



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران

$H_2 + O_2$   
3<sup>rd</sup> Fuel Cell Seminar of Iran



## اساس کار پیل‌های الکترولیز کننده اکسید جامد (SOEC) جهت تولید هیدروژن مورد استفاده در پیل‌های سوختی اکسید جامد

محسن حاجی<sup>۱</sup>، طاهره طالبی نمک‌روباری<sup>۲</sup>

پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج

M.Haji83@gmail.com

### چکیده

پیل‌های الکترولیز کننده اکسید جامد (Solid Oxide Electrolyzer Cell) پتانسیل بسیار خوبی را از نظر اقتصادی و کارایی، برای تولید هیدروژن دارا می‌باشند. در این مقاله به فن آوری جدید SOEC پرداخته شده است و اساس کار، اجزاء و مواد به کار رفته در ساخت الکترولیت، آند و کاتد مورد بررسی قرار گرفته‌اند. YSZ (زیرکونیای پایدار شده با ایتریا) و LSGM (La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>) به عنوان مناسب‌ترین مواد به کار رفته در الکترولیت SOEC به ترتیب در دماهای بالا و متوسط می‌باشند. Ni-YSZ و LSM-YSZ به ترتیب بهترین مواد مورد استفاده برای کاتد و آند در نظر گرفته شده‌اند. با این وجود، LSF-YSZ نیز ممکن است گزینه مناسبی برای آند باشد که برای اثبات این موضوع نیاز به تحقیقات بیشتری می‌باشد. از نظر شکل پیل، پیل‌های صفحه‌ای شکل به‌خاطر تولید و کارایی الکتروشیمیایی بهتر نسبت به پیل‌های لوله‌ای شکل ترجیح داده می‌شوند. هنوز تحقیقات بسیار زیادی برای بهبود کارایی و اقتصادی‌تر کردن تولید هیدروژن به وسیله پیل‌های الکترولیز کننده اکسید جامد مورد نیاز است.

واژگان کلیدی: پیل الکترولیز کننده، الکترولیت، الکتروکود، هیدروژن، الکتروشیمیایی.

### ۱- مقدمه

وابستگی بسیار زیاد به سوخت‌های فسیلی به عنوان منبع اصلی انرژی، سبب ایجاد بحران انرژی در دنیا شده است. از طرف دیگر، سوختن این منابع انرژی اثرات جبران ناپذیری بر روی محیط زیست گذاشته است. به منظور برطرف کردن این مشکلات، استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر مثل انرژی خورشید و باد، به عنوان جایگزین سوخت‌های فسیلی بسیار مورد توجه بوده‌اند. اخیراً استفاده از هیدروژن به عنوان بهترین جایگزین سوخت‌های فسیلی جایگاه بسیار ویژه‌ای را در بین محققین به خود اختصاص داده است. هیدروژن کاملاً پاک بوده و از طریق تجزیه آب قابل حصول می‌باشد. همچنین هنگام استفاده از آن در پیل‌های سوختی اکسید جامد (SOFC) هیچگونه آلودگی از خود بجای نمی‌گذارد [1].

<sup>۱</sup>- کارشناسی ارشد مهندسی مواد-سرامیک

<sup>۲</sup>- کارشناسی ارشد مهندسی مواد-سرامیک، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، talebytahereh@yahoo.com



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



3<sup>rd</sup> Fuel Cell Seminar of Iran

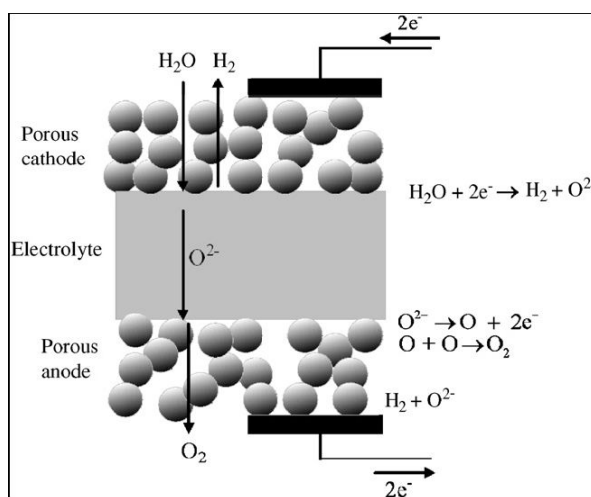


هیدروژن از روش‌های مختلفی تولید می‌شود که از آن جمله می‌توان به جدایش ترموشیمیایی آب (Thermochemical Water Splitting) [2]، جدایش فتوکاتالیستی آب [3]، آبکافت آب (Water Electrolysis) [4]، تبدیل هیدروکربن (Hydrocarbon Reforming) [5]، تبدیل پلاسما (Plasma Reforming) [6]، تبدیل آمونیا (Ammonia Reforming) [7]، SOEC [8] و غیره اشاره کرد. در بین روش‌های ذکر شده، SOEC دارای بازده مناسبی می‌باشد. ایده استفاده از این روش در دهه ۱۹۸۰ به منظور تولید CO از CO<sub>2</sub> مطرح شد که به دلیل ارزان بودن قیمت سوخت‌های فسیلی تحقیقات در مورد آن در حدود ۱۹۹۰ موقوف شد [9]. اما در دهه اخیر استفاده از این تکنولوژی توجه بسیاری را به خود جلب کرده است که از آن جمله می‌توان به انجام چندین پروژه توسط دپارتمان انرژی آمریکا (DOE) اشاره کرد [10]. از مزایای SOEC می‌توان به مواردی مانند کاهش میزان جریان الکتریسته مورد نیاز با افزایش دما جهت آبکافت آب (که منجر به کاهش هزینه تولید هیدروژن می‌گردد)، سریع بودن واکنش تشکیل هیدروژن، استفاده از الکترولیت‌های جامد به جای مایع اشاره کرد [11]. همچنین در صورت استفاده از انرژی هسته‌ای و یا انرژی خورشید به عنوان منبع تامین کننده انرژی حرارتی، می‌توان تا حد زیادی قیمت و بازده هیدروژن تولیدی را بهبود بخشید [12].

