



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

«Μελέτη καινοτόμων ηλεκτροκαταλυτικών
συστημάτων σε κυψέλες καυσίμου»

Διδακτορική Διατριβή

Υποβλήθηκε στο
Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών του
Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας

από τον

Κακλίδη Νικόλαο
Διπλ. Μηχανολόγο Μηχανικό, Π.Θ.

ΚΟΖΑΝΗ 2011



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

Μελέτη καινοτόμων ηλεκτροκαταλυτικών συστημάτων σε κυψέλες καυσίμου

Διδακτορική Διατριβή

Από τον Κακλίδη Νικόλαο, Μηχανολόγο Μηχανικό,

**Διπλωματούχο Πολυτεχνικής Σχολής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών του
Πανεπιστημίου Θεσσαλίας**

Επιβλέπων Καθηγητής: ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΜΑΡΝΕΛΛΟΣ

*ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ*

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή:

Γ. ΜΑΡΝΕΛΛΟΣ ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (Π.Δ.Μ.)

Ι. ΜΠΑΡΤΖΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (Π.Δ.Μ.)

Ε. ΚΙΚΚΙΝΙΔΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (Π.Δ.Μ.)

Μέλη Επταμελούς Επιτροπής:

Γ. ΜΑΡΝΕΛΛΟΣ ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (Π.Δ.Μ.)

Ι. ΜΠΑΡΤΖΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (Π.Δ.Μ.)

Ε. ΚΙΚΚΙΝΙΔΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (Π.Δ.Μ.)

Μ. ΣΤΟΥΚΙΔΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (Α.Π.Θ.)

Ν. ΚΥΡΑΤΖΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (Τ.Ε.Ι. Δ.Μ.)

Δ. ΤΣΙΠΛΑΚΙΔΗΣ ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (Α.Π.Θ.)

Κ. ΑΘΑΝΑΣΙΟΥ ΛΕΚΤΟΡΑΣ (Δ.Π.Θ)

Πρόλογος

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο της Ερευνητικής Ομάδας Εναλλακτικών και Ανανεώσιμων Καυσίμων του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας υπό την επίβλεψη του Επίκουρου Καθηγητή κ. Γεώργιου Μαρινέλλου. Οφείλω πολλά επίσης και στα άλλα μέλη της συμβουλευτικής μου επιτροπής, στους Καθηγητές κ. Ι. Μπάρτζη (Π.Δ.Μ.) και κ. Ε. Κικκινίδη (Π.Δ.Μ.). Τους ευχαριστώ όλους για την υποστήριξη και την βοήθεια που μου προσέφεραν.

Θα ήθελα να εκφράσω την αμέριστη ευγνωμοσύνη μου προς τον επιβλέποντα μου για την ουσιαστική συμπαράσταση και τις πολύτιμες συμβουλές του καθ' όλη τη διάρκεια αυτής της διατριβής. Το άμεσο ενδιαφέρον του, η εμπειρία και η διάθεση με την οποία με καθοδηγούσε, σε κάθε στάδιο ανάπτυξης της διατριβής, ήταν καθοριστικοί παράγοντες που συνέβαλλαν στην ολοκλήρωσή της.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω σε όλα τα μέλη του εργαστηρίου, προπτυχιακούς φοιτητές και συνυποψήφιους διδάκτορες, για το όμορφο κλίμα συνεργασίας και φιλίας που υπήρχε όλα αυτά τα χρόνια. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τους διδάκτορες, πλέον, Κ. Καλημέρη και Γ. Πεκρίδη με τους οποίους η συνεργασία μας υπήρξε πιο άμεση, τόσο για τις συμβουλές τους, και τη βοήθειά τους όσο και για τη συμπαράστασή τους.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου τόσο για την συμπαράσταση που μου παρείχε όλα αυτά τα χρόνια, χωρίς την οποία δεν θα ήταν εφικτή η επιτυχής περάτωση της παρούσας διατριβής.

Περίληψη

Λαμβάνοντας υπόψη τις δυνατότητες που είναι δυνατό να προσδώσει η υιοθέτηση των κυψελών καυσίμου και η εισαγωγή στο ενεργειακό μίγμα των βιοκαυσίμων ή ακόμη καλύτερα ο συνδυασμός και των δύο παραπάνω στην περιβαλλοντικά φιλική παραγωγή ενέργειας, στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκε η απευθείας χρήση συμβατικών καυσίμων ($i\text{-C}_8\text{H}_{18}$), υγρών (βιοέλαιο από πυρόλυση βιομάζας) και αερίων (αέρια προϊόντα πυρόλυσης βιομάζας και βιοαέριο από αναερόβια χώνευση βιομάζας) βιοκαυσίμων σε αντιδραστήρα κυψέλης καυσίμου τύπου SOFC για την ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου και ηλεκτρικής ισχύος στην ίδια διάταξη.

Η ουσιαστική πρωτοτυπία της εργασίας αφορά τόσο στην χρήση νέων καινοτόμων ηλεκτροδίων βασιζόμενων στο μίγμα Cu-CeO_2 όσο και στην απ' ευθείας τροφοδοσία εμπορικά διαθέσιμων καυσίμων και βιοκαυσίμων σε διατάξεις SOFCs εσωτερικής αναμόρφωσης και ηλεκτρο-οξειδωσης. Επιπλέον και η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε ήταν καινοτόμος. Αρχικά μελετήθηκε η κινητική και ο μηχανισμός των φυσικοχημικών δράσεων που λαμβάνουν χώρα σε αυτές τις διατάξεις και στην συνέχεια τα αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκαν για να διερευνηθεί η λειτουργία της κυψέλης καυσίμου.

Διαπιστώθηκε ότι σε αντίθεση με την περίπτωση τροφοδοσίας καθαρού H_2 , κατά την άμεση τροφοδοσία υδρογονανθράκων σε SOFC, η συνολική λειτουργία περιγράφεται από ένα πολύπλοκο δίκτυο διεργασιών που περιλαμβάνει πλήθος φυσικοχημικών δράσεων. Οι χημικές διεργασίες περιλαμβάνουν τόσο ομογενείς όσο και ετερογενείς διεργασίες, ενώ σε όλες τις περιπτώσεις η θερμική/καταλυτική πυρόλυση διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην τελική κατανομή των προϊόντων. Μέσω των αντιδράσεων πυρόλυσης προκύπτει ο αναπόφευκτος σχηματισμός άνθρακα, ο οποίος παρουσία H_2O εξαλειφόταν, ενώ κατά την ηλεκτροχημική τροφοδοσία O^{2-} , περιοριζόταν σημαντικά συμβάλλοντας στην παρατηρούμενη σταθερότητα της λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου.

Ο καταλύτης Cu-CeO_2 που χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο ανόδου επέδειξε σημαντική ικανότητα ηλεκτρο-οξειδωσης όλων ανεξαιρέτως των καυσίμων ειδών που παρίσταντο στον χώρο της ανόδου, εν αντιθέσει με την περίπτωση των ηλεκτροδίων Ni/YSZ . Η διαφορά αυτή οφείλεται στην μεγαλύτερη ενεργή τριεπιφάνεια που διακρίνει τα ηλεκτρόδια Cu/CeO_2 σε σχέση με τα συμβατικά ηλεκτρόδια Ni/YSZ , διευκολύνοντας με τον τρόπο αυτό την διάχυσή των καυσίμων ειδών προς την τριεπιφάνεια και την επακόλουθη ηλεκτρο-οξειδωση τους.

Συνολικά, διαπιστώθηκε ότι τα καταλυτικά συστήματα Cu/CeO_2 εμφανίζουν επαρκή ενεργότητα, ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα και ανθεκτικότητα στις εναποθέσεις άνθρακα (ειδικά στην περίπτωση παρουσίας H_2O) για χρήση τους ως ανοδικά ηλεκτρόδια σε κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) άμεσης τροφοδοσίας με ορυκτά και βιογενή καύσιμα. Περαιτέρω βελτιώσεις στην σύνθεση και εναπόθεσή τους στην επιφάνεια του στερεού ηλεκτρολύτη είναι δυνατό να οδηγήσει σε αύξηση της παραγόμενης ισχύος.

Abstract

By taking into account the opportunities that can emerge on the environmentally-friendly energy production by adopting the fuel cell technology and increasing the merit of bio-fuels in the world energy mix, in the present thesis the direct use of fossil fuels ($i\text{-C}_8\text{H}_{18}$), liquid (bio-oil from biomass pyrolysis) and gaseous (gaseous products of biomass pyrolysis and biogas from biomass anaerobic digestion) bio-fuels in a SOFC reactor, for the simultaneous production of hydrogen and power generation in a single device, was systematically examined.

The essential novelty of the present work deals both with the use of novel electrode composites based on Cu-CeO₂ and the direct supply of commercially available fuels and biofuels in internal reforming/electro-oxidation SOFCs. Furthermore, the methodology that was developed was also innovative. Initially, the kinetics and mechanism of the physicochemical processes that take place in these devices were systematically examined and the achieved results were employed to investigate the electrochemical cell under fuel cell mode of operation.

It was found that unlike the case of pure H₂ feed, during the direct supply of hydrocarbons in SOFCs, the overall operation is described by a complex network of processes involving various physicochemical steps. The chemical reactions include both homogeneous and heterogeneous processes, while in all cases the thermal/catalytic cracking plays an important role in the observed products distribution. Through pyrolysis reactions, carbon is formed, which is eliminated in the presence of H₂O, while during O²⁻ electrochemical supply, carbon formation was significantly limited contributing to the observed stability.

The Cu-CeO₂ catalyst used as anode showed a high electro-oxidation activity of every single fuel species that were present at the anode, unlike the case of conventional anodic electrodes, Ni/YSZ. This difference is attributed to the extended three-phase boundary of Cu/CeO₂ compared to Ni/YSZ, thus facilitating the diffusion of this species in the active electrochemical zone and their subsequent electro-oxidation.

Overall, it was found that the Cu/CeO₂ catalyst exhibits sufficient activity, electron conductivity and resistance to carbon deposition (especially in the presence of H₂O) and consists a promising anodic electrode in direct hydrocarbon (fossil and biogenic) fed SOFCs. Further improvements in the synthesis of nano-catalysts and their deposition on the solid electrolyte surface can lead to increased power densities.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1^ο : Εισαγωγή

1.1 Εισαγωγή	1
1.2 Ενέργεια και περιβάλλον	2
1.3 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας	5
1.4 τεχνολογία των κυψελών καυσίμου	7
1.5 Δομή διδακτορικής διατριβής	8
Βιβλιογραφία	10

Κεφάλαιο 2^ο : Θεωρητικό Μέρος

2.1 Εισαγωγή	11
2.2 Οικονομία Υδρογόνου	12
2.3 Τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου	14
2.3.1 Υδρογόνο από ορυκτά καύσιμα	18
2.3.2 Παραγωγή από το φυσικό αέριο	18
2.3.2.1 Αναμόρφωση με ατμό	18
2.3.2.2 Μερική οξείδωση	21
2.3.2.3 Αυτόθερμη αναμόρφωση	22
2.3.3 Παραγωγή από τον άνθρακα/λιγνίτη	23
2.3.3.1 Αεριοποίηση άνθρακα/λιγνίτη	23
2.3.3.2 Πυρόλυση	24
2.3.4 Υδρογόνο από την διάσπαση του νερού	24
2.3.4.1 Ηλεκτρόλυση του νερού	24
2.4 Υδρογόνο από τη βιομάζα	26
2.4.1 Ζύμωση βιομάζας	27
2.4.2 Αεριοποίηση και πυρόλυση βιομάζας	28
2.5 Σημερινή κατάσταση, προοπτικές και εμπόδια για την παραγωγή υδρογόνου	29
2.5.1 Κεντροποιημένη παραγωγή υδρογόνου	29
2.5.2 Κατανεμημένη παραγωγή υδρογόνου	30
2.5.3 Δυνατότητες και εμπόδια	31
2.6 Κυψέλες Καυσίμου	31
2.6.1 Εισαγωγή	31

2.6.2 Λειτουργία και απόδοση	35
2.7 Τύποι κυψελών καυσίμου	39
2.7.1 Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM)	40
2.7.2 Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων	41
2.7.3 Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος	41
2.7.4 Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου	42
2.8 Κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη	43
2.8.1 Εισαγωγή	43
2.8.2 Δομή και Αρχές Λειτουργίας	51
2.9 Υλικά για SOFCs	55
2.9.1 Στερεός ηλεκτρολύτης	55
2.9.2 Υλικά καθόδου	60
2.9.3 Υλικά ανόδου	63
2.9.3.1 Επισκόπηση των διεργασιών στο θάλαμο της ανόδου	67
2.9.3.2 Ανοδικά υλικά για την άμεση τροφοδοσία υδρογονανθράκων	71
2.10 Τεχνο-οικονομική αξιολόγηση των κυψελών καυσίμου. Προοπτικές της αγοράς	77
2.10.1 Κόστος των κυψελών καυσίμου	78
2.10.2 Τεχνολογική πρόοδος και εμπειρία	79
2.10.3 Ανταγωνιστικό κόστος των συστημάτων κυψελών καυσίμου	80
2.10.4 Ανάπτυξη της αγοράς των κυψελών καυσίμου	83
Βιβλιογραφία	85
Κεφάλαιο 3^ο : Πειραματικό Μέρος	
3.1 Εισαγωγή	101
3.2 Πειραματική διάταξη	102
3.2.1 Σύστημα τροφοδοσίας των αντιδρώντων αερίων	102
3.2.2 Σύστημα κορεσμού	103
3.2.3 Αντιδραστήρας μεμβράνης YSZ / κυψέλη καυσίμου	103
3.2.4 Σύστημα θέρμανσης	105
3.2.5 Αναλυτικές και ηλεκτροχημικές συσκευές	105
3.2.5.1 Αέρια χρωματογραφία	106
3.2.5.2 Ανάλυση CO, CO ₂ , CH ₄	108
3.3 Παρασκευή καταλύτη	109

3.4 Τεχνικές χαρακτηρισμού-μετρήσεων του ηλεκτροδίου/καταλύτη	110
3.4.1 Τεχνική εναπόθεσης των ηλεκτροδίων	110
3.4.2 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός του καταλύτη Cu-CeO ₂	111
3.4.2.1 Μέτρησης της ολικής ειδικής επιφάνειας (BET)	111
3.4.2.2 Στοιχειακή ανάλυση (ICP)	112
3.4.2.3 Ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM)	114
3.4.2.4 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)	115
3.4.3 Μετρήσεις ελέγχου ενεργότητας σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος	116
3.4.4 Ηλεκτροχημική άντληση/απομάκρυνση O ₂ . Έλεγχος ενεργότητας σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος	117
3.4.5 Υπέρυθρη φασματοσκοπία	119
3.4.5.1 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας	122
3.4.6 Φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης	123
3.4.6.1 Πειραματική διαδικασία	127
3.4.7 Λήψη των καμπύλων πόλωσης της διεπιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας/ηλεκτρολύτη κατά τη διέλευση συνεχούς ρεύματος	128
3.4.8 Μετρήσεις κυψέλης καυσίμου	130
Βιβλιογραφία	132

Κεφάλαιο 4^ο : Τροφοδοσία Βιο-ελαίου

4.1 Εισαγωγή	135
4.2 Πειραματικό μέρος	140
4.3 Αποτελέσματα και συζήτηση	142
4.3.1 Ηλεκτρο-οξειδωση του οξικού οξέος	142
4.3.2 Μελέτη φαινομένων πόλωσης της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου εργασίας/ηλεκτρολύτη κατά την τροφοδοσία αερίων προϊόντων πυρόλυσης και ατμών βιοελαίου	152
Α. Υδρογόνο, H ₂	152
Β. Μονοξείδιο του άνθρακα, CO	158
Γ. Μίγμα υδρογόνου-μονοξειδίου του άνθρακα	161
Δ. Οξικό οξύ	163
4.3.3 Λειτουργία κυψέλης καυσίμου	166
Α. Υδρογόνο	166
Β. Μονοξείδιο του άνθρακα	169

Γ. Μίγμα υδρογόνου-μονοξειδίου του άνθρακα	172
Δ. Οξικό οξύ	176
4.4 Εσωτερική ατμο-αναμόρφωση του οξικού οξέος	182
4.4.1 Μελέτη της αντίδρασης ατμο-αναμόρφωση του οξικού οξέος	182
4.4.2 Μελέτη φαινομένων πόλωσης της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου εργασίας/ηλεκτρολύτη κατά την αναμόρφωση του CH ₃ COOH με υδρατμούς	189
4.4.3 Λειτουργία κυψέλης καυσίμου	192
4.5 Συμπεράσματα	199
Βιβλιογραφία	201
Κεφάλαιο 5^ο : Τροφοδοσία Βιο-αερίου	
5.1 Εισαγωγή	205
5.2 Εσωτερική ξηρή αναμόρφωση του CH ₄ σε SOFCs	206
5.3 Πειραματικό μέρος	213
5.4 Αποτελέσματα και συζήτηση	214
5.4.1 Μελέτη της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου	214
5.4.2 Μετρήσεις φαινομένων πόλωσης της διεπιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας/ηλεκτρολύτη κατά την τροφοδοσία μιγμάτων βιοαερίου	225
5.4.3 Λειτουργία κυψέλης καυσίμου	229
5.5 Συμπεράσματα	234
Βιβλιογραφία	235
Κεφάλαιο 6^ο : Τροφοδοσία Ισο-οκτανίου	
6.1 Εισαγωγή	239
6.2 Πειραματικό μέρος	241
6.2.1 Πειραματική διάταξη	241
6.2.2 Προετοιμασία υλικών	242
6.2.3 Ποτενσιοστατικές, σύνθετης αντίστασης και μετρήσεις κυψέλης καυσίμου	243
6.2.4 Φάσματα FTIR	243
6.3 Αποτελέσματα και συζήτηση	243
Α. Άμεση τροφοδοσία i-C ₈ H ₁₈	243
6.3.1 Τροφοδοσία ισο-οκτανίου σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος	243
6.3.2 Άμεση (ηλεκτρο-) οξείδωση του ισο-οκτανίου	247

6.3.3 Μελέτη φαινομένων πόλωσης της διεπιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας/ηλεκτρολύτη κατά την τροφοδοσία ισο-οκτανίου	251
6.3.4 Λειτουργία κυψέλης καυσίμου	253
B. Εσωτερική ατμοαναμόρφωση του i-C ₈ H ₁₈	259
6.3.5 Μελέτη της αντίδρασης ατμοαναμόρφωσης του ισο-οκτανίου	259
6.3.6 Μελέτη φαινομένων πόλωσης της διεπιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας/ηλεκτρολύτη σε συνθήκες ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου	267
6.3.7 Λειτουργία κυψέλης καυσίμου κατά την εσωτερική αναμόρφωση του ισο-οκτανίου	270
6.4 Συμπεράσματα	277
Βιβλιογραφία	279
Κεφάλαιο 7^ο : Συμπεράσματα - Προτάσεις	
7.1 Συμπεράσματα	283
7.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	291

