

Πειραματική βελτιστοποίηση της τεχνικής πυρόλυσης ψεκασμού για την παρασκευή συστατικών στοιχείων κυψελών καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC)

Γ.Τσιμέκας¹, Ε. Παπαστεργιάδης², Α. Βατάλης¹ και Ν. Κυρατζής¹

¹Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος και Μηχανικών Αντιρρύπανσης Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Δ. Μακεδονίας (ΤΕΙΔΜ), Κοζάνη, 50100 και ²Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης, ΤΘ 141, 57400 Σίνδος

e-mail: kiratzis@teiwmg.gr

Η τεχνική της πυρόλυσης ψεκασμού συνίσταται στη ατομοποίηση ενός διαλύματος αλάτων και τον ψεκασμό του σε ένα κατάλληλο θερμαινόμενο υπόβαθρο για την παρασκευή λεπτών υμενίων ή διαμέσου ενός θερμαινόμενου πεδίου για την παρασκευή στερεών σωματιδίων. Και στις δύο περιπτώσεις το τελικό στάδιο είναι η διάσπαση των αλάτων προς τα αντίστοιχα οξείδια που λαμβάνει χώρα λόγω του εφαρμοζόμενου θερμοκρασιακού πεδίου και γι' αυτό ένας ίσως ορθότερος όρος είναι θερμόλυση διαλύματος αεροζόλ¹. Η χρήση του αεροζόλ έχει σκοπό να καταστήσει δυνατό τον έλεγχο των περιβαλλοντικών παραγόντων που οδηγούν στην δημιουργία των τελικών σωματιδίων ώστε να επιτευχθεί μια τελική μορφολογία με τις επιθυμητές ιδιότητες. Τα βασικά πλεονεκτήματά της περιλαμβάνουν τον έλεγχο της στοιχειομετρίας σε επίπεδο σταγόνας, το χαμηλό κόστος, την ευκολία μεγέθυνσης της κλίμακας παραγωγής και το ευρύ εύρος των πρόδρομων αλάτων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή μιας ποικιλίας τελικών προϊόντων με διάφορες μορφολογίες².

Η χρήση της τεχνικής αυτής για την παρασκευή συστατικών κυψελών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη ή στερεού οξειδίου έγκειται στο γεγονός ότι η παραγωγή αυτών των κυψελών σε μεγάλη κλίμακα έχει εμποδιστεί κατά μεγάλο βαθμό από το σχετικά μεγάλο κόστος των υλικών και μεθόδων παρασκευής και έτσι πολλές ερευνητικές προσπάθειες έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια για την αντιμετώπιση αυτών των παραγόντων. Τέτοιες κυψέλες λειτουργούν τυπικά σε θερμοκρασίες πάνω από 800°C με την χρήση ενός στερεού ηλεκτρολύτη που είναι καλός αγωγός ιόντων οξυγόνου μόνο σε ψηλές θερμοκρασίες. Ένας τέτοιος ηλεκτρολύτης είναι το οξείδιο ζιρκονίας (ή ζιρκονία- ZrO₂) σταθεροποιημένο σε χαμηλές θερμοκρασίες στην φάση του φθορίτη με 8% mole/mole οξείδιο του υτρίου (ή ύτρια -Y₂O₃)³. Ο μοριακός τύπος είναι επομένως Zr_{0,92}Y_{0,08}O₂ (ή YSZ). Η κάθοδος εκτίθεται στον αέρα ή και σε καθαρό οξυγόνο το οποίο εκεί ανάγεται σε ιόντα O²⁻ στα σημεία επαφής του ηλεκτρολύτη (ιοντικός αγωγός), ηλεκτροδίου (που πρέπει να εμφανίζει και ηλεκτρονική αγωγιμότητα) και του αέρα (που διοχετεύει το μοριακό οξυγόνο) που αποτελούν ουσιαστικά την ονομαζόμενη γραμμή επαφής τριών φάσεων (TPB) και πάνω στην οποία λαμβάνει χώρα η ηλεκτροχημική αντίδραση. Το μήκος αυτής της γραμμής πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερο για μεγιστοποίηση των λαμβανόμενων ρευμάτων και αυτό βέβαια εξαρτάται από την μορφολογία του καθοδικού ηλεκτροδίου που με την σειρά του εξαρτάται από τον τρόπο παρασκευής. Ένας άλλος τύπος ηλεκτρολύτη κατάλληλος σε χαμηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας (500-750°C) είναι η δημήτρια σταθεροποιημένη με γαδολίνια (Ce_{0,9}Gd_{0,1}O₂ ή CGO10).