در این تحقیق استفاده از SOEC برای تولید هیدروژن مورد بررسی قرار گرفته است. مهمترین مباحث شامل مواد مورد استفاده در SOEC، طراحی شکل پیل‌ها و قطبش زدایی الکترودها می‌باشد.

## ۲- اساس کار SOEC

شکل (۱) مکانیزم عمل SOEC را نشان می‌دهد. اساس کار آن برعکس SOFC می‌باشد.



شکل ۱- اساس کار SOEC [11].

همانطور که در شکل (۱) ملاحظه می‌شود بخار آب از سمت کاتد متخلخل وارد می‌شود. با اعمال جریان الکتریسته، مولکول‌های آب به مکان‌های واکنشی نفوذ کرده و در فصل مشترک کاتد-الکترولیت به گاز هیدروژن و یون‌های اکسیژن تبدیل می‌شوند. هیدروژن تولید شده به سطح کاتد نفوذ کرده و جمع‌آوری می‌شود. یون‌های اکسیژن از داخل الکترولیت متراکم به سمت



۷ و ۶ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



3<sup>rd</sup> Fuel Cell Seminar of Iran



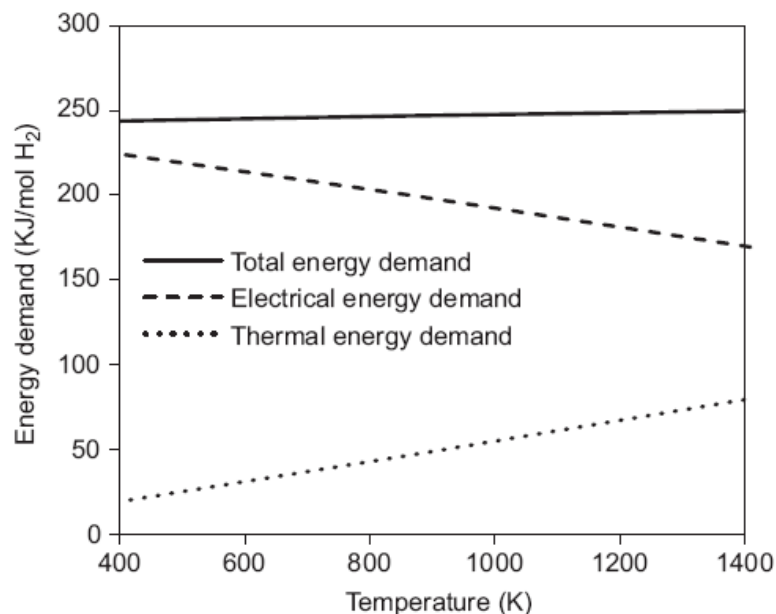
آند مهاجرت می‌کنند. در قسمت آند، یون‌های اکسیژن به گاز اکسیژن اکسید شده و از داخل آند متخلخل به سطح آن نفوذ می‌کنند. واکنش‌های درگیر در SOEC به صورت زیر خلاصه می‌شوند [13]:



انرژی کل مورد استفاده در SOEC ( $\Delta H$ ) برای تولید هیدروژن به صورت زیر خلاصه می‌شود:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (3)$$

که در آن  $\Delta G$  (انرژی آزاد گیبس) انرژی الکتریکی و  $T\Delta S$  انرژی حرارتی مورد نیاز می‌باشند. شکل (۲) مقدار انرژی مورد استفاده برای SOEC را در دماهای مختلف نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود افزایش دما منجر به کاهش انرژی الکتریکی مورد نیاز می‌شود. ولی میزان کل انرژی مورد نیاز ثابت است. بنابراین SOEC دما بالا از آنجائیکه فرصتی را جهت استفاده از انرژی‌های حرارتی تلف شده در صنایع ایجاد می‌کند، یک مزیت محسوب می‌شود.



شکل ۲- انرژی مورد استفاده برای تولید H<sub>2</sub> در دماهای مختلف [11].

### ۳- اجزاء SOEC

اجزای اصلی SOEC همانند SOFC شامل الکترولیت متراکم هادی یون، آند و کاتد متخلخل می‌باشد. در تولید و به کارگیری این اجزاء بایستی نکات زیر را مد نظر بگیریم [14]:

- الکترودها باید در محیط‌های اکسیدی و احیایی شدید پایداری شیمیایی خوبی داشته باشند و همچنین هادی الکترون باشند.



