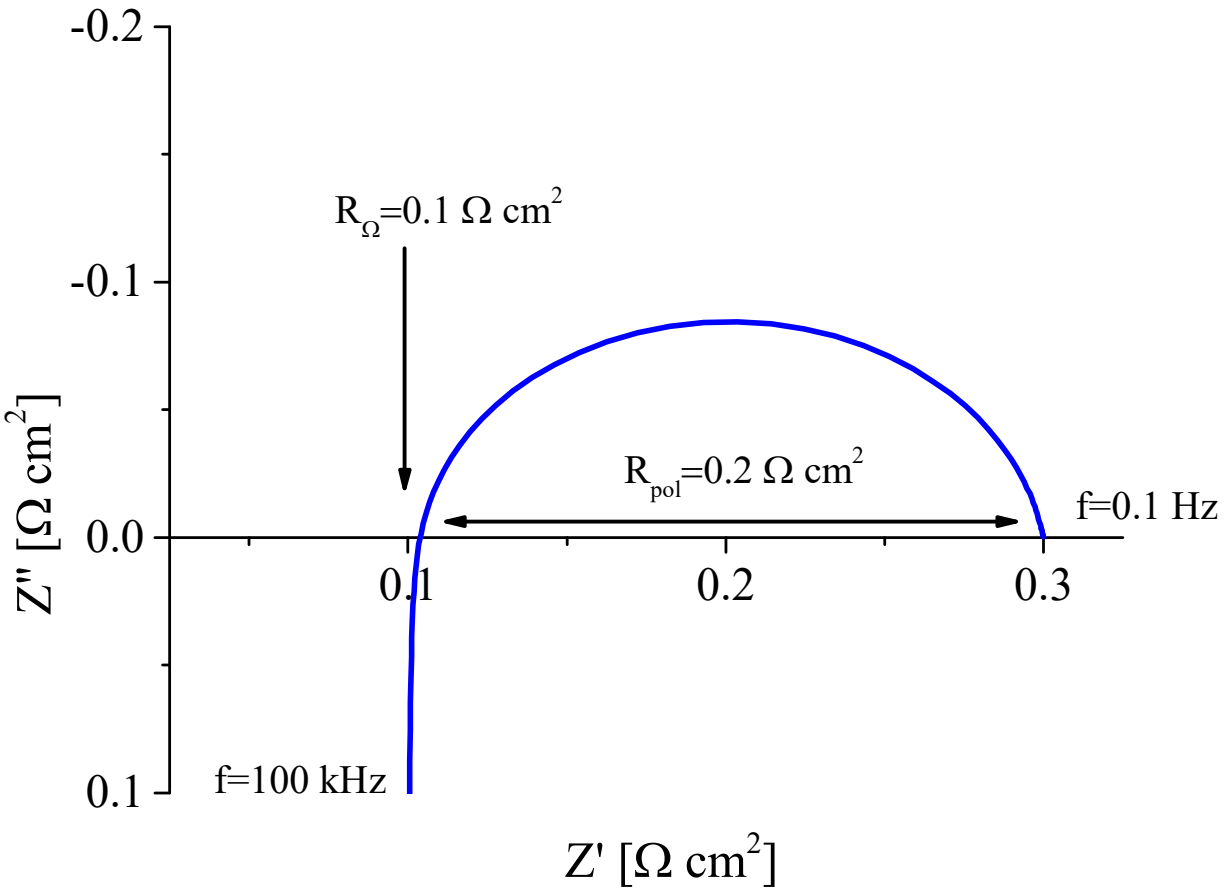
POLITECHNIKA GDAŃSKA

# Charakterystyki prądowo-napięciowe uproszczony wykres



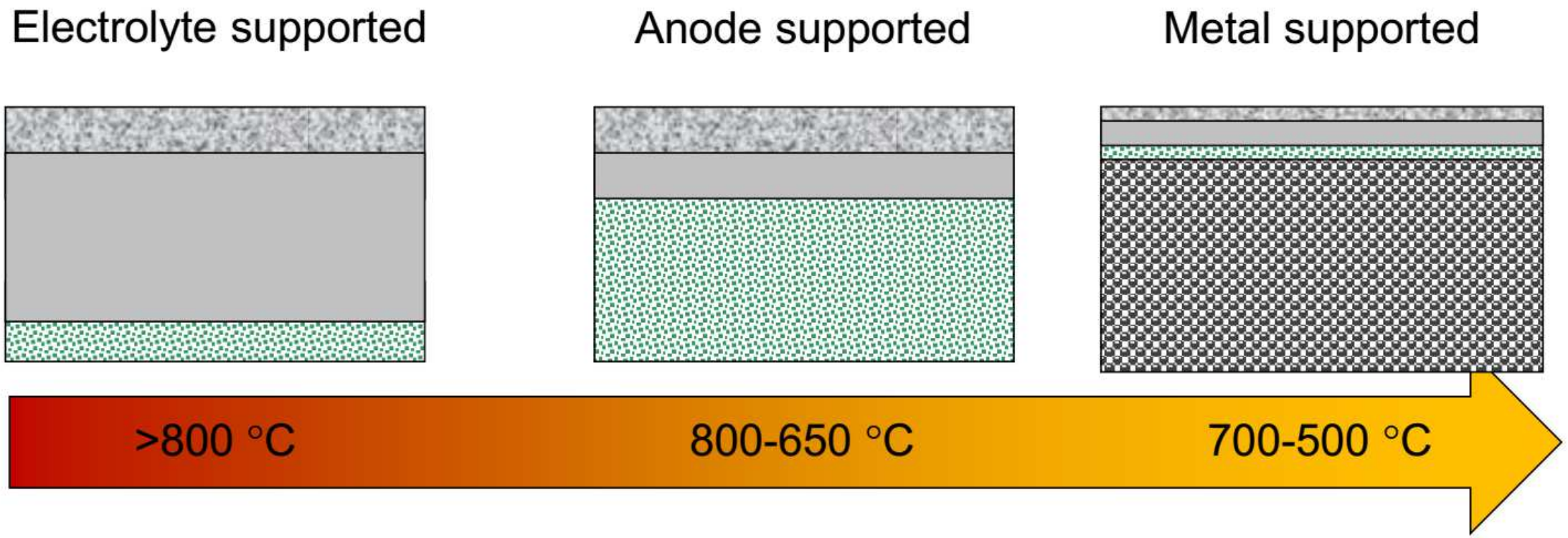
POLITECHNIKA GDAŃSKA

# Spektroskopia impedancyjna ogniw
## Wykres Nyquista



POLITECHNIKA GDAŃSKA

## Kolejne generacje ogniw paliwowych



POLITECHNIKA GDAŃSKA

# Właściwości wybranych materiałów na elektrodę tlenową

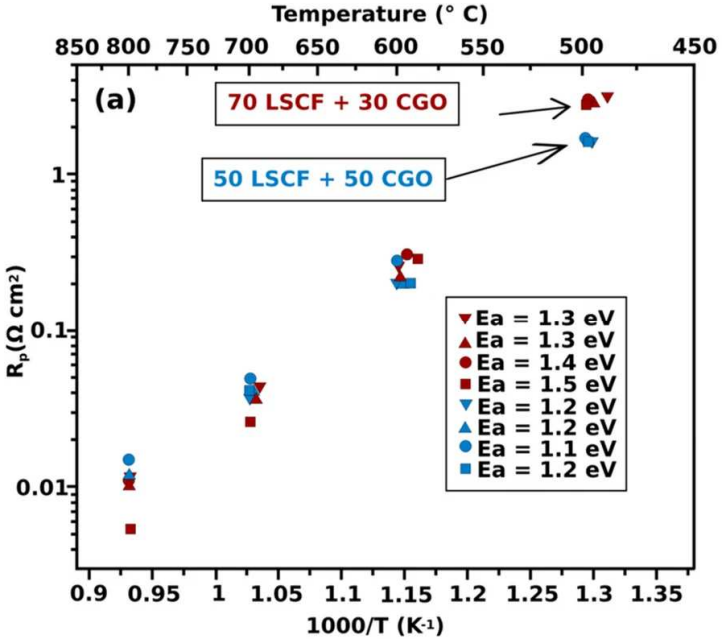
| Material | Area-specific resistance ($\Omega\,cm^2$) (air) | Total conductivity (S/cm) | Thermal expansion coefficient ($10^{-6}$/K) | Structure type |
|---|---|---|---|---|
| $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$ | 0.3 (700 °C) [19] | 150 (700 °C, air) [19] | 11.8 [20] | Perovskite |
| $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ | 0.02 (600 °C) [21] | 2000 (650 °C, $pO_2$ = 0.1) [22] | 19.6 [23] | Perovskite |
