

**Nowoczesne technologie XXI w. –  
przeгляд, trendy i badania. Tom 1**

# **Nowoczesne technologie XXI w. – przeгляд, trendy i badania. Tom 1**

Redakcja:  
Alicja Danielewska  
Monika Maciąg

Lublin 2019

**Wydawnictwo Naukowe TYGIEL składa serdecznie podziękowania  
dla zespołu Recenzentów za zaangażowanie w dokonane recenzje  
oraz merytoryczne wskazówki dla Autorów.**

**Recenzentami niniejszej monografii byli:**

prof. dr hab. Henryk Figiel  
prof. dr hab. Natalia Golnik  
prof. dr hab. Zbigniew Grzegorz Suraj  
dr hab. inż. Czerwiński Jacek, prof. PL  
dr hab. Mariusz Krawiec, prof. UMCS  
dr hab. inż. Anna Łukowiak  
dr hab. inż. Andrzej Łuszczkiewicz  
dr n. med. Ewa Rojczyk  
dr Joanna Bierówka  
dr inż. Jacek Boroń  
dr Tomasz Cieplak  
dr inż. Michał Gęca  
dr inż. Paweł Kochmański  
dr inż. Agnieszka Orzechowska-Zięba  
dr Anna Pytlak  
dr Agnieszka Roguska  
dr Kamilla Stach  
dr Anna Szafranek-Nakonieczna  
dr inż. Robert Szczepaniak  
dr inż. Marcin Szlachetka  
dr n. farm. Sylwia Zielińska

Wszystkie opublikowane rozdziały otrzymały pozytywne recenzje.

Skład i łamanie:  
Monika Maciąg

Projekt okładki:  
Marcin Szklarczyk

© Copyright by Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o.

ISBN 978-83-65932-70-9

Wydawca:  
Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o.  
ul. Głowackiego 35/341, 20-060 Lublin  
[www.wydawnictwo-tygiel.pl](http://www.wydawnictwo-tygiel.pl)



## Spis treści

Paweł Król, Grzegorz Bazior

Aplikacja technologii blockchain w optymalizacji energetycznej procesów przemysłowych . 7

Patrycja Trzęsowska, Julia Plich

Nanomateriały w przemyśle spożywczym – szansa czy zagrożenie? ..... 16

Anna Stefańska, Michał Łach, Janusz Mikuła

Geopolimery jako przykład możliwości zagospodarowania odpadów ..... 24

Dariusz Obracaj, Sebastian Sas

Ocena możliwości odzysku ciepła z wody kopalnianej z wykorzystaniem pompy ciepła ..... 35

Dariusz Obracaj, Sebastian Sas

Możliwości wykorzystania ciepła odpadowego dla ogrzewania powietrza wentylacyjnego w kopalniach podziemnych..... 44

Agata Merda

Analiza mikrostruktury i właściwości mechanicznych stali Sanicro 25 po starzeniu..... 56

Klaudia Klimaszewska

Wpływ temperatury i czasu starzenia na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne stali Super 304H..... 65

Monika Mańko, Robert Karpiński

Cewki RF – rola w systemie MRI oraz przegląd wybranych rozwiązań ..... 73

Zofia Pilecka, Jagoda Budnik, Jakub Jeziorski, Bartosz Wnęk, Beata Bochentyn

Badanie parametrów wewnętrznego reformingu biogazu w tlenkowych ogniwach paliwowych z anodowymi warstwami katalitycznymi  $Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_{2-\delta}$  i  $Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{2-\delta}$  ..... 81

Marlena Wróbel

Dobór układu magazynowania energii w sprężonym powietrze współpracującego z farmą wiatrową ..... 92

Grzegorz Cieślak, Anna Mazurek, Wojciech Bartoszek, Maria Trzaska

Warstwy nanokompozytowe z osnową niklową i węglową fazą dyspersyjną wytwarzane metodą elektrokryształizacji..... 103

Anna Gibas, Michał Gnych

Tlenkowe materiały proszkowe otrzymywane metodą zol-żel jako atrakcyjny substrat do nanoszenia powłok techniką niskociśnieniowego natryskiwania na zimno..... 118



Zdzisław Trzaska	
Modelowanie zmieszanych modalnie oscylacji w magnetronowym napyłaniu nanomateriałów.....	138
Monika Siewczyńska	
Zagadnienie wdrażania technologii BIM w edukacji i w praktyce.....	156
Anna Manowska, Aurelia Rybak	
Analiza modeli matematycznych w zakładach wzbogacania węgla kamiennego.....	171
Katarzyna Wójcik Oliveira	
Sekwestracja CO <sub>2</sub> przez ekosystemy lądowe jako sposób na złagodzenie zmian klimatu	181
Karolina Kossakowska	
Analiza cyklu życia pozyskiwania koncentratu metali ziem rzadkich ze źródeł wtórnych zlokalizowanych w Europie.....	189
Agnieszka Kasprzycka, Małgorzata Pawłowska	
Ocena jakości nawozów organicznych utworzonych na bazie pozostałości pofermentacyjnej z biogazowni. Artykuł przeglądowy .....	205
Aleksandra Wrońska, Antoni Ruciński	
Wyzwania w terapii protonowej – jak leczyć nowotwory lepiej? .....	215
Artur Rydosz, Konstanty Marszałek	
Analiza wydychanego powietrza jako nieinwazyjna metoda monitorowania cukrzycy .....	230
Piotr Pięta	
Teoria zbiorów przybliżonych i eksploracja danych – przegląd możliwości zastosowania formalizmu w analizie danych.....	244
Krzysztof Gracki, Marek Pawłowski, Andrzej Skorupski	
Metodyka wykorzystywania układów VLSI w projektowaniu urządzeń cyfrowych.....	256
Grzegorz Pochwatko, Laura Osęka, Justyna Świdrak	
Wpływ społeczny w realnej i wirtualnej rzeczywistości – Uległość w relacji z awatarami, agentami i robotami .....	274
Angelika Lewandowska	
Niebezpieczeństwa wynikające z korzystania z Internetu na komputerach i smartfonach ..	287
Indeks Autorów .....	295