۷ و ۶ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



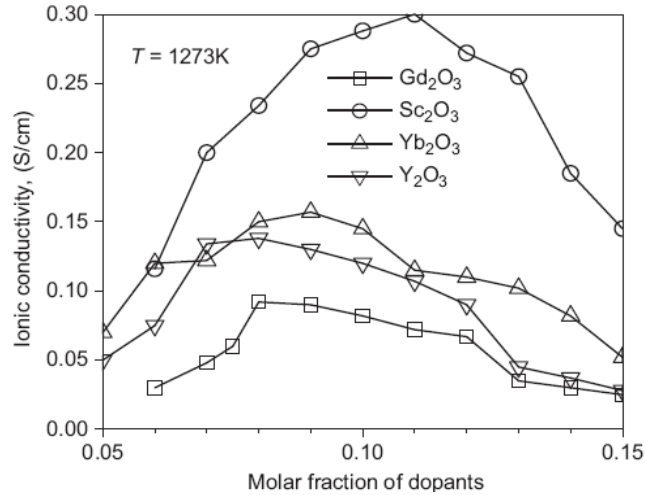
- الکترودها باید تخلخل مناسبی داشته باشند به دو دلیل:
  - (a) انتقال گاز بین سطح الکتروود و فصل مشترک الکتروود – الکتروولیت را به راحتی انجام دهند.
  - (b) مرز ۳ فازی گاز-الکتروود-الکتروولیت را فراهم کنند.
- ضریب انبساط حرارتی الکترودها باید به الکتروولیت نزدیک باشد. در دماهای بالا به دلیل وجود تنش‌های مکانیکی ناشی از اختلاف ضریب انبساط حرارتی ممکن است شکست مواد اتفاق بیفتد.
- برای تولید هیدروژن در مقیاس صنعتی بایستی پیل‌ها به وسیله مواد اتصال دهنده (Interconnect) به یکدیگر متصل شوند. این مواد نیز باید در محیط‌های اکسیدی و احیایی شدید پایداری شیمیایی خوبی داشته باشند.

### ۱-۱-۳ الکتروولیت

یک الکتروولیت مناسب باید متراکم، دارای قابلیت هدایت یونی بالا، پایداری شیمیایی بالا و هدایت الکتریکی ضعیفی باشد. وجود هدایت الکتریکی سبب کاهش هدایت یونی خواهد شد. علاوه بر موارد ذکر شده، الکتروولیت بایستی نفوذناپذیر در برابر گاز باشد تا از هر گونه واکنش بین  $H_2$  و  $O_2$  جلوگیری کند [14]. تاکنون مواد مختلفی برای الکتروولیت SOEC پیشنهاد شده‌اند که در ادامه به بررسی مهم‌ترین آنها می‌پردازیم.

#### ۱-۱-۳-۱-۱-۳ زیرکونیای تثبیت شده

رایج‌ترین ماده استفاده شده برای الکتروولیت SOEC زیرکونیای تثبیت شده با ایتریا (YSZ) می‌باشد که از هدایت یونی و استحکام مکانیکی خوبی برخوردار است. دمای ذوب  $ZrO_2$  حدود  $2973\text{ K}$  است و در دمای  $1373\text{ K}$  از ساختار منوکلینیک به تتراگونال و در  $2673\text{ K}$  از تتراگونال به مکعبی تغییر فاز می‌دهد [15]؛ که این تغییر فازها با افزایش حجم همراه بوده و می‌تواند مخرب باشد. با افزودن دوپنت به زیرکونیا هم باعث تثبیت فاز مکعبی و تتراگونال شده و هم با ایجاد جای خالی اکسیژنی، هدایت یونی آن را افزایش می‌دهند. بدین منظور از اکسیدهای مختلفی مانند  $Y_2O_3$ ،  $Yb_2O_3$ ،  $Sc_2O_3$ ،  $MgO$ ،  $La_2O_3$  و  $CaO$  استفاده شده است [16]. در بین اکسیدهای ذکر شده، زیرکونیای دوپت شده با  $Sc_2O_3$  دارای بالاترین هدایت یونی می‌باشد. که دلیل آن نزدیکی بسیار زیاد اندازه شعاع  $Sc^{3+}$  با  $Zr^{4+}$  است. با این وجود به دلیل قیمت بالای آن، در سیستم‌های دما بالا از این ماده زیاد استفاده نمی‌شود [17]. به همین دلیل YSZ بهترین گزینه می‌باشد. هدایت یونی الکتروولیت تحت تاثیر غلظت دوپنت نیز قرار دارد (شکل (۳)) [18]. همانطور که در شکل (۳) ملاحظه می‌شود با افزایش غلظت دوپنت هدایت یونی زیاد شده و مجدداً کاهش می‌یابد. برای  $Y_2O_3$  این مقدار ۸٪ کسر مولی می‌باشد.



شکل ۳- وابستگی هدایت یونی الکترولیت به غلظت دوپنت [18].

در مقادیر کم دوپنت، جاهای خالی اکسیژنی هدایت را افزایش می‌دهند و در مقادیر زیاد، این جاهای خالی با کاتیون دوپنت عیوب پیچیده‌ای را تشکیل داده و هدایت یونی را کاهش می‌دهند. از عوامل دیگر موثر بر روی هدایت یونی می‌توان به اثر دما [15]، مرز دانه [19] و ضخامت الکترولیت [20] نیز اشاره کرد.