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1:	(α) Μεταβολές στη συγκέντρωση του CO ₂ στην ατμόσφαιρα τα τελευταία 400000 χρόνια, και (β) συσχέτιση των τιμών της συγκέντρωσης CO ₂ και της θερμοκρασίας του πλανήτη τα τελευταία 750000 χρόνια.	4
Σχήμα 2.1:	Πρώτες ύλες και εναλλακτικές διεργασίες για παραγωγή του H ₂ .	16
Σχήμα 2.2:	Βραχυ-, Μεσο-, και Μακροπρόθεσμες τεχνολογίες παραγωγής H ₂ .	17
Σχήμα 2.3:	Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό.	19
Σχήμα 2.4:	Ηλεκτρόλυση που τροφοδοτείται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.	25
Σχήμα 2.5:	Συγκριτική απόδοση (% LHV) των συστημάτων παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος.	32
Σχήμα 2.6:	Απεικόνιση της δομής μίας συστοιχίας κυψελών καυσίμου επίπεδης γεωμετρίας.	34
Σχήμα 2.7:	(α) Ιδανικό και πραγματικό δυναμικό μίας κυψέλης καυσίμου, (β) Εξάρτηση της πυκνότητας ισχύος από το δυναμικό της κυψέλης καυσίμου.	37
Σχήμα 2.8:	Γραφική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας του SOFC.	45
Σχήμα 2.9:	Διάταξη SOFC υποστηριγμένη (α) στον ηλεκτρολύτη και (β) στο ηλεκτρόδιο.	46
Σχήμα 2.10:	Τυπική διαδικασία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με προαπαιτούμενη μονάδα αναμόρφωσης του καυσίμου.	49
Σχήμα 2.11:	Βασική δομή και αρχή λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου αγωγού O ²⁻ .	52
Σχήμα 2.12:	Το SOFC επίπεδης γεωμετρίας.	53
Σχήμα 2.13:	Συστοιχία SOFC σε διάταξη μονολίθου.	54
Σχήμα 2.14:	Δομή και τρόπος λειτουργίας της ακτινικής επίπεδης γεωμετρίας.	54
Σχήμα 2.15:	Διάταξη κυλινδρικής γεωμετρίας.	55
Σχήμα 2.16:	Φωτογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης ηλεκτρολύτη για SOFC.	55
Σχήμα 2.17:	Η κρυσταλλική δομή της ζirkονίας. Το οξυγόνο απεικονίζεται με μπλε χρώμα, η ζirkονία με πράσινο.	57
Σχήμα 2.18:	Σχηματική απεικόνιση ενός SOFC επίπεδης γεωμετρίας συμπεριλαμβανομένων και των διεργασιών κατά την άμεση χρήση υδρογονανθράκων.	68
Σχήμα 2.19:	Επίδραση της διάρκειας ζωής των κυψελών καυσίμου στο κόστος τους για την ανταγωνιστική εμπορευματοποίηση τους.	82
Σχήμα 2.20:	Επίδραση της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος των κυψελών καυσίμου στην τελική τιμή-στόχο για την ανταγωνιστική εμπορευματοποίηση τους.	83
Σχήμα 2.21:	Πρόβλεψη του UNEP 2002 για την κατανεμημένη ηλεκτρική παραγωγή ισχύος από κυψέλες καυσίμου.	84
Σχήμα 3.1:	Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης.	102
Σχήμα 3.2:	Σύστημα τροφοδοσίας υδρατμών.	103
Σχήμα 3.3:	Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας μεμβράνης αγωγού ιόντων οξυγόνου.	104
Σχήμα 3.4:	Βασικά χαρακτηριστικά ενός συστήματος Αέριας Χρωματογραφίας.	107

Σχήμα 3.5:	Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας.	107
Σχήμα 3.6:	Αναλυτής αερίων υπέρυθρης ακτινοβολίας.	109
Σχήμα 3.7:	Ο πυθμένας του αντιδραστήρα μεμβράνης YSZ, με σύστημα τριών ηλεκτροδίων.	111
Σχήμα 3.8:	Εικόνες SEM του ηλεκτροδίου Cu-CeO ₂ (φρέσκο δείγμα) σε διαφορετικές διακριτότητες και η αντίστοιχη στοιχειακή αποτύπωση. Κουκίδα 1:φάση του CeO ₂ , κουκίδα 2: φάση του Cu. Προκατεργασία : καθαρό H ₂ στους 850°C για 12hr.	114
Σχήμα 3.9:	Φάσμα περίθλασης ακτίνων X του ηλεκτροδίου Cu-CeO ₂ .	116
Σχήμα 3.10:	Ηλεκτρική συνδεσμολογία πειραματικής διάταξης.	118
Σχήμα 3.11:	Διάταξη οπτικών του φασματογράφου υπέρυθρης ακτινοβολίας.	120
Σχήμα 3.12:	Εξάρτημα συλλογής ακτινοβολίας διάχυτης ανάκλασης (DRIFT).	121
Σχήμα 3.13:	Κελί διάχυτης ανάκλασης.	122
Σχήμα 3.14:	Αρχή ανάλυσης ενός μη γραμμικού ηλεκτροχημικού συστήματος που βασίζεται στην εφαρμογή επί του συνεχούς δυναμικού πόλωσης ενός ημιτονοειδούς σήματος μικρού εύρους.	125
Σχήμα 3.15:	Κυματομορφές εφαρμοζόμενου δυναμικού και προκύπτοντος ρεύματος. Ανάλυση σύνθετης αντίστασης σε πραγματική και φανταστική συνιστώσα.	126
Σχήμα 3.16:	Τυπικό διάγραμμα της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης.	128
Σχήμα 3.17:	Καμπόλες υπέρτασης και ισχύος για κυψελίδα καυσίμου.	130
Σχήμα 3.18:	Γραφική παράσταση δυναμικού/ρεύματος για κυψέλες καυσίμου.	131
Σχήμα 3.19:	Σχηματική διάταξη εξωτερικού κυκλώματος.	132
Σχήμα 4.1:	Ολοκληρωμένη διεργασία πυρόλυσης βιομάζας και κυψέλης καυσίμου SOFC.	136
Σχήμα 4.2:	Επίδραση της θερμοκρασίας στον ρυθμό παραγωγής των προϊόντων και στην μετατροπή του CH ₃ COOH σε ανοικτό (α) και σε κλειστό (β) κύκλωμα.	142
Σχήμα 4.3:	Επίδραση της P _{CH₃COOH} στον ρυθμό των προϊόντων, στην μετατροπή του CH ₃ COOH και στην αναπτυσσόμενη ηλεκτρεγερτική δύναμη σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος.	144
Σχήμα 4.4:	Φάσμα FTIR του καταλύτη Cu-CeO ₂ σε διάφορες θερμοκρασίες.	145
Σχήμα 4.5:	Επίδραση της επιβολής ανοδικής υπέρτασης στο ρυθμό παραγωγής των προϊόντων, στη μετατροπή του CH ₃ COOH και στις αναπτυσσόμενες πυκνότητες ρεύματος.	146
Σχήμα 4.6:	Ανάλυση SEM του ηλεκτροδίου Cu-CeO ₂ . Το δείγμα κατεργάστηκε με CH ₃ COOH αραιωμένο σε He για 8 hr στους 850°C σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος. Σημείο 1: φάση του CeO ₂ , Σημείο 2: φάση του Cu. Προκατεργασία δείγματος: καθαρό H ₂ στους 850°C για 12hr.	147

- Σχήμα 4.7:** Ανάλυση SEM του ηλεκτροδίου Cu-CeO₂ και οι αντίστοιχες αναλύσεις EDAX. Το δείγμα κατεργάστηκε με CH₃COOH αραιωμένο σε He για 8 hr στους 850°C σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος. Σημείο 1: φάση του CeO₂, Σημείο 2: φάση του Cu. Προκατεργασία δείγματος: καθαρό H₂ στους 850°C για 12hr. **148**
- Σχήμα 4.8:** Ανάλυση SEM του ηλεκτροδίου Cu-CeO₂ και οι αντίστοιχες αναλύσεις EDAX. Το δείγμα κατεργάστηκε με CH₃COOH αραιωμένο σε He για 8 hr στους 850°C σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος. Σημείο 1: φάση του CeO₂, Σημείο 2: φάση του Cu. Προκατεργασία δείγματος: καθαρό H₂ στους 850°C για 12hr. **148**
- Σχήμα 4.9:** Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού της αντίδρασης κατανάλωσης του CH₃COOH σε λειτουργία ανοικτού και κλειστού (+3000 mV) κυκλώματος σε καταλύτη Cu-CeO₂. **151**
- Σχήμα 4.10:** Επίδραση του λογαρίθμου της μερικής πίεσης του CH₃COOH στον λογάριθμο του ρυθμού της αντίδρασης κατανάλωσης του CH₃COOH, σε ανοικτό κύκλωμα, σε καταλύτη Cu-CeO₂. **152**
- Σχήμα 4.11:** Διάγραμμα Tafel σε σταθερή μερική πίεση υδρογόνου ίση με P_{H2}= 1 kPa. **153**
- Σχήμα 4.12:** Χημικές και ηλεκτροχημικές δράσεις στην τριεπιφάνεια αέρια φάση, Ni/YSZ. Κάθε αντίδραση μεταφοράς φορτίου είναι μία αντιστρεπτή αντίδραση που δεσμεύει ή αποδεσμεύει φορτίο στη στιβάδα σθένους του ηλεκτροδίου Ni. α) Διάχυση υδρογόνου από την επιφάνεια του Ni σε ένα ιόν οξυγόνου ή ένα ιόν υδροξυλίου πάνω στην επιφάνεια της YSZ, β) αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου με ή χωρίς διάχυση ιόντων οξυγόνου από την επιφάνεια της YSZ στην επιφάνεια του Ni, γ) διάχυση ιόντος υδροξυλίου από την επιφάνεια της YSZ στην επιφάνεια του Ni, δ) μεταφορά φορτίου μέσω ενός πρωτονίου σε ενδόθετη θέση, ε) αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου και χημικές αντιδράσεις στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη. **155**
- Σχήμα 4.13:** Διαγράμματα Tafel σε σταθερή μερική πίεση του CO, ίση με P_{CO}= 1 kPa. **159**
- Σχήμα 4.14:** Διαγράμματα Tafel σε σταθερή μερική πίεση των καυσίμων, για P_{H2}=P_{CO}= 7.5 kPa. **162**
- Σχήμα 4.15:** Διαγράμματα Tafel α) σε σταθερή μερική πίεση οξικού οξέος για διάφορες θερμοκρασίες και β) σε σταθερή θερμοκρασία για διάφορες μερικές πιέσεις οξικού οξέος. **164**
- Σχήμα 4.16:** Διάγραμμα Arrhenius των ανοδικών ρευμάτων ανταλλαγής, I_o, ως προς το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας σε καταλύτη Cu-CeO₂. **165**
- Σχήμα 4.17:** Επίδραση της θερμοκρασίας α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος. **167**

Σχήμα 4.18:	Επίδραση της P_{H_2} α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.	169
Σχήμα 4.19:	Επίδραση της θερμοκρασίας α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.	170
Σχήμα 4.20:	Επίδραση της P_{CO} α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.	172
Σχήμα 4.21:	Επίδραση της θερμοκρασίας α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.	173
Σχήμα 4.22:	Επίδραση της αναλογίας P_{H_2}/P_{CO} α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.	175
Σχήμα 4.23:	Συγκριτικό διάγραμμα αερίων πυρόλυσης βιομάζας α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.	176
Σχήμα 4.24:	Επίδραση της θερμοκρασίας α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.	178
Σχήμα 4.25:	Επίδραση της P_{CH_3COOH} και του υδρογόνου α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.	179
Σχήμα 4.26:	Έλεγχος βηματικών αλλαγών της τροφοδοσίας στην πυκνότητα ισχύος σε συνάρτηση με το χρόνο σε δυναμικό $-0.55 V$ για διαφορετικό καύσιμο τροφοδοσίας (H_2 και CH_3COOH).	180
Σχήμα 4.27:	Έλεγχος σταθερότητας σε συνθήκες μέγιστης ισχύος.	181
Σχήμα 4.28:	Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς των προϊόντων, στην μετατροπή του CH_3COOH και του H_2O σε ανοικτό (α) και σε κλειστό (β) κύκλωμα.	184
Σχήμα 4.29:	Επίδραση (α) της P_{CH_3COOH} και (β) της P_{H_2O} στον ρυθμό των προϊόντων, στην μετατροπή του CH_3COOH και του H_2O και στην αναπτυσσόμενη ηλεκτρεγερτική δύναμη σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.	185

- Σχήμα 4.30:** Επίδραση της επιβολής υπέρτασης στο ρυθμό παραγωγής των προϊόντων, στη μετατροπή του CH_3COOH και του H_2O και στις αναπτυσσόμενες πυκνότητες ρεύματος. 186
- Σχήμα 4.31:** Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού της αντίδρασης ατμο-αναμόρφωσης του CH_3COOH σε λειτουργία ανοικτού και κλειστού (+3000, -1000 mV) κυκλώματος σε καταλύτη Cu-CeO₂. 187
- Σχήμα 4.32:** Επίδραση του λογαρίθμου α) της μερικής πίεσης του CH_3COOH στον λογάριθμο του ρυθμού της αντίδρασης κατανάλωσης του CH_3COOH και α) της μερικής πίεσης του H_2O στον λογάριθμο του ρυθμού της αντίδρασης κατανάλωσης του H_2O , σε ανοικτό κύκλωμα, σε καταλύτη Cu-CeO₂. 188
- Σχήμα 4.33:** Διαγράμματα Tafel σε α) σταθερή μερική πίεση οξικού οξέος και νερού για διάφορες θερμοκρασίες, β) σταθερή θερμοκρασία και μερική πίεση νερού για διάφορες μερικές πιέσεις οξικού οξέος και γ) σταθερή θερμοκρασία και μερική πίεση οξικού οξέος για διάφορες μερικές πιέσεις νερού. 190
- Σχήμα 4.34:** Διάγραμμα Arrhenius των ανοδικών ρευμάτων ανταλλαγής, I_0 , ως προς το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας σε καταλύτη Cu-CeO₂. 192
- Σχήμα 4.35:** Επίδραση της θερμοκρασίας α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος. 193
- Σχήμα 4.36:** Επίδραση της $P_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος. 195
- Σχήμα 4.37:** Επίδραση της $P_{\text{H}_2\text{O}}$ α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος. 196
- Σχήμα 4.38:** Έλεγχος βηματικών αλλαγών της τροφοδοσίας στην πυκνότητα ισχύος σε συνάρτηση με το χρόνο σε δυναμικό -0.552 V για διαφορετικά καύσιμα (H_2 και $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}$). 197
- Σχήμα 4.39:** Έλεγχος σταθερότητας σε συνθήκες μέγιστης ισχύος. 198
- Σχήμα 5.1:** Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς (α) των προϊόντων και (β) των διεξαγόμενων αντιδράσεων. 218
- Σχήμα 5.2:** (α) Επίδραση της μερικής πίεσης του CH_4 και (β) της μερικής πίεσης του CO_2 , στους ρυθμούς των προϊόντων. 219
- Σχήμα 5.3:** Επίδραση της ανοδικής υπέρτασης στους ρυθμούς (α) των προϊόντων και (β) των διεξαγόμενων αντιδράσεων. 221

Σχήμα 5.4:	Ανάλυση SEM του ηλεκτροδίου Cu-CeO ₂ και οι αντίστοιχες αναλύσεις EDAX. Το δείγμα κατεργάστηκε με ισομοριακό μίγμα CH ₄ και CO ₂ αραιωμένο σε He για 8 hr στους 850°C σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος. Σημείο 1: φάση του CeO ₂ , Σημεία 2 και 3: φάση του Cu. Προκατεργασία δείγματος: καθαρό H ₂ στους 850°C για 12hr.	222
Σχήμα 5.5:	Ανάλυση SEM του ηλεκτροδίου Cu-CeO ₂ . Το δείγμα κατεργάστηκε με ισομοριακό μίγμα CH ₄ και CO ₂ αραιωμένο σε He για 8 hr στους 850°C σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος (3000 mV). Σημείο 1: φάση του CeO ₂ , Σημείο 2: φάση του Cu. Προκατεργασία δείγματος: καθαρό H ₂ στους 850°C για 12hr.	223
Σχήμα 5.6:	Ανάλυση SEM του ηλεκτροδίου Cu-CeO ₂ και οι αντίστοιχες αναλύσεις EDAX. Το δείγμα κατεργάστηκε με ισομοριακό μίγμα CH ₄ και CO ₂ αραιωμένο σε He για 8 hr στους 850°C σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος (3000 mV). Σημείο 1: φάση του CeO ₂ , Σημείο 2: φάση του Cu. Προκατεργασία δείγματος: καθαρό H ₂ στους 850°C για 12hr.	224
Σχήμα 5.7:	Επίδραση του λογαρίθμου α) της μερικής πίεσης του CH ₄ στον λογάριθμο του ρυθμού της αντίδρασης κατανάλωσης του CH ₄ και α) της μερικής πίεσης του CO ₂ στον λογάριθμο του ρυθμού της αντίδρασης κατανάλωσης του CO ₂ , σε ανοικτό κύκλωμα, σε καταλύτη Cu-CeO ₂ .	225
Σχήμα 5.8:	Διάγραμμα Tafel σε α) σταθερή μερική πίεση μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα για διάφορες θερμοκρασίες, β) σταθερή θερμοκρασία και μερική πίεση μεθανίου για διάφορες μερικές πιέσεις διοξειδίου του άνθρακα και γ) σταθερή θερμοκρασία και μερική πίεση διοξειδίου του άνθρακα για διάφορες μερικές πιέσεις μεθανίου.	227
Σχήμα 5.9:	Διάγραμμα Arrhenius των ανοδικών ρευμάτων ανταλλαγής, I _o , ως προς το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας σε καταλύτη Cu-CeO ₂ .	228
Σχήμα 5.10:	(α) Διάγραμμα V-I-P και (β) φάσμα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, επίδραση της θερμοκρασίας.	230
Σχήμα 5.11:	(α) Διάγραμμα V-I-P και (β) φάσμα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, επίδραση του λόγου CH ₄ /CO ₂ .	232
Σχήμα 5.12:	Έλεγχος βηματικών μεταβολών της τροφοδοσίας στην πυκνότητα ισχύος σε συνάρτηση με το χρόνο σε δυναμικό -0.3 V για διαφορετικές αναλογίες CH ₄ /CO ₂ .	233
Σχήμα 5.13:	Έλεγχος σταθερότητας σε συνθήκες μέγιστης ισχύος.	234
Σχήμα 6.1:	Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς των προϊόντων, στην μετατροπή του i-C ₈ H ₁₈ και στην αναπτυσσόμενη ηλεκτρεγερτική δύναμη.	244

