

Ενίσχυση της ανθεκτικότητας σε εναπόθεση άνθρακα κυψελών καυσίμου τύπου SOFC με τριοδική διάταξη και λειτουργία

Ιωάννα Πετρακοπούλου^{1,2}, Δημήτριος Τσιπλακίδης^{1,2} Στέλλα Μπαλωμένου^{1*}

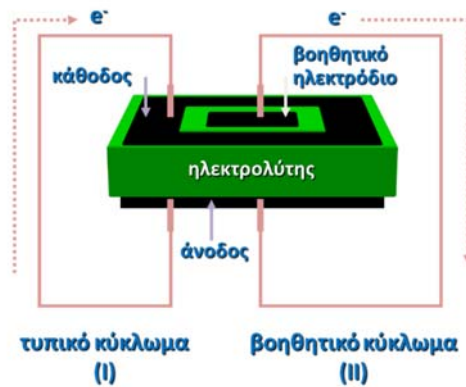
¹ ΙΔΕΠ/ΕΚΕΤΑ, 6^ο χλμ. Οδού Χαριλάου-Θέρμης, ΤΚ-57001, Θεσσαλονίκη

² Τμήμα Χημείας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, ΤΚ-54124, Θεσσαλονίκη

Ανάμεσα στις τεχνολογίες κυψελών καυσίμου, οι κυψέλες καυσίμου Στερεού Οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC), παρουσιάζουν το πλεονέκτημα της απευθείας χρήσης υδρογονανθράκων. Η ανάπτυξη τέτοιων συστημάτων θα απλοποιούσε την χρήση τους και θα μείωνε σημαντικά το κόστος, βελτιώνοντας την απόδοσή τους καθώς έτσι μειώνονται οι απώλειες που οφείλονται στους εξωτερικούς αναμορφωτές [1]. Ωστόσο η πρακτική εφαρμογή τους εμφανίζει κάποιες δυσκολίες κυρίως στο πεδίο της υποβάθμισης της ανόδου και απενεργοποίησής της, λόγω εναπόθεσης άνθρακα και δηλητηρίασης από θειούχες ενώσεις στην τροφοδοσία. Η εναπόθεση άνθρακα μειώνει την ηλεκτροχημικά ενεργό επιφάνεια του κελιού με αποτέλεσμα την αύξηση της αντίστασης πόλωσης που οδηγεί σε υποβάθμιση της ηλεκτροχημικής απόδοσης. Επιπλέον, μπορεί να προκαλέσει μη αναστρέψιμες αλλαγές στη μικροδομή, όπως τη διάβρωση του μετάλλου και τη δημιουργία μετασταθών καρβιδίων Ni₃C υπό τη μορφή σκόνης (metal dusting) και τη διόγκωση της κύριας μάζας του μετάλλου, με αποτέλεσμα τη διάρρηξη των ηλεκτρονιακών και ηλεκτρολυτικών δικτύων που σχηματίζονται μεταξύ του μετάλλου και του ηλεκτρολύτη [2]. Τεχνικές για την αποφυγή της υποβάθμισης περιλαμβάνουν την παρουσία μεγάλων ποσοτήτων ατμού στην τροφοδοσία, τη χρήση διαφορετικών υλικών ως άνοδο, όπως για παράδειγμα ανόδων Ni/Cu-CeO₂, προσθήκη προσμίξεων μετάλλων όπως Ag, Ru σε κεραμομεταλλικές ανόδους Ni, χρήση ανόδων οξειδίων ή ανόδων Ni/GDC, και τη χρήση νανο-νησίδων BaO στην επιφάνεια του νικελίου. Ωστόσο, πολλές από αυτές τις λύσεις είναι ακριβές καθώς απαιτούν τη χρήση σπάνιων γαιών ή πολύτιμων μετάλλων, και η ενσωμάτωση των νανο-νησίδων BaO στην καταλυτική επιφάνεια των κελιών είναι δυσεφάρμοστη [2]. Επί του παρόντος, η εφαρμογή σε μεγάλη κλίμακα της παρούσας τεχνολογίας SOFC, απαιτεί περαιτέρω τεχνολογικές καινοτομίες που σχετίζονται με την αξιόπιστη λειτουργία, την επαρκή διάρκεια ζωής και το ανταγωνιστικό κόστος.

