Wydział Inżynierii Materiałowej
Politechnika Warszawska

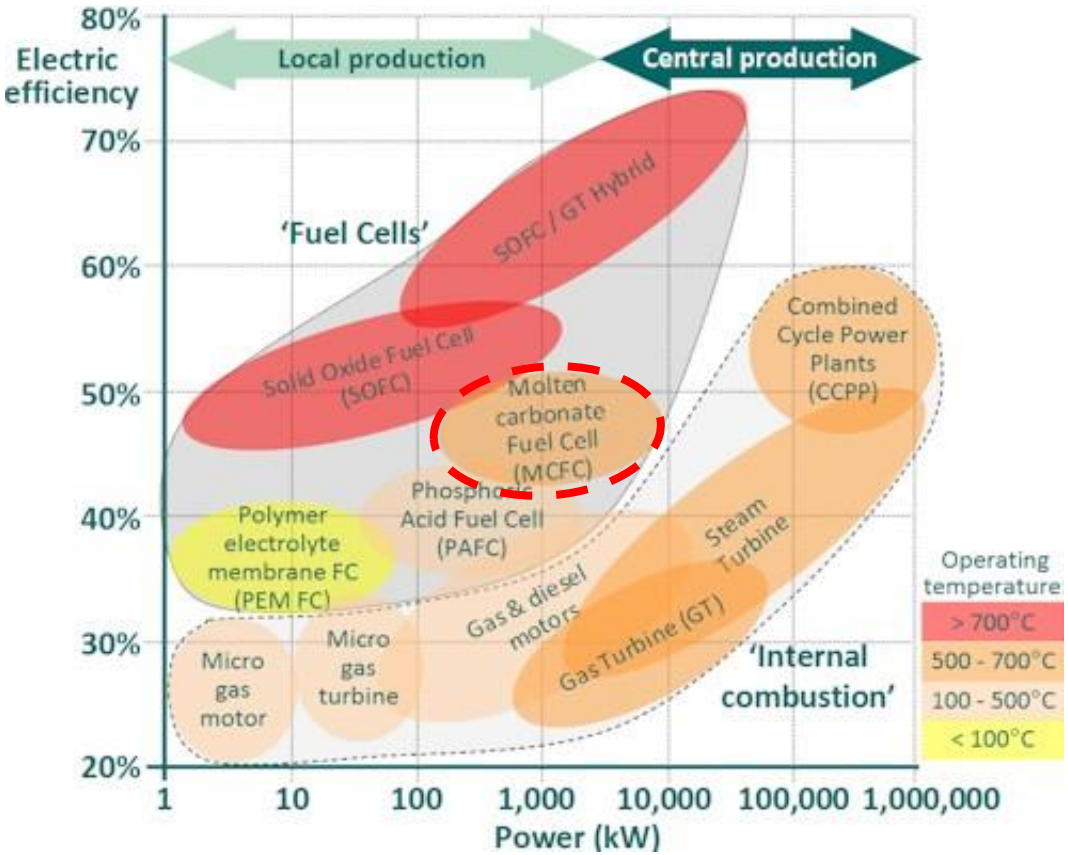
Modelowanie w skali atomowej mechanizmu reakcji katodowej w węglanowym ogniwie paliwowym