Σχήμα 6.2:	Επίδραση της $P_{i-C_8H_{18}}$ στον ρυθμό των προϊόντων, στην μετατροπή του $i-C_8H_{18}$ και στην αναπτυσσόμενη ηλεκτρεγερτική δύναμη σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος.	245
Σχήμα 6.3:	Φάσματα FTIR σε διάφορες θερμοκρασίες, σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης.	246
Σχήμα 6.4:	Επίδραση της επιβολής ανοδικής υπέρτασης στο ρυθμό παραγωγής των προϊόντων, στη μετατροπή του $i-C_8H_{18}$ και στις αναπτυσσόμενες πυκνότητες ρεύματος.	247
Σχήμα 6.5:	Ανάλυση SEM του ηλεκτροδίου Cu-CeO ₂ και οι αντίστοιχες αναλύσεις EDAX. Στην αριστερή εικόνα το δείγμα κατεργάστηκε με $P_{i-C_8H_{18}} = 0.4$ kPa αραιωμένο σε He για 9 hr στους 850°C. Στη δεξιά εικόνα το δείγμα κατεργάστηκε με $P_{i-C_8H_{18}} = 0.4$ kPa αραιωμένο σε He για 9 hr στους 850°C με εφαρμοζόμενη υπέρταση $\eta = 3000$ mV. Σημείο 1: φάση του CeO ₂ , Σημείο 2: φάση του Cu. Προκατεργασία δείγματος: καθαρό H ₂ στους 850°C για 12hr.	249
Σχήμα 6.6:	Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού της αντίδρασης κατανάλωσης του $i-C_8H_{18}$ σε λειτουργία ανοικτού και κλειστού (+3000 mV) κυκλώματος σε καταλύτη Cu-CeO ₂ .	250
Σχήμα 6.7:	Επίδραση του λογαρίθμου της μερικής πίεσης του $i-C_8H_{18}$ στον λογάριθμο του ρυθμού της αντίδρασης κατανάλωσης του $i-C_8H_{18}$, σε ανοικτό κύκλωμα, σε καταλύτη Cu-CeO ₂ .	251
Σχήμα 6.8:	Διάγραμμα Tafel σε σταθερή μερική πίεση ισο-οκτανίου για διάφορες θερμοκρασίες.	252
Σχήμα 6.9:	Διάγραμμα Arrhenius των ανοδικών ρευμάτων ανταλλαγής, I_0 , ως προς το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας σε καταλύτη Cu-CeO ₂ .	253
Σχήμα 6.10:	Επίδραση της θερμοκρασίας α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος.	254
Σχήμα 6.11:	Επίδραση της $P_{i-C_8H_{18}}$ και του υδρογόνου α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος.	256
Σχήμα 6.12:	Έλεγχος βηματικών μεταβολών της τροφοδοσίας στην πυκνότητα ισχύος σε συνάρτηση με το χρόνο σε δυναμικό -0.45 V για διαφορετικά καύσιμα (H ₂ και $i-C_8H_{18}$) και μερικές πιέσεις ισο-οκτανίου.	258
Σχήμα 6.13:	Έλεγχος σταθερότητας σε συνθήκες μέγιστης ισχύος.	259
Σχήμα 6.14:	Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς των προϊόντων, στην μετατροπή του $i-C_8H_{18}$ και του H ₂ O σε συνθήκες (α) ανοικτού και (β) κλειστού κυκλώματος.	260

Σχήμα 6.15:	Επίδραση (α) της $P_{i-C_8H_{18}}$ και (β) της P_{H_2O} στον ρυθμό των προϊόντων, στην μετατροπή του $i-C_8H_{18}$ και του H_2O και στην αναπτυσσόμενη ηλεκτρεγερτική δύναμη σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος.	262
Σχήμα 6.16:	Επίδραση της ανοδικής υπέρτασης στο ρυθμό παραγωγής των προϊόντων, στη μετατροπή του $i-C_8H_{18}$ και του H_2O και στις αναπτυσσόμενες πυκνότητες ρεύματος.	264
Σχήμα 6.17:	Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού της αντίδρασης ατμοαναμόρφωσης του $i-C_8H_{18}$ σε λειτουργία ανοικτού και κλειστού (+3000, -1000 mV) κυκλώματος σε καταλύτη Cu-CeO ₂ .	265
Σχήμα 6.18:	Επίδραση του λογαρίθμου α) της μερικής πίεσης του $i-C_8H_{18}$ στον λογάριθμο του ρυθμού της αντίδρασης κατανάλωσης του $i-C_8H_{18}$ και α) της μερικής πίεσης του H_2O στον λογάριθμο του ρυθμού της αντίδρασης κατανάλωσης του H_2O , σε ανοικτό κύκλωμα, σε καταλύτη Cu-CeO ₂ .	266
Σχήμα 6.19:	Διάγραμμα Tafel σε α) σταθερή μερική πίεση ισο-οκτανίου και νερού για διάφορες θερμοκρασίες, β) σταθερή θερμοκρασία και μερική πίεση νερού για διάφορες μερικές πιέσεις ισο-οκτανίου και γ) σταθερή θερμοκρασία και μερική πίεση ισο-οκτανίου για διάφορες μερικές πιέσεις νερού.	268
Σχήμα 6.20:	Διάγραμμα Arrhenius των ανοδικών ρευμάτων ανταλλαγής, I_o , ως προς το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας σε καταλύτη Cu-CeO ₂ .	270
Σχήμα 6.21:	Επίδραση της θερμοκρασίας α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.	271
Σχήμα 6.22:	Επίδραση της $P_{i-C_8H_{18}}$ α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.	273
Σχήμα 6.23:	Επίδραση της P_{H_2O} α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.	274
Σχήμα 6.24:	Έλεγχος βηματικών μεταβολών της τροφοδοσίας στην πυκνότητα ισχύος σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας σε δυναμικό -0.46 V για διαφορετικά καύσιμα (H_2 και $i-C_8H_{18}/H_2O$).	275
Σχήμα 6.25:	Έλεγχος σταθερότητας σε συνθήκες μέγιστης ισχύος.	276

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1:	Τεχνικά και οικονομικά στοιχεία για τις διαφορετικές τεχνολογίες SMR.	20
Πίνακας 2.2:	Σύγκριση των τεχνολογιών παραγωγής H ₂ από φυσικό αέριο.	22
Πίνακας 2.3:	Τύποι κυψελών καυσίμου.	33
Πίνακας 2.4:	Εξισώσεις Nernst και ιδανικά δυναμικά για τους διάφορους τύπους κυψελών καυσίμου.	36
Πίνακας 2.5:	Υλικά για στερεούς ηλεκτρολύτες σε SOFC.	56
Πίνακας 2.6:	Βιβλιογραφική ανασκόπηση για άμεσης τροφοδοσίας SOFCs.	77
Πίνακας 2.7:	Εκτιμήσεις του κόστους ανά μονάδα παραγόμενης ισχύος σε κυψέλες καυσίμου SOFC.	79
Πίνακας 2.8:	Εκτίμηση κόστους κατασκευής συστημάτων SOFC.	79
Πίνακας 2.9:	Σύγκριση συστήματος SOFC και υβριδικών συστημάτων SOFC-CHP.	80
Πίνακας 2.10:	Αποδόσεις και κόστη κυψελών καυσίμου PEM, SOFC, PAFC και AFC, < 5 kW.	81
Πίνακας 4.1:	Πειραματικά αποτελέσματα.	154
Πίνακας 4.2:	Σύστημα αντιδράσεων κατά την αντίδραση μεταφοράς φορτίου.	156
Πίνακας 4.3:	Πειραματικά αποτελέσματα.	160
Πίνακας 4.4:	Πειραματικά αποτελέσματα.	163
Πίνακας 4.5:	Πειραματικά αποτελέσματα.	165
Πίνακας 4.6:	Πειραματικά αποτελέσματα.	191
Πίνακας 5.1:	Πειραματικά αποτελέσματα.	227
Πίνακας 6.1:	Πειραματικά αποτελέσματα.	252
Πίνακας 6.2:	Πειραματικά αποτελέσματα.	269

Κεφάλαιο 1^ο

Εισαγωγή

1.1 Εισαγωγή

Η ανάπτυξη της σημερινής τεχνολογικά αναβαθμισμένης κοινωνίας βασίζεται κατά κύριο λόγο στη χρήση των συμβατικών καυσίμων (ορυκτά καύσιμα) ιδιαίτερα στις αναπτυγμένες χώρες. Όμως τα συμβατικά καύσιμα αφενός είναι ανομοιόμορφα κατανεμημένα στον πλανήτη, αφετέρου ποσοτικά πεπερασμένα. Επίσης, η περιβαλλοντική επιβάρυνση από την εξόρυξη και χρήση αυτών είναι ιδιαίτερα σημαντική. Εξαιτίας αυτού, δόθηκε μεγάλη έμφαση αφενός στην έρευνα για την αξιοποίηση καθώς και στη χρήση φθινών και αυτόχθονων ενεργειακών πόρων, όπως είναι οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, και στη χρήση αποδοτικότερων διατάξεων μετατροπής ενέργειας, όπως οι κυψέλες καυσίμου.

Μετά τις τελευταίες ενεργειακές κρίσεις της δεκαετίας του '70 και του '80, που επηρέασαν σημαντικά την παγκόσμια οικονομία, παρουσιάζεται ολοένα αυξημένο ενδιαφέρον των κατεξοχήν μη πετρελαιοπαραγωγών χωρών καθώς και αυτών με υψηλές ενεργειακές καταναλώσεις για την εξεύρεση νέων «καθαρότερων» ενεργειακών πηγών και διατάξεων.

1.2 Ενέργεια και περιβάλλον

Το πετρέλαιο, όπως και τα άλλα ορυκτά καύσιμα, έχουν παίξει κυρίαρχο ρόλο για πάρα πολύ καιρό στον παγκόσμιο ενεργειακό χάρτη. Υπάρχουν όμως κάποιοι σημαντικοί λόγοι για να ανατραπεί η παρούσα κατάσταση. Καταρχήν πολύ σύντομα το φθινό πετρέλαιο και φυσικό αέριο δεν θα είναι πλέον διαθέσιμα. Έχει προβλεφθεί [1], ότι η παγκόσμια παραγωγή πετρελαίου θα κορυφωθεί κάπου κοντά στο 2015 και σ' αυτό το σημείο είναι πολύ πιθανό η ζήτηση να ξεπεράσει κατά πολύ τις δυνατότητες παραγωγής του. Αυτή η πιθανή ανεπάρκεια θα μπορούσε ίσως να ικανοποιηθεί από πετρέλαιο παραγόμενο από μη συμβατικές πηγές, όπως σχιστόλιθους πετρελαίου ή πίσσα, αν και θα ήταν πολύ δύσκολο να συλλάβει κανείς πώς πετρέλαιο παραγόμενο από τέτοιες πρώτες ύλες θα μπορούσε να πωληθεί στα τρέχοντα επίπεδα τιμών πώλησης του πετρελαίου.

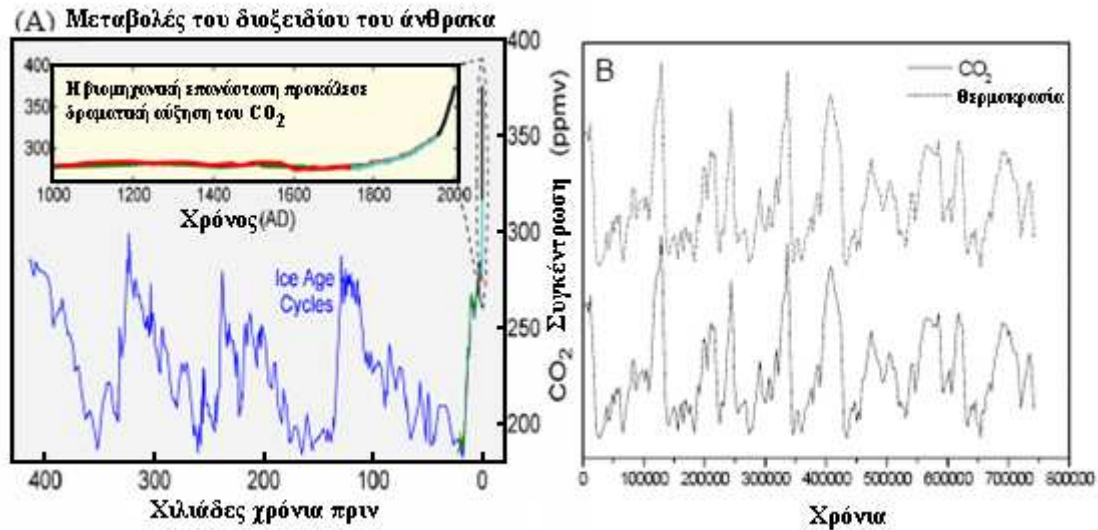
Παρομοίως, το φυσικό αέριο γίνεται όλο και λιγότερο διαθέσιμο. Για παράδειγμα τα αποθέματα στη Βόρεια Θάλασσα μειώνονται σημαντικά και το Ηνωμένο Βασίλειο αρχίζει να εισάγει σημαντικές ποσότητες φυσικού αερίου από τη Σιβηρία και από χώρες με ασταθή πολιτικά καθεστάτα. Εξίσου σημαντικό είναι το θέμα της διασφάλισης των ενεργειακών παροχών. Εν μέρει ως συνέπεια της έλλειψης ορισμένων αποθεμάτων φυσικών καυσίμων, αλλά κυρίως λόγω πολιτικών προβλημάτων, πολλά απ' τα αναπτυσσόμενα έθνη επιθυμούν να εξασφαλίσουν την προμήθεια ενέργειας και γι' αυτό θέτουν σε εφαρμογή σημαντικές αλλαγές στον ενεργειακό τομέα.

Περιβαλλοντικοί λόγοι όμως είναι ίσως ο πιο σημαντικός παράγοντας που θα επιφέρει τις μεγαλύτερες αλλαγές στο τομέα της ενέργειας. Η ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου, για παράδειγμα, είναι ένα ανησυχητικό γεγονός που οφείλεται στην αλματώδη τεχνολογική ανάπτυξη των τελευταίων ετών και ειδικότερα στη χρήση των ορυκτών καυσίμων [2]. Η συγκέντρωση των αερίων του θερμοκηπίου, όπως το διοξείδιο του άνθρακα, οι χλωροφθοράνθρακες και το μεθάνιο στην ατμόσφαιρα, έχει αυξηθεί σημαντικά και οι υπολογισμοί δείχνουν ότι αν δε ληφθούν τα κατάλληλα μέτρα όσον αφορά στις ανθρώπινες δραστηριότητες η επίδραση του φαινομένου θα διπλασιαστεί σε λιγότερο από

50 χρόνια. Το αποτέλεσμα μιας τέτοιας εξέλιξης θα οδηγούσε σε αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη κατά 1.5-6°C, μια αύξηση της μέσης θερμοκρασίας χωρίς προηγούμενο εδώ και 125000 έτη. Αυτή η άνοδος της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη θα οδηγήσει σε μια σειρά καταστροφικών συνεπειών όπως η τήξη των πάγων των αρκτικών ζωνών, η άνοδος της στάθμης των θαλασσών από 0.5-1.5 m, η διατάραξη του κύκλου των βροχοπτώσεων και χιονοπτώσεων, ο πολλαπλασιασμός των ακραίων κλιματολογικών φαινομένων, η μετατόπιση των καλλιεργήσιμων και δασικών ζωνών της Γης κτλ. Άρα οι εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου πρέπει να μειωθούν σημαντικά και ειδικά το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) που παράγεται σε μεγάλες ποσότητες από την εκμετάλλευση πηγών ορυκτών καυσίμων για παραγωγή ενέργειας. Συνεπώς οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι η χρήση τέτοιων πηγών πρέπει να μετριαστεί, εκτός αν υπάρξουν σημαντικές βελτιώσεις στην απόδοση των διεργασιών μετατροπής της ενέργειας και στην μετατόπιση του ενεργειακού μίγματος σε μη συμβατικές μορφές ενέργειας.

Τα «αέρια του θερμοκηπίου» είναι περίπου 20 και έχουν όγκο μικρότερο από το 1% του συνολικού όγκου της ατμόσφαιρας. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι οι υδρατμοί (H₂O), το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), το μεθάνιο (CH₄), το υποξείδιο του αζώτου (N₂O), οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs) και το τροποσφαιρικό όζον (O₃). Κάθε μεταβολή στις συγκεντρώσεις αυτών των αερίων, διαταράσσει το ενεργειακό ισοζύγιο, προκαλεί μεταβολή της θερμοκρασίας και ως εκ τούτου κλιματικές αλλαγές. Οι υδρατμοί, αν και απορροφούν το 65% της υπέρυθρης ακτινοβολίας, δεν φαίνεται να έχουν επηρεαστεί άμεσα από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Αντίθετα, οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων αερίων έχουν μεταβληθεί σημαντικά, με σημαντικότερη τη μεταβολή του CO₂, καθώς αποτελεί αέριο που εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα με την καύση του πετρελαίου, του γαιάνθρακα και άλλων ορυκτών καυσίμων. Στο διάγραμμα του Σχήματος 1.1(α) παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα της γης τα τελευταία 400.000 χρόνια, και όπως φαίνεται υπάρχει μια περιοδικότητα των τιμών του CO₂, που οφείλεται κυρίως σε φυσικά φαινόμενα, όπως η εποχή των παγετώνων. Το περιοδικό αυτό φαινόμενο επαναλαμβάνεται μέχρι το 1800 περίπου, όπου και τοποθετείται η έναρξη της βιομηχανικής επανάστασης. Από το σημείο εκείνο και έπειτα, σημειώνεται συνεχόμενη άνοδος της τιμής της συγκέντρωσης του CO₂ στην ατμόσφαιρα, φθάνοντας τα τελευταία χρόνια σε επίπεδα πολύ υψηλότερα από εκείνα που επικρατούσαν τις προηγούμενες 400 χιλιετίες. Στο διάγραμμα του Σχήματος 1.1(β) συσχετίζονται οι μεταβολές των τιμών της συγκέντρωσης του CO₂ και της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη τις τελευταίες 750 χιλιετίες. Όπως είναι

φανερό, οι δυο καμπύλες είναι πρακτικά ταυτόσημες σε όλο αυτό το χρονικό εύρος, αποδεικνύοντας την συσχέτιση των δυο αυτών τιμών και διαφεύδοντας όσους υποστηρίζουν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη είναι ανεξάρτητη των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων κι αποτελεί απλώς ένα φυσικό φαινόμενο.



Σχήμα 1.1 : (α) Μεταβολές στη συγκέντρωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα τα τελευταία 400000 χρόνια [3], και (β) συσχέτιση των τιμών της συγκέντρωσης CO₂ και της θερμοκρασίας του πλανήτη τα τελευταία 750000 χρόνια [4].

Η επιβάρυνση της ατμόσφαιρας με ρύπους, που προέρχονται κυρίως από τη χρήση των ορυκτών καυσίμων, κάτω από ορισμένες συνθήκες μπορεί να δημιουργήσει ανεπιθύμητες συνθήκες διαβίωσης. Σε αυτήν την περίπτωση έχει επικρατήσει να λέγεται ότι υπάρχει «νέφος», με ανυπολόγιστες συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία, το φυσικό περιβάλλον και τα κατασκευαστικά υλικά. Το νέφος παρουσιάζεται σε δύο μορφές:

- i) το νέφος καπνομίχλης που σχηματίζεται όταν υπάρχει υψηλή συγκέντρωση ρύπων, όπως το διοξείδιο του θείου και τα αιωρούμενα σωματίδια, σε συνδυασμό με σχετικά χαμηλή θερμοκρασία και υψηλή υγρασία και
- ii) το φωτοχημικό νέφος που εμφανίζεται όταν υπάρχουν υψηλές θερμοκρασίες, μεγάλη ηλιοφάνεια, μικρή σχετικά υγρασία και υψηλή συγκέντρωση οξειδίων του αζώτου, υδρογονανθράκων, μονοξειδίου του άνθρακα και των δευτερογενών προϊόντων τους.

Ας σημειωθεί ότι όλοι οι προαναφερόμενοι ρύποι προέρχονται κυρίως από σταθερές και κινητές διεργασίες παραγωγής ενέργειας από ορυκτά καύσιμα.

Βάσει των παραπάνω το Ευρωπαϊκό Συμβούλιο ενέκρινε μια ολοκληρωμένη προσέγγιση για την κλιματική και ενεργειακή πολιτική με στόχο την καταπολέμηση της αλλαγής του κλίματος και την αύξηση της ενεργειακής ασφάλειας της ΕΕ, ενισχύοντας παράλληλα την ανταγωνιστικότητα της και την μετατροπή της σε μια ιδιαίτερα αποδοτική από ενεργειακή άποψη αειφόρο οικονομία χαμηλών εκπομπών άνθρακα.