| $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ | 0.21 (600 °C) [24] | 431 (650 °C, air) [25] | 13.3 [26] | Perovskite |
| $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ | 0.035 (700 °C) [27] | 15 (700 °C, air) [28] | 19.2 [29] | Perovskite |
| $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ | 0.13 (700 °C) [30] | 450 (600 °C, air) [31] | ~ 10 [32] | Layered-perovskite |
| $Ba_2CoMo_{0.5}Nb_{0.5}O_{6-\delta}$ | 0.2 (700 °C) [33] | 1 (700 °C, air) [33] | 16 [33] | Double-perovskite |
| $Nd_{0.75}Ba_{0.25}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ | 0.11 (750 °C) [6] | 674 (700 °C, air) [6] | - | Perovskite |
| $Nd_{0.3}Sr_{0.7}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ | 0.1 (750 °C) [7] | 300 (700 °C, air) [7] | - | Perovskite |
| $PrSrCoFeO_{5+\delta}$ | 0.07 (750 °C) [8] | 500 (700 °C, air) [8] | - | Layered-perovskite |
| $SrCo_{1.6}Fe_{0.4}O_{6-\delta}$ | 0.25 (700 °C) [34] | 6 (700 °C, air)[34] | - | Double-perovskite |

https://doi.org/10.1007/s11581-024-05824-7

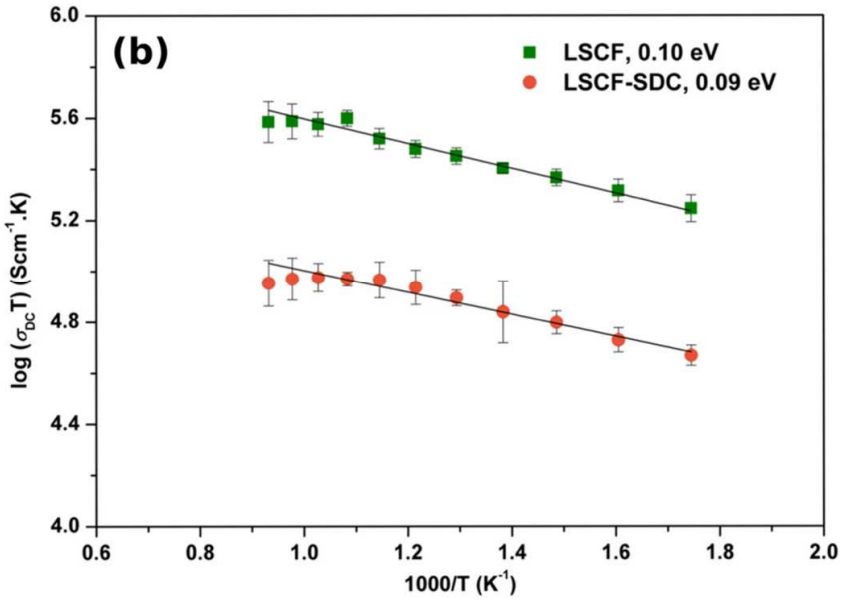
POLITECHNIKA GDAŃSKA

# Przykładowe właściwości elektryczne i elektrochemiczne

**LSCF** jest jedną z najpopularniejszych elektrod tlenowych stosowanych w średniotemperaturowych tlenkowych ogniwach paliwowych (IT-SOFC) ze względu na swoje właściwości **mieszanego przewodnika jonowo-elektronowego (MIEC)**, wysoką przewodność elektryczną (**> 300 S/cm w 700°C**) oraz wysoką aktywność katalityczną w reakcji redukcji tlenu (**ORR**, rezystancja polaryzacyjna **< 0,1 Ω·cm² w 700°C**).




