

Streszczenie

Rosnąca świadomość zmian klimatycznych przyczyniła się do globalnego trendu ku rozwojowi bardziej zrównoważonych systemów energetycznych. Jako przykład posłużyć może chociażby gwałtownie rozwijający się sektor energii odnawialnych. Niestety, ze względu na to, że OZE (odnawialne źródła energii) mają charakter nieciągły i zależą od warunków klimatycznych, pojawiają się istotne wyzwania, między innymi dotyczące stabilności sieci energetycznych czy też rozwoju nowoczesnych metod generowania prądu. Jako potencjalne rozwiązanie powyższych wyzwań, coraz częściej pojawia się concept systemów inteligentnych sieci elektroenergetycznych (z ang. *smart grids*) czy technologie oparte na wytwarzaniu oraz wykorzystaniu wodoru. W ten trend wpisuje się wykorzystanie ogniw tlenkowych (z ang. *Solid Oxide Cells, SOCs*), które mogą wspomóc integrację odnawialnych źródeł energii z istniejącą infrastrukturą energetyczną. Główną zaletą ogniw tlenkowych jest ich zdolność do zarówno produkowania energii, jak i jej magazynowania w zależności od trybu pracy. Niestety, technologia ogniw tlenkowych posiada także wady, jak relatywnie wysokie koszty materiałowe czy ograniczona trwałość, co skutecznie ogranicza ich wdrożenie na szeroki rynek.

Niniejsza rozprawa poświęcona jest badaniu nowych sposobów projektowania i syntezy materiałów katalitycznych oraz elektrod w celu poprawy wydajności ogniw tlenkowych bez użycia metali szlachetnych. Szczególny nacisk położono na kompleksową charakterystykę materiałów, ocenę ich aktywności elektrochemicznej i chemicznej, stabilności długoterminowej oraz analizę mechanizmów odpowiedzialnych za obserwowaną poprawę parametrów pracy SOC.

Kluczową innowacją przedstawioną w pracy było zastosowanie metody impregnacji na mokro wspomaganej β -cyklodekstryną (β CD) w celu wytworzenia nanocząstek metali przejściowych (Ni, Co, Cu, Fe, Mn) na nośniku z tlenku ceru (IV). Tak wytworzone materiały mogą zostać zastosowane jako katalizatory do bezpośredniej metanizacji CO lub CO_2 w warunkach pracy SOC. Badania strukturalne m.in. SEM oraz TEM potwierdziły uzyskanie drobnych, równomiernie rozproszonych nanocząstek o silnych interakcjach metal–podłoże. Zastosowanie β CD poprawiło dyspersję metali i sprzyjało tworzeniu się warstw przejściowych, zapobiegając aglomeracji nanocząstek. Badania za pomocą temperaturowo programowanej redukcji (H_2 -TPR) wykazały lepszą podatność na redukcję i silniejsze zakotwiczenie cząstek metalicznych. Katalizatory zawierające nikiel i kobalt wykazały podwyższoną aktywność i stabilność. Katalizator β CD–Ni/CeO₂ osiągnął konwersję CO na poziomie 98,5% oraz wydajność uzysku metanu wynoszącą 79,9%. Testy stabilności prowadzone w temperaturze 700 °C wykazały minimalną degradację, co potwierdza potencjał tej metody modyfikacji w syntezie katalizatorów do SOC.

Ponadto, przedstawiona metoda syntezy została wykorzystana do modyfikacji elektrody paliwowej ogniw tlenkowych. Nanocząstki kobaltu zostały wprowadzone do cermetowej elektrody Ni–YSZ w celu poprawy procesu koelektrolizy $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ oraz metanizacji w trybie pracy SOEC (z ang. *Solid Oxide Electrolysis Cell*). Optymalna zawartość kobaltu (3,6% mas.) spowodowała częściowe

wytworzenie fazy typu spinel NiCo_2O_4 . Przypuszcza się, że właśnie ta faza odpowiadała za poprawę parametrów elektrochemicznych, dzięki wzrostowi zasadowości powierzchniowej elektrody i powstanie aktywnych par redoks. Wszystkie te zmiany pozwoliły na ponad dwukrotny wzrost produkcji metanu oraz przekroczenie termodynamicznych limitów konwersji CO_2 . Wskazało to na silny synergizm pomiędzy aktywnością chemiczną i elektrochemiczną. Analizy spektroskopowe i mikroskopowe potwierdziły także uformowanie się stabilnej struktury typu rdzeń–powłoka pomiędzy niklem oraz osadzonym na powierzchni jego ziaren kobaltem.

Dodatkowo, opracowano nową metodę syntezy wykorzystującą układ organiczny CTAB/Pluronic P123 oraz krystalizującą sól NaCl, umożliwiającą syntezę wysoko porowatego (~50%) 8YSZ oraz kompozytu NiO–YSZ bez konieczności stosowania zewnętrznych środków porotwórczych. Otrzymane struktury o morfologii przypominającej sieć połączonych mikrokanałów cechowały się wysoką stabilnością termiczną, zoptymalizowaną porowatością oraz jednorodną dyspersją Ni. Cykliczny test redukcji-utleniania nanokompozytu i pomiary przewodnictwa potwierdziły poprawę integralności niklu i 8YSZ w elektrodzie oraz zwiększoną stabilność struktury w czasie 160 godzin testowania.

Podsumowując, niniejsza praca przedstawia zestaw nowatorskich rozwiązań materiałowych mających na celu poprawę aktywności katalitycznej i stabilności materiałów stosowanych w ogniwach tlenkowych. Uzyskane wyniki pogłębiają wiedzę na temat ich zachowania w warunkach pracy, mechanizmów redoks obecnych podczas działania oraz wpływu interakcji metal–nośnik. Stanowi to solidną podstawę do dalszego rozwoju wysokowydajnych i trwałych systemów SOC, wspierających transformację energetyczną w kierunku neutralności klimatycznej.