

Skalering af fastoxid-elektrolyse- og brændselscellesystemer til stor-skala elektrolyseteknologier

Anne Lyck Smitshuysen, Dynelectro ApS og DTU Energy

Grøn brint kan fremstilles gennem brug af grøn strøm og elektrolyse af vand. Elektrolyse ses derfor som en byggesten i den grønne omstilling, hvor brinten skal bruges til de sektorer, som ikke kan elektrificeres. For at gøre elektrolyse konkurrencedygtigt er der flere ting, der skal optimeres. En af dem, er komponent-størrelsen af fastoxid-elektrolysecellerne, som skal skaleres fra en størrelse svarende til en skive toastbrød og til en størrelse svarende til en computerskærm. Ved at kombinere computersimuleringer og eksperimenter er der fundet en måde, som muliggør denne opskalering og derved lægger de første trædesten til vejen til stor-skala elektrolyseteknologier til fremtidens CO₂-neturale samfund.

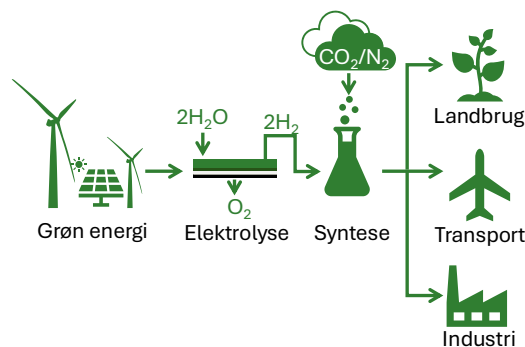
Energi lavet ved brug af fossile brændstoffer er en stor del af vores alles hverdag. Med en stigende global gennemsnitstemperatur og et stigende antal årlige naturkatastrofer er der forskere verden over, der arbejder på at opfinde og forbedre alternativer til de fossile brændsler. Elbilen har gjort sit indtog på vejene og forbedringer i forhold til rækkevidde og opladningstid bliver løbende annonceret. Vindmøllerne bliver større og solpanelerne bliver både billigere og mere effektive. Der er dog en andel af vores energiforbrug, der ikke direkte kan erstattes af grøn strøm. Batterier i både flyvemaskiner og containerskibe ses ikke som en reel løsning, da batterierne både fylder og vejer for meget i forhold til transportformens formål. Desuden er der industrier, der ikke bruger de fossile brændsler for energien alene, men også for deres andre egenskaber. Fx kunstgødning, fremstillingen som bruger brinten (H₂) i naturgassen for at reagere den med kvælstof (N₂) og derved syntesere kunstgødning (NH₃). Ligeledes står det til med stålindustrien, som står for 7% af verdens udledning af drivhusgasser [1]. Her er det brandværdien af de fossile brændsler, der skal bruges for at nå de høje temperaturer, der er brug for i produktionen. Disse sektorer kan altså ikke elektrificeres, hvilket gør den grønne omstilling af dem mere komplicerede.

Power-to-X

Begrebet Power-to-X dækker over idéen om at bruge overskydende grøn strøm til at lave alternative løsninger til de sektorer, der ikke kan elektrificeres. Figur 1 illustrerer, hvordan Power-to-X kan se ud. Første skridt i Power-to-X-kæden, efter den grønne strøm er blevet lavet, er elektrolyse, hvor strøm bliver brugt til at splitte vand til ilt (O₂) og brint (H₂), uden nogle biprodukter. Brinten kan derefter enten bruges i fx stålproduktion eller den kan kombineres med kulilte (CO₂) eller kvælstof (N₂) for at lave alternative brændstoffer eller kunstgødning. Elektrolyseteknologien er derfor en vigtig faktor i den grønne omstilling, da den muliggør en bæredygtig fremtid for de sektorer, der ikke kan køres udelukkende på strøm.

Årsagen til at teknologien ikke allerede har overtaget for de fossile brændstoffer er, at brinten, der fremstilles

på denne måde, er 2–3 gange dyrere end brint fremstillet på den gammeldags facon. Desuden er flere af teknologierne stadig på en for lille skala i forhold til vores enorme behov. Der bliver derfor forsket i at gøre elektrolyseteknologierne bedre, billigere og større.



Figur 1. Power-to-X kæden, hvor grøn strøm bruges til at lave grønbrint, som så kan kombineres med CO₂ eller N₂ for at danne syntetiske brændstoffer, kunstgødning eller blot levere ren brint til industrien.