**a** Wykres Arrheniusa przedstawiający opór polaryzacyjny zmierzony w różnych temperaturach dla kompozytowej katody **LSCF/CGO** (70% mas. / 30% mas. oraz 50% mas. / 50% mas.) naniesionej na elektrolit **CGO**




Wykres Arrheniusa przedstawiający przewodność elektryczną zmierzoną w różnych temperaturach dla katody **LSCF** oraz kompozytowej katody **LSCF/SDC** (50% mas. / 50% mas.)

https://doi.org/10.1007/s11581-024-05824-7

POLITECHNIKA GDAŃSKA

# Kryteria dobrej anody i przykładowe materiały

1. Wysoka aktywność katalityczna względem reakcji utleniania wodoru (HOR)
2. **Wysoka całkowita przewodność elektryczna** (> 100 S/cm) w zakresie temperatur średniotemperaturowych (IT) w atmosferze wodoru, umożliwiająca poprawę kinetyki transferu ładunku elektronowego podczas reakcji HOR oraz rozszerzenie obszaru **trójfazowej granicy faz**
3. Kompatybilność z materiałami elektrolitu i interkonektora.
4. **Stabilność strukturalna w warunkach pracy ogniwa SOFC**, obejmujących średni zakres temperatur pracy, atmosferę redukującą, działanie dwóch różnych atmosfer po obu stronach ogniwa (dual-atmosphere) oraz polaryzację elektrochemiczną.

Kryteria spełniają: Ni-cermet, perovskite-type, and Cu-based anodes

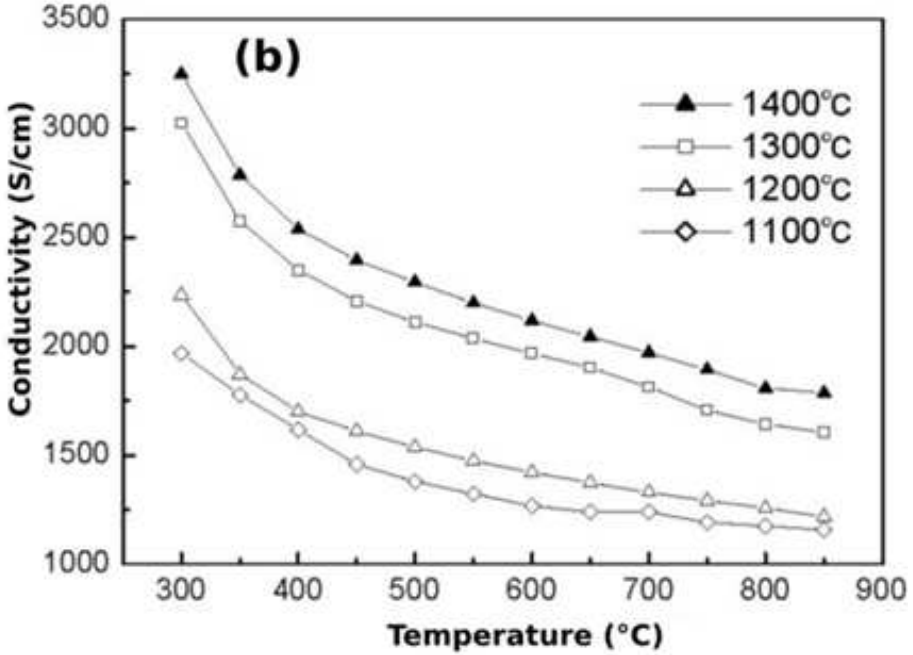
| Material | Area-specific resistance ($\Omega\ cm^2$) (in $H_2$) | Total conductivity (S/cm) | Thermal expansion coefficient ($10^{-6}$/K) |
|---|---|---|---|
| Ni-YSZ | 0.18 (800 °C) [62] | 1809 (800 °C, $H_2$) [63] | 12.1 [63] |
| Cu-$CeO_2$-ScSZ | 0.263 (800 °C) [64] | - | - |
| $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_{4+\delta}$ | 0.61 (800 °C) [65] | 1.5 (800 °C, 3% $H_2$) [66] | 12.5 [66] |
| $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ | 0.33 (800 °C) [67] | 0.95 (800 °C, 5% $H_2$) [68] | 8.9 [68] |
| $La_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{0.4}Mn_{0.6}O_{3-\delta}$ | 0.32 (856 °C) [69] | 1.4 (800 °C, 4% $H_2$) [69] | 11.9 [69] |
| $Sr_2Fe_{1.3}Co_{0.2}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ | 0.29 (800 °C) [70] | 2.4 (800 °C, 5% $H_2$) [70] | - |
| $Sr_2FeNi_{0.2}Cu_{0.2}Co_{0.1}Mo_{0.5}O_6$ | 0.32 (800 °C)[71] | - | 18.3 [71] |
| $Sr_2CrMoO_{6-\delta}$ | 0.71 (800 °C) [72] | 92 (800 °C, 5% $H_2$) [72] | 11.2 [72] |