# **Badanie parametrów wewnętrznego reformingu biogazu w tlenkowych ogniwach paliwowych z anodowymi warstwami katalitycznymi $Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_{2-\delta}$ i $Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{2-\delta}$**

## **1. Wprowadzenie**

Ogniwa paliwowe są obiecującą alternatywą dla energetyki opartej na paliwach kopalnych. Tlenkowe ogniwo paliwowe to urządzenie elektrochemiczne, które pozwala na bezpośrednie przetwarzanie energii chemicznej paliwa na energię stałego prądu elektrycznego. Standardowo wykorzystywanym paliwem jest wodór, który podczas utleniania nie wytwarza zanieczyszczeń, a produktami reakcji są woda i ciepło. Jednakże składowanie i transport czystego wodoru jest kosztowne i niebezpieczne, co wynika z właściwości wybuchowych tego gazu. Wykorzystanie do generacji energii bio-odpadów jest korzystne nie tylko ze względu na ich cenę i dostępność, ale również pod względem środowiskowym, gdyż pozwala ograniczyć emisję ditlenku węgla [1].

W niniejszej pracy do zasilenia ogniwa zastosowano syntetyczny biogaz, to jest mieszaninę metanu i ditlenku węgla w stosunku ok. 3:2 z niewielkim dodatkiem pary wodnej. Podczas reakcji reformingu produkowany jest węgiel, który następnie osadza się na porowatej anodzie ceramicznej Ni-YSZ (kompozyt metalicznego niklu z tlenkiem cyrkonu stabilizowanym tlenkiem itru), blokując pory. Prowadzi to do spadku wydajności konwersji paliwa i ostatecznie zaprzestania pracy ogniwa, wywołując jego nieodwracalne uszkodzenie. W celu ograniczenia tego zjawiska, stosuje się warstwy katalityczne nakładane na anodę, których rolą jest zapobieganie osadzaniu się węgla i pomoc w utrzymaniu wysokiej wydajności ogniwa. W niniejszej pracy opisane są katalityczne warstwy anodowe wytworzone z domieszkowanego samarem oraz prazeodymem ditlenku ceru, wybranego ze względu na korzystne właściwości związane z występowaniem w jego strukturze dużej liczby wakansów tlenowych [2].

## **2. Opis teoretyczny**

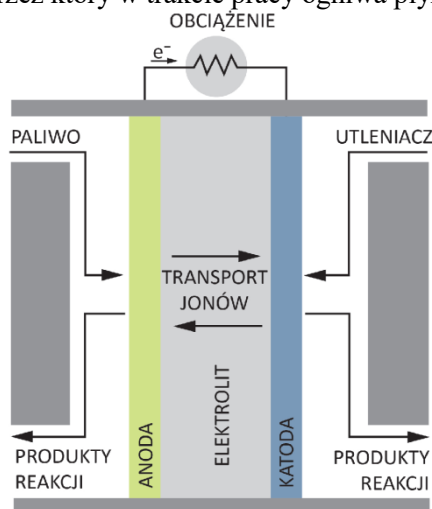
### **2.1. Tlenkowe ogniwo paliwowe**

Ogniwo składa się z katody i anody oraz cienkiej warstwy elektrolitu pomiędzy nimi, który ze względu na selektywność transportowania jonów określa rodzaj zachodzących reakcji elektrochemicznych. Budowa ogniwa jest podobna do tradycyjnych ogniw galwanicznych, jednakże w odróżnieniu od nich, materiały stosowane na elektrody w ogniwie nie zmieniają swojej stechiometrii i struktury, gdyż nie ulegają reakcjom chemicznym. Istotną zaletą w porównaniu do wspomnianych ogniw jest również brak konieczności ładowania ogniwa paliwowego przed jego

<sup>1</sup> Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska.

użyciem. Po czasie potrzebnym do nagrzania i doprowadzeniu paliwa ogniwo jest gotowe do pracy. Schemat działania ogniwa paliwowego przedstawiono na rysunku 1.

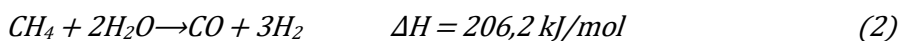
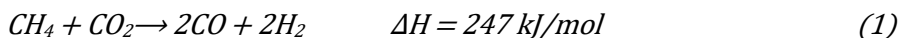
Działanie ogniwa opiera się na reakcjach redoks, które wraz z odpowiednimi właściwościami przewodnictwa zastosowanych materiałów umożliwiają generację prądu elektrycznego w obwodzie. Elektrolit przewodzący jonowo, ale nieprzewodzący elektronowo, oddziela od siebie anodę, na której zachodzi utlenianie paliwa oraz katodę, na której zachodzi redukcja utleniacza. Elektrody połączone są zewnętrznym obiegem elektrycznym, przez który w trakcie pracy ogniwa płynie prąd.