### ۳-۱-۲- دوپت شده LaGaO<sub>3</sub>

با وجود سرعت واکنش بالا و افزایش هدایت یونی در دماهای بالا، ولیکن حضور دمای بالا مسائلی از قبیل طول عمر طولانی مدت SOEC و انتخاب مواد اتصال دهنده پیل‌ها را با مشکل مواجه می‌کنند. بدین ترتیب یافتن ماده‌ای که در دماهای پایین‌تری بتواند هدایت یونی خوبی داشته باشد مورد بررسی قرار گرفت و LaGaO<sub>3</sub> به عنوان یک گزینه مناسب معرفی شد. این ماده در محدوده دمایی ۶۷۳ °K تا ۱۰۷۳ °K هدایت یونی خوبی دارد. در آزمایشات مختلفی اثرات دوپنت‌های Sr و Mg بر روی هدایت یونی LaGaO<sub>3</sub> مورد بررسی قرار گرفت و از نتایج آنها مشخص شد که La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> (LSGM) نسبت به YSZ و ScSZ دارای هدایت یونی بهتری می‌باشد [21]. این ماده هم در دمای معمولی و هم در دمای بالا هدایت یونی بیشتری را نسبت به YSZ دارد. همچنین این ماده هدایت الکترونی کمی دارد [22].

مسئله اصلی در استفاده از LSGM واکنش‌پذیری آن با الکتروود Ni است که تشکیل نیکلات لانتانیم (Lanthanum Nicklates) می‌دهد [23]. Zhang و همکارانش [24] دریافتند که LSGM با NiO در ۱۴۲۳ °K تشکیل LaNiO<sub>3</sub> می‌دهد که به شدت هدایت یونی را کاهش می‌دهد. البته این مشکل با قرار دادن یک لایه نازک SDC (سریا (CeO<sub>2</sub>) دوپت شده با Sm) بین الکترولیت و الکتروود برطرف می‌شود [25].

### ۳-۱-۳- اکسیدهای بر پایه سریا (CeO<sub>2</sub>)

همانند LSGM، سریای دوپت شده دارای هدایت یونی در دماهای متوسط (۷۷۳ °K تا ۱۰۷۳ °K) می‌باشد. هدایت یونی سریا می‌تواند با وارد کردن دوپنت‌های ۲ و ۳ ظرفیتی کاتیونی افزایش یابد [26]. از آزمایشات انجام گرفته مشخص شده است که Sm<sup>3+</sup>



۷ و ۸ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



و  $Gd^{4+}$  بیشترین هدایت را ایجاد می‌کنند و به نام های SDC و GDC شناخته شده‌اند [27,28]. نمودار ذکر شده در شکل (۳) (که اثر غلظت دوپنت بر روی هدایت یونی را نشان می‌دهد) در اینجا هم صدق می‌کند. همچنین ثابت شده است که وارد کردن همزمان دو عنصر (مانند La و Y) می‌تواند هدایت یونی سریا را افزایش دهد [29]. مسئله اصلی در استفاده از سریا، تبدیل جزئی  $Ce^{4+}$  به  $Ce^{3+}$  در محیط احیایی است؛ که این تبدیل منجر به شکست مکانیکی قطعه می‌شود [30]. برای برطرف کردن این مشکل سریا را با الکترولیت‌های YSZ و LSGM ترکیب می‌کنند [31].

### ۳-۱-۴- دیگر سرامیک‌های هادی یون اکسیژن

بیسموت یکی از گزینه‌های دیگر در دمای متوسط است که هدایت یونی بیشتری از YSZ دارد. اما بیسموت در فشار جزئی اکسیژن پایین تجزیه می‌شود و محدودیت کاربرد دارد [32]. این مشکل نیز با ترکیب بیسموت به همراه الکترولیت‌های دیگر قابل حل است. مثلاً ترکیب  $Bi_2O_3-Y_2O_3-CeO_2$  هدایت خوبی دارد [33]. برای کاربرد بیسموت هنوز باید بر روی برهمکنش آن با مواد دیگر و پایداری طولانی مدت آن تحقیقات زیادی انجام شود.

### ۳-۱-۵- جمع‌بندی مبحث الکترولیت SOEC

YSZ به عنوان گسترده‌ترین ماده در کاربردهای دما بالا است. هرچند که ScSZ هدایت بالاتری را نسبت به YSZ دارد اما مقرون به صرفه نیست. برای کار در دماهای کمتر، LSGM گزینه بهتری است. فقط باید مشکل واکنش آن با Ni را حل کرد. موادی مثل SDC و GDC گزینه‌های دیگری برای کاربرد در دماهای متوسط هستند اما مسئله احیای  $Ce^{4+}$  به  $Ce^{3+}$  وجود دارد که باعث کاهش خواص آنها می‌گردد. در کل، انتخاب ماده مناسب برای الکترولیت به عواملی مانند دمای کار، قیمت و سازگاری با دیگر اجزاء بستگی دارد.

### ۳-۲- آند

تنها دو گروه از مواد برای آند SOEC تحت محیط اکسیداسیونی شدید به کار می‌روند [11]:

۱. فلزات نجیب مثل Pt و Au

۲. ترکیب اکسیدهای هادی الکتروسیته

به دلیل هزینه بالای فلزات نجیب فقط یک سری اکسیدهای هادی جریان برق برای این منظور مناسب می‌باشند. تاکنون مناسب‌ترین ماده برای آند، LSM (Sr دوپت شده در  $LaMnO_3$ ) با ساختار پرووسکایت معرفی شده است. این ماده هدایت الکتریکی خوب، خواص کاتالیستی برای اکسید کردن یون اکسیژن و سازگاری شیمیایی و مکانیکی خوبی با YSZ دارد. همچنین ضریب انبساط حرارتی آن نزدیک به الکترولیت YSZ است [34]. اما هدایت یونی ضعیفی دارد که موجب می‌شود کارایی آن محدود شود. زیرا واکنش اکسید شدن یون اکسیژن در ناحیه کوچکی بین الکترولیت و الکتروود انجام می‌شود. یک راه حل مناسب برای برطرف کردن این مشکل تهیه کامپوزیت LSM-YSZ می‌باشد. اما این کامپوزیت هم هنوز ایده آل نیست. زیرا در طول فرایند ممکن است  $MnO_x$  موجود در LSM به داخل YSZ نفوذ کند و در نتیجه این واکنش موادی با هدایت ضعیفی ایجاد می‌شود [35]. اخیراً از LSF و LSC نیز استفاده کرده‌اند [36]. کارایی آنها به صورت زیر مرتب می‌شود:



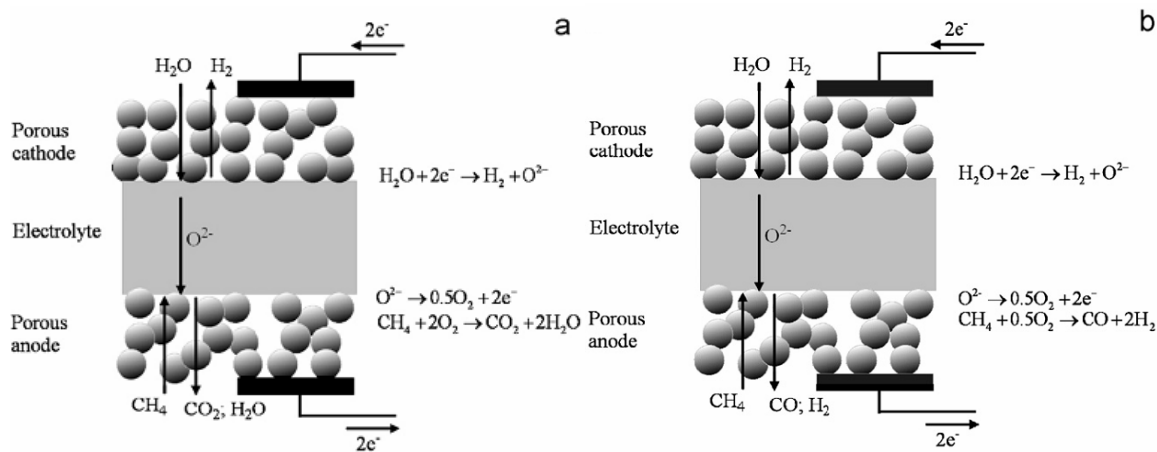


همچنین تحقیقات نشان دادند که پایداری کامپوزیت LSC-YSZ بعد از حدود ۱۰۰ ساعت کاهش پیدا می‌کند که دلیل آن واکنش بین LSC و YSZ است. از نتایج کارهای انجام گرفته شاید بتوان گفت LSM-YSZ هنوز ماده ایده آل برای آند نیست.

### ۱-۲-۳- قطبش زدایی آند (Anodic Depolarization)

معمولاً تولید هیدروژن از طریق SOEC برای کاربردهای عملی ولتاژی حدود ۱ تا ۱٫۵ ولت نیاز دارد. از آنجا که تولید برق از منابع تجدیدپذیر هنوز یک فرآیند هزینه‌بر می‌باشد، لذا تلاش‌های زیادی در جهت کاهش مصرف برق در SOEC انجام گرفته است. یک راه حل موثر برای این منظور قطبش زدایی آند می‌باشد. برای این کار از واکنش کربن و هیدروکربن‌ها با اکسیژن در قسمت آند استفاده می‌کنند؛ که این واکنش منجر به کاهش پتانسیل شیمیایی بین دو الکترود می‌شود [8].

Martinez-Frias و همکارانش [37] یک سیستم SOEC همراه با گاز طبیعی (متان) را برای کاهش مصرف جریان برق پیشنهاد دادند (شکل ۴). در این سیستم گاز طبیعی با اکسیژن تولید شده در آند واکنش کرده و پتانسیل الکتریکی آند را کاهش می‌دهد. این واکنش می‌تواند با تمام یا بخشی از اکسیژن انجام شود؛ که هر دو مسیر در شکل (۴) نشان داده شده است. نتایج تحقیقات آنها نشان داد که به کمک سیستم فوق، ولتاژ به حدود ۰٫۵ ولت در دانسیته جریان  $1000 A/m^2$  می‌رسد.



شکل ۴- سیستم SOEC همراه با گاز طبیعی (a) واکنش کامل با اکسیژن، (b) واکنش ناقص با اکسیژن [37].

