

Πλήρως κεραμικές διατάξεις ηλεκτρόλυσης στερεού οξειδίου: η επίδραση του GDC

Α. Κωνσταντινίδου^{1,2}, Ν. Μπιμπήρη^{1,2}, Κ.Μ. Παπαζήση¹, Δ. Τσιπλακίδης^{1,2}, Σ. Μπαλωμένου^{1*}

¹ *Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών & Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ), ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη*

² *Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης*

Η χρόνια χρήση των ορυκτών καυσίμων έχει οδηγήσει σε σημαντική μείωση των αποθεμάτων τους, ενώ παράλληλα επιφέρει καταστρεπτικές συνέπειες στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Για το λόγο αυτό, είναι απαραίτητος ο σχεδιασμός του ενεργειακού συστήματος στη βάση τεχνολογιών που αξιοποιούν τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας με υψηλές αποδόσεις και ευελιξία σε δυναμική λειτουργία. Ταυτόχρονα, εξίσου σημαντική είναι και η αξιοποίηση του CO₂ που εκλύεται από πλήθος βιομηχανικών εγκαταστάσεων από καθαρές διεργασίες που μπορούν να το ανακυκλώσουν σε ενεργειακούς φορείς ή πρώτη ύλη για τη χημική βιομηχανία. Συγκεκριμένα, μέσω της συνδυασμένης ηλεκτρόλυσης (co-electrolysis) CO₂ και H₂O παράγεται αέριο σύνθεσης (μείγμα CO και H₂), το οποίο μπορεί να αποτελεί τροφοδοσία για πλήθος διεργασιών παραγωγής χρήσιμων χημικών προϊόντων, π.χ. διεργασία Fischer–Tropsch για παραγωγή υγρών υδρογονανθράκων. Η συνδυασμένη ηλεκτρόλυση λαμβάνει χώρα σε διατάξεις στερεού οξειδίου (Solid Oxide Electrolysis Cell, SOEC), ενώ είναι δυνατό η ίδια διάταξη να λειτουργεί και για την αντίστροφη διεργασία, δηλαδή ως κυψέλη καυσίμου (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) για μετατροπή χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική ισχύ. Οι τυπικές θερμοκρασίες λειτουργίας των κυψελών SOEC είναι άνω των 800°C, προκειμένου να εξασφαλίζεται η ιοντική αγωγιμότητα των κεραμικών ηλεκτρολυτών στους οποίους βασίζεται η τεχνολογία, με κυριότερο υλικό το οξείδιο του ζirkονίου σταθεροποιημένο με ύττρια (Yttria Stabilized Zirconia, YSZ). Προκειμένου να γίνει ανταγωνιστική η τεχνολογία των SOECs, θα πρέπει να αντιμετωπιστούν προβλήματα υποβάθμισης και κόστους λειτουργίας των διατάξεων. Λύση στο υψηλό κόστος λειτουργίας προσφέρει, μεταξύ άλλων, η εφαρμογή ηπιότερων θερμοκρασιών και η χρήση εναλλακτικών στερεών ηλεκτρολυτών με ικανοποιητική ιοντική αγωγιμότητα σε ενδιάμεσο θερμοκρασιακό εύρος, όπως το οξείδιο του δημητρίου ενισχυμένο με γαδολίνια (Gadolinia Doped Ceria, GDC). Το υλικό αυτό εφαρμόζεται ήδη στις διατάξεις SOEC ως προστατευτικό στρώμα μεταξύ του ηλεκτρολύτη YSZ και ηλεκτροδίων δομής περοβσκίτη (π.χ. LSM) προς αποφυγή σχηματισμού μη αγωγικών φάσεων, όπως La₂Zr₂O₇. Οι περοβσκίτες αποτελούν τυπικά ηλεκτρόδια οξυγόνου, ωστόσο τα τελευταία χρόνια τείνουν να αντικαταστήσουν τα SoA κεραμομεταλλικά ηλεκτρόδια καυσίμου Ni-YSZ, κυρίως λόγω της μικτής αγωγιμότητας που διαθέτουν και της ανθεκτικότητάς τους σε οξειδοαναγωγικούς κύκλους και εναπόθεση άνθρακα, ζητήματα που αποτελούν τα κύρια προβλήματα του Ni-YSZ.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν πρότυπες διατάξεις SOEC με πλήρως κεραμική δομή, βασισμένες σε ηλεκτρολύτη 8YSZ (8% mol ύττρια) και ηλεκτρόδιο καυσίμου τον υποκατεστημένο χρωμίτη λανθανίου La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-δ} (LSCF0.1). Καθώς οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται στην τριεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη-αερίου (Triple Phase Boundary, TPB), μελετήθηκαν ηλεκτρόδια καυσίμου που προέκυψαν από ανάμιξη του ηλεκτροκαταλύτη LSCF0.1 με GDC με σκοπό την ενίσχυση της ιοντικής αγωγιμότητας και τη διεύρυνση του μήκους της τριεπιφάνειας του ηλεκτροδίου καυσίμου. Παρασκευάστηκαν μοναδιαία κελιά SOEC και χαρακτηρίστηκαν ως προς την αγωγιμότητα και την ηλεκτροχημική τους απόδοση. Οι συνθήκες στις οποίες μελετήθηκαν οι διατάξεις ήταν με τροφοδοσία ατμού (steam electrolysis/fuel cell) και μείγματος H₂O/CO₂ (co-electrolysis) σε θερμοκρασίες ≥800°C. Ο μικτός ηλεκτροκαταλύτης LSCF0.1-GDC (50% wt.) εναποτέθηκε είτε απευθείας στον στερεό ηλεκτρολύτη είτε επάνω σε ενδιάμεσο στρώμα GDC, ενώ παρασκευάστηκαν και κελιά όπου εναποτέθηκε επιπλέον στρώμα LSCF0.1 ως συλλέκτης ρεύματος. Η μελέτη έδειξε ότι ο χρωμίτης LSCF0.1 έχει ικανοποιητική αγωγιμότητα και απόδοση, η οποία δε φαίνεται να ενισχύεται περαιτέρω με την ανάμειξή του με GDC.

Ευχαριστίες

Μέρος της μελέτης πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Ερευνητικού Έργου NewSOC - Next generation solid oxide fuel cell and electrolysis technology και χρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και την τεχνολογική πλατφόρμα Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (G.A. 874577). Μέρος της εργασίας υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Δράσης ΕΡΕΥΝΩ-ΔΗΜΙΟΥΡΓΩ-ΚΑΙΝΟΤΟΜΩ, συγχρηματοδοτήθηκε από το Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης (ΕΤΠΑ) της Ευρωπαϊκής Ένωσης και εθνικούς πόρους του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα & Καινοτομία (ΕΠΑνΕΚ) (κωδικός έργου: Τ2ΕΔΚ-00955).