

Βελτίωση της αντίστασης στην πυροσυσσωμάτωση «καταλυτών» για την θερμοχημική διάσπαση του νερού με στόχο την παραγωγή ανανεώσιμου H₂

Παρασκευή Νέσση¹, Βασίλης Ζασπάλης^{1,2}, Λώρη Ναλμπαντιάν^{2,*}

¹Εργαστήριο Τεχνολογίας Υλικών, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 54124, Θεσσαλονίκη

²Εργαστήριο Ανόργανων Υλικών, Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων, Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης, 6^ο χλμ οδού Χαριλάου – Θέρμης, Τ.Θ. 60361, Τ.Κ. 57001, Θέρμη, Θεσσαλονίκη

Η παραγωγή υδρογόνου μέσω της θερμοχημικής διάσπασης του νερού με την αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας είναι μια περιβαλλοντικά ελκυστική διεργασία που σαν μόνη «πρώτη ύλη» περιλαμβάνει το νερό ενώ τα μόνα προϊόντα είναι το υδρογόνο και το οξυγόνο. Ωστόσο, το νερό δεν διασπάται αυθόρμητα στα στοιχεία που το απαρτίζουν παρά μόνο σε εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες, αλλά ακόμα και σε αυτή την περίπτωση τίθενται αξεπέραστες τεχνολογικές δυσκολίες όσον αφορά τον διαχωρισμό των λαμβανόμενων προϊόντων, H₂ και O₂, σε υψηλή θερμοκρασία. Προκειμένου να αποφευχθούν τα παραπάνω προβλήματα, μελετώνται αντιδράσεις δύο σταδίων οι οποίες καθιστούν δυνατή την λήψη καθαρού υδρογόνου από το νερό σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Ως «καταλύτες» στις αντιδράσεις δύο σταδίων χρησιμοποιούνται υλικά με οξειδοαναγωγικές ιδιότητες, κυρίως οξείδια μετάλλων (π.χ. σπινέλια Mn_xZn_{1-x}Fe₂O_{3-δ}, περοβσκίτες A_xB_{1-x}CO_{3-δ}). Κατά το πρώτο στάδιο των αντιδράσεων αυτών τα χρησιμοποιούμενα οξείδια αποσπούν άτομα οξυγόνου από το νερό, προκειμένου να οξειδωθούν και να συμπληρώσουν τις ατέλειες οξυγόνου που υπάρχουν στο κρυσταλλικό τους πλέγμα, παράγοντας έτσι υδρογόνο. Κατά το δεύτερο στάδιο, πραγματοποιείται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, η αναγωγή - επανενεργοποίηση των υλικών, με επαναδημιουργία των κενών θέσεων οξυγόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Ένας μεγάλος αριθμός απλών και μικτών οξειδίων έχουν δοκιμαστεί μέχρι σήμερα ως υποψήφιοι «φορείς οξυγόνου» στην παραπάνω αντίδραση. Το υλικό που έχει παρουσιάσει τις μεγαλύτερες αποδόσεις είναι το NiFe₂O₄ το οποίο έχει τη δομή του σπινελίου [1]. Ωστόσο, το υλικό αυτό υφίσταται πολύ μεγάλη μείωση της δραστηρότητας του με ταυτόχρονη δραστική ελάττωση της ειδικής του επιφάνειας, μετά από μικρό αριθμό κύκλων οξείδωσης-αναγωγής. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το καθαρό NiFe₂O₄ παρουσιάζει σχετικά μικρή αντίσταση στην πυροσυσσωμάτωση, που λαμβάνει χώρα κατά την διάρκεια της αναγωγής - επανενεργοποίησης του υλικού, η οποία πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 1300°C, σε ηλιακό φούρνο. Μια μεγάλη ερευνητική πρόκληση αυτή τη στιγμή είναι η βελτίωση της αντίστασής του εν λόγω φερρίτη στην πυροσυσσωμάτωση. Έχει αναφερθεί σε προηγούμενες μελέτες [2] ότι η προσθήκη αδρανών οξειδίων με μεγάλη θερμική ευστάθεια, όπως το ZrO₂, φαίνεται να μετριάζει την τάση για πυροσυσσωμάτωση του φερρίτη στις υψηλές θερμοκρασίες, συμβάλλοντας σε καλύτερες αποδόσεις.