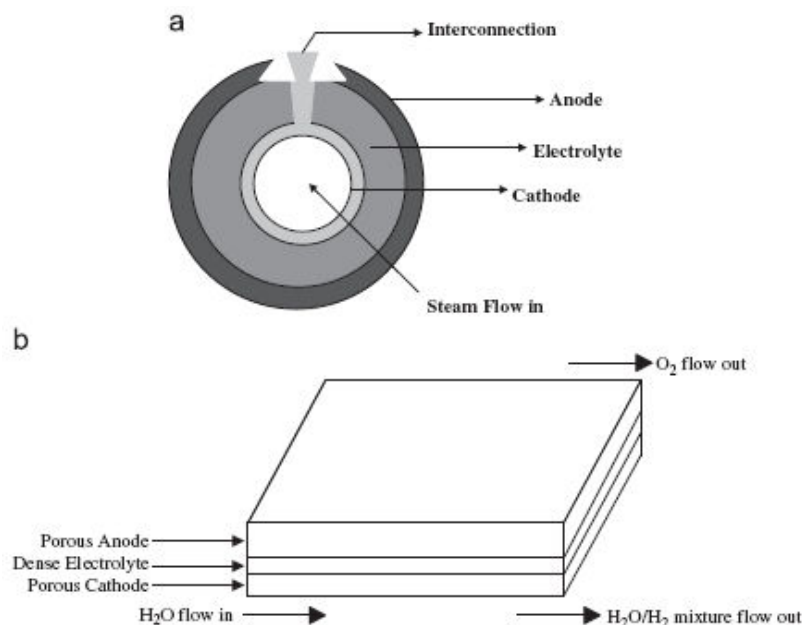
### ۳-۳- کاتد

در SOEC کاتد باید نفوذ بخار آب و  $H_2$  را به خوبی انجام دهد. همچنین مکان‌های فعال را برای احیاء بخار آب فراهم کند. در کل، زمانی که فشار جزئی اکسیژن در کاتد در رنج  $10^{-11}$  تا  $10^{-6}$  قرار دارد استفاده از مواد الکترود فلزی امکان‌پذیر است [38]. از Pt و همچنین Ni و Co می‌توان برای کاتد استفاده کرد. اما استفاده از فلزات نجیب هم به دلیل هزینه‌بر بودن و هم تشکیل

اکسیدهای فرار در دماهای بالا پیشنهاد نمی‌شود [39]. Ni عمومی‌ترین ماده به عنوان کاتد در SOEC می‌باشد. هر چند نیکل می‌تواند باعث احیاء  $H_2$  شود اما فقط می‌تواند الکترون‌ها را هدایت کند. در نتیجه، واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌تواند در مرز ۳ فازی کاتد-الکتrolیت-گاز اتفاق بیفتد. به منظور افزایش ناحیه واکنش الکتروشیمیایی، ذرات Ni را با ذرات هدایت کننده یون (که همان ماده الکتrolیت YSZ است) ترکیب می‌کنند. به طور معمول کامپوزیت Ni/YSZ به وسیله زینترینگ ذرات NiO و YSZ و در ادامه احیاء تحت اتمسفر هیدروژن قابل ساخت می‌باشد [40]. روش‌هایی که برای سنتز الکتrolود فوق پیشنهاد شده است شامل رسوب اسپری کلوئیدی (که یک روش ارزان قیمت برای ساخت لایه نازک می‌باشد) [37] و روش آلیاژسازی مکانیکی [41] می‌باشد. علاوه بر Ni/YSZ از Ni/SDC نیز برای کاتد استفاده کرده‌اند [42].

#### ۴- ملاحظات کاربردی در استفاده از SOEC

یکی از مواردی که باید در به کار بردن SOEC در نظر گرفته شود شکل پیل‌ها می‌باشد. تاکنون دو شکل صفحه‌ای (Planar) [43] و لوله‌ای (Tubular) [44] برای ساخت پیل‌های SOEC معرفی شده‌اند (شکل ۵). شکل لوله‌ای نسبت به صفحه‌ای دارای استحکام مکانیکی و عایق‌بندی بهتری می‌باشد. اما شکل صفحه‌ای قابلیت تولید بهتری دارد و در سال‌های اخیر بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. Hino و همکارانش خواص الکتروشیمیایی این پیل‌های صفحه‌ای و لوله‌ای را بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که پیل‌های صفحه‌ای شکل به خاطر توزیع یکنواخت‌تر گونه‌های گازی درون آنها، دارای کارایی بهتری نسبت به پیل‌های لوله‌ای شکل هستند [44].



شکل ۵- اشکال مختلف SOEC (a) SOEC لوله‌ای، (b) SOEC صفحه‌ای [11].





۷ و ۸ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



3<sup>rd</sup> Fuel Cell Seminar of Iran



نکته دیگری که در هنگام کاربرد SOEC باید مورد توجه قرار بگیرد استفاده از حرارت گازهای خروجی برای پیش گرم کردن بخار آب ورودی می باشد. که بدین ترتیب باعث کاهش تلفات انرژی و کاهش کل هزینه تولید هیدروژن می گردند. تحقیقات نشان دادند که با به کارگیری یک مبدل حرارتی در سیستم SOEC می توان تا حدود نصف انرژی حرارتی را بازیابی کرد [38].

## ۵- نتیجه گیری

SOEC یک راه حل عملی برای تولید هیدروژن از منابع تجدیدپذیر ارائه می دهد. در این کار یک مرور جامع پیرامون فن آوری SOEC انجام گرفت.

برای کار در دماهای بالا، YSZ به دلیل هدایت یونی بالا و قیمت ارزان تر بهترین گزینه به عنوان الکترولیت می باشد. به علاوه، YSZ از نظر شیمیایی و فیزیکی با الکترودها تطابق خوبی دارد. در دماهای پایین تر LSM به دلیل هدایت یونی بالاتر، ماده مناسب تری برای الکترولیت می باشد. همچنین SDC و GDC نیز به عنوان الکترولیت در دماهای متوسط پیشنهاد شده اند؛ که البته باید مشکل احیای  $Ce^{3+}$  به  $Ce^{4+}$  را برطرف کرد. LSM/YSZ و Ni/YSZ رایج ترین موادی هستند که به ترتیب به عنوان کاتد و آند مورد استفاده قرار می گیرند. هرچند که مواد جدیدی مانند LSF به عنوان جایگزین برای LSM معرفی شده اند اما هنوز تحقیقات زیادی باید در مورد آن انجام شود. مکانیزم های اساسی واکنش های الکتروشیمیایی در الکترودها هنوز به طور کامل شناخته نشده است.