https://doi.org/10.1007/s11581-024-05824-7

POLITECHNIKA GDAŃSKA

## Ni-cermet

Anoda zawierająca **50% mas. NiO** (ulega redukcji do metalicznego Ni w atmosferze wodoru) oraz **50% mas. YSZ** wykazuje wysoką aktywność katalityczną względem reakcji HOR (**0,2 Ω·cm² w 800°C**), wysoką przewodność elektryczną (**>1000 S/cm w 800°C**), natomiast faza **YSZ tworzy sieć przewodzącą jony tlenkowe**, umożliwiając efektywny transport jonów w obrębie elektrody.




Przewodność elektryczna anody Ni–YSZ w różnych temperaturach w atmosferze wodoru ($H_2$).

https://doi.org/10.1007/s11581-024-05824-7

POLITECHNIKA GDAŃSKA

# Elektrolity tlenkowe

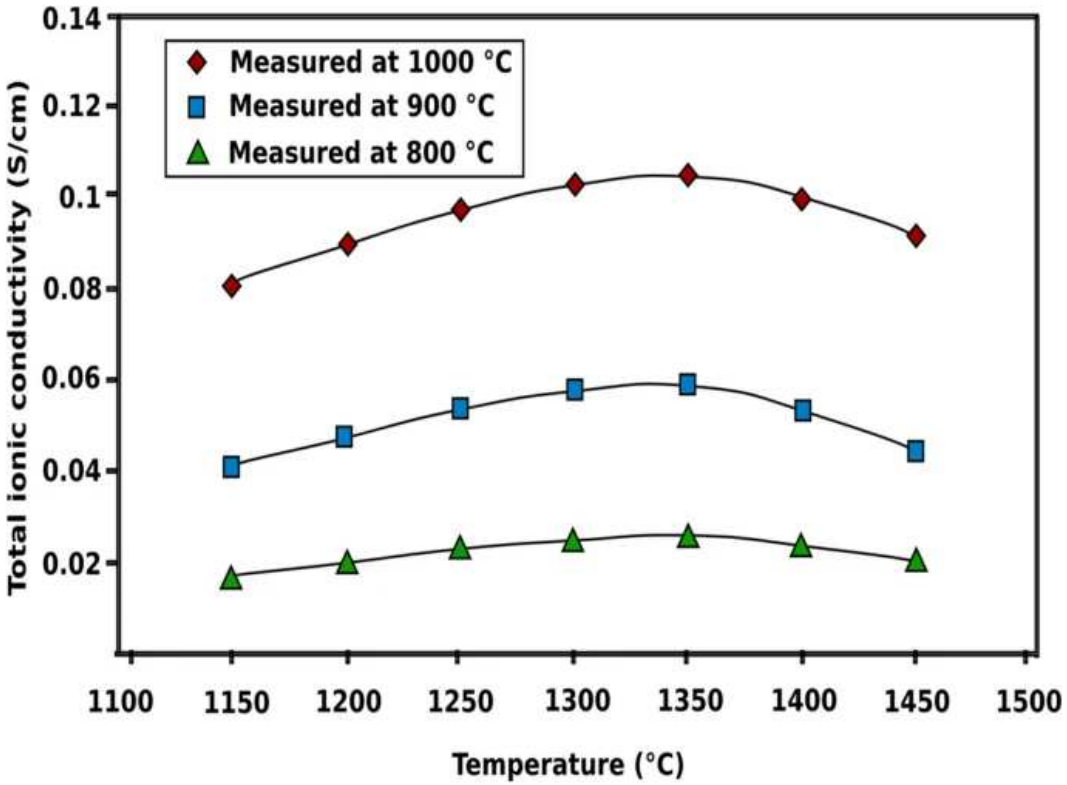
| Material | Ionic conductivity (S/cm) | Thermal expansion coefficient ($10^{-6}$/K) | Structure |
|---|---|---|---|
| $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.95}$ | 0.1 (800 °C) [91] | 12.6 [92] | Fluorite |
| $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.95}$ | 0.086 (800 °C) [91] | 12.2 [93] | Fluorite |
| $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$ | 0.025 (800 °C) [94] | 10.3 [93] | Fluorite |
| $(ZrO_2)_{0.89}(Sc_2O_3)_{0.1}(CeO_2)_{0.01}$ | 0.04 (800 °C) [95] | 10.5 [93] | Fluorite |
| $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ | 0.15 (800 °C) [96] | 11.6 [97] | Perovskite |
| $La_{9.5}(Ge_{5.5}Al_{0.5}O_{24})O_2$ | 0.16 (800 °C) [98] | 8.9 [98] | Appetite |