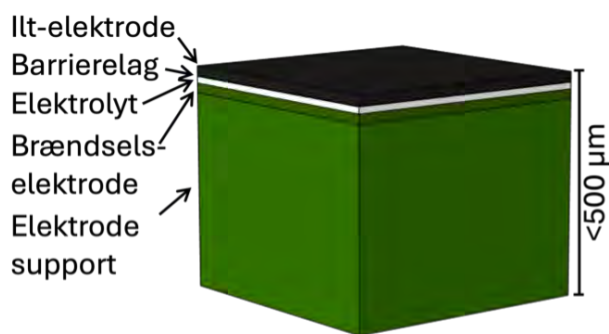
En elektrolyseteknologi, der bliver spået til at kunne gøre grøn brint mere attraktiv er fastoxid-elektrolysecellerne. I modsætning til de andre teknologier (Proton Exchange Membrane, PEM, elektrolyseceller og alkaliske elektrolyseceller) opererer fastoxid-cellerne med vanddamp. Operationstemperaturen ligger typisk over 650 °C, hvilket giver dem en termodynamisk fordel og derved en højere virkningsgrad. Teoretisk set kan fastoxid-cellerne have en virkningsgrad på 100%, hvilket betyder, at al energien, der tilføjes systemet, bliver brugt til at producere brint. I virkeligheden ligger effektiviteten af et fastoxid-elektrolysesystem på ca. 80%, hvilket stadig gør det mere effektivt end de andre teknologier [2].

Levetiden af fastoxid-cellerne er begrænset, da mikrostrukturen ændrer sig på grund af den elektriske polarisering af cellerne. Det ses ved at nogle af partiklerne rykker sig rundt inde i cellen og resulterer i, at modstanden stiger. Systemer ved fastoxid-celler skal derfor have skiftet cellerne ud hvert 2–3 år, hvilket gør teknologien dyr og den grønne brint ligeså. Dynelectro ApS har fundet en måde, som modvirker disse mekanismer, forlænger cellernes levetid til 10 år, og derved

mindsker omkostningerne for at lave den grønne brint [3,4]. Levetiden er dog ikke det eneste, der begrænser brugen af fastoxid-elektrolyse. Størrelsen af de enkelte celler er typisk ikke større end $12 \times 12 \text{ cm}^2$, hvilket kan trække i omegnen af 50 W. Ved opbygningen af elektrolysesystemer, bygges derfor såkaldte stakke, hvor de enkelte celler bliver forbundet i serie for at forøge effekten af systemet. En 5 kW stak vil derfor indeholde omtrent 100 celler, og hvis et system fx skal levere 150 kW, vil der skulle bruges 30 af sådanne stakke. Ved opbygningen af et elektrolyse-system, udgør stakkene cirka 20% af omkostningerne. De resterende 80% ligger i det omkringliggende udstyr, styring og ventilation af systemet. Ved produktion af større celler, vil opbygningen af MW-systemer blive forsimplet og omkostningerne herfor vil reduceres, des større cellerne bliver.

Keramisk processing

Problematikken med at opskalere cellerne findes i materialerne. Fastoxid-cellerne er lavet af forskellige lag af keramiske og metalliske materialer. Et eksempel på, hvordan en af de mest anvendte elektrolyseceller ser ud, ses i figur 2.



Figur 2. Eksempel på opbygning af de 5 lag, der udgør de fastoxid-celler, der anvendes til fastoxid-elektrolyse.

Cellen er opbygget af:

1. Elektrodesupporten, som er det tykkeste lag i cellen og hvis primære formål er at give mekanisk stabilitet. Supportlaget er en grovkornet version af brændselselektroden, og kan derfor også benyttes til at splitte vand. Elektrodesupporten er ofte 300–400 μm tyk.

2. Brændselselektroden, hvor vandet splittes til ilt-ioner og brint. Reaktionen kan kun finde sted ved såkaldte tre-fase-grænser, hvor gasfasen mødes med både den ionledende fase og den elektrisk ledende fase, som illustreret i Figur 3. Brændselselektrodens mikrostruktur er derfor meget finkornet for at have så mange tre-fase-grænser som muligt. Brændselselektroden er oftest 15–20 μm .