Οι απαιτήσεις που υιοθετήθηκαν από τους αρχηγούς κρατών και κυβερνήσεων αφορούσαν:

- τη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου κατά τουλάχιστον 20% κάτω από τα επίπεδα του 1990
- το 20% της κατανάλωσης ενέργειας της ΕΕ να προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές
- τη μείωση κατά 20% στη χρήση πρωτογενούς ενέργειας σε σύγκριση με τα προβλεπόμενα επίπεδα μέσω τη βελτίωσης της ενεργειακής απόδοσης.

Οι παραπάνω απαιτήσεις είναι γνωστές ως στόχοι 20-20-20. Τον Ιανουάριο του 2008 η Ευρωπαϊκή Επιτροπή πρότεινε δεσμευτική νομοθεσία για την υλοποίηση των στόχων 20-20-20. Η γνωστή ως «δέσμη για το κλίμα και την ενέργεια» συμφωνήθηκε από το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο και το Συμβούλιο τον Δεκέμβριο του 2008 και έγινε νόμος τον Ιούνιο του 2009.

1.3 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

Όλα τα προαναφερθέντα προβλήματα καθιστούν σχεδόν επιτακτική την ανάγκη εύρεσης λύσης για την αντικατάσταση των ορυκτών καυσίμων. Οι λύσεις που έχουν προταθεί αφορούν στην χρήση των εναλλακτικών και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ΑΠΕ), από τις οποίες μπορεί να παραχθεί «καθαρή» ενέργεια. Ωστόσο, η απαιτούμενη τεχνολογία για την εκμετάλλευση των συγκεκριμένων μορφών ενέργειας δεν έχει αναπτυχθεί σε μεγάλο βαθμό, με αποτέλεσμα το κόστος τους να είναι ακόμη απαγορευτικό σε σχέση με το κόστος παραγωγής ισχύος από ορυκτά καύσιμα.

Συγκεκριμένα, χρησιμοποιώντας την ηλιακή ενέργεια, το κόστος εγκατάστασης για παραγωγή ενέργειας για οικιακή χρήση αγγίζει τα 3500-4000 \$/KWe. Άλλα μειονεκτήματα της ηλιακής ενέργειας, είναι ότι μπορεί να αξιοποιηθεί συγκεκριμένες ώρες της ημέρας, ενώ δεν συνιστάται σε περιοχές χαμηλής ηλιοφάνειας. Το κόστος εγκατάστασης για παραγωγή ενέργειας για οικιακή χρήση μέσω της αιολικής ενέργειας κυμαίνεται στο εύρος των 4000 – 6000 \$/KWe, ενώ τα σημεία που μπορεί να τοποθετηθεί η ανεμογεννήτρια είναι περιορισμένα, λόγω του μεγέθους της, του μεγάλου θορύβου που δημιουργεί και της διαθεσιμότητας αέρα σε εκείνη την περιοχή. Η γεωθερμική είναι μια ακόμα πιο ειδική

μορφή ενέργειας αφού μπορεί να αξιοποιηθεί μόνο σε ορισμένες χώρες του πλανήτη (π.χ Ισλανδία), όπου υφίσταται μεγάλο γεωθερμικό δυναμικό. Η υδροδυναμική ενέργεια μπορεί να συμβάλει κατά μεγάλο ποσοστό στην παραγωγή «πράσινης» ενέργειας, αλλά χαρακτηρίζεται από αρκετά σημαντικά μειονεκτήματα όπως το μεγάλο κόστος κατασκευής των φραγμάτων, η δυσκολία εύρεσης του κατάλληλου σημείου κατασκευής του, αλλά και η διατάραξη του οικοσυστήματος ως επακόλουθη συνέπεια. Είναι λοιπόν φανερό ότι οι παραπάνω ΑΠΕ, αν και είναι φιλικές προς το περιβάλλον, είναι πρακτικά ανεξάντλητες και είναι αποδεκτές στη συνείδηση του κόσμου, εντούτοις δεν μπορούν να εφαρμοστούν άμεσα κυρίως λόγω του υψηλού κόστους κατασκευής των εγκαταστάσεων για την εκμετάλλευσή τους, της εξαρτώμενης διαθεσιμότητάς τους από τις καιρικές συνθήκες, αλλά και της αδυναμίας προσαρμογής τους στις διακυμάνσεις ζήτησης ενέργειας, και της μη ευελιξίας τους για παραγωγή ισχύος για οικιακές, εμπορικές και βιομηχανικές εφαρμογές.

Από τις πέντε βασικές εναλλακτικές μορφές ενέργειας αυτή που απομένει είναι η βιομάζα, που αν και η λιγότερο γνωστή στο ευρύ κοινό, ίσως να αποτελεί την πιο ελπιδοφόρα πρόταση παραγωγής «καθαρής» ενέργειας. Βιομάζα καλείται το σύνολο των αγροτικών καλλιεργειών και των δασικών εκμεταλλεύσεων, το βιο-αποδομήσιμο κλάσμα των αποβλήτων, των αγροτικών, δασικών και σχετικών διεργασιών υπολειμμάτων και των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων. Η βιομάζα είναι διαθέσιμη ευρέως και αποτελεί μια καθαρή και ανανεώσιμη πηγή, η οποία δεν συμβάλλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, δεδομένου ότι η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που εκλύεται από τη καύση της, είναι περίπου ίση με αυτή που προσλαμβάνεται από τα φυτά κατά τις διεργασίες ανάπτυξής τους. Η βιομάζα, μέσω θερμοχημικών (αεριοποίηση, πυρόλυση) και βιοχημικών (αναερόβια χώνευση) διεργασιών είναι δυνατό να μετατραπεί σε αέρια και υγρά βιοκαύσιμα.

Η βιομάζα συγκεντρώνει αρκετά πλεονεκτήματα ώστε να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην παγκόσμια αγορά στο τομέα παραγωγής ενέργειας. Σταχυολογώντας τα σημαντικότερα από αυτά, μπορεί να ειπωθεί ότι η βιομάζα:

- Αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και άρα ανεξάντλητη.
- Επιλύει το πρόβλημα των σκουπιδιών των μεγαλουπόλεων μετατρέποντάς το από πρόβλημα σε προσοδοφόρο επένδυση παραγωγής ενέργειας.
- Το κόστος των απαραίτητων εγκαταστάσεων αποσβένεται σε σύντομο χρονικό διάστημα, αφού ουσιαστικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι υφιστάμενες

εγκαταστάσεις ενεργειακής αξιοποίησης και εκμετάλλευσης των ορυκτών καυσίμων με μικρές μεταβολές.

- Οι πηγές προέλευσής της βρίσκονται παντού στον πλανήτη και εν αφθονία. Συνεπώς ενδυναμώνονται οι τοπικές κοινωνίες αφού αυτονομούνται οικονομικά και πολιτικά ενώ δημιουργούνται παράλληλα νέες θέσεις εργασίας. Αυτό βέβαια οδηγεί σε αλυσιδα πλεονεκτημάτων που άπτονται όμως αλληλοσυγκρουόμενων συμφερόντων και σχετίζονται και με εθνικές απεξαρτήσεις από τις ελάχιστες αλλά κολοσσιαίες και πανίσχυρες πετρελαϊκές εταιρίες.

1.4 Η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου

Η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου έχει υποστηριχτεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια και θεωρείται από πολλούς η βάση για το μέλλον του ενεργειακού τομέα. Σε συνδυασμό με την οικονομία του υδρογόνου έχει προωθηθεί ισχυρά απ' τις κυβερνήσεις των περισσότερων ηγετικών βιομηχανικά εθνών του κόσμου. Τώρα πια υπάρχει σημαντικό εμπορικό ενδιαφέρον για τη τεχνολογία των κυψελών καυσίμου με νέες πρόσφατα εμφανιζόμενες εταιρίες να ιδρύονται και μεγάλους πρωταγωνιστές στην αγορά ενέργειας να στρέφουν τη προσοχή τους στη τεχνολογία αυτή. Μακροπρόθεσμα θεωρείται ότι θα αποτελέσουν απαραίτητη συνιστώσα της οικονομίας του υδρογόνου ή οποιασδήποτε παρόμοιας καθαρής ενέργειας, ενώ βραχυπρόθεσμα υπόσχονται ενισχυμένες αποδόσεις στη μετατροπή ακόμα και των συμβατικών ορυκτών καυσίμων.

Οι πλέον γνωστές εφαρμογές των κυψελών καυσίμου είναι στο τομέα της αυτοκίνησης, όπου εταιρίες όπως η Ford και η Renault εξετάζουν τις κυψέλες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας για βοηθητική παραγωγή ισχύος, ενώ άλλες εταιρίες όπως η Daimler Chrysler εξετάζουν τις κυψέλες καυσίμου πολυμερούς ηλεκτρολύτη χαμηλής θερμοκρασίας για την πλήρη κάλυψη των ενεργειακών απαιτήσεων. Το μέγεθος της αγοράς κινείται σίγουρα στα δισεκατομμύρια ευρώ ετησίως. Ο βαθμός και το εύρος διεύθυνσης και εγκατάστασης των κυψελών καυσίμου στην αγορά πραγματικά εξαρτάται μόνο από τη δυνατότητα μείωσης του κόστους των συσκευών αυτών και φυσικά από τη διασφάλιση της μακρόχρονης σταθερής και αδιάλειπτης λειτουργίας τους. Η τεχνολογία τους θα εφαρμοστεί σίγουρα, η κλίμακα θα εξαρτηθεί απ' την επιτυχία των ερευνητών στη βελτίωση της απόδοσης και τη μείωση του κόστους.

Λαμβάνοντας υπόψη την ανάγκη για την επίτευξη του στόχου 20-20-20 της Ευρωπαϊκής Ένωσης και τις δυνατότητες που είναι δυνατό να προσδώσει η υιοθέτηση των κυψελών

καυσίμου και η εισαγωγή στο ενεργειακό μίγμα των βιοκαυσίμων ή ακόμη καλύτερα ο συνδυασμός και των δύο παραπάνω, στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η απευθείας χρήση συμβατικών καυσίμων ($i\text{-C}_3\text{H}_{18}$), υγρών (βιοέλαιο από πυρόλυση βιομάζας) και αερίων (αέρια προϊόντα πυρόλυσης βιομάζας και βιοαέριο από αναερόβια χώνευση βιομάζας) βιοκαυσίμων σε αντιδραστήρα κυψέλης καυσίμου τύπου SOFC για την ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου και ηλεκτρικής ισχύος στην ίδια διάταξη.

1.5 Δομή διδακτορικής διατριβής

Η παρούσα διδακτορική διατριβή αποτελείται από επτά κεφάλαια. Αρχικά περιγράφηκε η σκοπιμότητα της παρούσας μελέτης όσον αφορά στα σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα που προκύπτουν και σχετίζονται με την παραγωγή ενέργειας (Κεφάλαιο 1). Στο επόμενο κεφάλαιο, παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο της διδακτορικής διατριβής (Κεφάλαιο 2), όπου παρατίθεται μια σύντομη αναφορά στην αναγκαιότητα για στροφή προς εναλλακτικά καύσιμα (H_2 και βιομάζα) και στην χρήση της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου. Έπειτα στο ίδιο κεφάλαιο, υπάρχει μία σύντομη αναφορά στην “οικονομία του υδρογόνου” καθώς και στις διαθέσιμες τεχνολογίες για την παραγωγή του. Στην συνέχεια, πραγματοποιήθηκε μία ανασκόπηση στους τύπους των κυψελών καυσίμου δίνοντας μεγαλύτερη έμφαση στις κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC), στις οποίες βασίστηκε η παρούσα διδακτορική διατριβή. Ιδιαίτερη αναφορά πραγματοποιείται στις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο των κυψελών καυσίμου τύπου SOFC κατά την τροφοδοσία τους με καύσιμα διαφορετικά από το υδρογόνο καθώς και στα υλικά που έχουν αναπτυχθεί και εξεταστεί ως ανοδικά ηλεκτρόδια σε SOFC άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες.

Στο Κεφάλαιο 3 περιγράφεται η πειραματική διάταξη, στην οποία διεξήχθησαν οι μετρήσεις. Αρχικά παρουσιάζεται η μέθοδος παρασκευής του ανοδικού ηλεκτροδίου/καταλύτη καθώς και ο τρόπος σύνδεσης των υπολοίπων αναλυτικών/ηλεκτροχημικών συσκευών προκειμένου να πραγματοποιηθεί το σύνολο των πειραματικών μετρήσεων. Επίσης, αναλύονται οι τεχνικές μέτρησης, οι οποίες αφορούν στον φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των καταλυτών/ηλεκτροδίων, στον υπολογισμό της ωμικής αντίστασης του κελίου με την τεχνική της φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, στην λήψη των καμπύλων πόλωσης των ηλεκτροδίων εργασίας κατά τη διέλευση συνεχούς ρεύματος, στους ελέγχους ενεργότητας των ηλεκτροδίων κατά τη διεξαγωγή των ηλεκτροκαταλυτικών αντιδράσεων και συγκεκριμένα στην μέτρηση της μετατροπής και του ρυθμού σχηματισμού των διαφόρων

προϊόντων, στις μετρήσεις της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης της καταλυτικής ενεργότητας κατά την επιβολή συνεχούς ρεύματος, στην τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας και τέλος στην λήψη των τυπικών χαρακτηριστικών καμπύλων μιας κυψέλης καυσίμου, δυναμικού / πυκνότητας ρεύματος / πυκνότητας ισχύος. Τέλος, παρουσιάζονται οι αναλυτικές συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν στην διδακτορική διατριβή (αέριος χρωματογράφος, αναλυτές αερίων, φασματοσκόπιο υπέρυθρου, φασματοσκόπιο σύνθετης αντίστασης), ενώ περιγράφεται σε κάθε περίπτωση η αρχή λειτουργίας αυτών των διατάξεων.

Ακολουθεί το πειραματικό μέρος της διατριβής, το οποίο ξεκινά με τη μελέτη τροφοδοσίας των αερίων προϊόντων και των ατμών βιοελαίου, που προέρχονται από κοινού από την διεργασία πυρόλυσης της βιομάζας, απ' ευθείας σε κυψέλη καυσίμου τύπου SOFC, καθώς και η τροφοδοσία αυτών παρουσία ατμών η οποία παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 4. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση των λειτουργικών συνθηκών στην άμεση ηλεκτρο-οξείδωση του CH_3COOH και στην ατμο-αναμόρφωσή του σε ηλεκτρόδια Cu-CeO_2 σε αντιδραστήρα μεμβράνης στερεού ηλεκτρολύτη (ΑΜΣΗ) αγωγού ιόντων O^{2-} (YSZ). Στην συνέχεια μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά λειτουργίας δυναμικού-πυκνότητας ρεύματος-πυκνότητας ισχύος (V-I-P) της κυψέλης καυσίμου τύπου SOFC τόσο κατά την άμεση τροφοδοσία με CH_3COOH όσο και με αέρια πυρόλυσης (μίγματα H_2 και CO). Προκειμένου να διερευνηθεί η επικρατούσα κατάσταση σε συνθήκες λειτουργίας κυψέλης καυσίμου, εξετάστηκε συστηματικά η επίδραση της θερμοκρασίας, της μερικής πίεσης του οξικού οξέος και του νερού (περίπτωση ατμο-αναμόρφωσης) και της επιβολής ανοδικής υπέρτασης στην άμεση ηλεκτρο-οξείδωση του CH_3COOH σε ανοδικά ηλεκτρόδια Cu-CeO_2 στην κατανομή των προϊόντων και στην μετατροπή του CH_3COOH .

Στο Κεφάλαιο 5 ακολούθησε παρόμοια μελέτη με τροφοδοσία βιοαερίου (παραγόμενου από την αναερόβια χώνευση της βιομάζας) απ' ευθείας σε αντιδραστήρα κυψέλης καυσίμου τύπου SOFC ($\text{Cu-CeO}_2/\text{YSZ}/\text{Pt}$). Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας ($750-850^\circ\text{C}$), των μερικών πιέσεων του CH_4 (1-10 kPa) και CO_2 (1-10 kPa) και του επιβαλλόμενου ρεύματος στους ρυθμούς σχηματισμού των προϊόντων. Στην συνέχεια μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά λειτουργίας δυναμικού-πυκνότητας ρεύματος-πυκνότητας ισχύος (V-I-P) της κυψέλης καυσίμου, ενώ χρησιμοποιήθηκε και η τεχνική της φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης για τον πληρέστερο ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό της κυψέλης.

Έπειτα στο Κεφάλαιο 6, διερευνήθηκε η άμεση ηλεκτρο-οξειδωση και ατμο-αναμόρφωση του ισο-οκτανίου (προσομοιάζει το μίγμα της συμβατικής βενζίνης) σε ηλεκτρόδια Cu-CeO₂ σε αντιδραστήρα μεμβράνης στερεού ηλεκτρολύτη (ΑΜΣΗ) αγωγού ιόντων O²⁻ (YSZ). Και στις δύο περιπτώσεις μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, της μερικής πίεσης του i-C₈H₁₈ και του H₂O (στην περίπτωση της ατμο-αναμόρφωσης καθώς και του επιβαλλόμενου ρεύματος στους ρυθμούς σχηματισμού των προϊόντων (σε συνθήκες ανοιχτού και κλειστού κυκλώματος). Επίσης, με χρήση της υπέρυθρης φασματοσκοπίας FTIR προέκυψαν συμπεράσματα για τα ενδιάμεσα προϊόντα και συνεπώς για τον μηχανισμό της αντίδρασης. Στην συνέχεια μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά λειτουργίας δυναμικού- πυκνότητας ρεύματος-πυκνότητας ισχύος (V-I-P) της κυψέλης καυσίμου, ενώ χρησιμοποιήθηκε και η τεχνική της φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης για τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό της κυψέλης.

Τέλος, η διατριβή ολοκληρώνεται με την συγκέντρωση και παρουσίαση των κυριότερων συμπερασμάτων που εξήχθησαν, καθώς και με προτάσεις για μελλοντική έρευνα (Κεφάλαιο 7).

Βιβλιογραφία

- [1] IEA World Energy Outlook, 1998.
- [2] Ιωάννης Γεντεκάκης, Ατμοσφαιρική Ρύπανση, 1999.
- [3] http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Carbon_Dioxide_400kyr-2.png
- [4] ftp://ftp.ncdc.noaa.gov/pub/data/paleo/icecore/antarctica/epica_domec/edc_dd.txt

Κεφάλαιο 2^ο

Θεωρητικό Μέρος

2.1 Εισαγωγή

Η επικράτηση των συμβατικών συστημάτων μετατροπής ενέργειας, που περιλαμβάνουν τις μηχανές εσωτερικής και εξωτερικής καύσης, είναι ως σήμερα δεδομένη, κυρίως λόγω της τεχνολογικής ωριμότητας και της οικονομικής λειτουργίας τους. Στις μηχανές εξωτερικής καύσης (ατμομηχανές) χρησιμοποιούνται ορυκτά καύσιμα. Αν και η θερμική απόδοσή τους είναι υψηλή, περιορίζεται λόγω τεχνικών προβλημάτων σε χαμηλά επίπεδα. Από την άλλη, οι μηχανές εσωτερικής καύσης (Diesel, Otto) παρουσιάζουν χαμηλές αποδόσεις που κυμαίνονται γύρω στο 35%, αφού κατά τη μετατροπή της χημικής ενέργειας των ορυκτών κυρίως καυσίμων σε μηχανική εμφανίζονται υψηλές θερμικές απώλειες.