https://doi.org/10.1007/s11581-024-05824-7

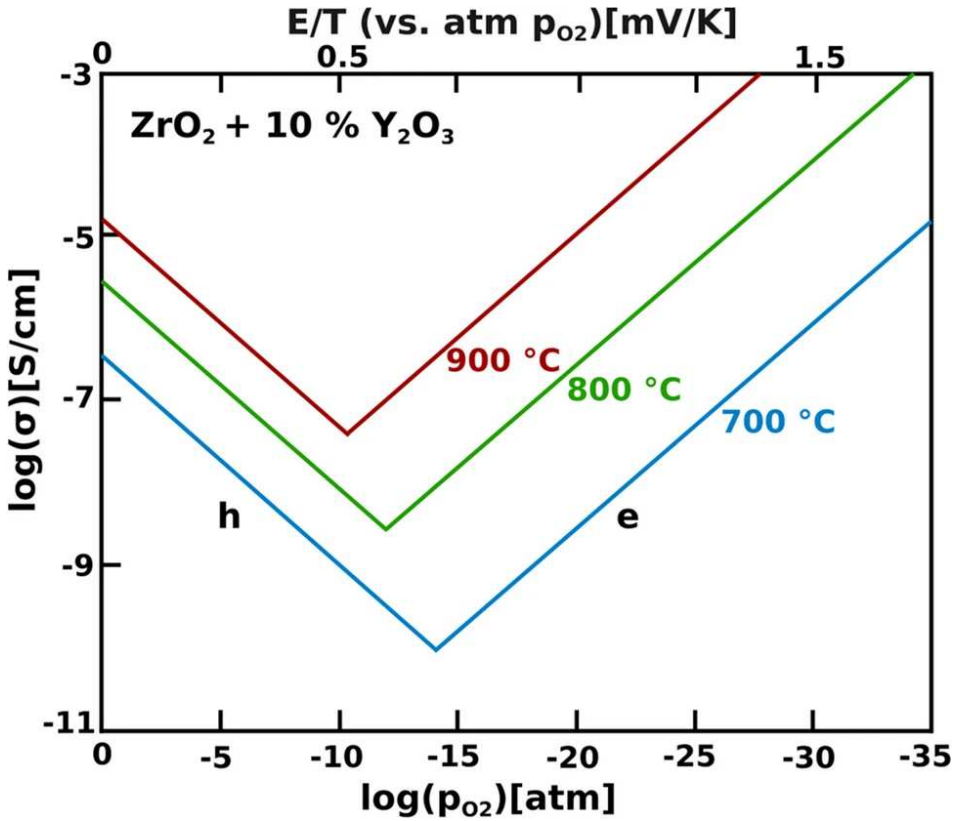
POLITECHNIKA GDAŃSKA

## Yttria stabilized zirconia

$$Y_2O_3 + ZrO_2 \rightarrow 2Y'_{Zr} + V_O^{\bullet\bullet} + 3O_O^x$$




Total ionic conductivity as a function of sintering temperature for a YSZ electrolyte