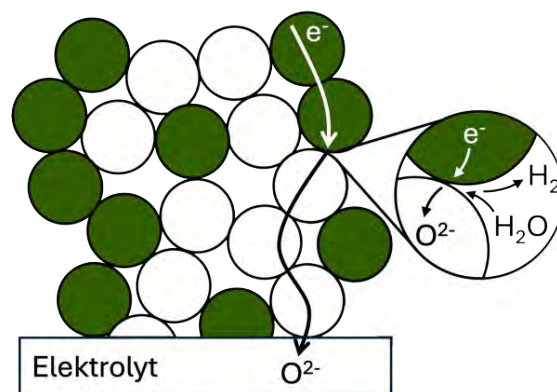
3. Elektrolytten, som er et gas-tæt lag. Elektrolyttens formål er at lede ilt-ioner over til ilt-elektroden og et eventuelt læk af gas fra den ene til den anden side vil kortslutte cellen. Sammensætningen af elektrolyttens materialer er designet således, at der på atomart niveau er ilt-huller. Disse huller giver ilt-ionerne mulighed for

at bevæge sig gennem elektrolytten, når elektrolysecellen kører. Elektrolytten er oftest i omegnen af 10 μm eller mindre.

4. Barrierelaget, hvis primære formål er at forhindre reaktioner mellem materialerne i elektrolytten og ilt-elektroden. De hyppigst brugte materialer i disse lag kan reagere og forme isolerende lag, som betyder, at cellen ikke virker mere. Barrierelaget kan laves så tyndt som 1 μm .

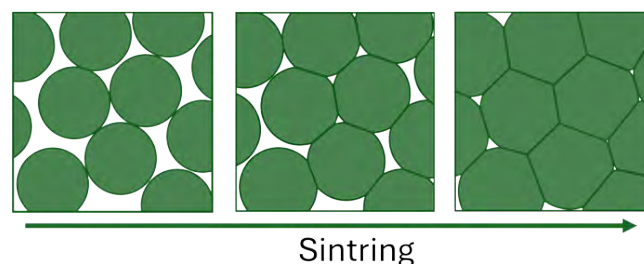
5. Ilt-elektroden, som ofte er lavet af en blandet ionisk-elektronisk leder. Her reagerer ilt-ionerne med hinanden og bliver til ren ilt, som kan ledes ud af systemet. Tykkelsen af ilt-elektroden er oftest i omegnen af 15 μm .

Samlet set er en fastoxid-elektrolysecelle derfor oftest under 0,5 mm tyk.



Figur 3. Tre-fase-grænsen i brændselselektroden, hvor vand bliver splittet til brint og ilt-ioner. Grøn indikerer den elektronledende fase, de hvide cirkler den ilt-ion-ledende fase og det omkringliggende er gasfasen, hvor brint og vand findes på gasform.

Når cellerne produceres, brændes de i en ovn ved temperaturer over 1000 °C. Ved disse temperaturer påbegynder sintringen af materialerne, hvor de keramiske partikler binder sig sammen og danner et sammenhængende netværk. Princippet er vist i figur 4. Lufthullerne i materialet gør, at cellerne kryber ved sintringen. Ved fastoxid-cellerne medfører sintringen et kryb på 20–30%. Hvis der er store defekter i de keramiske emner, eller de klæber sig fast til underlaget i løbet af brændingen er der stor risiko for at de bukker eller revner og derved er ubrugelige i opbygningen af stakkene.

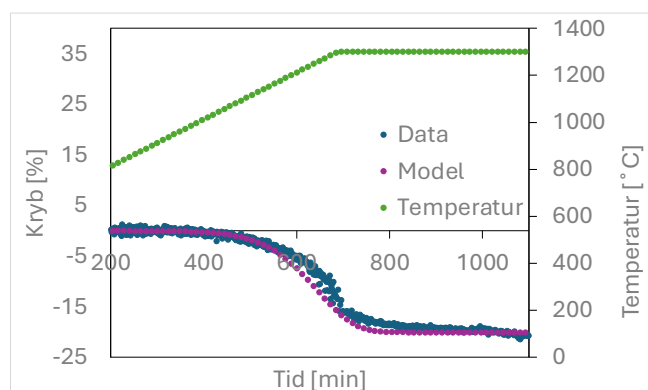


Figur 4. Sintring af keramiske partikler starter ved temperaturer over 1000 °C og resulterer i, at partiklerne vokser sammen og laver et sammenhængende netværk.