Τα μη συμβατικά συστήματα μετατροπής ενέργειας, όπως τα ηλιακά φωτοβολταϊκά συστήματα και οι ανεμογεννήτριες που λειτουργούν με ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, εμφανίζουν αρκετά υψηλές αποδόσεις, το κόστος όμως κατασκευής τους είναι αρκετά υψηλό. Οι κυψέλες καυσίμου από την άλλη, οι οποίες συγκαταλέγονται στις εναλλακτικές διατάξεις μετατροπής ενέργειας, αξιοποιούν έμμεσα την ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Χρησιμοποιούν καύσιμα όπως η αιθανόλη ή το υδρογόνο, τα οποία με τη σειρά τους είναι δυνατό να προέρχονται και από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως η βιομάζα. Επιπλέον, η χρήση των κυψελών καυσίμου για την παραγωγή ισχύος διακρίνεται από πολλά πλεονεκτήματα όπως για παράδειγμα οι υψηλές αποδόσεις, οι χαμηλές εκπομπές ρύπων ανά μονάδα παραγόμενης ισχύος και η αμελητέα ηχορύπανση.

Η παγκόσμια αγορά είναι ανάγκη να απεξαρτητοποιηθεί από τις συμβατικές πηγές ενέργειας και να προσανατολισθεί σε φορείς ενέργειας που είναι ευρέως διαθέσιμοι, δίχως να ρυπαίνουν το περιβάλλον. Το υδρογόνο είναι το πλέον διαδεδομένο στοιχείο στην φύση (όχι όμως ελεύθερο αλλά δεσμευμένο), με υψηλή ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα βάρους και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πλήθος μορφών καύσης, παράγοντας μηδενικούς ρύπους, αφού μοναδικό προϊόν καύσης του είναι το νερό. Ο ενεργειακός, λοιπόν, φορέας στον οποίο θα μπορούσε να βασιστεί η νέα οικονομία είναι το υδρογόνο, προερχόμενο μάλιστα από ΑΠΕ. Ένα ενεργειακό σύστημα βασιζόμενο στο καύσιμο αυτό θεωρείται ως μια βιώσιμη και επωφελής επιλογή, για την παροχή υψηλής ποιότητας υπηρεσιών ενέργειας σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, με καθαρό και ασφαλή τρόπο.

2.2 Οικονομία Υδρογόνου

Ο όρος της “οικονομίας του υδρογόνου” παρουσιάστηκε πρώτη φορά στις αρχές της δεκαετίας του '70, από το “Institute for Nuclear Energy” της Βιέννης [1]. Η βασική ιδέα ήταν η παραγωγή υδρογόνου από αντιδραστήρες υψηλών θερμοκρασιών, το οποίο θα αντικαθιστούσε τα συμβατικά καύσιμα, ειδικά το πετρέλαιο. Το ότι υπάρχει ένας σαφής προσανατολισμός προς την κατεύθυνση του υδρογόνου δεν είναι τυχαίο. Το υδρογόνο έχει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα βάρους από οποιοδήποτε άλλο γνωστό καύσιμο, 120.7 kJ/gr και περίπου τρεις φορές μεγαλύτερο από αυτό της συμβατικής βενζίνης. Όταν καίγεται με οξυγόνο, παράγει μόνο νερό και θερμότητα ενώ με τον ατμοσφαιρικό αέρα, ο οποίος αποτελείται περίπου από 79% άζωτο, παράγονται επίσης οξείδια του αζώτου σε πολύ μικρές ποσότητες. Ακόμη μπορεί να συμβάλει στη μείωση του ρυθμού κατανάλωσης των πεπερασμένων ορυκτών καυσίμων. Επιπλέον είναι το ίδιο

ακίνδυνο όσο η βενζίνη, το πετρέλαιο diesel ή το φυσικό αέριο. Το υδρογόνο μάλιστα είναι το λιγότερο εύφλεκτο απουσία αέρα με θερμοκρασία αυτανάφλεξης τους 585°C [2].

Το υδρογόνο, λοιπόν, θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως «το καύσιμο του μέλλοντος». Η ευελιξία του οφείλεται στο γεγονός ότι μπορεί να παραχθεί από μια ποικιλία ορυκτών και ανανεώσιμων πόρων, επιτρέποντας την ανάλογη, κάθε φορά, ανάπτυξη υποδομών. Η ανάπτυξη της «οικονομίας του υδρογόνου», δηλαδή μιας οικονομίας που θα βασίζεται στη χρήση του υδρογόνου για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών, θα μπορούσε αρχικά να στηρίζεται στην παραγωγή του καυσίμου από τα υπάρχοντα ορυκτά καύσιμα (πετρέλαιο, άνθρακας) και σε επόμενα στάδια από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Ο μακροπρόθεσμος στόχος είναι η απεξάρτηση, όσο το δυνατόν περισσότερο, της παγκόσμιας αγοράς από τα ορυκτά καύσιμα και η ανάπτυξη τεχνολογιών μετατροπής ενέργειας «φιλικών» προς το περιβάλλον. Η επίτευξη αυτού του στόχου απαιτεί σημαντικές βελτιώσεις όσον αφορά στις διαδικασίες παραγωγής, αποθήκευσης και μεταφοράς του υδρογόνου αλλά και στις τεχνολογίες χρήσης του [3].

Το υδρογόνο χρησιμοποιείται από τη βιομηχανία σε μεγάλο ποσοστό για τη σύνθεση αμμωνίας και μεθανόλης. Αυτά χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για την παρασκευή άλλων προϊόντων, όπως εκρηκτικά, λιπάσματα, αντιψυκτικά κτλ. Το υδρογόνο επίσης χρησιμοποιείται από την επιστήμη της φυσικής με εφαρμογή στη μελέτη των στοιχειωδών σωματιδίων. Επιπλέον με τη μορφή υγρού βρίσκει χρήση στη μελέτη της υπεραγωγιμότητας [4].

Τα τελευταία χρόνια, το ενδιαφέρον έχει στραφεί στην παραγωγή υδρογόνου από την ηλεκτρόλυση του νερού. Συγκεκριμένα, Ευρωπαϊκές χώρες πλούσιες σε δυναμικό ΑΠΕ, όπως η Ισλανδία και η Νορβηγία, έχουν ξεκινήσει σημαντικά εθνικά προγράμματα για την παραγωγή και χρήση υδρογόνου. Η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, συνήθως, δεν είναι δυνατόν να αποθηκευτεί, ώστε να χρησιμοποιηθεί ανάλογα με τις ενεργειακές απαιτήσεις. Οι συσσωρευτές δεν αποτελούν αξιόπιστη λύση, ενώ το κόστος τους είναι αρκετά υψηλό. Έτσι, η ηλεκτρική ενέργεια μπορεί να αποθηκευτεί και στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί μέσω ειδικών ηλεκτρολυτικών διατάξεων με σκοπό την ηλεκτρόλυση του νερού. Το παραγόμενο υδρογόνο, στη συνέχεια, μπορεί να καλύψει πλήρως τις ανάγκες σε ηλεκτρική ενέργεια, όπως αυτές, συνεχώς, μεταβάλλονται και διαμορφώνονται.

Στην τεχνολογία παραγωγής υδρογόνου σημαντικό ρόλο μπορεί να διαδραματίσει η προοπτική χρήσης της βιομάζας. Μέσω κατάλληλων διεργασιών, είτε θερμοχημικών (πυρόλυση, αεριοποίηση), είτε βιολογικών (ζύμωση υδρογονανθράκων, αλκοολών), η βιομάζα μπορεί να μετατραπεί σε αέρια, υγρά ή στερεά καύσιμα όπως μεθάνιο, μεθανόλη, αιθανόλη και άνθρακα. Στη συνέχεια, τα βιοκαύσιμα που προκύπτουν είναι δυνατόν, με τη βοήθεια διεργασιών αναμόρφωσης με υδρατμό, να παράγουν υδρογόνο.

Είναι φανερό ότι η μετάβαση στην «οικονομία υδρογόνου» από την αντίστοιχη των ανταγωνιστικών ορυκτών καυσίμων, δεν μπορεί να γίνει από τη μία μέρα στην άλλη. Η Ευρωπαϊκή Ένωση Αιολικής Ενέργειας (European Wind Energy Association, EWEA), ο μεγαλύτερος οργανισμός ανανεώσιμης ενέργειας στον κόσμο, υποστηρίζει ότι μια πρόωγη στροφή προς την οικονομία υδρογόνου μπορεί να έχει ολέθριες συνέπειες στο περιβάλλον, αλλά και την παγκόσμια οικονομία. Η διατύπωση αυτή στηρίζεται στο γεγονός ότι το 98% της παραγόμενης ποσότητας του υδρογόνου, σήμερα, προέρχεται από ορυκτά καύσιμα, ενισχύοντας τα υπάρχοντα περιβαλλοντικά προβλήματα. Γι' αυτό, χαρακτηρίζεται ως μη καθαρό καύσιμο, θέτοντας υπό εξέταση ολόκληρο τον κύκλο ζωής του. Αντίθετα, τα παραπάνω προβλήματα είναι δυνατόν να ξεπεραστούν, εάν πραγματοποιηθεί σταδιακή υιοθέτηση των διεργασιών παραγωγής υδρογόνου από βιοκαύσιμα.

Σήμερα, σχεδόν όλη η ποσότητα υδρογόνου που χρησιμοποιείται στην χημική βιομηχανία, παράγεται με κατάλληλη επεξεργασία καυσίμων υδρογονανθράκων. Το επικρατέστερο καύσιμο προς επεξεργασία είναι το φυσικό αέριο το οποίο είναι σχετικά καθαρό καύσιμο απαλλαγμένο από προσμίξεις που μπορούν να δημιουργήσουν ρύπους και για το οποίο υφίσταται η απαραίτητη υποδομή [2].

2.3 Τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου

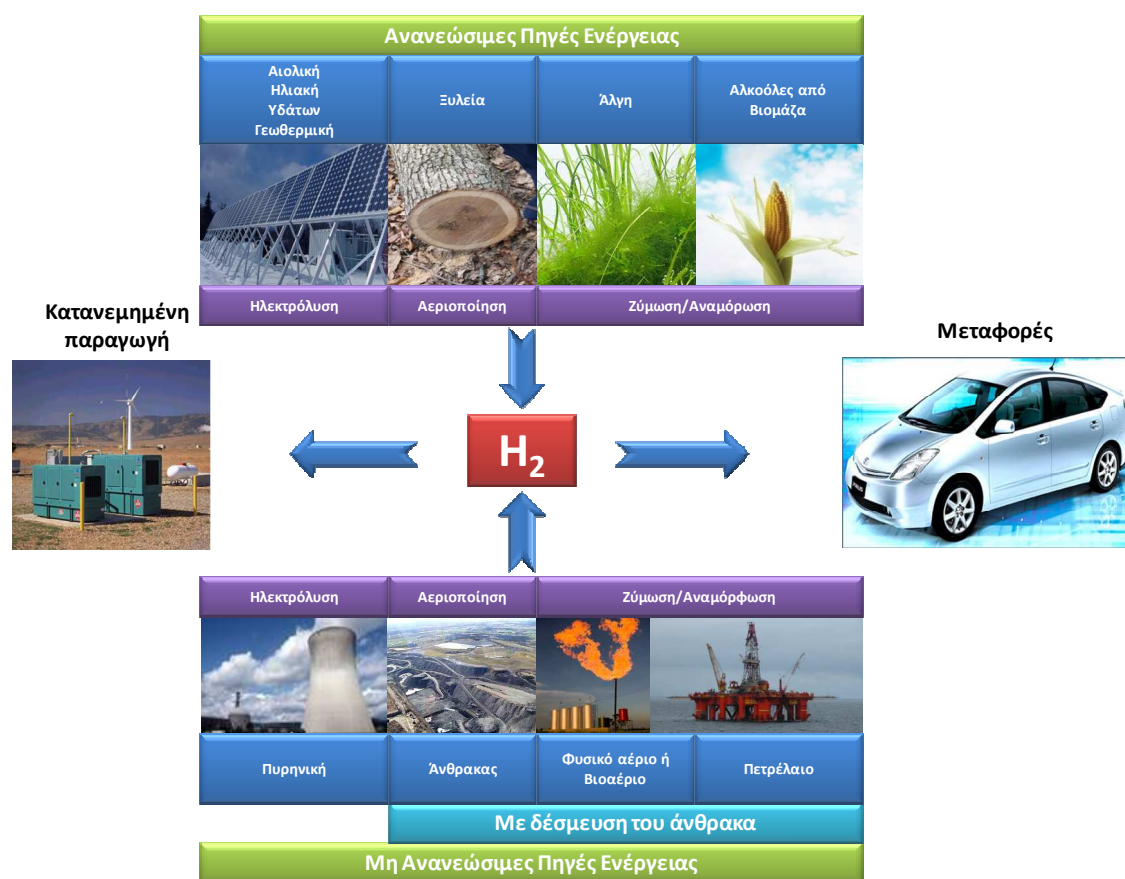
Το υδρογόνο (H_2) υπάρχει σχεδόν παντού, αλλά δυστυχώς είναι δύσκολο να βρεθεί στη φύση ως ξεχωριστό στοιχείο, αντ' αυτού συνδέεται με χημικό δεσμό με το οξυγόνο στο νερό και με τον άνθρακα σε υδρογονάνθρακες. Το υδρογόνο που υφίσταται δεσμευμένο στο νερό και σε οργανικές ενώσεις αποτελεί περισσότερο από το 70% της γήινης επιφάνειας [5]. Αυτό το άχρωμο, άοσμο, και άγευστο χημικό στοιχείο αποτελεί μία χρήσιμη "πρώτη ύλη" για ποικίλες βιομηχανικές δραστηριότητες και ένα σημαντικότερο καύσιμο που επαρκεί να τροφοδοτήσει το σύνολο των δραστηριοτήτων της κοινωνίας, από τις ανάγκες για ηλεκτρική ενέργεια στα σπιτικά, στις επιχειρήσεις, στη βιομηχανία ακόμα και ως καύσιμο στις μεταφορές.

Σύμφωνα με το Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ, η παγκόσμια ετήσια παραγωγική ικανότητα του H_2 προσεγγίζει σήμερα τα 400 δισεκατομμύρια m^3 . Αυτή η ποσότητα ισοδυναμεί με 360 εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου, ή με το 10% της παγκόσμιας παραγωγής πετρελαίου το 1999. Το μεγαλύτερο μέρος αυτής της ποσότητας υδρογόνου παράγεται στις πετροχημικές βιομηχανίες, χρησιμοποιώντας κυρίως υδρατμούς για την αναμόρφωση του φυσικού αερίου. Το υδρογόνο καταναλώνεται συνήθως επιτόπου και δεν πωλείται στην αγορά. Χρησιμοποιείται κυρίως ως πρώτη ύλη για τον εξευγενισμό του πετρελαίου (π.χ. υδρογονοαποθείωση) και για την παρασκευή λιπασμάτων, πλαστικών, διαλυτών, και άλλων βιομηχανικών προϊόντων. Μόνο το 5% του υδρογόνου μπορεί να χαρακτηριστεί ως "εμπορικό προϊόν" και να μεταφερθεί αλλού σε υγρή ή σε αέρια μορφή [5].

Το υδρογόνο αποτελεί ένα υψηλής ποιότητας δευτερεύον ενεργειακό φορέα και δεν δύναται να θεωρηθεί ως πηγή ενέργειας. Επομένως, πρέπει να παραχθεί από μία άλλη πρώτη ύλη, γεγονός που θέτει προκλήσεις και πολυπλοκότητα, αλλά συγχρόνως προσφέρει την δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί ένα διαφοροποιημένο ενεργειακό μίγμα που θα μειώσει την εξάρτηση από τις εισαγωγές πετρελαίου, θα μειώσει τις εκπομπές αερίων που συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και θα αποτελεί ένα βιώσιμο ενεργειακό σύστημα. Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από μία ποικιλία ευρέως διαθέσιμων πρώτων υλών συμπεριλαμβανομένων των διάφορων ορυκτών καυσίμων και των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, με χρήση διαφορετικών τεχνολογιών ανά περίπτωση:

- ορυκτά καύσιμα (αναμόρφωση του φυσικού αερίου, αεριοποίηση άνθρακα)
- ανανεώσιμη και πυρηνική ενέργεια (διεργασίες αξιοποίησης της βιομάζας, φωτοηλεκτρόλυση, βιολογική παραγωγή, διάσπαση του νερού σε υψηλή θερμοκρασία) και
- ηλεκτρική ενέργεια (ηλεκτρόλυση του νερού) [6].

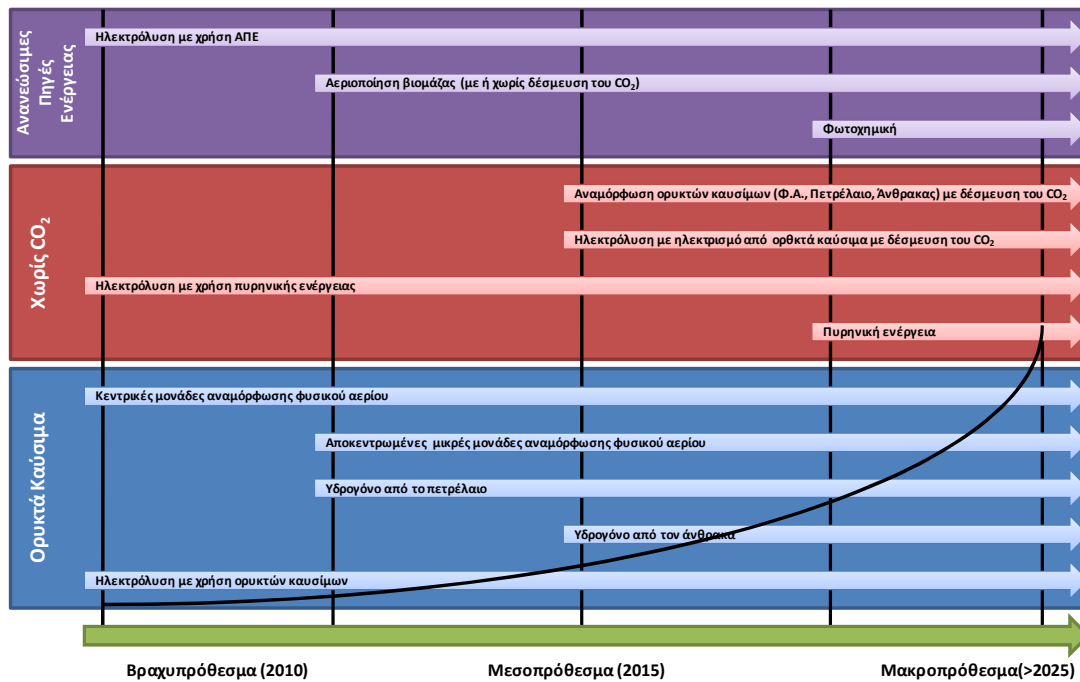
Κάθε μία από τις παραπάνω τεχνολογίες βρίσκεται σε ένα διαφορετικό στάδιο ανάπτυξης και κάθε μία διακρίνεται από τις διαφορετικές τεχνικοοικονομικές προκλήσεις. Η διαθεσιμότητα των πρώτων υλών, η ωριμότητα της τεχνολογίας, οι εφαρμογές και η ζήτηση της αγοράς, ο τρόπος διαχείρισης και το κόστος δύναται να επηρεάσουν την απόφαση για την βέλτιστη επιλογή τεχνολογίας για παραγωγή υδρογόνου. Μια επισκόπηση των διάφορων πρώτων υλών και των τεχνολογιών που σχετίζονται με την παραγωγή υδρογόνου παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1: Πρώτες ύλες και εναλλακτικές διεργασίες για παραγωγή του H₂.