The dependence of the partial conductivities of electrons (e), and holes (h) in $ZrO_2$ + 10% $Y_2O_3$ due to the oxygen partial pressure

https://doi.org/10.1007/s11581-024-05824-7

POLITECHNIKA GDAŃSKA

## Ogniwa I generacji pracujące w 800°C

| Składowa | Materiał | Przewodność | Grubość | $R_{OHM}$ | $R_{POL}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Elektrolit | YSZ | 0.02 S/cm | 200 µm | 10 Ω | -------- |
| Katoda | LSCF | 100 S/cm | 20 µm | 0.00002 Ω | 0.02 Ω $cm^2$ |
| Anoda | Ni-YSZ | 1000 S/cm | 20 µm | 0.000002 Ω | 0.2 Ω $cm^2$ |

$$R_{OHM} = \frac{1}{\sigma}\frac{grubość}{1\ cm^2}$$

$R = R_{OHM} + R_{POL} = 10\ \Omega + 0.22\ \Omega = 10.22\ \Omega$ na każdy 1 $cm^2$

POLITECHNIKA GDAŃSKA

## Ogniwa II generacji pracujące w 800°C

| Składowa | Materiał | Przewodność | Grubość | $R_{OHM}$ | $R_{POL}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Elektrolit | YSZ | 0.02 S/cm | 2 µm | 0.01 Ω | -------- |
| Katoda | LSCF | 100 S/cm | 20 µm | 0.00002 Ω | 0.02 Ω $cm^2$ |
| Anoda | Ni-YSZ | 1000 S/cm | 600 µm | 0.00006 Ω | 0.2 Ω $cm^2$ |

$$R_{OHM} = \frac{1}{\sigma}\frac{grubość}{1\ cm^2}$$

$R = R_{OHM} + R_{POL} = 0.01\ \Omega + 0.22\ \Omega = 0.23\ \Omega$ na każdy 1 $cm^2$

POLITECHNIKA GDAŃSKA

## Ogniwa III generacji pracujące w 800°C

| Składowa | Materiał | Przewodność | Grubość | $R_{OHM}$ | $R_{POL}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Elektrolit | YSZ | 0.02 S/cm | 2 µm | 0.01 Ω | -------- |
| Katoda | LSCF | 100 S/cm | 20 µm | 0.00002 Ω | 0.02 Ω $cm^2$ |
| Anoda | Ni-YSZ | 1000 S/cm | 20 µm | 0.000002 Ω | 0.2 Ω $cm^2$ |

$$R_{OHM} = \frac{1}{\sigma}\frac{grubość}{1\ cm^2}$$

$R = R_{OHM} + R_{POL} = 0.01\ \Omega + 0.22\ \Omega = 0.23\ \Omega$ na każdy 1 $cm^2$

POLITECHNIKA GDAŃSKA

## Ogniwa III generacji pracujące w 600°C

| Składowa | Materiał | Przewodność | Grubość | $R_{OHM}$ | $R_{POL}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Elektrolit | YSZ | 0.002 S/cm | 2 µm | 0.1 Ω | -------- |
| Katoda | LSCF | 50 S/cm | 20 µm | 0.00004 Ω | 0.2 Ω $cm^2$ |
| Anoda | Ni-YSZ | 500 S/cm | 20 µm | 0.000004 Ω | 0.4 Ω $cm^2$ |

$$R_{OHM} = \frac{1}{\sigma}\frac{grubość}{1\ cm^2}$$

$R = R_{OHM} + R_{POL} = 0.1\ \Omega + 0.6\ \Omega = 0.7\ \Omega$ na każdy 1 $cm^2$



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