Karol Ćwieka*, Kamil Czelej

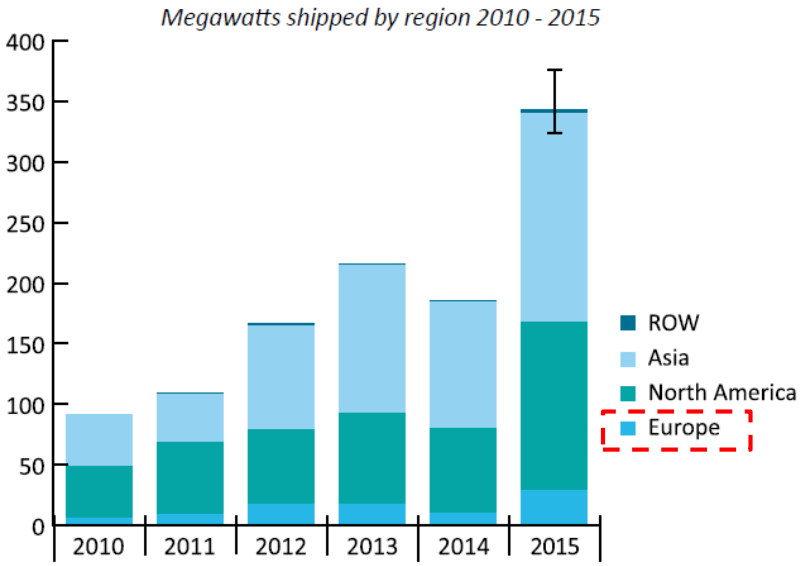
*e-mail: karol.cwieka@inmat.pw.edu.pl

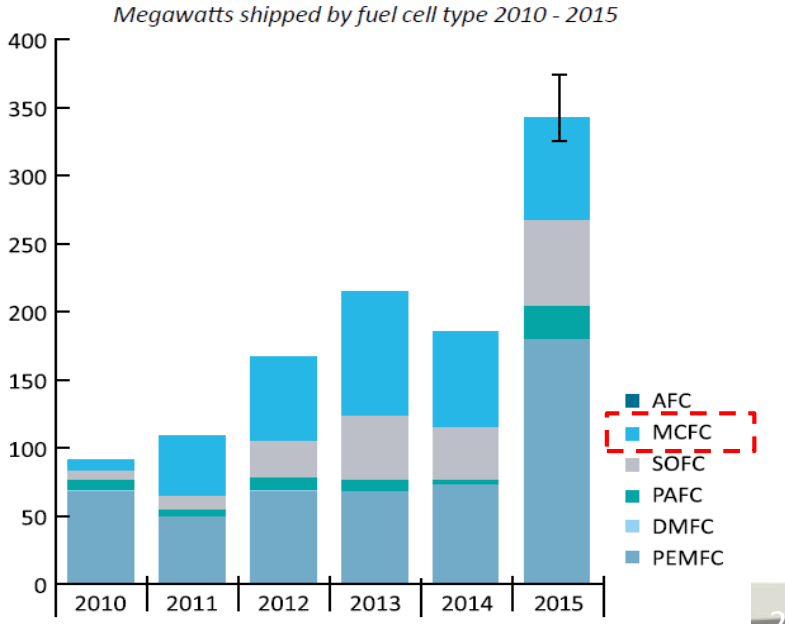
MATERIALS
DESIGN
DIVISION

Poznań, 24.05.2017



Źródło: http://www.energytransitiongroup.com/vision/localenergy.html

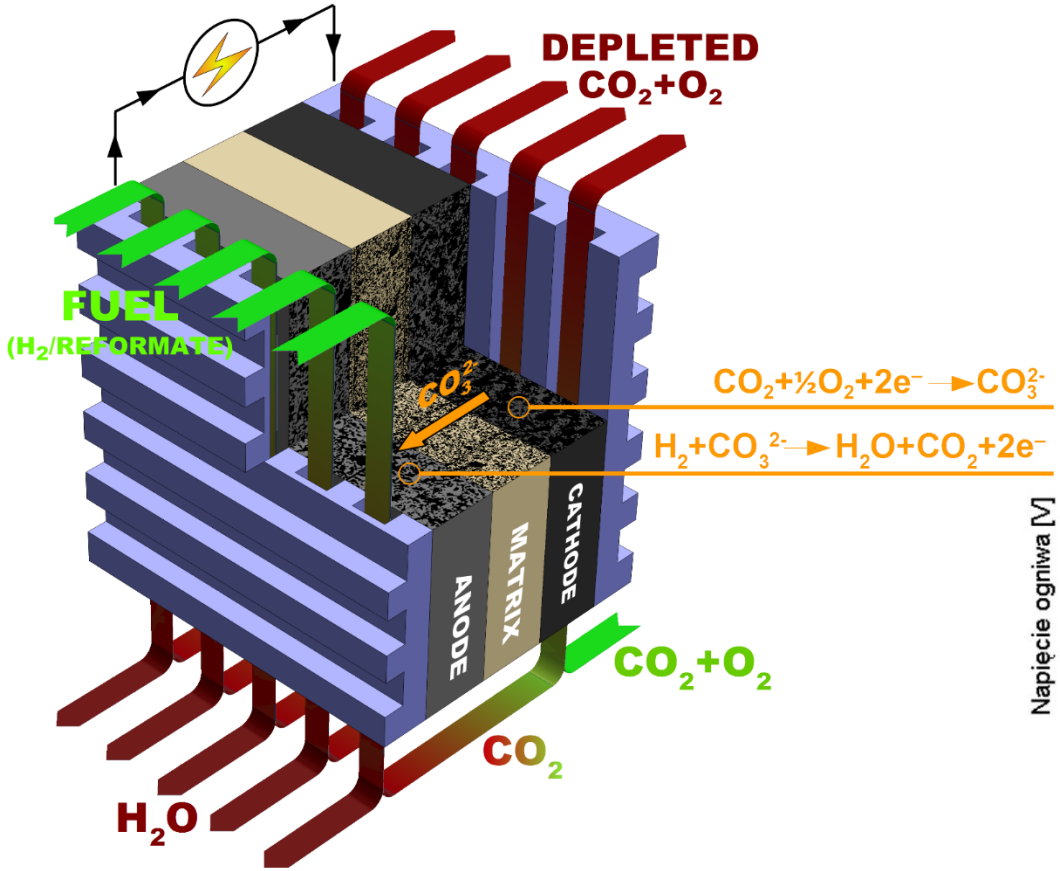


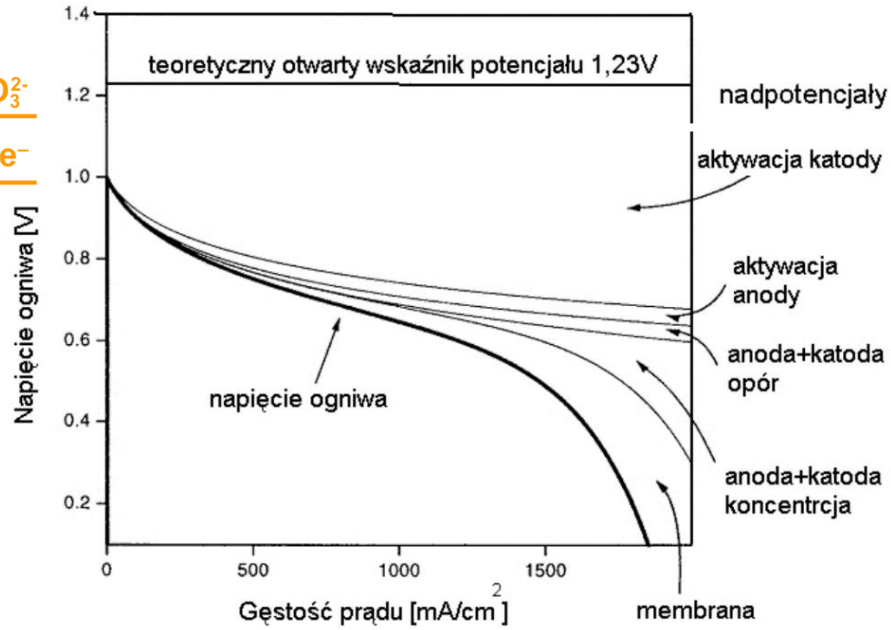


Sources: International status of molten carbonate fuel cells technology 2015

Węglanowe ogniwo paliwowe (MCFC)

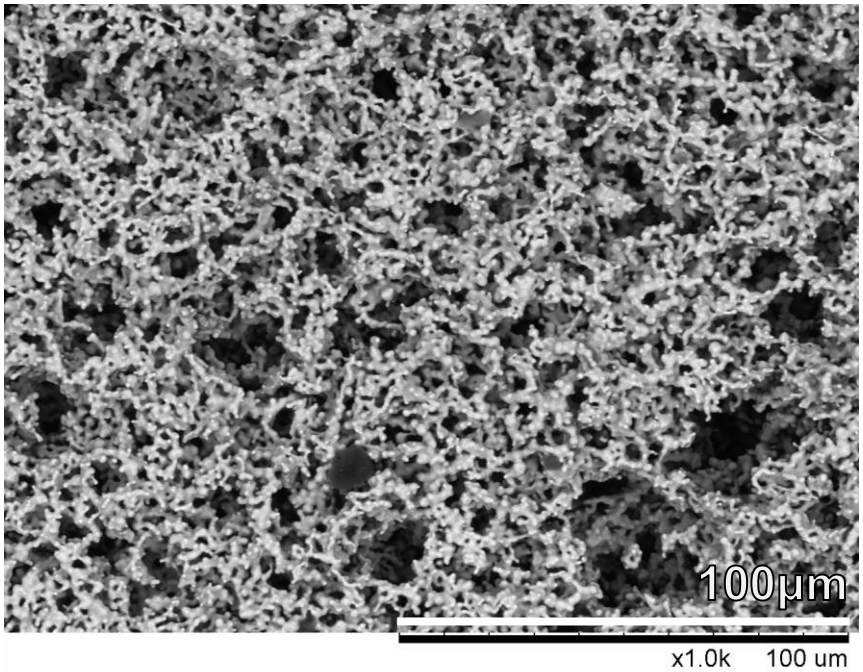
Węglanowe ogniwo paliwowe – (ogniwo paliwowe ze stopionymi węglanami; ang. Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC). Elektrolitem w ogniwach MCFC jest mieszanina stopionych węglanów Li/Na lub Li/K. Ogniwa MCFC pracują w wysokich temperaturach (650°C), co pozwala na stosowanie różnych rodzajów paliw (wodór, gaz ziemny, biogaz, syngaz).





Źródło: Fuel Cell Handbook, Sixth edition, EG&G Technical Services

Katoda MCFC



Zdjęcie SEM mikrostruktury **katody** MCFC (pow. 1000x)

Porowatość: **70%**
Średnia wielkość pora: **7-15µm**
Grubość: **0.50-1.00mm**

Materiał: Ni (*in situ* NiO)