Στην αγορά είναι ήδη διαθέσιμες διάφορες τεχνολογίες για τη βιομηχανική παραγωγή του υδρογόνου. Η πρώτη εμπορική τεχνολογία, που χρονολογείται από τις αρχές της δεκαετίας του '20, είναι η ηλεκτρόλυση του νερού [7]. Εντούτοις, στη δεκαετία του '60, η βιομηχανική παραγωγή του υδρογόνου άρχισε να μετατοπίζεται προς την χρήση του φυσικού αερίου, το οποίο αποτελεί σήμερα την κυριότερη πρώτη ύλη για την παραγωγή υδρογόνου. Γενικά, όλες οι πιθανές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου μπορούν να ταξινομηθούν σε βραχυ- (2010), μέσο- (2010–2020) και μακρο-πρόθεσμες (2020–2030) τεχνολογίες.

Ανάλογα με την κλίμακα της εφαρμογής, οι διεργασίες παραγωγής υδρογόνου χαρακτηρίζονται ως καταναμημένες (π.χ. μικρές εγκαταστάσεις σε σταθμούς ανεφοδιασμού, η παραγωγική ικανότητα των οποίων κυμαίνεται από 100 έως 1500 kg H₂ ανά ημέρα) και κεντροποιημένες (μεγάλες εγκαταστάσεις όπου η δυναμικότητα προσεγγίζει τα 50000 kg H₂ ανά ημέρα). Οι βιομηχανικές μέθοδοι παραγωγής του υδρογόνου σήμερα περιλαμβάνουν την αναμόρφωση του φυσικού αερίου (μεθάνιο) με ατμό και την ηλεκτρόλυση του (αξιοποιώντας ταυτόχρονα και το ηλεκτρικό δίκτυο). Επίσης, η αναμόρφωση της αιθανόλης και της μεθανόλης σε μικρή κλίμακα αποτελούν μεθόδους προς αξιολόγηση.



Σχήμα 2.2: Βραχυ-, Μεσο-, και Μακροπρόθεσμες τεχνολογίες παραγωγής H₂.

Οι βασικές τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου περιλαμβάνουν:

- Την αεριοποίηση του άνθρακα (με προαιρετικές την συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και την δέσμευση του άνθρακα)
- Την αναμόρφωση του φυσικού αερίου με ατμό (με προαιρετική τη δέσμευση και αποθήκευση του άνθρακα)
- Την αεριοποίηση της βιομάζας
- Τις πυρηνικές διεργασίες (θερμοχημική διεργασία Θείου-Ιωδίου υψηλών θερμοκρασιών, συμβατική ηλεκτρόλυση του νερού και ηλεκτρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες)
- Ηλεκτρόλυση με τη χρήση αιολικής ενέργειας (με προαιρετική την συμπαραγωγή).

Εάν το H₂ παράγεται από ανανεώσιμη και πυρηνική ενέργεια ή από το φυσικό αέριο και τον άνθρακα με δέσμευση και αποθήκευση του CO₂ (CCS), τότε δύναται σε μεγάλο ποσοστό το ανθρακικό αποτύπωμα να είναι ουδέτερο. Εάν το H₂ παράγεται από την ηλεκτρόλυση του νερού, δημιουργούνται εκπομπές από τις αντίστοιχες διεργασίες παραγωγής της απαιτούμενης ηλεκτρικής ενέργειας. Αυτή τη στιγμή, το H₂ παράγεται κατά ένα μεγάλο μέρος από τα ορυκτά καύσιμα χωρίς CCS (48% από το φυσικό αέριο, 30% από τα απαέρια πετροχημικών/χημικών διεργασιών, 18% από τον άνθρακα και το υπόλοιπο από την ηλεκτρόλυση). Εντούτοις, η χρήση του H₂ για ενεργειακές εφαρμογές απαιτεί

αποδοτικότερες χαμηλού κόστους διεργασίες, με ουσιαστικά μηδενικές εκπομπές CO₂. Η αποκεντρωμένη παραγωγή είναι η καλύτερη επιλογή για την ενίσχυση της αγοράς δεδομένου ότι ελαχιστοποιεί τις ανάγκες για την εγκατάσταση υποδομών διανομής, αφού τόσο η μεταφορά όσο και η αποθήκευση του υδρογόνου με τα σημερινά δεδομένα θεωρείται οικονομικά ασύμφορη. Όμως είναι λιγότερο αποδοτική από τη μεγάλης κλίμακας κεντροποιημένη παραγωγή και καθιστά τις τεχνικές CCS μη εφαρμόσιμες στην πράξη.

2.3.1 Υδρογόνο από ορυκτά καύσιμα

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από τα περισσότερα ορυκτά καύσιμα (π.χ. λιγνίτης, φυσικό αέριο, πετρέλαιο, κ.λπ.). Η πολυπλοκότητα των διεργασιών ποικίλλει. Δεδομένου ότι το διοξείδιο του άνθρακα παράγεται ως παραπροϊόν, το CO₂ πρέπει να συλλέγεται και να αποθηκεύεται προκειμένου να εξασφαλιστεί μια βιώσιμη (με μηδενικές εκπομπές) διεργασία. Η βιωσιμότητα της διεργασίας θα διαφέρει ανάλογα με το μέγεθος της κλίμακας, δηλαδή κεντροποιημένες ή κατανεμημένες εγκαταστάσεις παραγωγής υδρογόνου.

2.3.2 Παραγωγή από το φυσικό αέριο

Εναντι των υπολοίπων ορυκτών καυσίμων, το φυσικό αέριο αποτελεί μία ιδανική, από οικονομική άποψη, πρώτη ύλη για την παραγωγή υδρογόνου, επειδή είναι ευρέως διαθέσιμο, είναι εύκολο να διαχειριστεί και έχει υψηλή αναλογία υδρογόνου-άνθρακα, η οποία ελαχιστοποιεί το σχηματισμό CO₂ ως παραπροϊόν. Το υδρογόνο σήμερα μπορεί να παραχθεί από το φυσικό αέριο χρησιμοποιώντας τις παρακάτω διεργασίες:

- Αναμόρφωση με ατμό (αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό, SMR)
- Μερική οξείδωση (POX)
- Αυτόθερμη αναμόρφωση (ATR).

Αν και έχουν αναπτυχθεί διάφορες εναλλακτικές τεχνικές παραγωγής, καμία από αυτές με τα σημερινά δεδομένα δεν θεωρείται εμπορική.

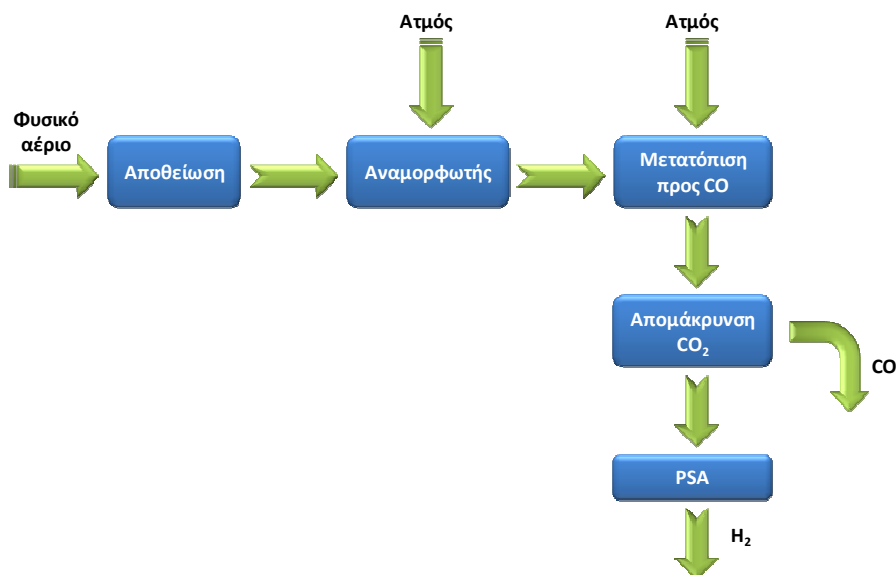
2.3.2.1 Αναμόρφωση με ατμό

Η αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό είναι η συνηθέστερα χρησιμοποιημένη και λιγότερο δαπανηρή μέθοδος για την παραγωγή υδρογόνου. Είναι μία από τις κυριότερες διεργασίες που χρησιμοποιούνται στις πετροχημικές και χημικές βιομηχανίες για παραγωγή H₂ σε μεγάλη κλίμακα. Διάφορες εταιρείες αναπτύσσουν μικρής κλίμακας συσκευές αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμούς σε αποκεντρωμένους σταθμούς καυσίμων, οι οποίοι μπορούν να αποδειχθούν η πλέον βιώσιμη, βραχυπρόθεσμα, επιλογή παραγωγής υδρογόνου [8]. Η SMR

περιλαμβάνει την ενδόθερμη αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό προς παραγωγή αερίου σύνθεσης (μίγμα υδρογόνου και μονοξειδίου άνθρακα, εξίσωση 2.1). Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι το μεθάνιο αποτελεί το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου. Η θερμότητα παρέχεται συχνά από την καύση ενός ποσοστού της τροφοδοσίας. Η διεργασία πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες από 700 έως 850°C και σε πιέσεις από 3 έως 25 bar. Το προϊόν της αντίδρασης (αέριο σύνθεσης) περιέχει περίπου 12% CO, που μπορεί να μετατραπεί περαιτέρω σε CO₂ και περίσσεια H₂ μέσω της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου, με περίσσεια ατμού (εξίσωση 2.2).



Η αναμόρφωση με ατμό των περισσότερων υδρογονανθράκων και φυσικά του μεθανίου πραγματοποιείται μόνο με τους κατάλληλους καταλύτες. Οι καταλύτες για τη αναμόρφωση με ατμό είναι συνήθως μέταλλα της VIII ομάδας, με το Ni να φαίνεται να είναι το πιο αποτελεσματικό. Ανάλογα με την εκλεκτικότητα του καταλύτη και το ποσοστό κορεσμού των χρησιμοποιούμενων υδρογονανθράκων, η διάσπαση του υδρογονάνθρακα μπορεί να ευνοηθεί κατά τη διάρκεια της αντίδρασης με τον ατμό. Προκειμένου να ληφθεί καθαρό υδρογόνο, το αέριο τελικά καθαρίζεται σε μια μονάδα ρόφησης με εναλλαγή πίεσης (PSA) (Σχήμα 2.3).



Σχήμα 2.3: Σχηματική απεικόνιση της διεργασίας αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό.

Μια νέα τεχνική που ονομάζεται "sorption enhanced reaction process" προσφέρει την δυνατότητα της ταυτόχρονης διεξαγωγής της αντίδρασης και του διαχωρισμού σε ένα

στάδιο. Ο ατμός και το μεθάνιο εισάγονται στους 440–550°C σε έναν αντιδραστήρα που περιέχει έναν καταλύτη αναμόρφωσης και ένα προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση του CO₂ [9, 10]. Το όφελος αυτής της διεργασίας αφορά στην παραγωγή καθαρού H₂ (90%), μειώνοντας ταυτόχρονα τα επακόλουθα στάδια καθαρισμού του υδρογόνου. Ο Moller και οι συνεργάτες του [11] πρότειναν ότι μπορεί να επιτευχθεί εξοικονόμηση καυσίμου μέχρι 40% με τη χρήση μιας διαδικασίας αναμόρφωσης με ηλιακή ενέργεια. Σε αυτή την μέθοδο χρησιμοποιείται ένα σύστημα ηλιακών συλλεκτών για την συγκέντρωση της ηλιακής ενέργειας, έτσι ώστε να παρασχεθεί η απαιτούμενη ποσότητα θερμότητας.

Η αναμόρφωση του φυσικού αερίου προσφέρει αποδόσεις μετατροπής ενέργειας μεταξύ 65–75% (H₂ LHV) για τις μικρές αποκεντρωμένες μονάδες και έως 85% για τα μεγάλα κεντροποιημένα συστήματα παραγωγής υδρογόνου. Εάν ο ατμός σε περίσσεια επαναχρησιμοποιείται, η συνολική απόδοση μπορεί να είναι υψηλότερη. Προσφάτως έχει βελτιωθεί σημαντικά η συνεκτικότητα των μικρής κλίμακας αναμορφωτών (10 x 3 x 3 m) και η επιτευχθείσα δυναμικότητά τους (5.5-7.5 GJ/h), αλλά απαιτείται περαιτέρω έρευνα και ανάπτυξη για να μειωθεί το κόστος και να αυξηθεί η απόδοση. Η συμπίεση του H₂ και η CCS (στις μεγάλες μονάδες) μπορούν η κάθε μία να μειώσουν την καθαρή απόδοση κατά 5-10%. Η CCS στις μικρές εγκαταστάσεις δεν είναι οικονομικά συμφέρουσα με τα σημερινά δεδομένα.

Πίνακας 2.1: Τεχνικά και οικονομικά στοιχεία για τις διαφορετικές τεχνολογίες SMR [12, 13].

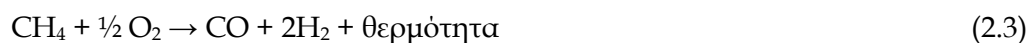
		Μικρής κλίμακας SMR		Μεγάλης κλίμακας SMR		Ηλιακός αναμορφωτής
		Τεχνολογία αιχμής	Μακροπρόθεσμος στόχος	Τεχνολογία αιχμής	Μακροπρόθεσμος στόχος	Μακροπρόθεσμος στόχος
Τεχνικά στοιχεία						
Δυναμικότητα φυσικού αερίου	kW	4500	4275	405000	385000	125000
Ηλιακή θερμότητα	kW					47700
Παραγωγή H ₂	Nm ³ /h	1000	1000	100.000	100.000	50.000
Πίεση	Bar	16	16	30	30	
Απόδοση (H ₂ LHV)	%	67	70	74	78	87
Διάρκεια ζωής	Έτη	25	25	25	25	20
Χρόνος εκμετάλλευσης	hr/yr	8000	8000	8000	8000	2000
Οικονομικά στοιχεία						
Κόστος επένδυσης	€ ₂₀₀₀ /kW _{H2}	690	655	335	320	370
Σταθερό κόστος	%Επένδυση/yr	5	5	2	2	5,5
Λειτουργικό κόστος	€ ₂₀₀₀ /Nm ³	0.003	0.003	0.003	0.003	0.013

Σε τρέχουσες τιμές του φυσικού αερίου (4–6 €/GJ), το κόστος του H₂ που παράγεται από την αναμόρφωση του κυμαίνεται μεταξύ 7–10 €/GJ H₂ (για παραγωγή μεγάλης κλίμακας) έως περισσότερο από 20 €/GJ. Η τελική βέβαια τιμή θα επηρεάζεται από τις τρέχουσες τιμές του φυσικού αερίου, τις εμπλεκόμενες διεργασίες και τις οικονομίες κλίμακας. Η μικρής

κλίμακας αποκεντρωμένη παραγωγή υδρογόνου μπορεί να υπερβεί τα 33 €/GJ. Το συμπιεσμένο H₂ σε φιάλες μπορεί να κοστίσει 60-70 €/GJ (περιλαμβανομένου της παράδοσης). Υποθέτοντας ότι το φυσικό αέριο κοστίζει 2.5 €/GJ, η τελική τιμή μπορεί να κυμαίνεται από 4 € στις μεγαλύτερες εγκαταστάσεις έως 7-8 €/GJ H₂ στις μικρές εγκαταστάσεις. Το κόστος για CCS αναμένεται να προσθέσει επιπλέον περίπου 2 €/GJ, ανάλογα με τη διεργασία CCS που θα χρησιμοποιηθεί και το επίπεδο της κλίμακας. Ο πίνακας 2.1 συνοψίζει τα τεχνικά και οικονομικά χαρακτηριστικά για μικρής κλίμακας SMR, μεγάλης κλίμακας SMR και για έναν αναμορφωτή που λειτουργεί με ηλιακή ενέργεια.

2.3.2.2 Μερική οξείδωση

Η διεργασία της μερικής οξείδωσης χρησιμοποιείται στα διωλιστήρια για τη μετατροπή των υδρογονανθρακικών παραπροϊόντων σε υδρογόνο, CO, CO₂ και νερό. Το μεθάνιο μπορεί να μετατραπεί σε υδρογόνο μέσω της μερικής οξείδωσης, η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί καταλυτικά ή μη καταλυτικά ή με συνδυασμό και των δύο [14]. Η μερική οξείδωση (εξίσωση 2.3) είναι μια διεργασία αναμόρφωσης στην οποία τα καύσιμα καίγονται μερικώς (το οξυγόνο που τροφοδοτείται στο σύστημα είναι υπό-στοιχειομετρικό) σε μια εξώθερμη αντίδραση που παρέχει την απαιτούμενη θερμότητα για άλλες αντιδράσεις στο σύστημα αναμόρφωσης ώστε να παραχθεί μονοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο (εξίσωση 2.3). Σε αυτήν την διεργασία παράγεται θερμότητα και ως εκ τούτου είναι δυνατός ένας πιο συνεκτικός σχεδιασμός δεδομένου ότι δεν υπάρχει περαιτέρω ανάγκη για την θέρμανση του αντιδραστήρα.



Επιπλέον, το υδρογόνο μπορεί επίσης να παραχθεί από το πετρέλαιο, τη βενζίνη, και τη μεθανόλη μέσω της αναμόρφωσης τους. Αυτή όμως η διεργασία μερική οξείδωσης απαιτεί επίσης τη χρήση καθαρού οξυγόνου, και όπως με την περίπτωση αεριοποίησης του άνθρακα, είναι λιγότερο αποδοτική και εκπέμπει περισσότερο διοξείδιο του άνθρακα σε σχέση με την αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό. Το γεγονός αυτό έχει οδηγήσει τις πετροχημικές βιομηχανίες να εστιάσουν και αυτές το ενδιαφέρον τους στην ανάπτυξη τεχνολογιών απομάκρυνσης και δέσμευσης του άνθρακα [5]. Αυτή η μη-καταλυτική διεργασία λαμβάνει χώρα στους 1300-1500 °C και σε πιέσεις 30-100 bar. Η μερική οξείδωση ακολουθείται από μια διεργασία αποθείωσης, μετατόπισης προς CO και τέλος απομάκρυνσης του CO₂. Η μέθοδος της μερικής οξείδωσης των βαρέων υδρογονανθράκων αφορά μόνο στην παραγωγή υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα.