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η βελτίωση της θερμοκρασιακής ευστάθειας του φερρίτη νικελίου (NiFe₂O₄), μέσω της προσθήκης αδρανών υλικών τα οποία αναχαιτίζουν την πυροσυσσωμάτωση αυτού. Τρεις διαφορετικές προσεγγίσεις χρησιμοποιήθηκαν για την

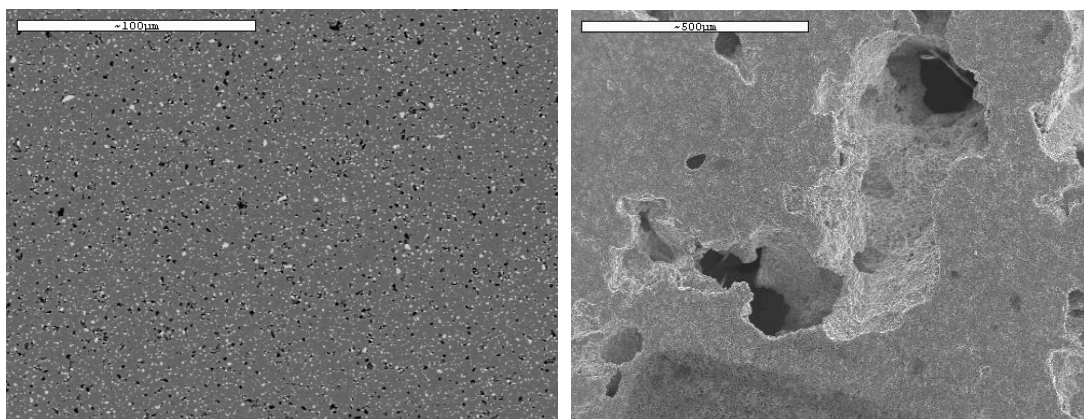
* Λώρη Ναλμπαντιάν, Τηλ.: +30 2310 498142, Fax: +30 2310 498131, E-mail: nalbanti@cperi.certh.gr

επίτευξη του παραπάνω στόχου: (α) μεταβολή της θερμοκρασίας προθέρμανσης (prefiring) του πρόδρομου υλικού, στην περιοχή 800° έως και 1300°C, (β) προσθήκη αδρανούς οξειδίου, ZrO₂, με διαφορετικές μεθόδους και σε συγκεντρώσεις 2-30% κ.β. και (γ) χρήση “θυσιαζόμενων” υλικών για τη δημιουργία «κατά παραγγελία» πορώδους.

Τα υλικά που παρασκευάζονται με όλες τις παραπάνω μεθόδους συμπιέζονται σε δισκία διαμέτρου 13mm σε πίεση 1200psi. Τα δοκίμια αμέσως μετά υπόκεινται σε πύρωση σε θερμοκρασία 1450°C για 2hr, με στόχο να προσομοιωθούν οι συνθήκες πολλαπλών κύκλων οξείδωσης σε υψηλές θερμοκρασίες που υφίστανται τα υλικά κατά την διεργασία θερμοχημικής διάσπασης του νερού.

Σαν μέτρο της αντίστασης των υλικών στην πυροσυσσωμάτωση χρησιμοποιείται το πορώδες το οποίο διατήρησε το υλικό μετά την πύρωση του στους 1450°C. Τα αποτελέσματα αξιολογούνται έμμεσα με τη μέτρηση της γεωμετρικής ολικής πυκνότητας ενώ η μελετάται και η μορφολογία των δειγμάτων με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης.

Τα δείγματα στα οποία δεν έχει προστεθεί ζirkόνιο έχουν σχεδόν πλήρως πυροσυσσωματωθεί, και υπάρχουν σε αυτά ελάχιστοι και πολύ μικρής διαμέτρου πόροι. Αντίθετα τα δισκία με ZrO₂ παρουσιάζουν μια περισσότερο πορώδη εικόνα και φαίνεται ότι οι κόκκοι του ζirkονίου διευθετούνται στα όρια των κόκκων του φερρίτη, εμποδίζοντας τη «συγκόλληση» των κόκκων και το «κλείσιμο» των πόρων (Εικόνα 1α). Την χαμηλότερη πυκνότητα, ίση με 4,86 g/cm³, παρουσιάζουν δοκίμια που είναι προψημένα στους 1300°C και στα οποία έχει προστεθεί 10% κ.β. ZrO₂. Η μέθοδος που χαμηλώνει με τον πιο αποτελεσματικό τρόπο την πυκνότητα είναι η χρήση “θυσιαζόμενων” υλικών. Με προσθήκη 30% κ.β. PolyEthyleneGlycol (PEG) επιτυγχάνεται η ελάχιστη πυκνότητα ίση με 2,73 g/cm³. Ενδιαφέρον είναι το γεγονός ότι εάν το δοκίμιο υποστεί και δεύτερο sintering στους 1450°C, η δομή σταθεροποιείται ακόμα περισσότερο, διατηρώντας ακόμα σημαντικό πορώδες.



Εικόνα 1: (α) Δοκίμια με 10wt.% σε ZrO₂ (μεγέθυνση X500) (b) με 10wt.% σε ZrO₂ και 30% PEG (μεγέθυνση X100)

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Fresno F., Yoshida T., Gokon N., Fernandez-Saavedra R., Kodama T., 2010. “Comparative study of the activity of nickel ferrites for solar hydrogen production by two-step thermochemical cycles”. International Journal of Hydrogen Energy 35, pp.8503-8510

[2] Kodama, T., Gokon, N., Yamamoto, R., 2008. “Thermochemical two – step water splitting by ZrO₂ -supported Ni_xFe_{3-x}O₄ for solar hydrogen production”, Solar Energy 82, pp.73–79