En vej til stor-skala elektrolyseceller

Idéen bag vores forskning kom ud af idéen om at udnytte cellernes kryb i stedet for at prøve at arbejde imod det. Dette gøres ved at forme cellerne inden brændingen. Her skal krybet så bruges til at trække strukturen flad i stedet for at cellen skal trække sig horisontalt hen over underlaget, den ligger på.

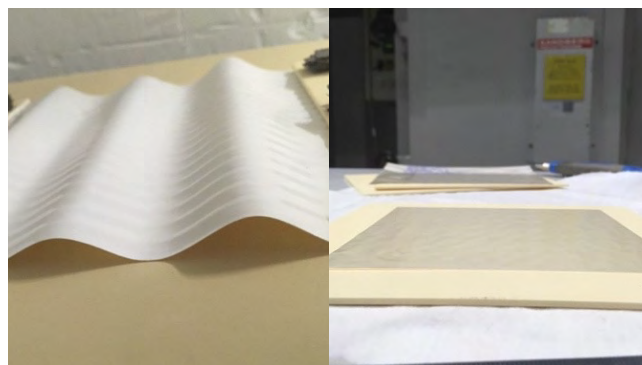
Tilgangen er en blanding af computersimuleringer og eksperimentelt arbejde. Som input til simuleringerne er der lavet en del forsøg for at få beskrevet materialernes sintringsadfærd. Dette gøres ved at lægge små prøver i en ovn, hvor der er et vindue ind til prøverne. Et optisk kamera tager så billeder i løbet af opvarmningen, og sintringen og billedanalyse bruges til at lave kurver for, hvordan materialet opfører sig. Ved hjælp af disse kurver og de matematiske modeller, der beskriver krybet af materialerne, er det muligt at udlede fysiske parametre, som påvirker sintrings-processen. Ved at kalibrere simuleringerne med de målte parametre, opnås en overensstemmelse mellem data og modellen, som kan benyttes til videre studier. Et eksempel på, hvordan resultatet af en kalibreret model kan se ud, er givet i figur 5, hvor kurverne for krybet følges ad for det meste af temperaturprofilen og ender ud på det samme totale kryb. Herefter kan simuleringerne bruges til at udføre en række parameterstudier for at forudsige nogle forme, som potentielt vil kunne bruges til at lave store, flade celler.



Figur 5. Resultat af optimering af computermodellen, så data og model stemmer tilnærmelsesvis overens ved de forskellige temperaturer i løbet af sintringen.

For at eftervise modellen, skal konceptet demonstreres eksperimentelt. De første lag af cellen produceres ved at lave en suspension af de keramiske og metalliske materialer, som støbes og brændes før resten af lagene lægges på. Formningen af de celler sker i dette skridt inden sintringen, hvor de støbte emner stadig er formbare. Figur 6 viser en formet elektrolyt før og efter sintring, hvor det ses, at elektrolytten er fladet ud under sintringen, hvilket computer modellen også forudså. Flere studier forløber på forskellige

materialer, tykkelser og former for at opnå det bedste resultat, hvilket i dette tilfælde vil være det fladeste og mest reproducerbare resultat. På nuværende tidspunkt viser studierne, at processen gør det muligt at forøge størrelsen af cellerne med 600%. En sådan forøgelse vil gøre større produktionsskala muligt for fastoxid-elektrolysecellerne og potentielt være med til at drive priserne på grøn brint ned, så de grønne, alternative brændstoffer bliver mere rentable, end de er på nuværende tidspunkt.



Figur 6. Resultat af optimering af computermodellen, så data og model stemmer tilnærmelsesvis overens ved de forskellige temperaturer i løbet af sintringen.

Litteratur

- [1] Vattenfall, fossilfrit-stål, group.vattenfall.com/dk/vores-forretning/fossilfrie-fremskridt/fossilfrit-stal
- [2] D. Ferrero m.fl. (2013) "A comparative assessment on hydrogen production from low- and high-temperature electrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, bind 38, side 3523–3536. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.065,
- [3] <https://dynelectro.dk/>
- [4] T.L. Skaftø m.fl. (2022) "Electrothermally balanced operation of solid oxide electrolysis cells", *Journal of Power Sources*, bind 523, side 231040. doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231040,



Anne Lyck Smitschuysen er brændscelle-specialist ved Dynelectro ApS og erhvervs-ph.d. i samarbejde med Danmarks Tekniske Universitet.