Rysunek 1. Schemat działania ogniwa paliwowego [3]

## 2.2. Reforming wewnętrzny biogazu

W przypadku ogniw paliwowych zasilanych biogazem, w odróżnieniu od zasilanych wodorem, produktem reakcji nie jest tylko para wodna. Wynika to z faktu zachodzenia szeregu nowych reakcji. Oprócz wody, produktami reakcji utleniania paliwa są tlenek węgla, dwutlenek węgla oraz węgiel, który może, zamiast opuścić układ w postaci gazowej, osadzić się na anodzie ogniwa. Jest to niepożądane zjawisko, ponieważ prowadzi do zmniejszenia powierzchni właściwej anody, co bezpośrednio przekłada się na jej aktywność katalityczną, może również doprowadzić do niszczenia ścieżek perkolacji pomiędzy cząstkami niklu, obniżając przewodnictwo elektronowe anody. Możliwe jest przeciwdziałanie temu zjawisku poprzez zastosowanie odpowiedniej anodowej warstwy katalitycznej. Najważniejsze z zachodzących na ogniwie reakcji reformingowych przedstawiono poniżej [4]:



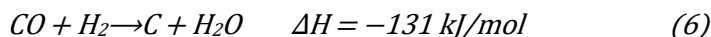
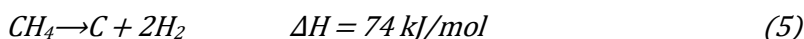
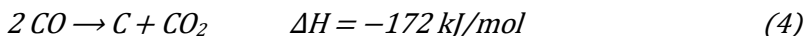
W celu zwiększenia ilości otrzymywanego wodoru, dodawana jest do paliwa niewielka ilość pary wodnej, co umożliwia zachodzenie reakcji 2. Istnieje także możliwość dodania dwutlenku węgla, umożliwiając zachodzenie reakcji 1., jednak jest to opcja mniej korzystna energetycznie niż reakcja 2. Należy jednak mieć na uwadze, że



na ogniwie przebiega również równolegle reakcja dwutlenku węgla z wodorem (reakcja 3).



Powstawanie węgla zachodzi na drodze poniższych reakcji:



Reakcja 4 określana jest mianem reakcji Boudouarda, natomiast reakcja 5 to dekompozycja metanu, w wyniku której powstaje wodór. Reakcja 6 jest niekorzystna dla działania ogniwa paliwowego, gdyż obniża ilość wodoru w mieszaninie gazów i prowadzi do powstania wody.

W celu analizy procesów zachodzących na ogniwie, obliczane są współczynniki konwersji CH<sub>4</sub> i CO<sub>2</sub> oraz współczynniki uzysku H<sub>2</sub> i CO. Ich wzajemne relacje można interpretować w kontekście wpływu danej reakcji na ogniwie na jego parametry elektryczne. Poza wymienionymi reakcjami, możliwe są również następujące reakcje elektrochemiczne:



Współczynniki konwersji i uzysków obliczone zostały korzystając z następujących wzorów [5]:

$$X_{CH_4} = \frac{n_{inCH_4} - n_{outCH_4}}{n_{inCH_4}} \cdot 100\% \quad (9)$$

$$X_{CO_2} = \frac{n_{inCO_2} - n_{outCO_2}}{n_{inCO_2}} \cdot 100\% \quad (10)$$

$$Y_{CO} = \frac{n_{outCO}}{n_{inCH_4} + n_{inCO_2}} \cdot 100\% \quad (11)$$

$$Y_{CO} = \frac{n_{outH_2}}{n_{inH_2O} + n_{inCH_4}} \cdot 100\% \quad (12)$$

### 2.3. Opis eksperymentu

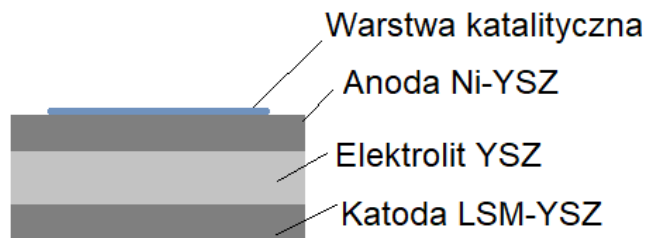
Materiały, które były następnie nanoszone jako warstwy katalityczne na tlenkowe ogniwa paliwowe zasilane biogazem, wytworzone zostały metodą strącania z odwróconej mikroemulsji. Ma ona wiele zastosowań dzięki możliwości kontroli rozmiaru, geometrii, morfologii, homogeniczności i pola powierzchni cząstek. Mikroemulsje zawierają co najmniej trzy elementy: fazę polarną (zazwyczaj wodę), fazę niepolarną (tzw. olej) i surfaktant. Metoda strącania z odwróconej mikroemulsji polega na utworzeniu odwróconej mikroemulsji, w której woda rozdyspergowana jest w fazie niepolarnej w postaci kropeł o średnicy rzędu kilkunastu do kilkudziesięciu nanometrów. Krople te zawierają roztwory wodne prekursorów, w których zachodzi



synteza pożądanego produktu. Dodatkowym zabezpieczeniem przed aglomeracją i tworzeniem zbyt dużych cząstek jest dodanie surfaktantu, którego cząsteczki tworzą powłokę międzyfazową, oddzielając domeny polarne i niepolarne. Kropelki wody w typie W/O (woda stanowi fazę wewnętrzną rozproszoną w postaci małych kropeł w fazie ciągłej, którą stanowi olej) pełnią rolę nanoreaktorów, umożliwiających otrzymywanie nanocząstek o niskiej polidispersyjności [6].

W niniejszej pracy metodą strącania z odwróconej mikroemulsji wytworzono ditlenek ceru domieszkowany w 10 % mol prazeodymem lub samarem. W tym celu najpierw przygotowano roztwór wodny azotanu ceru i azotanu domieszki (odpowiednio prazeodymu lub samaru). W osobnym naczyniu połączono rozpuszczalniki organiczne: cykloheksan, pentan-1-ol oraz Triton x-100 (surfaktant). Zawartość obydwu naczyń wymieszano mieszadłem magnetycznym osobno, następnie zlano oba roztwory do jednego naczynia, dodano czynnik strącający (wodorotlenek tetra metyloamonu) i ponownie mieszano. Następnie zlano fazę wodną, a powstały osad odwirowano, wypłukano acetonem i metanolem i wygrzewano w 500°C przez dwie godziny. Następnie do proszków dodano substancję zagęszczającą i utarto w młynku, tworząc pasty. Pasty te nanoszono na anodę Ni-YSZ (kompozyt niklu i tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru) komercyjnych ogniw paliwowych, składających się ponadto z elektrolitu YSZ (tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru) i katody LSM-YSZ (LaMO<sub>3</sub>-YSZ, gdzie M= Mn, Fe, Co). Zmodyfikowane ogniwa wygrzewano przez dwie godziny w 1000°C w celu wypieczenia naniesionych warstw katalitycznych. Schemat ideowy warstw w ogniwie przedstawiono na Rysunku 2.

