

Σύγκριση Απόδοσης Αντιστρεπτών Ηλεκτροδίων για Αναγεννούμενες Κυψέλες Καυσίμου Στερεού Οξειδίου τροφοδοτούμενες με CO₂

Κ. Μ. Παπαζήση¹, Σ. Μπαλωμένου¹, Δ. Τσιπλακίδης^{1,2*}

¹ΙΑΕΠ/ΕΚΕΤΑ, 6^ο χλμ Χαριλάου – Θέρμης, TK-57001 Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

²Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, TK-54124 Θεσσαλονίκη, Ελλάδα

*Τηλ: +30 2310498304, Fax: +30 2310498380, E-mail: dtsiplak@cperi.certh.gr

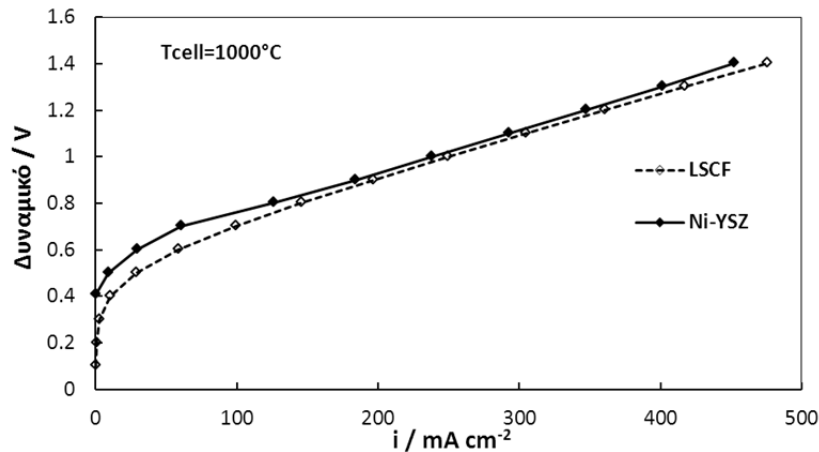
Η ανάγκη που έχει προκύψει για δέσμευση του CO₂, καθώς συνεισφέρει στο “φαινόμενο του θερμοκηπίου”, έχει οδηγήσει πολλές ερευνητικές ομάδες στην έρευνα και ανάπτυξη νέων τεχνολογιών όπου το CO₂ χρησιμοποιείται ως τροφοδοσία στη βιομηχανία ή μετατρέπεται σε αέριο σύνθεσης με χημικό ή βιολογικό τρόπο, το οποίο στη συνέχεια χρησιμοποιείται για την παραγωγή χρήσιμων χημικών, φαρμάκων και βιοκαυσίμων [1]. Μία εξίσου σημαντική και ελπιδοφόρα τεχνολογία όπου θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την αξιοποίηση/δέσμευση του CO₂ είναι η τεχνολογία των Αναγεννούμενων Κυψελών Καυσίμου Στερεού Οξειδίου (Regenerative Solid Oxide Fuel Cell-RSOFC). Κατά την φόρτισή τους χρησιμοποιούν ηλεκτρική ενέργεια και ηλεκτρολύουν το CO₂ προς CO και O₂ (λειτουργία ηλεκτρόλυσης-Solid Oxide Electrolyser Cell-SOEC), τα οποία στη συνέχεια αποθηκεύονται. Κατά την εκφόρτισή τους, τα CO και O₂ αντιδρούν ηλεκτροχημικά στην ίδια διάταξη προς CO₂ με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (λειτουργία κυψέλης καυσίμου-Solid Oxide Fuel Cell-SOFC). Πρόκειται για υψηλής θερμοκρασίας αντιστρεπτές διατάξεις που λειτουργούν εναλλακτικά τόσο ως διατάξεις ηλεκτρόλυσης όσο και ως κυψέλες καυσίμου. Επιπλέον, η τεχνολογία αυτή θα μπορούσε να καλύψει τις μεγάλες απαιτήσεις σε ενέργεια σε διαστημικές αποστολές και συγκεκριμένα για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών οχημάτων (ή και άλλων εγκαταστάσεων) που χαρτογραφούν την επιφάνεια του πλανήτη Άρη, η ατμόσφαιρα του οποίου αποτελείται από CO₂ σε συγκέντρωση που ξεπερνά το 98%.

Η μεγαλύτερη πρόκληση στις διατάξεις αυτές σχετίζεται με την αντιστρεπτικότητα των ηλεκτροδίων και συγκεκριμένα με το ηλεκτρόδιο όπου κατά την ηλεκτρόλυση το CO₂ ανάγεται προς CO παρέχοντας την απαιτούμενη ενέργεια (κάθοδος ή θετικό ηλεκτρόδιο) και κατά την λειτουργία τους ως κυψέλη καυσίμου το CO οξειδώνεται προς CO₂ για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (άνοδος ή αρνητικό ηλεκτρόδιο). State-of-the-art υλικό ανόδων των SOFC που τροφοδοτούνται με υδρογόνο ή υδρογονάνθρακες αποτελεί το κεραμομεταλλικό μίγμα Ni-YSZ. Το υλικό αυτό αντιμετωπίζει ορισμένα σημαντικά μειονεκτήματα καθώς δεν είναι ανθεκτικό στην εναπόθεση άνθρακα, στη δηλητηρίαση από προσμίξεις των καυσίμων (π.χ. θείο), στη μειωμένη σταθερότητα εξαιτίας της οξειδοαναγωγικής λειτουργίας, αλλά και στην αργή κινητική για την αντίδραση οξείδωσης του CO. Εξαιτίας αυτών, έχουν μελετηθεί και αγωγά οξειδία της δομής περοβσκίτη ως πιθανά υλικά [2,3] ανόδων SOFC που τροφοδοτούνται με CO και γενικότερα με ανθρακούχα καύσιμα. Οι διατάξεις ηλεκτρόλυσης SOEC εμφανίζουν όμοια δομή με τις SOFC και έχει επιτευχθεί σημαντική πρόοδος στην ανάπτυξή τους. Η state-of-the-art RSOFC έχει τη δομή Ni-YSZ (ηλεκτρόδιο CO/CO₂) / YSZ (ηλεκτρολύτης) / LSM-YSZ (ηλεκτρόδιο O₂).