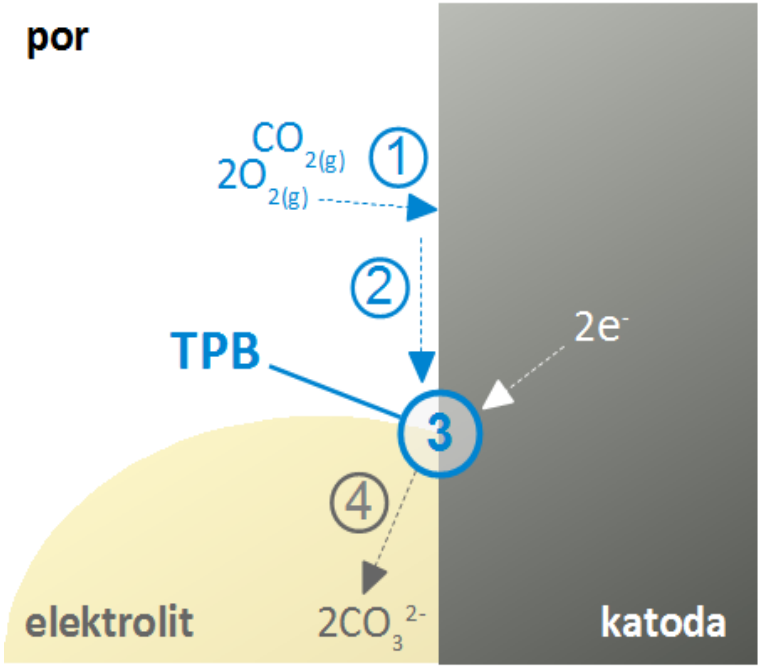
- jest katalizatorem dla procesu **redukcji tlenu**,
- nikiel **ulega utlenianiu** *in-situ* w warunkach pracy ogniwa → zmniejszenie porowatości,
- **NiO** wykazuje **dobrą** odporność chemiczną w warunkach pracy MCFC,
- jest materiałem odpowiednim do wytwarzania struktur o **dużej porowatości i powierzchni właściwej,**
- struktura **bimodalna:** duże pory (dyfuzja gazów) i małe pory (wnikanie elektrolitu).

Rola mikrostruktury elektrod

Mikrostruktura, obok składu chemicznego elektrod, odgrywa kluczową rolę w funkcjonowaniu węglanowego ogniwa paliwowego.

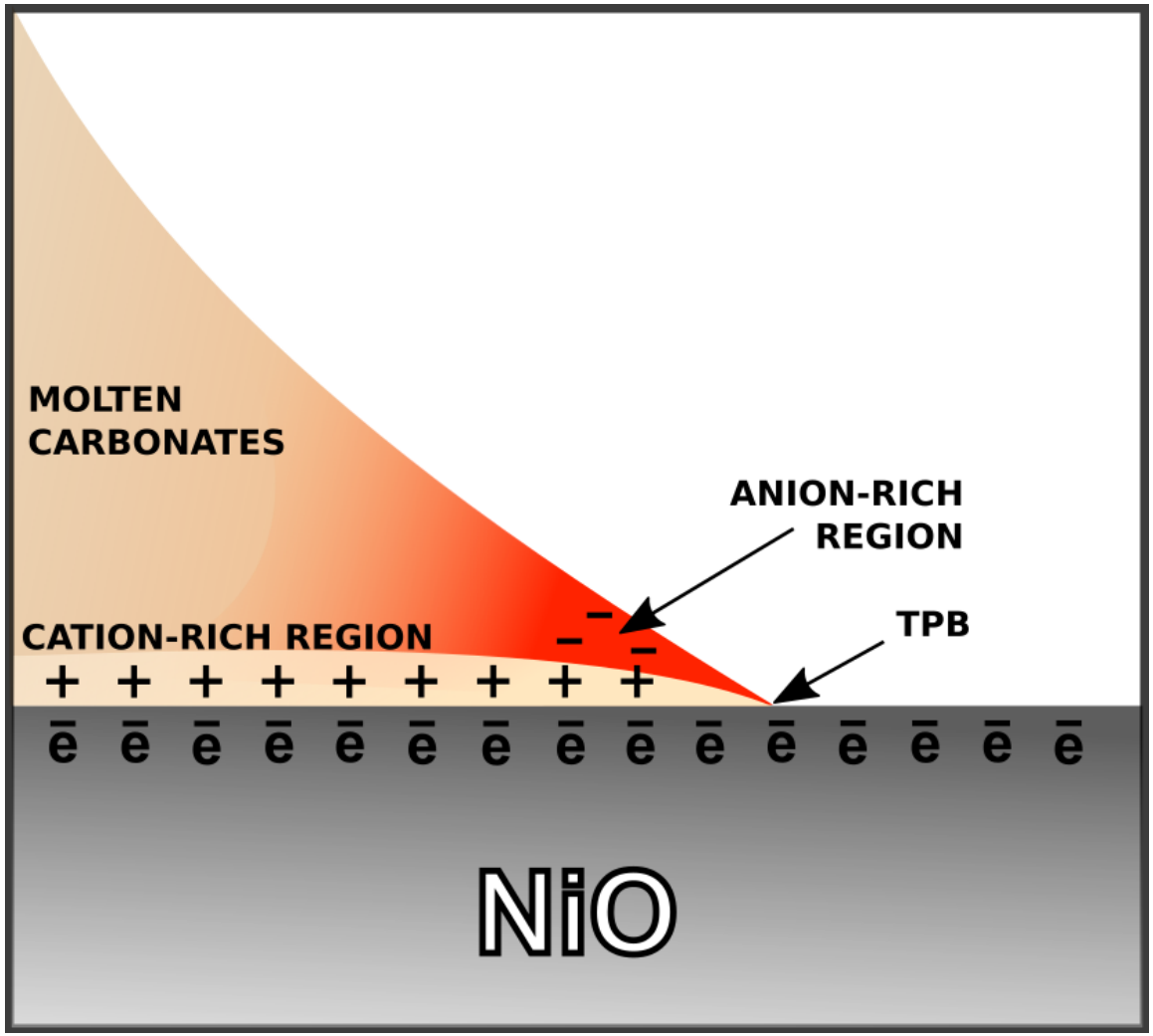
Struktura porowata elektrod MCFC, typowa dla katalizatorów przepływowych, musi charakteryzować się:

- odpowiednią **porowatością** zapewniającą swobodny przepływ mediów reakcyjnych (paliwa zawierającego wodór, CO_2, mieszanki bogatej w tlen), jak również odprowadzanie produktó reakcji,
- odpowiednim **rozkładem wielkości porów** zapewniający właściwy stopień wniknięcia elektrolitu do elektrody,
- odpowiednią **powierzchnią właściwą** zapewniającą dostateczną powierzchnię reakcji – maksymalizacja długości **granic trójfazowych** (*ang. three-phase boundary, TPB*).

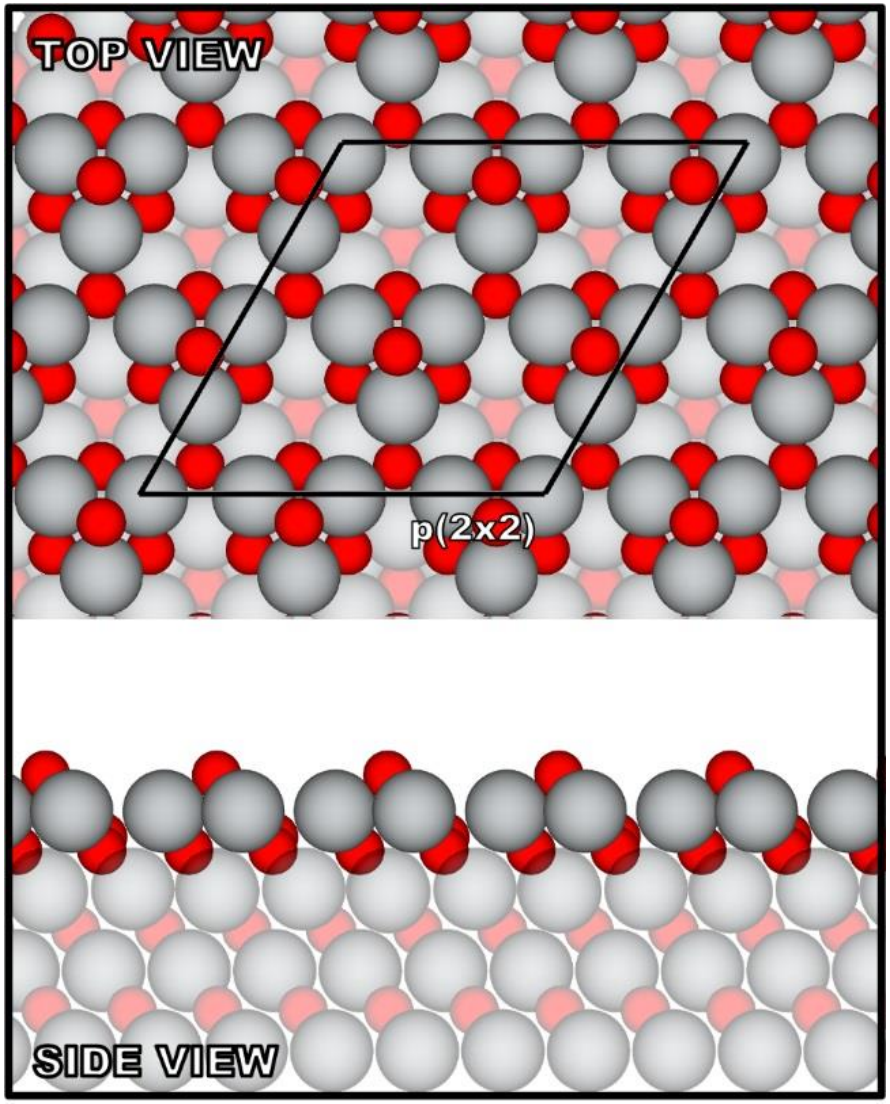


Na podstawie: Brandon, N.P. and Brett, D.J., Philos Transact A Math Phys Eng Sci (364) 2006