2.3.2.3 Αυτόθερμη αναμόρφωση

Η αυτόθερμη μετατροπή του μεθανίου σε H_2 πραγματοποιείται στους $850^{\circ}C$, όπου συνδυάζονται οι διεργασίες της μερικής οξείδωσης και της καταλυτικής αναμόρφωσης [15]. Με χρήση της μεθόδου αυτής είναι δυνατό να επιτευχθεί μετατροπή μεθανίου 60-65% με εκλεκτικότητα 80% προς παραγωγή υδρογόνου. Σύμφωνα με το μηχανισμό της διαδοχικής καύσης/αναμόρφωσης του μεθανίου, το CH_4 αρχικά οξειδώνεται προς CO_2 και H_2O , ενώ παράγεται αέριο σύνθεσης από την περαιτέρω διεργασία αναμόρφωσης του υδρογονάνθρακα. Ο δεύτερος μηχανισμός βασίζεται στην άμεση μερική οξείδωση του CH_4 , όπου το CO_2 και το H_2O παράγονται μέσω των παράλληλων αντιδράσεων καύσης ή από την περαιτέρω οξείδωση του CO και του H_2 . Καθεμία από τις παραπάνω διεργασίες έχει συγκεκριμένα πλεονεκτήματα αλλά και προκλήσεις, τα οποία συνοψίζονται στον πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.2: Σύγκριση των τεχνολογιών παραγωγής H_2 από φυσικό αέριο.

Τεχνολογία	SMR	ATR ή POX
Οφέλη	Υψηλή απόδοση	Μικρότερο μέγεθος
	Εκπομπές	Υψηλό κόστος για μικρές μονάδες
	Υψηλό κόστος για μεγάλες μονάδες	Απλό σύστημα
Προκλήσεις	Πολυπλοκότητα συστήματος	Χαμηλότερη απόδοση
	Ευαίσθητη στη ποιότητα του φυσικού αερίου	Καθαρισμός H_2
		Εκπομπές

Η κατανεμημένη (μη-αποκεντρωμένη) παραγωγή χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη το φυσικό αέριο θα μπορούσε να είναι η χαμηλότερου κόστους επιλογή κατά τη διάρκεια μετάβασης στην εποχή της οικονομίας υδρογόνου. Η κύρια πρόκληση είναι να αναπτυχθεί μια συσκευή παραγωγής υδρογόνου με αποδεδειγμένη ικανότητα να μπορεί να παρασκευαστεί μαζικά και να λειτουργεί αξιόπιστα και ακίνδυνα με όσο το δυνατό μικρότερη περιοδική συντήρηση. Ειδικότερα και όσον αφορά στην ικανότητα για μαζική παραγωγή, αυτή απαιτείται προκειμένου να ικανοποιηθεί η ζήτηση κατά τη διάρκεια της μετάβασης στην οικονομία του υδρογόνου και να ελαχιστοποιηθεί το κόστος παραγωγής (οικονομία κλίμακας).

Αυτές οι μονάδες θα πρέπει αρχικά να διακρίνονται από την υψηλή απόδοση που θα πρέπει να επιτυγχάνουν και να συμπεριλαμβάνουν όλα εκείνα τα απαραίτητα βοηθητικά υποσυστήματα προκειμένου να ικανοποιούνται οι απαιτήσεις για υψηλής καθαρότητας υδρογόνο που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε κυψέλες καυσίμου. Η τεχνολογία για τη διεργασία της ατμοαναμόρφωσης είναι διαθέσιμη για αυτήν την εφαρμογή. Εάν θα είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί η μερική οξείδωση ή η αυτόθερμη αναμόρφωση για τη

κατανεμημένη παραγωγή του υδρογόνου φαίνεται να εξαρτάται από την ανάπτυξη νέων μεθόδων για την ανάκτηση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου ή το διαχωρισμό του παραγόμενου υδρογόνου από το άζωτο.

2.3.3 Παραγωγή από τον άνθρακα/λιγνίτη

2.3.3.1 Αεριοποίηση άνθρακα/λιγνίτη

Ο άνθρακας μπορεί επίσης να αναμορφωθεί για να παραχθεί υδρογόνο, μέσω ποικίλων διεργασιών αεριοποίησης (π.χ. σταθερής κλίνης, ρευστοστερεάς κλίνης κ.α.) [16]. Η συγκεκριμένη διεργασία εφαρμόζεται εμπορικά αλλά μπορεί να θεωρηθεί ανταγωνιστικότερη της αναμόρφωσης του μεθανίου μόνο σε περιπτώσεις όπου το φυσικό αέριο είναι ακριβό. Το μέγεθος των παγκόσμιων αποθεμάτων άνθρακα έχει προτρέψει τους επιστήμονες να προτείνουν ότι ο άνθρακας μπορεί να θεωρηθεί ως κύρια πρώτη ύλη για την παραγωγή υδρογόνου, το οποίο θα μπορούσε να επιτρέψει σε χώρες όπως η Κίνα ή η Ινδία να στραφούν προς την οικονομία υδρογόνου. Εντούτοις, αυτό θα απαιτούσε την δέσμευση του άνθρακα που απελευθερώνεται από την αεριοποίηση. Αυτό ίσως διαδραματίσει έναν συμπληρωματικό ρόλο προκειμένου να απαλλαχθεί το ενεργειακό μίγμα από τον άνθρακα και να βελτιωθεί η απόδοση τόσο στην παροχή όσο και στη ζήτηση [17].

Η αεριοποίηση του άνθρακα είναι μια διεργασία που μετατρέπει το στερεό άνθρακα σε ένα αέριο μίγμα που αποτελείται κυρίως από H_2 , CO , CO_2 και CH_4 . Μια χαρακτηριστική αντίδραση που περιγράφει την παραπάνω διεργασία παρουσιάζεται στην εξίσωση 2.4, στην οποία ο άνθρακας μετατρέπεται σε αέριο σύνθεσης:

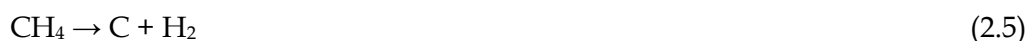


Ο άνθρακας μπορεί να αεριοποιηθεί με πολλούς τρόπους διαφοροποιώντας το μίγμα άνθρακα, οξυγόνου και ατμού μέσα στον αεριοποιητή [16]. Δεδομένου ότι αυτή η αντίδραση είναι ενδόθερμη, απαιτείται επιπλέον θερμότητα, όπως και με την αναμόρφωση του μεθανίου. Το CO που παράγεται μετατρέπεται περαιτέρω σε CO_2 και H_2 μέσω της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου (εξίσωση 2.2). Σε αντίθεση με το H_2 , το τελικό προϊόν αποτελείται από σχετικά καθαρό CO_2 , έτοιμο να συμπιεστεί και να αποθηκευθεί (CCS). Η παραγωγή υδρογόνου από τον άνθρακα είναι εμπορικά ώριμη, αλλά είναι περισσότερο πολύπλοκη σε σχέση με την παραγωγή υδρογόνου με τη μέθοδο SMR. Για τις περισσότερες εφαρμογές απαιτείται ο τελικός καθαρισμός του H_2 . Το κόστος του

παραγόμενου υδρογόνου είναι επίσης υψηλότερο εξαιτίας του αεριοποιητή και της απαίτησης για O₂.

2.3.3.2 Πυρόλυση

Οι υδρογονάνθρακες μπορούν να μετατραπούν σε υδρογόνο χωρίς να παράγεται CO₂, εάν διασπώνται σε μια αρκετά υψηλή θερμοκρασία (που παρέχεται από έναν καυστήρα πλάσματος) απουσία οξυγόνου [18]. Το μεθάνιο παρουσία ενός καταλύτη μπορεί να διασπαστεί και να παραγάγει υδρογόνο και άνθρακα.



Ο άνθρακας μπορεί είτε να απομονωθεί είτε να χρησιμοποιηθεί περαιτέρω από διάφορες βιομηχανίες, π.χ. στη μεταλλουργική βιομηχανία είτε στην κατασκευή ελαστικών αυτοκινήτου. Αυτή η διαδικασία έχει αναπτυχθεί εμπορικά από τη Νορβηγική εταιρεία KVAERNER ENGINEERING S.A.

2.3.4 Υδρογόνο από την διάσπαση του νερού

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από την διάσπαση του νερού μέσω διάφορων διεργασιών που εκτείνονται από την ηλεκτρόλυση του νερού, φωτο(ηλιακή)-ηλεκτρόλυση, φωτοβιολογική παραγωγή έως την διάσπαση του νερού σε υψηλή θερμοκρασία.

2.3.4.1 Ηλεκτρόλυση του νερού

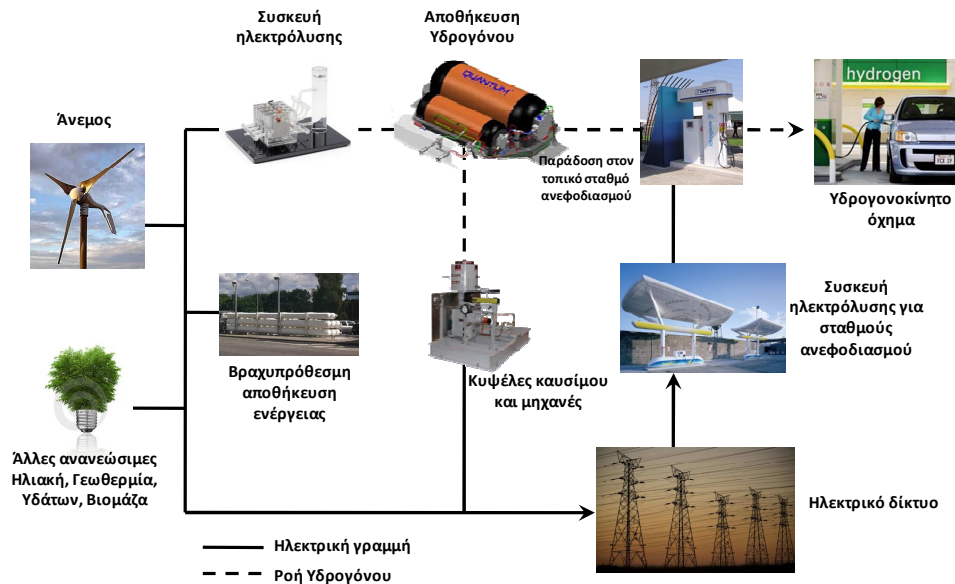
Μια ελπιδοφόρος και ιστορική μέθοδος για την παραγωγή υδρογόνου είναι η ηλεκτρόλυση του νερού, μια ηλεκτροχημική διεργασία, η οποία περιλαμβάνει τη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας για τον διαχωρισμό του νερού στα συστατικά του, π.χ. σε υδρογόνο και οξυγόνο, όπως απεικονίζεται στην εξίσωση 2.6. Σήμερα, περίπου 4% της παγκόσμιας παραγωγής υδρογόνου παράγεται από την ηλεκτρόλυση του νερού [19]. Αυτή η διεργασία είναι ήδη οικονομικά αποδοτική για την παραγωγή υπερ-καθαρού υδρογόνου σε μικρές ποσότητες, εντούτοις, εξακολουθεί να παραμένει ακριβή για εφαρμογές μεγαλύτερης κλίμακας, λόγω κυρίως της απαιτούμενης ηλεκτρικής ενέργειας, η οποία κοστίζει αυτήν την περίοδο τρεις έως πέντε φορές περισσότερο έναντι των αντίστοιχων πρώτων υλών ορυκτών καυσίμων.



Η συνολική ενέργεια που απαιτείται για την ηλεκτρόλυση του νερού αυξάνεται ελάχιστα με τη θερμοκρασία, ενώ η απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια μειώνεται. Μια διεργασία

ηλεκτρόλυσης σε υψηλές θερμοκρασίες πιθανόν να είναι προτιμητέα όταν υπάρχει διαθέσιμη θερμότητα υψηλής θερμοκρασίας.

Ενώ η ηλεκτρόλυση του νερού είναι η ακριβότερη διεργασία παραγωγής υδρογόνου σήμερα, κυρίως λόγω της απαιτούμενης ηλεκτρικής ενέργειας, το συνολικό κόστος αναμένεται να μειωθεί λαμβάνοντας υπόψη την υψηλή απόδοση των νέων συστημάτων και την ένταξη των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, οι οποίες είναι δυνατό να συνδυαστούν με την ηλεκτρόλυση του νερού [20]. Το κόστος της ηλεκτρόλυσης που βασίζεται στην ηλιακή και αιολική ενέργεια είναι ακόμα υψηλό, αλλά αναμένεται να μειωθεί στο μισό κατά τη διάρκεια της επόμενης δεκαετίας. Επιπλέον, επειδή το υδρογόνο παράγεται επιτόπου και κατά παραγγελία, δεν απαιτείται ούτε η μεταφορά του ούτε και η αποθήκευσή του, καθιστώντας το υδρογόνο που παράγεται από την ηλεκτρόλυση οικονομικά βιώσιμο και ανταγωνιστικό. Τα οικονομικά μεγέθη είναι δυνατό να βελτιωθούν επίσης με την αναμενόμενη μελλοντική μαζική παραγωγή (οικονομίες κλίμακας) των μικρών συσκευών ηλεκτρόλυσης, οι οποίες θα δύνανται να κλιμακώνονται από μικρές σε μεγάλες μονάδες με σχετικά απλό τρόπο, θα χρησιμοποιούν λιγότερο ακριβή ενέργεια (και υδροηλεκτρική) τις ώρες αιχμής, και θα επιτυγχάνουν αποδόσεις της τάξης του 70–85%.



Σχήμα 2.4: Ηλεκτρόλυση που τροφοδοτείται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας.

Η ηλεκτρόλυση από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι δυνατό να οδηγήσει σε έναν καθαρό κύκλο υδρογόνου (Σχήμα 2.4). Υδρογόνο από την ηλιακή και την αιολική ενέργεια θα μπορούσε να καλύψει μελλοντικές ενεργειακές απαιτήσεις, αν και το κόστος παράδοσης της

ενέργειας μπορεί να είναι υψηλότερο σε σχέση με την περίπτωση παραγωγής υδρογόνου με την μέθοδο SMR.

Σε βάθος χρόνου, το υδρογόνο θα παρέχει επίσης ένα ιδεατό μέσο αποθήκευσης για ανανεώσιμη ενέργεια. Το υδρογόνο αναμένεται να επιτρέψει την ένταξη στο ενεργειακό σύστημα, ανανεώσιμων πηγών ενέργειας με μη-μόνιμη παροχή (ήλιος, άνεμος) [20]. Κατά συνέπεια, μπορούμε να οραματιστούμε ένα φωτοβολταϊκό ηλιακό πάνελ (ή μία ανεμογεννήτρια) συνδεδεμένο με μία αντιστρεπτής λειτουργίας κυψέλη καυσίμου/κυψέλη ηλεκτρόλυσης, που χρησιμοποιεί ένα μέρος της ηλεκτρικής ενέργειας για να παραγάγει H₂ κατά τη διάρκεια της ημέρας (ή σε ανέμους με υψηλή ταχύτητα), και να καταναλώνει το υδρογόνο κατά τη διάρκεια της νύχτας (ή απουσία αέρα) για να παραγάγει ηλεκτρική ενέργεια. Παρά την αναμφισβήτητη μειωμένη απόδοση αυτού του συστήματος, είναι σαφές ότι θα αποτελούσε μία αδιάλειπτη παροχή ηλεκτρικής ενέργειας.

2.4 Υδρογόνο από τη βιομάζα

Η βιομάζα είναι μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας που θα μπορούσε να διαδραματίσει έναν ουσιαστικό και σημαντικό ρόλο σε ένα διαφοροποιημένο και βιώσιμο ενεργειακό μίγμα. Ως βιομάζα μπορεί να οριστεί οποιαδήποτε ανανεώσιμη πηγή άνθρακα, όπως τα ξύλα, τα υπολείμματα από το ξύλο, οι γεωργικοί καρποί και τα υπολείμματά τους. Τα βιομηχανικά και αστικά απόβλητα θεωρούνται επίσης συχνά ως βιομάζα λόγω των υψηλών ποσοστών τους σε οργανικά απόβλητα [21]. Σήμερα αποτελεί το 14% της παγκόσμιας κατανάλωσης ενέργειας. Οι πρώτες ύλες της βιομάζας μπορούν να μετατραπούν σε προηγμένα βιο-καύσιμα με τη χρήση θερμο-χημικών και βιολογικών διεργασιών. Η καύση, η πυρόλυση, η ταχεία πυρόλυση (flash pyrolysis ή liquefaction) και η αεριοποίηση είναι οι τέσσερις θερμο-χημικές διεργασίες. Η άμεση βιο-φωτόλυση, η έμμεση βιο-φωτόλυση, η βιολογική αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου, η φωτο-ζύμωση και η ζύμωση απουσία φωτός ανήκουν στις βιολογικές διεργασίες.

Η βιομάζα μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για να παραχθεί υδρογόνο χωρίς να απαιτούνται σημαντικές τεχνολογικές προκλήσεις και μεταβολές και δύναται λοιπόν να αποτελέσει την πλέον πρακτική και βιώσιμη (χωρίς παραγωγή άνθρακα) επιλογή για την παραγωγή υδρογόνου. Δεδομένου ότι η βιομάζα είναι ανανεώσιμη και καταναλώνει το ατμοσφαιρικό CO₂ κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης της, η συνεισφορά της σε εκπομπές CO₂ είναι πάρα πολύ μικρή σε σχέση με τη χρήση ορυκτών καυσίμων. Οι διεργασίες για την παραγωγή του υδρογόνου από βιομάζα μπορούν να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες [21]:

- Άμεσοι μέθοδοι παραγωγής (π.χ., αεριοποίηση, πυρόλυση όμοια με αυτή στην περίπτωση του άνθρακα)
- Έμμεσοι τρόποι παραγωγής μέσω της αναμόρφωσης των παραγόμενων βιο-καυσίμων (π.χ. βιοαέριο, βιο-έλαιο)
- Διεργασίες μεταβολισμού για την διάσπαση του νερού μέσω της φωτοσύνθεσης, ή για την διεξαγωγή της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου με χρήση φωτο-βιολογικών οργανισμών.

Η καύση αφορά στην άμεση οξείδωση της βιομάζας με αέρα για να μετατρέψει τη χημική ενέργεια της βιομάζας σε θερμότητα, μηχανική ή ηλεκτρική ενέργεια χρησιμοποιώντας εξοπλισμό όπως οι σόμπες, οι φούρνοι, οι λέβητες ή οι αεριο-στρόβιλοι. Δεδομένου ότι η ενεργειακή απόδοση είναι χαμηλή (10-30%) και τα προϊόντα της διεργασίας αποτελούν αέριους ρύπους, η καύση δεν μπορεί να θεωρηθεί ως η καταλληλότερη διεργασία για χρήση της βιομάζας. Κατά την ταχεία πυρόλυση της βιομάζας, αυτή θερμαίνεται στους 525-600 K σε πίεση 50-200 bar απουσία αέρα. Ένας διαλύτης ή ένας καταλύτης μπορεί να προστεθεί στη διεργασία. Τα μειονεκτήματα της διεργασίας της ταχείας πυρόλυσης της βιομάζας αφορούν στις δυσκολίες που πρέπει να αντιμετωπιστούν προκειμένου να επιτευχθούν οι επιθυμητές συνθήκες λειτουργίας και στην αναμενόμενη χαμηλή παραγωγή υδρογόνου. Επομένως, η διεργασία της ταχείας πυρόλυσης της βιομάζας δεν ευνοεί την παραγωγή υδρογόνου. Άλλες θερμο-χημικές (πυρόλυση και αεριοποίηση) και βιολογικές (βιο-φωτόλυση, βιολογική αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου ζύμωση) διεργασίες είναι εφικτές και έχουν συγκεντρώσει την προσοχή και το ενδιαφέρον πολλών ερευνητικών ομάδων για την παραγωγή υδρογόνου [21].