SOEC می تواند به دو شکل صفحه ای و لوله ای مورد استفاده قرار گیرد. هرچند که شکل لوله ای دارای استحکام مکانیکی بالاتری می باشد اما شکل صفحه ای به دلیل قابلیت تولید بالاتر و کارایی الکتروشیمیایی بهتر ترجیح داده می شود. به منظور بالاتر بردن بازده تولید هیدروژن می توان از گرمای ناشی از گازهای خروجی جهت پیش گرم کردن بخار آب ورودی استفاده کرد. همچنین برای کاهش میزان برق مصرفی می توان الکتروکود آند را با ورود کربن و هیدروکربن قطبش زدایی کرد. با بررسی های انجام شده پیش بینی می شود SOEC می تواند نقش مهمی را جهت تولید هیدروژن در آینده ایفا کند.

## مراجع

- 1- Leung MKH, Ni. M., Sumathy, K., Leung, DYC., "Potential of renewable hydrogen production for energy supply in Hong Kong", Int. J. Hydrogen Energy( 2006), 31(10), 1401–12.
- 2- U.S. Department of Energy Hydrogen, "Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program", Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan, U.S. Department of Energy, 2007.
- 3- Norbeck, J.M., Heffel, J.W., Durbin, T.D., Tabbara, B., Bowden, J.M., Montani, M.C., "Hydrogen Fuel for Surface Transportation", Society of Automotive Engineers Inc. Warrendale, PA (1996), p. 548.
- 4- Bradley, M.J., "Future Wheels Interviews with 44 Global Experts on the Future of Fuel Cells for Transportation and Fuel Cell Infrastructure and a Fuel Cell Primer", Northeast Advanced Vehicle Consortium, Boston, MA (2000), p. 89.
- 5- King, D.L., Brooks, K.P., Fischer, C.M., Pederson, L., Rawlings, G., Stenkamp, S.V., TeGrotenhuis, W., Wegeng, R., Whyatt, G.A., Wang, Y., Holladay, J.D., "Microreactor Technology and Process Intensification", ACS, Washington DC(2005), pp. 119–128.
- 6- Czernichowski, A., Czernichowski, P., Wesolowska, K., "Fuel Cell Science, Engineering and Technology—2004, Plasma-Catalytic Partial Oxidation of Various Carbonaceous Feeds into Synthesis Gas", American Society of Mechanical Engineers, New York, United States/Rochester, NY, United States( 2004), pp. 669–676.
- 7- Call, C.J., Powell, M.R., Fountain, M., Chellappa, A.S., in: S. Pan (Ed.), "Ammonia-Based Hydrogen Generation for Portable Power", The Knowledge Foundation, Washington, DC (2001).