Model granicy trójfazowej w katodzie MCFC



Parametry obliczeniowe



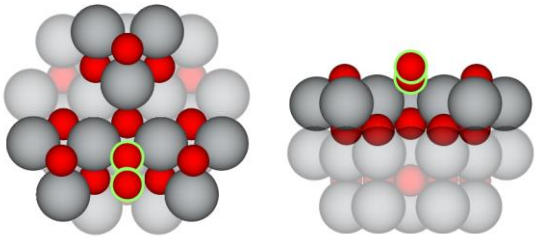
Spin-polarized density functional theory (DFT) as implemented in the Vienna ab initio Simulation Package (VASP)

The p(2×2) NiO(111) octopolar surface was represented by supercell containing 112 atoms in 4 NiO layers, separated by a vacuum space of 15 Å

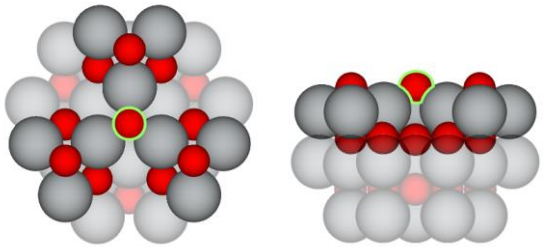
3×3×1 Monkhorst-Pack k-point grid to sample the first Brillouin zone[39] and final convergence criteria of 1×10−5 eV and 0.03 eV/Å

To accurately account for strong electron correlation in the Ni 3d orbitals the DFT+U method was applied. The U_{eff} = 5.4 eV was chosen to reproduce the electronic structure of NiO

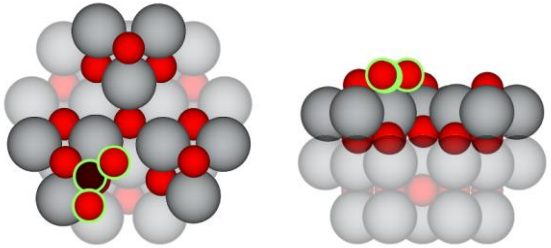
O-octo NiO(111)+$O_{2(ad)}$



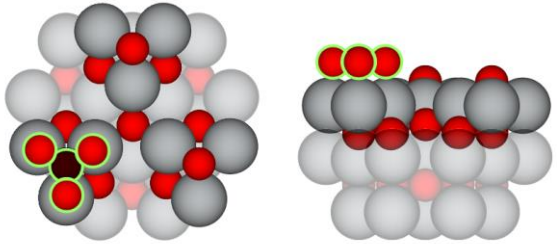
O-octo NiO(111)^{ox}



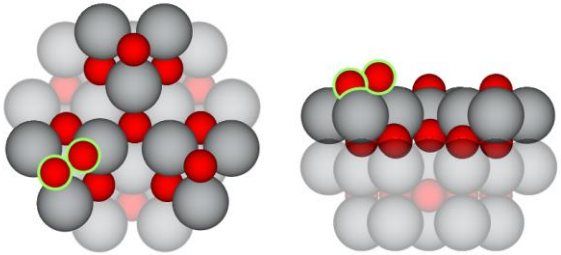
O-octo NiO(111)+$CO_{2(ad)}$



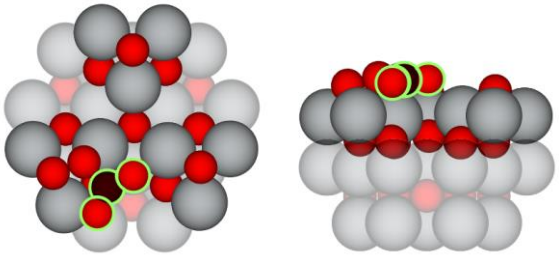
O-octo NiO(111)^{r}+$CO^{\delta-}_{3(ad)}$