Η παρούσα εργασία βασίζεται στην προσπάθεια να εφαρμοστεί μια νέα αρχιτεκτονική των SOFC κελιών και συστοιχιών σε συνδυασμό με ένα καινοτόμο τύπο λειτουργίας, που καλείται τριοδική [3, 4]. Αυτή η καινοτομία επιτυγχάνεται με την εισαγωγή ενός τρίτου ηλεκτροδίου, οδηγούμενου από ένα βοηθητικό κύκλωμα το οποίο λειτουργεί ηλεκτρολυτικά (**Σχήμα 1**). Με αυτό τον τρόπο, η άνοδος ή η κάθοδος του κελιού αναγκάζεται να λειτουργεί σε ελεγχόμενες διαφορές δυναμικού, οι οποίες είναι ανέφικτες με την συμβατική λειτουργία. Αυτό το χαρακτηριστικό αντιπροσωπεύει μια ελεγχόμενη μεταβλητή στη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου, η οποία μπορεί να αποτελέσει ένα μοναδικό εργαλείο για τον αποτελεσματικό έλεγχο του ρυθμού εναπόθεσης άνθρακα, της δηλητηρίασης των ανοδικών ηλεκτροδίων και της συνολικής υποβάθμισης του κελιού κατά την λειτουργία του.

* Τηλ.: 2310-498354, Fax: 2310-498380, e-mail: stellab@cperi.certh.gr



Σχήμα 1: Απεικόνιση της τριοδικής διάταξης κυψέλης καυσίμου με τα δύο κυκλώματα.

Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες [3,4], η τριοδική λειτουργία μπορεί να είναι επωφελής παρουσία σημαντικής ανοδικής υπέρτασης, όπως αναμένεται να είναι η περίπτωση των SOFC που τροφοδοτούνται με φυσικό αέριο (CH_4). Η παρούσα εργασία παρουσιάζει πρόσφατα αποτελέσματα τριοδικής SOFC λειτουργίας σε συνθήκες υγρής ή ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου, χρησιμοποιώντας κεραμομεταλλικές ανόδους με βάση το νικέλιο (Ni/YSZ και Ni/GDC), τρέχουσας τεχνολογικής στάθμης καθώς και τροποποιημένες κεραμομεταλλικές ανόδους με προσθήκη Au [5].

Τα πειράματα για τη λήψη καμπυλών τάσης-έντασης, έγιναν σε αντιδραστήρα διπλού θαλάμου *Probostat* της εταιρείας *NORECS*. Οι μετρήσεις έγιναν αρχικά με τροφοδοσία υδρογόνου στην άνοδο και αέρα στην κάθοδο, για βραχυκυκλωμένα τα δύο ηλεκτρόδια στην πλευρά της καθόδου, καθώς και για τα δύο επιμέρους κυκλώματα, κελιού καυσίμου (I) και βοηθητικού κυκλώματος (II), σε θερμοκρασίες $800 - 900^\circ\text{C}$, και στη συνέχεια με τροφοδοσία:

- α) 10% CH_4 σε He για λόγους ατμού/άνθρακα (Steam/Carbon=S/C) $S/C = 0.5, 1, 2$
- β) 100% CH_4 και ατμού για λόγο $S/C = 0.3$
- γ) 100% CH_4 (ξηρή τροφοδοσία)

Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση του ηλεκτρολυτικού ρεύματος στην ανθεκτικότητα της ανόδου σε εναπόθεση άνθρακα, και σε απευθείας σύγκριση με την συμβατική λειτουργία. Σημαντικότερη παρατήρηση της μελέτης ήταν η περιορισμένη εναπόθεση άνθρακα στην άνοδο της κυψέλης κατά την τριοδική λειτουργία, σε σύγκριση με τη συμβατική λειτουργία. Το αποτέλεσμα αυτό είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικό για την εφαρμογή της καινοτόμου τριοδικής διάταξης και λειτουργίας σε πρακτικά συστήματα κυψελών καυσίμου.

Η μελέτη υλοποιείται στα πλαίσια του έργου **T-CELL (298300)**, που χρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (FP7) και την τεχνολογική πλατφόρμα *Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking (FCH-JU)*.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] S. McIntosh, R. J. Gorte, *Chemical Reviews* **104** (2004) 4845.
- [2] J. Kuhn, O. Kesler, *Journal of Power Sources* **277** (2015) 443.
- [3] S.P. Balomenou, C.G. Vayenas, *Journal of the Electrochemical Society* **151** (2004) A1874.
- [4] S.P. Balomenou, F. Sapountzi, D. Presvytes, M. Tsampas, C.G. Vayenas, *Solid State Ionics* **177** (2006) 2023.
- [5] D.K. Niakolas, M. Athanasiou, V. Dracopoulos, I. Tsiaoussis, S. Bebelis, S.G. Neophytides, *Applied Catalysis A: General* **456** (2013) 223.