Ogniwo z nałożoną warstwą anodową było następnie testowane w warunkach zasilania biogazem syntetycznym (mieszanina metanu i ditlenku węgla w stosunku ok. 3:2 z niewielkim dodatkiem pary wodnej), pracowało w temperaturze 750°C. W trakcie pracy ogniwa używano spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR), aby zmierzyć skład gazów wylotowych, a tym samym określić stopień konwersji paliwa. Przeprowadzono równoległe także standardowe pomiary napięcia oraz gęstości prądu w funkcji czasu, aby zbadać stopień degradacji ogniwa w czasie.



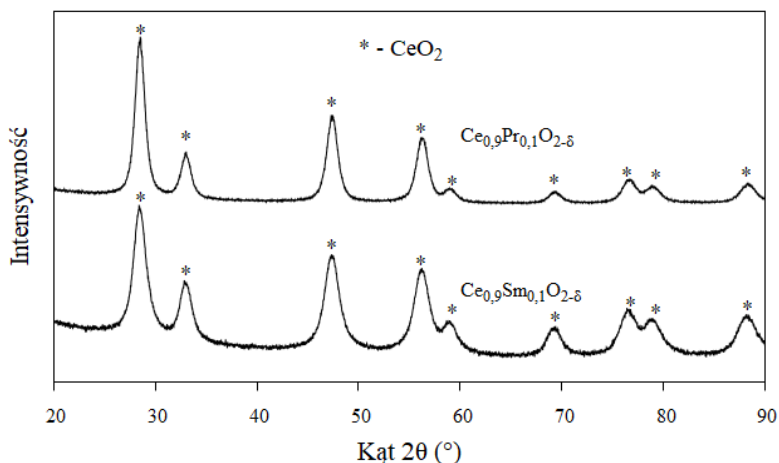
Rysunek 2. Schemat przekroju ogniwa paliwowego z nałożoną anodową warstwą katalityczną [opracowanie własne]

W celu uzyskania informacji o koncentracji gazów poddano analizie wykresy absorbancji uzyskane z pomiarów FTIR. Wykorzystano program inż. Mikołaja Chlipały, który porównuje zmierzone maksima absorpcji gazów z referencyjnymi maksimami z pomiarów kalibracyjnych. Pomiary kalibracyjne pozwoliły wyznaczyć

eksperymentalną zależność absorbancji danego gazu od stężenia. Przy większym stężeniu maksima absorbancji nie zmieniają swego położenia, a jedynie zwiększa się ich powierzchnia. Dzięki temu, że absorpcja promieniowania dla danej długości fali ma wartości dyskretne, możliwe jest wyznaczenie powierzchni maksima absorbancji poprzez zsumowanie odpowiedniego przedziału liczb falowych. Dane kalibracyjne porównano z wynikami otrzymanymi podczas pracy ogniwa, w rezultacie otrzymując stężenia gazów w danym momencie pomiaru, z których stworzono wykresy w zależności od czasu.

## 2.4. Analiza wyników

Na rysunku 3. przedstawiono dyfraktogramy wytworzonych materiałów. Zaznaczono na nich refleksy odpowiadające niedomieszkowanemu tlenkowi ceru. Zgodność wszystkich z nich oraz brak dodatkowych refleksów oznacza, że udało się wytworzyć związki o takiej samej strukturze krystalicznej (tlenku ceru – struktura fluorytu) oraz że są to materiały jednofazowe.



Rysunek 3. Dyfraktogramy tlenków ceru domieszkowych prazeodymem oraz samarem (refleksy odpowiadające strukturze tlenku ceru zostały oznaczone przez \*) [opracowanie własne]

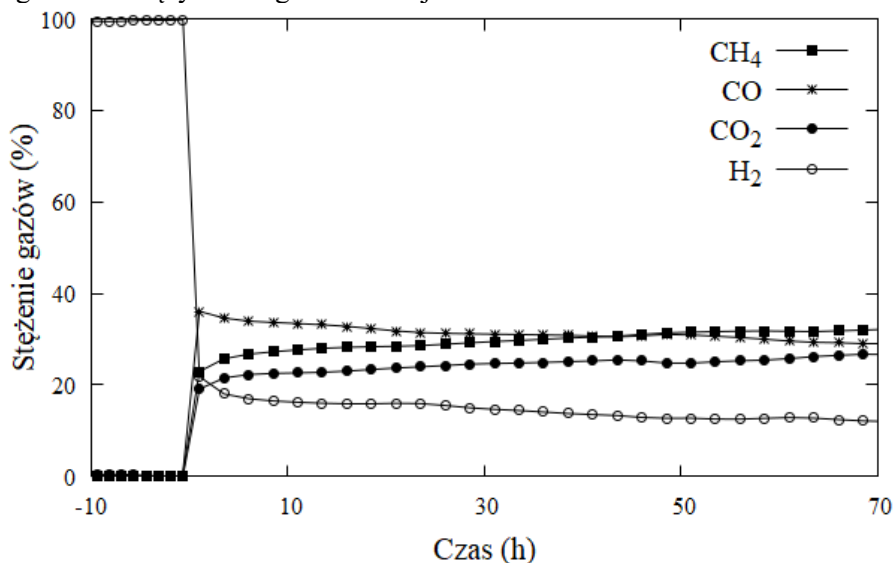
Na podstawie równania Scherrera obliczono średnią wielkość krystalitów w obydwu wytworzonych proszkach. Korzystając z analizy Rietvelda, wyznaczono parametry ich komórek elementarnych. Wyniki te przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zestawienie wyników analizy Scherrera (wielkość krystalitów, odchylenie wielkości krystalitów) i Rietvelda (parametry komórki elementarnej i współczynnik dopasowania) dla proszków  $Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_{2-\delta}$  i  $Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{2-\delta}$  [opracowanie własne]