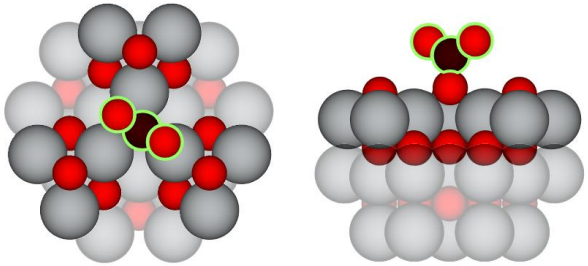
O-octo NiO(111)^{r}+$O_{2(ad)}$



O-octo NiO(111)^{r}+$O^{perox}_{2(ad)}$+$CO_{2(ad)}$



O-octo NiO(111)^{ox}+$CO_{2(ad)}$

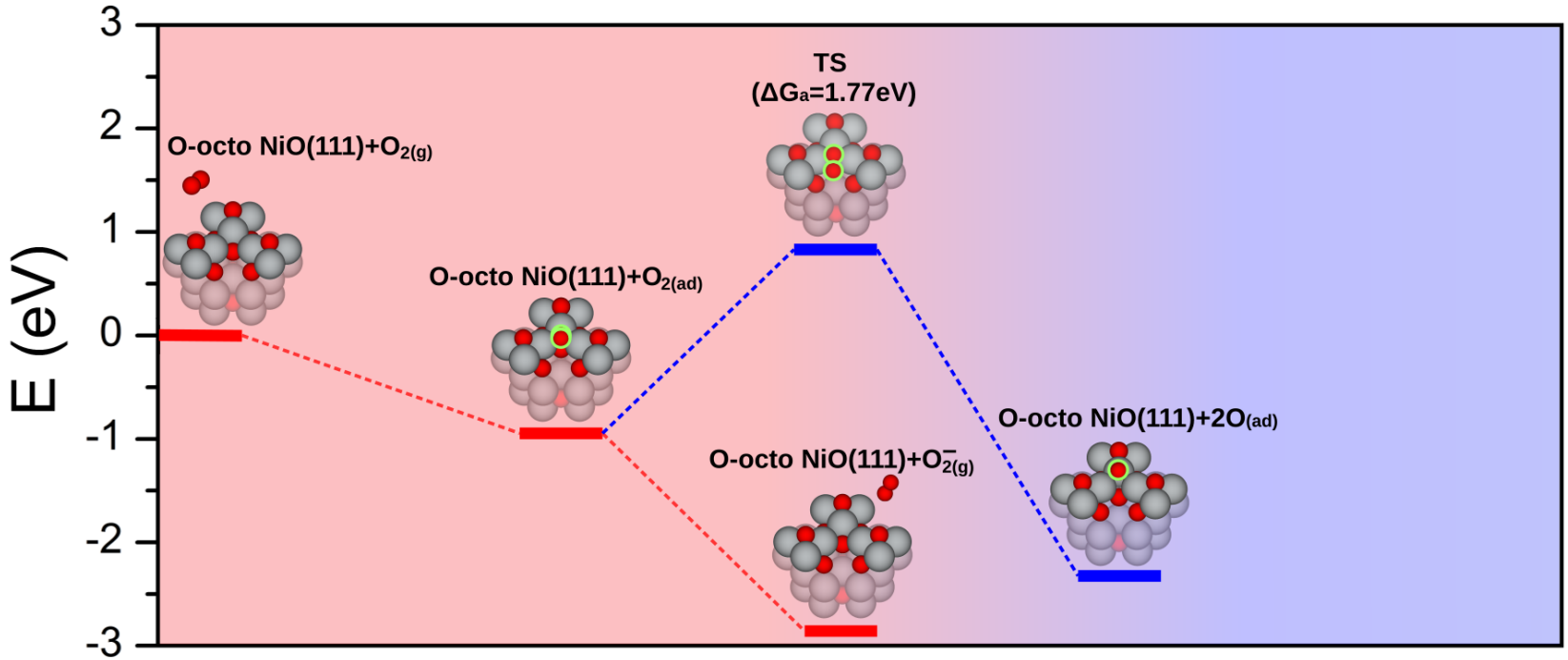


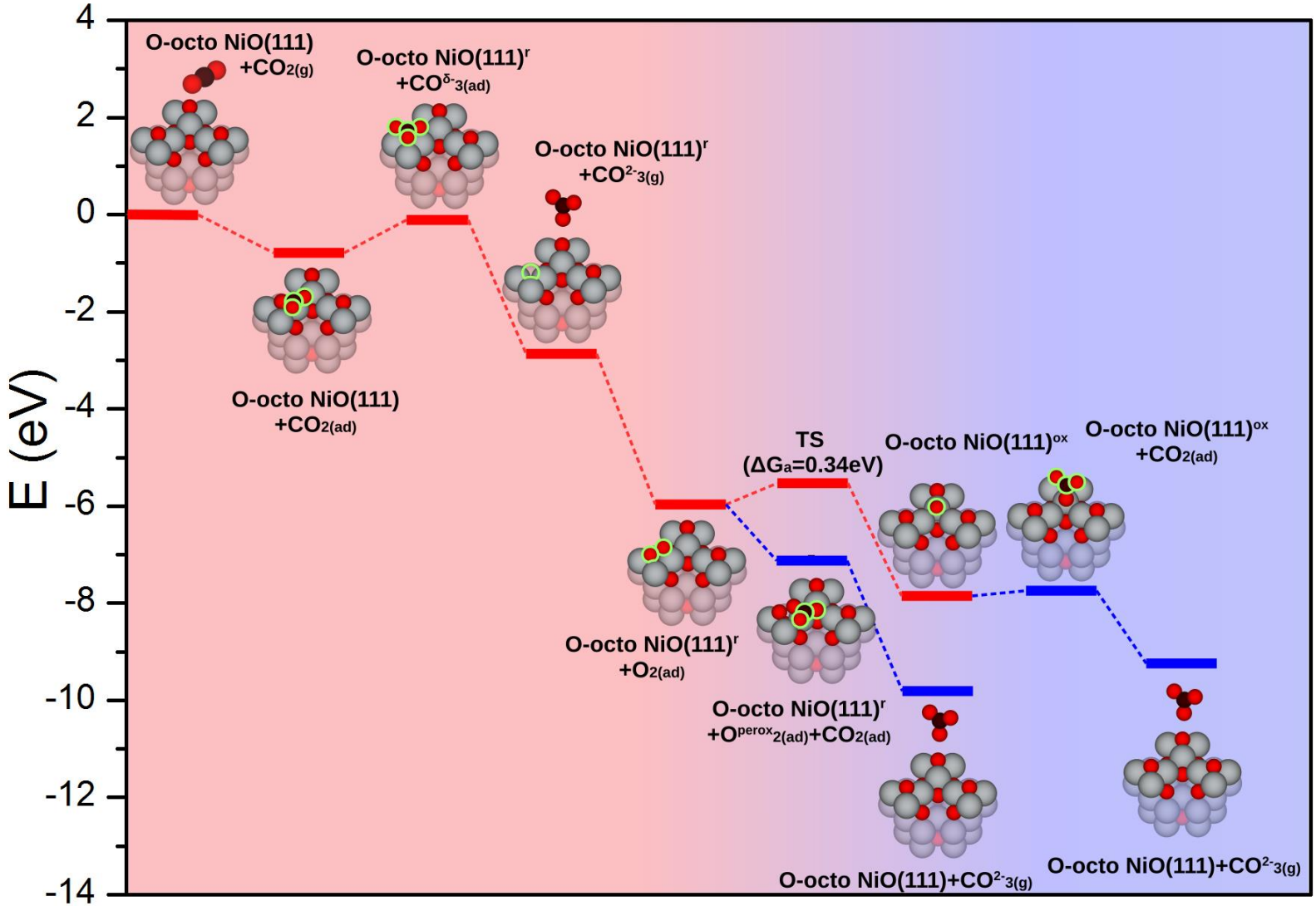
$$\Delta G_{ad} = G_{X^*} - G_{X^\delta} - G^* + \delta e^-\left(U - U_{ref}\right)$$