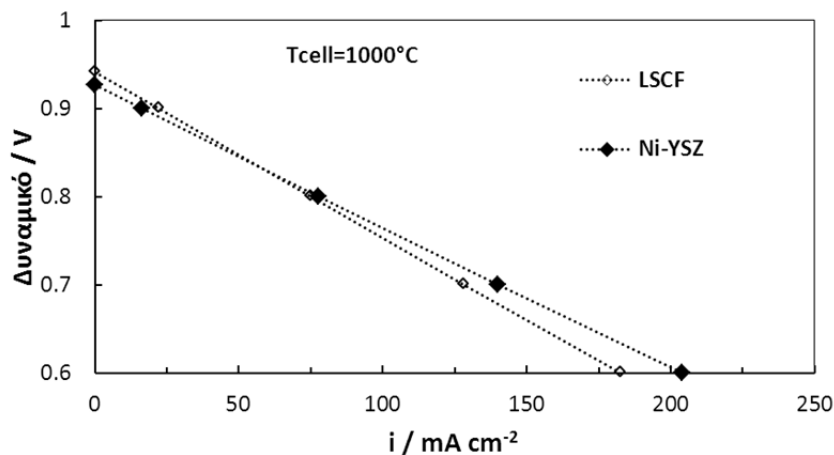
Στην παρούσα εργασία, μελετώνται υλικά δομής περοβσκίτη La_{0.75}Sr_{0.2}Cr_{1-y}M_yO₃ [2,3] αλλά και τροποποιημένο Ni-YSZ με προσθήκη μετάλλων [4] για την αντιστρεπτή λειτουργία της ηλεκτρόλυσης/κυψέλης καυσίμου χρησιμοποιώντας CO₂ και σε σύγκριση με το state-of-the-art υλικό SOFC Ni-YSZ.

Στα **Σχήματα 1** και **2** παρουσιάζονται ενδεικτικά σε θερμοκρασία λειτουργίας 1000°C, η απόδοση του περοβσκιτικού υλικού La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.9}Fe_{0.1}O₃ (LSCF) συγκριτικά με το state-of-art Ni-YSZ κατά την ηλεκτρόλυση του CO₂ (αναγωγή) και κατά την λειτουργία κυψέλης καυσίμου τροφοδοτούμενης με CO (οξείδωση), αντίστοιχα. Ως ηλεκτρόδιο καθόδου και στις δύο περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε εμπορικό υλικό LSM-YSZ και LSM (Fuel Cell Materials) ενώ η εναπόθεση των ηλεκτροδίων πραγματοποιήθηκε με την τεχνική screen printing. Σύμφωνα με το **Σχήμα 1**, η απόδοση σε όρους πυκνότητας ρεύματος για δυναμικό λειτουργίας 1.1 V είναι 305 και 293 mA cm⁻² για τις διατάξεις με ηλεκτρόδια καθόδου LSCF και Ni-YSZ, αντίστοιχα, γεγονός που υποδεικνύει ότι τα δύο υλικά συμπεριφέρονται εξίσου ικανοποιητικά κατά τη λειτουργία της ηλεκτρόλυσης CO₂. Στο **Σχήμα 2**

παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες τάσης-έντασης ρεύματος (IV) που αναφέρονται στη λειτουργία κυψέλης καυσίμου που τροφοδοτείται στην άνοδο με μίγμα CO-CO₂ (70:30% κ.ό.) και οξυγόνο στην κάθοδο στους 1000°C. Η παραγόμενη πυκνότητα ρεύματος στα 0.7 V είναι 128 και 140 mA cm⁻² για τις διατάξεις με ηλεκτρόδια καθόδου LSCF και Ni-YSZ, αντίστοιχα. Παρόλο που η παραγόμενη πυκνότητα ρεύματος είναι μικρότερη στην περίπτωση του LSCF, είναι αξιοσημείωτο ότι η σταθερότητά του υπήρξε εξαιρετική σε αντίθεση με το Ni-YSZ, το οποίο αντιμετώπιζε σημαντικά προβλήματα εναπόθεσης άνθρακα με σημαντική μείωση της απόδοσης.



Σχήμα 1. Καμπύλες τάσης-έντασης σε συνθήκες ηλεκτρόλυσης CO₂ στους 1000°C.



Σχήμα 2. Καμπύλες τάσης-έντασης σε συνθήκες λειτουργίας κυψέλης καυσίμου CO-CO₂ (70-30%)/O₂ στους 1000°C.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] G. Petersen, D. Viviani, K. Magrini-Bair, S. Kelley, L. Moens, P. Shepherd, D. DuBois, *Sci. Total Environ.* 338 (2005) 159.
- [2] K.M. Papazisi, S. Balomenou, D. Tsiplakides, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 1875.
- [3] F.M. Sapountzi, S. Brosda, K.M. Papazisi, S.P. Balomenou, D. Tsiplakides, *J. Appl. Electrochem.* 42 (2012) 727.
- [4] D.K. Niakolas, M. Athanasiou, V Dracopoulos, I. Tsiaoussis, S. Bebelis, S.G. Neophytides, *App. Catal. A- Gen.* 456 (2013) 223.