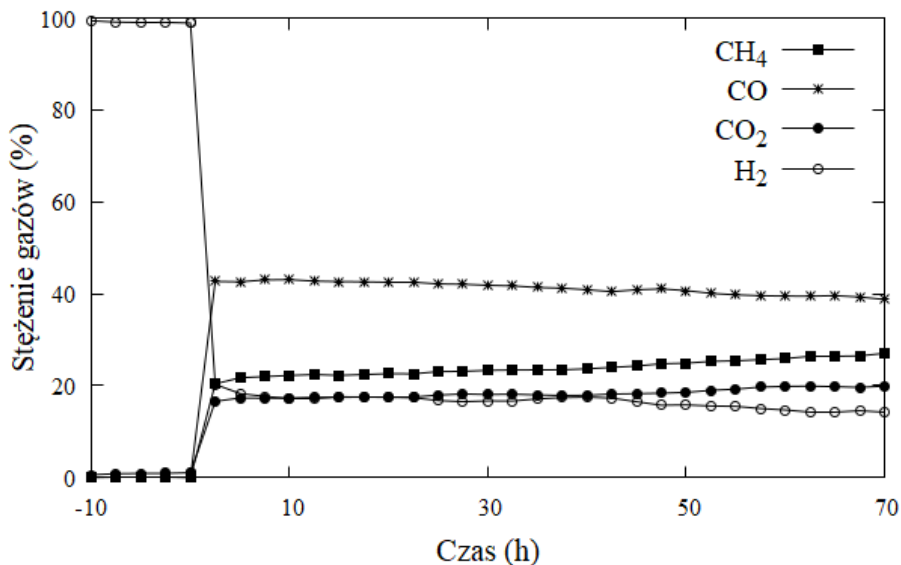
Wzór sumaryczny związku	Wielkość krystalitów, Å	Odchylenie wielkości, Å	a=b=c, Å	$\alpha=\beta=\gamma$	GOF
$Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_{2-\delta}$	72,6	4,7	5,415	90	1,531
$Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{2-\delta}$	73,4	5,0	5,421	90	1,506

W celu monitorowania procesów zachodzących w trakcie pracy ogniwa, przeprowadzono badania składu gazów wylotowych przy użyciu spektroskopii w podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR). Na podstawie wyników otrzymanych tą metodą możliwe było określenie występowania związków i ich procentowej zawartości molowej w mieszance gazów. Na podstawie stężeń odpowiednich gazów w czasie, obliczono konwersje  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}_2$  oraz uzyski  $\text{H}_2$  i  $\text{CO}$ . Analiza wykresów stężenia poszczególnych gazów, wartości konwersji metanu i ditlenku węgla oraz uzysków wodoru i tlenku węgla w zależności od czasu pozwala, w zestawieniu z zależnością gęstości prądu od czasu, na określenie możliwych procesów zachodzących w ogniwie w danej chwili. Na osiach czasu punkt „0” przyjęto jako moment przełączenia gazów zasilających z wodoru na biogaz. Stąd czasy pomiaru w wodorze są na prezentowanych wykresach ujemne.

Na rysunku 4. i rysunku 5, przedstawiono stężenia gazów wylotowych od czasu pracy ogniwa z nałożonymi warstwami katalitycznymi. W czasie od godziny -10 do 0 dochodzi do procesu redukcji tlenku niklu, będącego częścią kompozytu na bazie YSZ, doprowadzając nikiel do postaci metalicznej, niezbędnej do uzyskania właściwości katalitycznych koniecznych w reakcji wewnętrznego reformingu paliwa. Po przekroczeniu momentu „0” następuje zamknięcie dopływu wodoru, wprowadzenie biogazu do układu i właściwa praca ogniwa. Mieszanka biogazowa składa się w 60% z metanu i w 40% z ditlenku węgla. Po przejściu przez układ z ogniwem, skład gazów ulega zmianie. Wynika to z elektrochemicznego utleniania paliwa oraz innych, równoległe zachodzących na ogniwie reakcji.



Rysunek 4. Wykres stężeń gazów w czasie dla ogniwa z warstwą  $\text{Ce}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_{2,8}$  na podstawie FTIR [opracowanie własne]

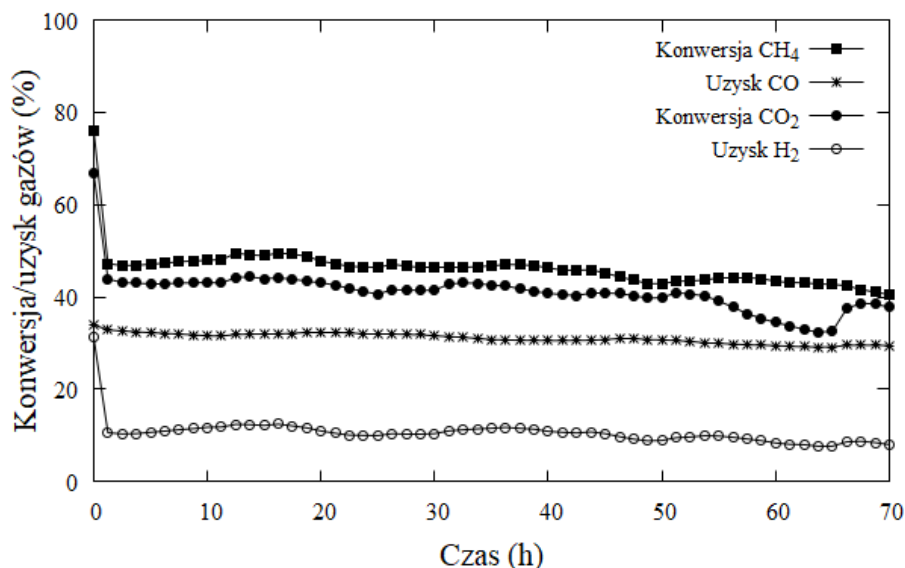


Rysunek 5. Wykres stężeń gazów w czasie dla ogniwa z warstwą  $Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{2-\delta}$  na podstawie FTIR [opracowanie własne]