Τέτοιου είδους κυψέλες αναμένεται να παίξουν σημαντικό ρόλο στο μελλοντικό παγκόσμιο ενεργειακό τοπίο λόγω των υψηλών εν δυνάμει ενεργειακών αποδόσεων και χαμηλών περιβαλλοντικών

επιπτώσεων. Επί πλέον, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας τους, παρουσιάζουν το πλεονέκτημα της απ' ευθείας οξείδωσης υδρογονανθράκων ή/και βιοαερίου χωρίς ενδιάμεσο στάδιο αναμόρφωσης αλλά και της σύνδεσης με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όταν λειτουργούν αντίστροφα σαν ηλεκτρολυτικά κελία για την παραγωγή υδρογόνου με ηλεκτρόλυση υδρατμού^{4,5}. Τυπικά σαν ανοδικά ηλεκτρόδια έχουν χρησιμοποιηθεί μίγματα κεραμικού-μετάλλου (cermets) που συνδυάζουν ηλεκτρονική, καταλυτική και ηλεκτροκαταλυτική λειτουργία και ένα τέτοιο υλικό είναι το Ni-YSZ. Ένα βελτιστοποιημένο καθοδικό ηλεκτρόδιο είναι ο περοβοσκίτης $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ (LSM), πάλι σε μίγμα με YSZ⁶.

Στην παρούσα εργασία θα παρουσιασθούν αποτελέσματα βελτιστοποίησης της τεχνικής πυρόλυσης ψεκασμού για την παρασκευή ηλεκτροδιακών (ανοδικών και καθοδικών) και ηλεκτρολυτικών υμενίων επίπεδης γεωμετρίας πάνω σε κατάλληλα υπόβαθρα. Τα παραγόμενα υμένα χαρακτηρίζονται ως προς την μορφολογία τους με SEM/EDS και κρυσταλλική φάση με XRD. Τα κριτήρια βέβαια σχετικά με την τελική μορφολογία είναι διαφορετικά αφού τα ηλεκτρολυτικά υμένα πρέπει να είναι συμπαγή ενώ τα ηλεκτροδιακά πορώδη ή αν είναι συμπαγή να παρουσιάζουν μικτή αγωγιμότητα (δηλ. ηλεκτρονική και ιοντική).

Θα δείξουμε αποτελέσματα ηλεκτροχημικών μετρήσεων πάνω σε ανοδικά ηλεκτρόδια κεραμο-μεταλλικού τύπου Cu-CeO₂, Co-CeO₂ και Cu- $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-6}$ (ή Cu-LSCM) παρασκευασμένα με πυρόλυση ψεκασμού σε σύγκριση με ηλεκτρόδια του ίδιου τύπου παρασκευασμένα με συμβατικές μεθόδους υγρού αιωρήματος. Τα ανοδικά αυτά ηλεκτρόδια επιλέχθηκαν λόγω της καταλληλότητάς για την απ' ευθείας (δηλ. χωρίς προηγούμενη αναμόρφωση) οξείδωση υδρογονανθράκων σε κυψέλη καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη⁶. Θα δείξουμε ότι αυτά τα ηλεκτρόδια παρουσιάζουν βελτιωμένη ηλεκτροχημική συμπεριφορά σε σχέση με τα συμβατικά υπό ατμόσφαιρα υδρογόνου.

Θα παρουσιασθούν επίσης αποτελέσματα απόθεσης καθοδικών ηλεκτροδίων τύπου LSM πάνω σε πορώδη υπόβαθρα του ίδιου τύπου με σκοπό την διαμόρφωση της επιφάνειας του πορώδους ηλεκτροδίου ώστε να καταστεί κατάλληλη για την περαιτέρω εναπόθεση με την ίδια μέθοδο ενός ηλεκτρολυτικού υμενίου YSZ. Έτσι, επί πλέον δίνεται η ευκαιρία να ερευνηθεί η επίδραση της μορφολογίας της επιφάνειας του υποβάθρου στην μορφολογία του εναποτιθέμενου υμενίου. Τέλος θα δειχτούν αποτελέσματα εναπόθεσης ηλεκτρολυτικών υμενίων YSZ πάλι σε πορώδη υποστρώματα LSM αλλά και σύνθετων δομών του τύπου Cu-LSCM/YSZ. Οι παράμετροι που θα βελτιστοποιηθούν για κάθε περίπτωση είναι η απόσταση ακροφυσίου-υποστρώματος, θερμοκρασία υποστρώματος, παροχή διαλύματος και ολική συγκέντρωση πρόδρομων αλάτων και η επίδραση πρόσθετων ουσιών στο αρχικό διάλυμα όπως πολυμερών ή/και κόκκων άνθρακα στην τελική μορφολογία του υμενίου.

Θεματικές περιοχές: 1. Υλικά – Νανοτεχνολογία 2. Ενέργεια

¹ E. Papastergiades, S. Argyropoulos, N. Rigakis, N. E. Kiratzis, Ionics, vol. 15, pp. 545-554, 2009.

² G. L. Messing, S-C Zhang, G. V. Jayanthi, J. Am. Ceram. Soc., vol. 76, pp. 2707-2726, (1993).

³ B. C. H. Steele, J. Mater. Sci., vol. 36, pp. 1053-1068, 2001

⁴ B.C.H. Steele, A. Heinzl, Nature. (2001) 414, 345. doi:10.1038/35104620

⁵ W. Wang et al., Chemical Engineering Science (2008) 63 765-769

⁶ N. E. Kiratzis et al., J Electroceram (2010) 24(4), 270 – 287 DOI: 10.1007/s10832-009-9569-8