۷ و ۸ آبان ۱۳۸۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوخت ایران



- 8- Erickson, P.A., Goswami, D.Y., in: Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, "Hydrogen from solar energy: an overview of theory and current technological status", Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., Savannah, GA, United States (2001), pp. 573–580.
- 9- Soren, H. J., Peter, H. L., Mogensen, M., "Hydrogen and synthetic fuel production from renewable energy sources", International Journal of Hydrogen Energy, (2007), 32, 3253 – 3257.
- 10- Rund, J.A., "System design and new materials for reversible solid-oxide high temperature steam electrolysis", US DOE Hydrogen Program, FY Progress Report (2005), p. 361–2.
- 11- Meng, Ni., Michael, K.H., Dennis, Y.C., "Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC)", INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY( 2008 ), 33, 2337 – 2354.
- 12- Yildiz, B., Kazimi, MS., "Efficiency of hydrogen production systems using alternative nuclear energy technologies", Int.J. Hydrogen Energy (2006), 31(1), 77–92.
- 13- Fujii, K., Ohkawa, K., "Hydrogen generation from aqueous water using n-GaN by photoassisted electrolysis", Physica Status Solidi C: Current Topics in Solid State Physics (2006), (Wiley–VCH Verlag, Weinheim, Germany/Bremen, Germany), 2270–2273.
- 14- Wendt, H., "Electrochemical hydrogen technologies: electrochemical production and combustion of hydrogen", New York, USA: Elsevier Science Publishers B.V (1990), p. 345.
- 15- Strickler, DW., Carlson, WG., "Ionic conductivity of cubic solid solutions in the system CaO–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>", J. Am. Ceram. Soc (1964), 47(3), 122–7.
- 16- Prabhakaran, K., Beigh, MO., Lakra, J., Gokhale, NM., Sharma, SC., "Characteristics of 8mol% yttria stabilized zirconia powder prepared by spray drying process", J. Mater Process Technol (2007), 189(1–3), 178–81.
- 17- Kilner, JA., Brook, RJ., " A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides", Solid State Ionics (1982), 6(3), 237–52.
- 18- Arachi, Y., Sakai, H., Yamamoto, O., Takeda, Y., Imanishai, N., "Electrical conductivity of the ZrO<sub>2</sub>–Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln ¼ anthanides) system", Solid State Ionics (1999), 121(1–4), 133–9.
- 19- Guo, X., Waser, R., "Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: acceptor-doped zirconia and ceria". Progr Mater Sci (2006), 51(2), 151–210.
- 20- Kosacki, I., Rouleau, CM., Becher, PF., Bentley, J., Lowndes, DH., "Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin film", Solid State Ionics (2005), 176(13–14), 1319–26.
- 21- Ishihara, T., Matsuda, H., Takita, Y., "Doped LaGaO<sub>3</sub> perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor", J. Am. Chem. Soc (1994), 16(9), 3801–3.
- 22- Stevenson, JW., Armstrong, TR., Pederson, LR., Li, J., Lewinsohn, CA., Baskaran, S., "Effect of A-site cation nonstoichiometry on the properties of doped lanthanum gallate". Solid State Ionics (1998), 113–115, 571–83.
- 23- Huang, KQ., Goodenough, JB., "A solid oxide fuel cell based on Sr- and Mg-doped LaGaO<sub>3</sub> electrolyte: the role of a rareearth oxide buffer". J Alloys Compd (2000), 303–304, 454–64.
- 24- Zhang, XG., Ohara, S., Maric, R., Okawa, H., Fukui, T., Yoshida, H., "Interface reactions in the NiO-SDC-LSGM system". Solid State Ionics (2000), 133(3–4), 153–60.
- 25- Wang, SZ., Tatsumi, I., "Improvement of the performance of fuel cells anodes with Sm<sup>3+</sup> doped CeO<sub>2</sub> interlayer", Acta Phys-Chim Sinica (2003), 9, 849–53.
- 26- Van herle, J., Horita, T., Kawada, T., Sakai, N., Yokokawa, H., Dokiya, M., "Low temperature fabrication of (Y,Gd,Sm)-doped ceria electrolyte", Solid State Ionics (1996), 86–88(2), 1255–8.
- 27- Zhang, TS., Ma, J., Cheng, H., Chan, SH., "Ionic conductivity of high-purity Gd-doped ceria solid solutions", Mater Res Bull (2006), 41(3), 563–8.
- 28- Seo, DJ., Ryu, KO., Park, SB., Kim, KY., Song, RH., "Synthesis and properties of Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> solid solution prepared by flame spray pyrolysis", Mater Res Bull (2006), 41(2), 359–66.
- 29- Sha, XQ., Lu, Z., Huang, XQ., Miao, JP., Ding, ZH., Xin, XS., et al, "Study on La and Y co-doped ceria-based electrolyte materials", J Alloys Compd (2007), 428(1–2), 59–64.
- 30- Mogensen, M., Sammes, NM., Tompsett, GA., "Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria", Solid State Ionics (2000), 129(1–4), 63–94.
- 31- Virkar, AV., "Theoretical analysis of solid oxide fuel cells with 2-layer composite electrolytes—electrolyte stability", J Electrochem Soc (1991), 138(5), 1481–7.
- 32- Shuk, P., Wiemhofer, HD., Guth, U., Gopel, W., Greenblatt, M., "Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", Solid State Ionics (1996), 89(3–4), 179–96.
- 33- Huang, KQ., Feng, F., Goodenough, JB., "Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub> solid solution oxide-ion electrolyte", Solid State Ionics (1996), 89(1–2), 17–24.
- 34- Liang, M., MingfenWen, B.Y., Chen, J., Jingming, X., Zhai, Y., "Preparation of LSM–YSZ composite powder for anode of solid oxide electrolysis cell and its activation mechanism", Journal of Power Sources (2009), 190, 341–345.



۱۳۸۸ آبان ۲۹ و ۲۸  
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



- 35- Ostergard, MJL., Clausen, C., Bagger, C., Mogensen, M., "Manganite- zirconia composite cathodes for SOFC: influence of structure and composition", *Electrochim Acta* (1995), 40(12), 1971–81.
- 36- Wang, WS., Huang, YY., Jung, S., Vohs, JM., Gorte, RJ., "A comparison of LSM, LSF and LSCo for solid oxide electrolyzer anodes", *J Electrochem Soc* (2006), 153(11), A 2066–70.
- 37- Martinez-Frias, J., Pham, A., Aceves, SM., "A natural gas-assisted steam electrolyzer for high-efficiency production of hydrogen", *Int J Hydrogen Energy* (2003), 28(5), 483–90.
- 38- Doenitz, W., Schmidberger, R., Steinheil, E., Streicher, R., "Hydrogen production by high temperature electrolysis of water vapour", *Int J Hydrogen Energy* (1980), 5(1), 55–63.
- 39- Iwahara, H., Uchida, H., Yamasaki, I., "High-temperature steam electrolysis using SrCeO<sub>3</sub>-based proton conductive solid electrolyte", *Int J Hydrogen Energy* (1987), 12(2), 73–7.
- 40- Jiang, SP., Chan, SH., "A review of anode materials development in solid oxide fuel cells", *J Mater Sci* (2004), 39, 4405–39.
- 41- Hong, HS., Chae, US., Choo, ST., Lee, KS., "Microstructure and electrical conductivity of Ni/YSZ and NiO/YSZ composites for high-temperature electrolysis prepared by mechanical alloying", *J Power Sources* (2005), 149, 84–90.
- 42- Uchida, H., Osada, N., Watanabe, M., "High-performance electrode for steam electrolysis mixed conducting ceria-based cathode with highly-dispersed Ni electrocatalysts", *Electrochem Solid State Lett* (2004), 7(12), A500–2.
- 43- Maskalick, NJ., "High temperature electrolysis cell performance characterization", *Int J Hydrogen Energy* (1986), 11(9), 563–70.
- 44- Hino, R., Haga, K., Aita, H., Sekita, K., "R&D on hydrogen production by high-temperature electrolysis of steam", *Nucl Eng Des* (2004), 233, 363–75.