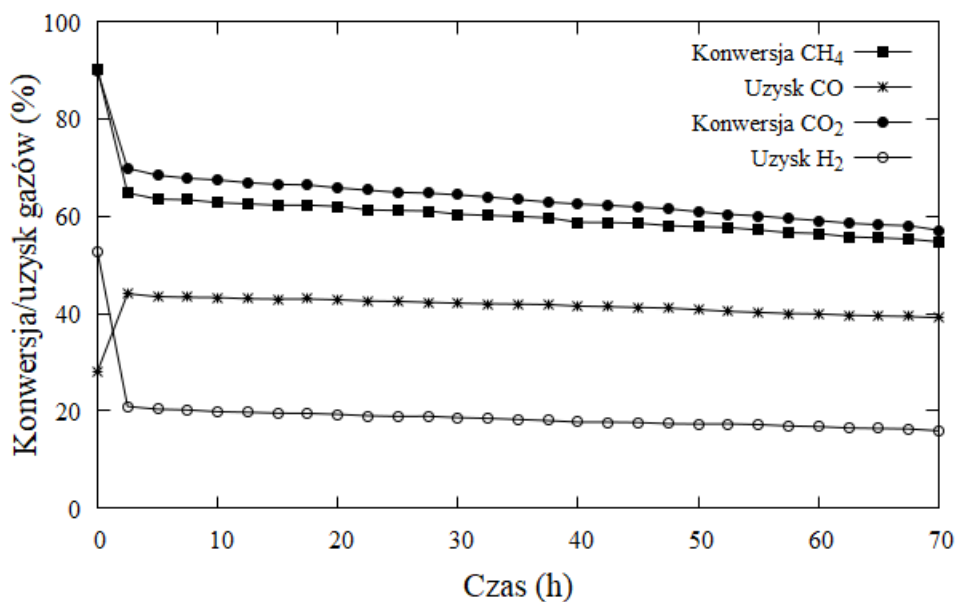
Na rysunku 4. został przedstawiony przebieg zmian stężeń w czasie pracy ogniwa z naniesioną na jego anodę warstwą  $Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_{2-\delta}$ . Widoczny jest spadek w czasie zawartości wodoru i tlenku węgla (produktów reformingu) w mieszance gazów oraz stopniowy wzrost stężenia metanu i ditlenku węgla (substratów reformingu), co świadczy o pogarszającej się wydajności układu do prowadzenia wewnętrznego reformingu biogazu. W przypadku przebiegu zmian stężeń w czasie dotyczących ogniwa z warstwą  $Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{2-\delta}$  (Rysunek 5.), tendencja zmian jest taka sama jak w przypadku warstwy domieszkowanej prazeodymem. Różnicę stanowią wyjściowe wartości stężeń poszczególnych gazów oraz ich wkład w mieszankę gazów wylotowych. W zależności od nałożonej warstwy obserwowana jest zmiana ilości przetworzonego  $CH_4$ ,  $CO_2$  i uzyskanego  $CO$ , które powstaje w wyniku reakcji 1-4. Świadczy to o większej sprawności przetwarzania dostarczanego paliwa przez ogniwo z warstwą domieszkowaną samarem.

Na podstawie stężeń gazów wylotowych, korzystając z równań 9-12, obliczono zależności konwersji i uzysków dla obydwu ogniw z nałożonymi warstwami od czasu. Wyniki te przedstawiono na rysunkach 6. (dla domieszki prazeodymu) i 7 (dla domieszki samaru).





Rysunek 6. Wykres konwersji i uzysków gazów w czasie dla ogniwa z warstwą  $Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_{2,6}$  [opracowanie własne]

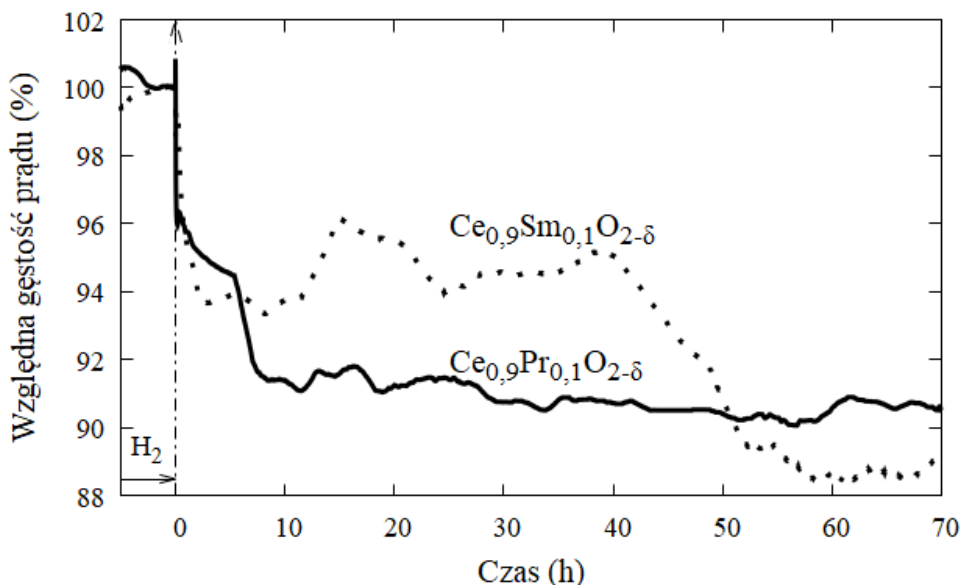


Rysunek 7. Wykres konwersji i uzysków gazów w czasie dla ogniwa z warstwą  $Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{2,6}$  [opracowanie własne]