where:

G_{X^*}, G_{X^δ} and G^* denote free energy of surface with adsorbed ionic species X, free energy of ionic species X in a gas phase and free energy of bare surface, respectively.

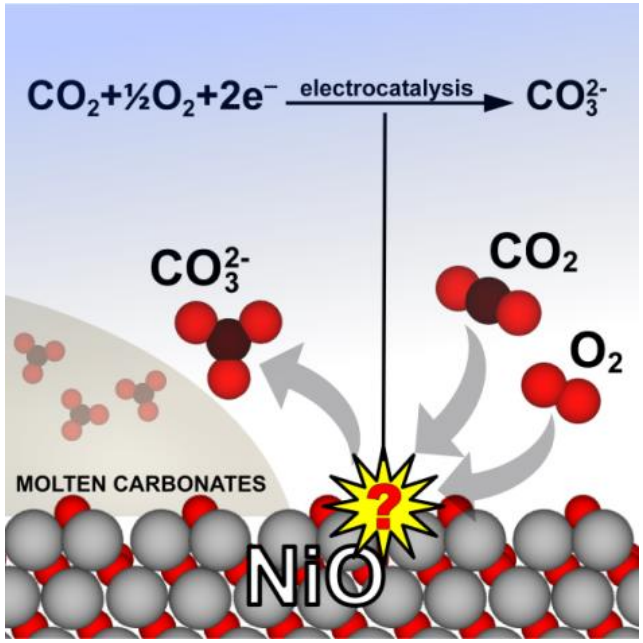
The last term denotes the potential energy of δe^-charge, transferred from the cathode surface to the ionic species X. This gives a linear relationship between electron potential U and the Gibbs free energy of adsorption ΔG_{ad}. To reflect a real condition, we assumed the value of U to be -0.8 V with respect to anode potential, which is a typical value of in-cell voltage at the maximum power density of MCFC[43].


E (eV)
3
2
1
0
-1
-2
-3
O-octo NiO(111)+O2(g)
O-octo NiO(111)+O2(ad)
TS
(ΔGa=1.77eV)
O-octo NiO(111)+O−2(g)
O-octo NiO(111)+2O(ad)


E (eV)
4
2
0
-2
-4
-6
-8
-10
-12
-14
O-octo NiO(111) +CO2(g)
O-octo NiO(111)r +CO δ-3(ad)
O-octo NiO(111)r +CO 2-3(g)
O-octo NiO(111) +CO2(ad)
TS (ΔGa=0.34eV)
O-octo NiO(111)ox
O-octo NiO(111)ox +CO2(ad)
O-octo NiO(111)r +O2(ad)
O-octo NiO(111)r +Operox2(ad)+CO2(ad)
O-octo NiO(111)+CO 2-3(g)
O-octo NiO(111)+CO 2-3(g)

Podziękowania

Przedstawione prace zostały wykonane w ramach grantu obliczeniowego NR275 z wykorzystaniem Komputerów Dużej Mocy PCSS.

Manuskrypt:

Czelej K. Ćwieka K., Colmenares J.C., Kurzydłowski K.J. Atomistic Insight into the Electrode Reaction Mechanism of Cathode in Molten Carbonate Fuel Cell, in peer revew, Journal of Materials Chemistry A