Wykresy konwersji i uzysków w dużo większym stopniu oddają różnice zachowania ogniw z obiema warstwami. W przypadku warstwy z domieszką prazeodymu (Rysunek 6.), praca ogniwa nie jest jednostajna, następują w czasie nagłe zmiany wszystkich współczynników. Zależności dotyczące warstwy z domieszką samaru (Rysunek 7.) są natomiast jednostajne i nie ma na nich widocznych odchyżeń

od delikatnej tendencji spadkowej. Widoczna jest różnica pomiędzy względnymi udziałami poszczególnych współczynników dla obydwu warstw. Ponownie można wyciągnąć wniosek o bardziej wydajnym zachodzeniu reakcji 1-4, objawiające się wyższym poziomem stężenia CO w mieszance gazów wylotowych ogniwa z warstwą  $Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{2-\delta}$ .

Na rysunku 8. przedstawiono zależności gęstości prądu od czasu. Wartości gęstości prądu zostały znormalizowane do gęstości prądu w momencie „0”.



Rysunek 8. Wykres względnej wartości prądu w czasie dla ogniwa z dodatkową warstwą  $Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{2-\delta}$  oraz dla ogniwa z warstwą  $Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_{2-\delta}$  [opracowanie własne]

W przypadku warstwy z domieszką prazeodymu, patrząc na wykres gęstości prądu (Rysunek 8), widoczne jest maksimum w zakresie godzin 10-20. W tym samym czasie, na Rysunku 7., widoczny jest wzrost wartości wzrost uzysku  $H_2$ . Można wnioskować o zachodzenie w tym czasie reakcji dekompozycji metanu (reakcja 5). Wzrost prądu trwa tylko kilka godzin, bo w reakcji tej dochodzi również do wytworzenia węgla, który osadza się na anodzie, zmniejszając wydajność ogniwa. W zakresie godzin 20-30 widoczne jest kolejne maksimum gęstości prądu i odpowiadający mu spadek uzysku  $H_2$ . Może to wynikać z zachodzenia reakcji elektrochemicznego utleniania wodoru (reakcja 8.), w której jednym z produktów jest wolny elektron, co prowadzi do wzrostu prądu. W czasie 55-65 h, występuje minimum lokalne konwersji  $CO_2$ , co może wynikać z zachodzenia odwrotnej reakcji Boudouarda (odwrotnej do reakcji 4.), w której wykorzystywany jest węgiel występujący na anodzie. Prowadzi to do zwiększenia wydajności ogniwa, co objawia się w postaci maksimum na wykresie gęstości prądu.

Wyniki dla ogniwa z warstwą tlenku ceru domieszkowanego samarem nie są tak proste do analizy, co wynika z bardzo jednostajnych zależności konwersji i uzysków, bez widocznych ekstremów, co nie odpowiada zależności gęstości prądu w czasie.



W przypadku obydwu ogniwi, widoczny jest wzrost ilości nieprzetworzonego biogazu (spadek konwersji  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}_2$ ) w czasie. Wynika to z osadzającego się na anodzie węgla, który zmniejsza aktywność katalityczną obecnego w niej niklu, co skutkuje zmniejszeniem wydajności reformingu. W konsekwencji, dochodzi do postępującej degradacji ogniwa w czasie. zbierającej dane z pomiarów elektrycznych. Analiza jest aktualnie powtarzana.

Porównując wyniki obydwu ogniwi z warstwami, można stwierdzić, że mimo początkowych dobrych wyników prądowych ogniwa z warstwy z domieszką samaru, objawiająca się dużą gęstością prądu. Oznacza to, że warstwa nie chroni anody Ni-YSZ przed jej degradacją i zatruciem węglem. Wyniki FTIR natomiast ukazują zachowanie stabilne w czasie, co wynika z faktu, że warstwa spełnia swoją rolę w konwersji gazów. Warstwa z domieszką prazeodymu pozwala natomiast na uzyskanie mniejszej wartości gęstości prądu, jednak jest ona dużo bardziej stabilna, co byłoby istotne w kontekście wykorzystania ogniwa komercyjnie. Stężenia gazów wylotowych nie są jednak tak jednostajne jak w przypadku samaru, co wynika z faktu, że reakcje zachodzące na ogniwie i ich udział zmieniają się w czasie.

### 3. Podsumowanie

Tlenkowe ogniwa paliwowe stanowią obiecującą drogę rozwoju energetyki. Ich zasilanie biogazem wiąże się z wieloma korzyściami, jednak nieodłączną konsekwencją jego stosowania jest osadzanie się węgla na materiale anody. Aby temu przeciwdziałać, można zastosować anodową warstwę katalityczną domieszkowanego tlenku ceru.

W ramach pracy wytworzono metodą strącania z odwróconej mikroemulsji tlenki ceru domieszkowanego samarem i prazeodymem. Otrzymane proszki poddano analizie XRD oraz naniesiono je w postaci warstw na anodę komercyjnych ogniwi paliwowych. Ogniwa z naniesioną warstwą poddano pracy w biogazie, przeprowadzając równoległe pomiary elektryczne oraz analizę gazów wylotowych metodą FTIR. Wyniki analizy FTIR pozwoliły na wyznaczenie konwersji  $\text{CH}_4$  oraz uzysku  $\text{CO}$  i  $\text{H}_2$ .

Na podstawie otrzymanych metodą XRD dyfraktogramów, możliwe było stwierdzenie, że wytworzono materiały jednofazowe. Zestawienie wyników prądowych oraz zależności stężenia gazów wylotowych od czasu działania ogniwa z naniesioną warstwą tlenku ceru domieszkowanego prazeodymem pozwoliło na interpretację ekstremów na wykresach i przypisanie odpowiadających im procesów. Na podstawie wyników prądowych wyciągnięto wniosek o wyższości warstwy  $\text{Ce}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_{2-δ}$  nad  $\text{Ce}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{O}_{2-δ}$  w kontekście zapewniania stabilnej pracy ogniwa w czasie.

### Podziękowania

Praca została sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu badawczego NCN 2017/26/D/ST8/00822.

## Literatura

1. Wang W., Su C., Wu Y., Ran R., Shao Z., *Progress in Solid Oxide Fuel Cells with Nickel-Based Anodes Operating on Methane and Related Fuels*, Chemical Reviews 2013, 113, 10, 8104-8151, 2012.
2. Montini, T., Melchionna, M., Monai, M. & Fornasiero, P., *Fundamentals and Catalytic Applications of CeO<sub>2</sub>-Based Materials*. Chemical Reviews 116, 2016, 5987-5989.
3. Karczewski J., *Badanie modyfikowanych struktur SrTiO<sub>3</sub> pod względem możliwości wykorzystania jako anody w tlenkowych ogniwach paliwowych*, Rozprawa doktorska, Politechnika Gdańska, 2011, s.15-21.
4. Chlipała M., *Wykorzystanie fourierowskiej spektroskopii w podczerwieni do badania procesu wewnętrznego reformingu węglowodorów w tlenkowych ogniwach paliwowych do celów naukowych lub dydaktycznych*, Praca inżynierska, 2017.
5. Chlipała M., Białk O., Wang S. F., Jasiński P., Bochentyn B., *In situ study of outlet gases composition from a solid oxide fuel cell fed by biogas using Fourier transform infrared spectroscopy*.
6. Malik M. A., Wani M. Y., Hashim M. A., *Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials*, Arabian Journal of Chemistry, Volume 5, Issue 4 (2012), s. 397-417.

## **Badanie parametrów wewnętrznego reformingu biogazu w tlenkowych ogniwach paliwowych z anodowymi warstwami katalitycznymi Ce<sub>0,9</sub>Pr<sub>0,1</sub>O<sub>2-δ</sub> i Ce<sub>0,9</sub>Sm<sub>0,1</sub>O<sub>2-δ</sub>.**

### Streszczenie

Tlenkowe ogniwa paliwowe są alternatywą dla energetyki opartej na paliwach kopalnych. Po zasileniu paliwem na ogniwie zachodzi reakcja redoks, energia chemiczna paliwa przekształca się w energię elektryczną, a głównym produktem reakcji jest woda. Aby proces był mniej kosztowny, stosuje się biogaz zamiast wodoru, co jednak powoduje, że na ogniwie osadza się węgiel, zatykając pory anody i prowadząc do obniżenia efektywności i degradacji ogniwa. W celu ograniczenia tego efektu stosuje się anodowe warstwy katalityczne, które powstrzymują osadzanie się węgla i zmniejszają straty wydajności. Obiecujące do tego zastosowania są materiały na bazie tlenku ceru z powodu wysokiej ruchliwości tlenu, co pozwala na skuteczne usuwanie węgla. W pracy zaprezentowano wyniki dotyczące warstw Ce<sub>0,9</sub>Pr<sub>0,1</sub>O<sub>2-δ</sub> oraz Ce<sub>0,9</sub>Sm<sub>0,1</sub>O<sub>2-δ</sub> uzyskanych z proszków wytworzonych metodą strącania z odwróconej mikroemulsji. W trakcie pracy ogniwa w biogazie przeprowadzono analizę składów gazów wylotowych za pomocą FTIR oraz pomiary elektryczne. Na podstawie wyników wykonano analizę stężeń gazów w czasie oraz obliczono parametry takie jak spadek gęstości mocy, stopień konwersji metanu i dwutlenku węgla, uzysk wodoru i tlenku węgla, ilość osadzonego węgla. Wyciągnięto wnioski na temat efektywności obydwu warstw.

## **Investigation of parameters of direct internal reforming of biogas in solid oxide fuel cells with anode catalyst layers Ce<sub>0,9</sub>Pr<sub>0,1</sub>O<sub>2-δ</sub> and Ce<sub>0,9</sub>Sm<sub>0,1</sub>O<sub>2-δ</sub>.**

### Abstract

Solid oxide fuel cells are the alternative to energetics based on fossil fuels. When powered with fuels, redox takes place on the SOFC, the chemical energy of the fuel is transferred into electric power and the main product is water. To reduce the cost of the process, biogas is used instead of hydrogen, but that causes problems with cell's efficiency loss and degradation due to carbon deposition that blocks the anode pores. To prevent that and to minimize the efficiency loss, an anode catalyst layer can be applied. Ceria-based materials are promising for this application due to high mobility of oxygen, which leads to effective carbon removal. This work presents the results concerning the layers of Ce<sub>0,9</sub>Pr<sub>0,1</sub>O<sub>2-δ</sub> and Ce<sub>0,9</sub>Sm<sub>0,1</sub>O<sub>2-δ</sub> made from powders synthesized by the reverse microemulsion method. While the SOFC was running on biogas, an analysis of outlet gases was made with FTIR and electrical properties were measured. Based on those results, an analysis of concentration of gases in time was carried out and multiple parameters were calculated, among others: power density loss, methane and carbon dioxide conversion rates, hydrogen and carbon oxide yield, amount of deposited carbon. Conclusions on the efficiency of the two layers were made.