2.4.1 Ζύμωση βιομάζας

Η ζύμωση είναι μια αναερόβια διεργασία απουσία φωτός, όμοια με την αναερόβια χώνευση, για την παραγωγή H_2 . Τα βακτήρια που παράγουν το H_2 στο σκοτάδι μπορούν να καλλιεργηθούν σε καθαρές καλλιέργειες ή να εμφανιστούν σε μικτές καλλιέργειες, όπως η αναερόβια χώνευση της λυματολάσπης ενός βιολογικού καθαρισμού. Το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής του H_2 με αυτή την διαδικασία προέρχεται από τον αναερόβιο μεταβολισμό ενζύμων που προκύπτουν κατά τη διάρκεια του καταβολισμού των διάφορων υποστρωμάτων. Αντίθετα από τη βιο-φωτόλυση που παράγει μόνο H_2 , τα προϊόντα της ζύμωσης απουσίας φωτός είναι συνήθως H_2 και CO_2 που συνδυάζονται με άλλα αέρια, όπως το CH_4 ή το H_2S , ανάλογα με την αντίδραση και το χρησιμοποιούμενο υπόστρωμα. Η

ποσότητα του παραγόμενου υδρογόνου από τη ζύμωση απουσία φωτός εξαρτάται από το pH, τον υδραυλικό χρόνο παραμονής (HRT) και τη μερική πίεση του αερίου. Για τη βέλτιστη παραγωγή υδρογόνου, το pH πρέπει να διατηρείται μεταξύ 5 και 6 [22]. Η μερική πίεση του H₂ είναι μια ακόμα σημαντική παράμετρος που επηρεάζει την παραγωγή υδρογόνου. Όταν η συγκέντρωση του υδρογόνου αυξάνεται, η αντίδραση μετατοπίζεται προκειμένου να παραγάγει περισσότερα οξειδωμένα υποστρώματα, όπως λακτόζη, αιθανόλη, ακετόνη, βουτανόλη ή αλανίνη, τα οποία, στη συνέχεια, μειώνουν την αναμενόμενη παραγωγή υδρογόνου [23].

2.4.2 Αεριοποίηση και πυρόλυση βιομάζας

Η θερμο-χημική μέθοδος της αεριοποίησης αφορά στην μετατροπή μίας ανθρακούχας τροφοδοσίας σε ένα χαμηλού ή μέσου ενεργειακού περιεχομένου αέριο μίγμα μέσω της μερικής οξείδωσης σε υψηλές θερμοκρασίες [24]. Η αεριοποίηση του άνθρακα είναι μια καθιερωμένη τεχνολογία και κατά συνέπεια και η τεχνολογία της αεριοποίησης της βιομάζας έχει ωφεληθεί σημαντικά από την υφιστάμενη τεχνολογία. Εντούτοις, οι δύο τεχνολογίες δεν είναι δυνατό να συγκριθούν άμεσα λόγω των διαφορετικών ιδιοτήτων στην πρώτη ύλη (π.χ. ενεργότητα του απανθρακώματος, γενική σύσταση τροφοδοσίας, σύσταση τέφρας, περιεκτικότητα σε υγρασία, πυκνότητα).

Η πυρόλυση αφορά στην θερμική διάσπαση που πραγματοποιείται απουσία οξυγόνου. Αποτελεί πάντα το πρώτο βήμα σε διεργασίες καύσης και αεριοποίησης, όπου ακολουθείται από τη συνολική ή μερική οξείδωση των αρχικών προϊόντων. Η χαμηλότερη απαιτούμενη θερμοκρασία για τη διεργασία και οι μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής ευνοούν την παραγωγή ενεργοποιημένου άνθρακα. Η υψηλή θερμοκρασία και οι μεγαλύτεροι χρόνοι παραμονής αυξάνουν τη μετατροπή της βιομάζας σε βιο-αέριο ενώ μία μέση θερμοκρασία και μικρότεροι χρόνοι παραμονής ευνοούν την παραγωγή υγρών προϊόντων (π.χ. βιο-έλαιο).

Γενικά, τα κυριότερα αέρια προϊόντα που παράγονται από την πυρόλυση της βιομάζας είναι το H₂, το CO₂, το CO και διάφοροι αέριοι υδρογονάνθρακες, ενώ στην περίπτωση της αεριοποίησης της βιομάζας είναι το H₂, το CO₂, το CO και το N₂. Είναι πλέον γνωστό ότι η χρήση συστημάτων αεριοποίησης + πυρόλυσης επιτρέπει την αντιμετώπιση πλήθους τεχνικών και μη εμποδίων, υποδεικνύοντας ουσιαστικά την ταυτόχρονη χρήση και των δύο τεχνολογιών.

Αντί της άμεσης αεριοποίησης της βιομάζας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ταχεία πυρόλυση για να παραχθεί ένα υγρό ενδιάμεσο προϊόν που ονομάζεται βιο-έλαιο, από το οποίο μπορεί να παραχθεί υδρογόνο μέσω της διεργασίας αναμόρφωσης με ατμό [25]. Η βιομάζα αρχικά ξηραίνεται και στην συνέχεια μετατρέπεται σε ένα έλαιο μέσω της ταχείας έκθεσης της σε υψηλή θερμότητα σε έναν αντιδραστήρα ρευστοστερέας κλίνης. Το απανθράκωμα και τα αέρια που παράγονται καίγονται περαιτέρω για να παρέχουν την απαιτούμενη θερμότητα στον αντιδραστήρα, ενώ τα υγρά προϊόντα ψύχονται, συμπυκνώνονται και ανακτούνται.

2.5 Σημερινή κατάσταση, προοπτικές και εμπόδια για την παραγωγή υδρογόνου

2.5.1 Κεντροποιημένη παραγωγή υδρογόνου

Η βιομηχανική (μεγάλης κλίμακας) παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα μπορεί να θεωρηθεί εμπορική τεχνολογία. Η παραγωγή υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα διακρίνεται από το σχετικά χαμηλό κόστος της μονάδας, αν και το κόστος παραγωγής του υδρογόνου από το φυσικό αέριο στις μεσαίου μεγέθους εγκαταστάσεις μπορεί να μειωθεί έως το αντίστοιχο κόστος που επιτυγχάνεται στις μεγάλης κλίμακας εγκαταστάσεις. Μια σημαντική πρόκληση που πρέπει να αντιμετωπιστεί είναι η διεργασία παραγωγής του υδρογόνου να έχει ουδέτερο ανθρακικό αποτύπωμα. Οι διάφορες επιλογές που υφίστανται για CCS δεν είναι δυνατό να θεωρηθούν σήμερα πλήρως τεχνικά και οικονομικά εφαρμόσιμες. Απαιτούν περαιτέρω έρευνα & ανάπτυξη στις διεργασίες απορρόφησης ή διαχωρισμού, επεξεργασίας, καθώς επίσης και στην αποδοχή που θα πρέπει να υπάρχει για την αποθήκευση του CO₂. Είναι επίσης σημαντικό να αυξηθεί η απόδοση των εγκαταστάσεων, να μειωθεί το αρχικό κόστος και να ενισχυθεί η αξιοπιστία και η ευελιξία στην λειτουργία.

Για καθαρισμό και διαχωρισμό (του υδρογόνου ή του CO₂ από το παραγόμενο αέριο μίγμα) του υδρογόνου απαιτείται περαιτέρω έρευνα & ανάπτυξη. Αυτό περιλαμβάνει την ανάπτυξη καταλυτών, υλικών προσρόφησης και μεμβρανών διαχωρισμού αερίων για την παραγωγή και τον καθαρισμό του υδρογόνου. Αν χρησιμοποιηθούν διεργασίες συνδυασμένου κύκλου με αεριοποίηση (IGCC) είναι δυνατό να επιτευχθεί η συμπαραγωγή υδρογόνου και θερμικής/ηλεκτρικής ισχύος. Οι διεργασίες IGCC αποτελούν την πλέον προηγμένη και αποδοτική λύση, στην οποία ο άνθρακας που περιέχεται στα καύσιμα αφαιρείται και το υδρογόνο παράγεται σε μια διεργασία προ-καύσης. Όμως, η οικονομικά βέλτιστη παραγωγή υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα απαιτεί και μεγάλη ζήτηση στην αγορά, καθώς επίσης και την κατασκευή μιας νέας υποδομής γραμμών μεταφοράς και διανομής του υδρογόνου και αντίστοιχων υποδομών για την αποθήκευση του CO₂. Στο μέλλον, η

κεντροποιημένη παραγωγή υδρογόνου από υψηλής θερμοκρασίας διεργασίες που θα βασίζονται στην ανανεώσιμη ενέργεια και στην απορριπτόμενη θερμότητα (π.χ. πυρηνικοί σταθμοί) θα μπορεί επίσης να αποτελέσει μια επιλογή για αειφόρο ανάπτυξη χωρίς να απαιτείται επιπρόσθετα η δέσμευση και αποθήκευση του CO₂.

2.5.2 Κατανεμημένη παραγωγή υδρογόνου

Η κατανεμημένη παραγωγή υδρογόνου μπορεί να βασιστεί τόσο στην ηλεκτρόλυση του νερού όσο και στις διεργασίες του φυσικού αερίου που αναφέρθηκαν παραπάνω. Το όφελος αφορά στις μειωμένες απαιτήσεις για τη μεταφορά του καυσίμου υδρογόνου, και ως εκ τούτου στην μείωση των αναγκών για την κατασκευή νέων υποδομών μεταφοράς υδρογόνου. Η κατανεμημένη παραγωγή θα χρησιμοποιούσε επίσης την υπάρχουσα υποδομή, όπως αυτή του φυσικού αερίου ή του νερού και της ηλεκτρικής ενέργειας. Εντούτοις, το κόστος παραγωγής είναι υψηλότερο στις μικρότερες εγκαταστάσεις παραγωγής, και οι αποδόσεις θα είναι πιθανά μικρότερες σε σύγκριση με την κεντροποιημένη παραγωγή σε μεγάλη κλίμακα. Επίσης, είναι πολύ δύσκολο στις μικρής κλίμακας μονάδες παραγωγής υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα να αναπτυχθούν συστήματα δέσμευσης και αποθήκευσης του παραγόμενου CO₂. Οι μικρής κλίμακας αναμορφωτές θα επιτρέψουν τη χρήση των υφιστάμενων υποδομών του φυσικού αερίου για την παραγωγή του υδρογόνου επί του τόπου από τον καταναλωτή. Τέτοιοι αναμορφωτές επομένως αποτελούν μια σημαντικότερη τεχνολογία για τη μετάβαση στην εποχή της οικονομίας του υδρογόνου. Η διαθεσιμότητα των αναμορφωτών στην αγορά είναι περιορισμένη και οι περισσότεροι αναμορφωτές βρίσκονται αυτήν την περίοδο στο στάδιο της έρευνας και ανάπτυξης.

Ορισμένες από τις προαναφερόμενες δυσκολίες ενέχουν προκλήσεις και απαιτούν περισσότερη προσπάθεια από τους υπεύθυνους για την ανάπτυξη της τεχνολογίας και τους προμηθευτές. Τα επιτεύγματα της τεχνολογίας τα τελευταία χρόνια είναι αξιόλογα και τα τυχόν χάσματα που υπάρχουν έχουν γεφυρωθεί σημαντικά. Ο όγκος των εμπορικών διατάξεων αποτελεί μια ιδιαίτερα σημαντική απαίτηση της αγοράς. Οι προμηθευτές έχουν μειώσει σημαντικά τον συνολικό όγκο. Το βέλτιστο σύστημα για το μέλλον θα ήταν η οποιαδήποτε διάταξη για την παραγωγή υδρογόνου να τοποθετείται υπογείως σε ένα χώρο 10 x 3 x 3 m για δυναμικότητες παραγωγής υδρογόνου της τάξης των 500-700 Nm³/h. Ο στόχος αυτό θεωρείται εφικτός. Εντούτοις, ο χώρος που απαιτείται για την παραγωγή του υδρογόνου αποτελεί ένα σημαντικό μειονέκτημα.

2.5.3 Δυνατότητες και εμπόδια

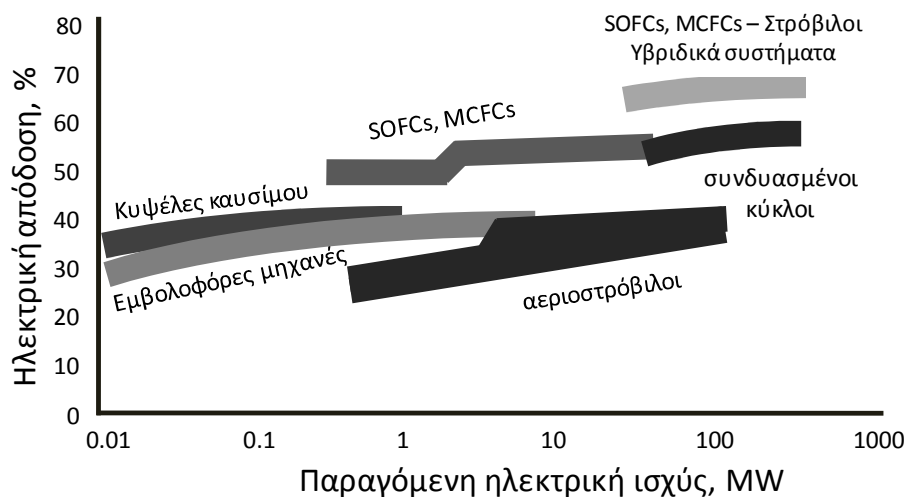
Το υδρογόνο είναι πιθανό να κερδίσει ένα σημαντικό μερίδιο της αγοράς ενέργειας κατά τη διάρκεια των ερχόμενων δεκαετιών εάν το κόστος παραγωγής, διανομής και τελικής χρήσης του υδρογόνου μειωθούν σημαντικά, και εάν τεθούν σε ισχύ αποτελεσματικές πολιτικές για αύξηση της απόδοσης, μείωση των εκπομπών του CO₂ και βελτίωση του ενεργειακού εφοδιασμού και της σχετιζόμενης ασφάλειας. Το κόστος παραγωγής H₂ πρέπει να μειωθεί κατά 3 έως 10 φορές (ανάλογα με την τεχνολογία και την διεργασία). Συγχρόνως τα κίνητρα μείωσης των εκπομπών σε 17–33 €/tCO₂ (ανάλογα με την τιμή των ορυκτών καυσίμων) θα βοηθούσαν να καταστήσουν το καύσιμο H₂ ανταγωνιστικότερο οικονομικά. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η αύξηση των εκπομπών κατά τη διάρκεια των ερχόμενων δεκαετιών θα μπορούσε να μειωθούν σημαντικά ώστε οι αναμενόμενες εκπομπές το 2050 να έχουν ελαττωθεί κατά το ήμισυ.

Το ανανεώσιμο υδρογόνο αναμένεται ότι θα διαδραματίσει έναν σημαντικό ρόλο μακροπρόθεσμα. Ο σχεδιασμός της μετάβασης προς τις τεχνολογίες παραγωγής ανανεώσιμου υδρογόνου θα επηρεαστεί έντονα από την αρχική υποδομή που θα απαιτηθεί για να επιτρέψει σε ένα αρχικό στάδιο την μαζική διείσδυση του στην αγορά. Λόγω της διάρκειας ζωής μιας τυπικής εγκατάστασης (περίπου 20 έτη) για τον βασικό εξοπλισμό όπως οι συσκευές ηλεκτρόλυσης, οι σταθμοί ανεφοδιασμού ή οι μεγάλης κλίμακας αναμορφωτές, οι επιλογές που θα γίνουν τώρα για τα μεγάλης κλίμακας επιδεικτικά έργα και η ακόλουθη φάση εισαγωγής στην αγορά θα φέρουν τα πρώτα αποτελέσματα μετά το 2030.

2.6 Κυψέλες Καυσίμου

2.6.1 Εισαγωγή

Οι κυψέλες καυσίμου θεωρούνται ως η βέλτιστη τεχνολογία μετατροπής ενέργειας για την μεγιστοποίηση της απόδοσης σε παραγόμενη ισχύ, με χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο [26]. Οι σημερινές κυψέλες καυσίμου επιτυγχάνουν αποδόσεις της τάξης των 40-55% ως προς την κατώτερη θερμογόνο δύναμη (LHV) ανεξάρτητα από το μέγεθός τους, ενώ οι υβριδικοί κύκλοι αεριοστροβίλων- κυψελών καυσίμου είναι δυνατό να υπερβούν το 70% ως προς το LHV (Σχήμα 2.5).



Σχήμα 2.5: Συγκριτική απόδοση (% LHV) των συστημάτων παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος [27].

Οι κυψέλες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις που μετατρέπουν τη χημική ενέργεια των καυσίμων άμεσα σε ηλεκτρική, παρακάμπτοντας τους θερμοδυναμικούς περιορισμούς που διέπουν τις συμβατικές θερμικές μηχανές. Αποτελούνται από τον ηλεκτρολύτη, ο οποίος βρίσκεται σε άμεση επαφή με δύο πορώδη ηλεκτρόδια. Όλοι οι τύποι κυψελών καυσίμου συνδυάζουν το υδρογόνο και το οξυγόνο για να παράγουν συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα, νερό και θερμότητα. Ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτρολύτη οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να ταξινομηθούν σε (πίνακας 2.3):

1. Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) (ή κυψέλες καυσίμου πολυμερικού ηλεκτρολύτη PEMFCs), οι οποίες αποτελούνται από μία πολυμερική μεμβράνη αγωγό ιόντων H^+ , ως ηλεκτρολύτη. Μέσω αυτής της μεμβράνης τα πρωτόνια που παρήχθησαν στην άνοδο μεταφέρονται στην κάθοδο, η οποία είναι εκτεθειμένη σε ατμοσφαιρικό αέρα. Στην κάθοδο τα πρωτόνια ηλεκτρο-οξειδώνονται προς σχηματισμό νερού σε χαμηλές θερμοκρασίες.
2. Κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC), που χρησιμοποιούν κεραμικές μεμβράνες αγωγούς ιόντων οξυγόνου ως ηλεκτρολύτη. Το υδρογόνο ηλεκτρο-οξειδώνεται στην άνοδο από τα ανιόντα οξυγόνου, O^{2-} , που προέρχονται από την αναγωγή που λαμβάνει χώρα στην πλευρά της καθόδου, του οξυγόνου της ατμόσφαιρας σε υψηλές θερμοκρασίες.
3. Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC), με χρήση τηγμένου ανθρακικού άλατος (σε μήτρες $LiAlO_2$) ως ηλεκτρολύτη, ο οποίος άγει ανιόντα CO_3^{2-} που παράγονται στην κάθοδο, η οποία είναι εκτεθειμένη σε μίγματα O_2/CO_2 . Τα συγκεκριμένα ανιόντα ηλεκτρο-οξειδώνουν το H_2 στην άνοδο σε υψηλές θερμοκρασίες.

4. Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC), με συμπυκνωμένο διάλυμα KOH (σε μήτρες ασβέστου) ως ηλεκτρολύτη, το οποίο άγει ανιόντα OH⁻ που παράγονται στην κάθοδο, η οποία είναι εκτεθειμένη σε μίγμα O₂/H₂O. Τα ανιόντα OH⁻ στην συνέχεια ηλεκτρο-οξειδώνουν το H₂ (καύσιμο) στην άνοδο σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες, και
5. Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC) με συμπυκνωμένο διάλυμα H₃PO₄ (σε μήτρες καρβιδίου του πυριτίου) ως ηλεκτρολύτη, το οποίο άγει κατιόντα H⁺ που παράγονται στην άνοδο. Τα πρωτόνια οδεύουν προς την κάθοδο, η οποία εκτίθεται σε ατμοσφαιρικό αέρα, όπου ηλεκτρο-οξειδώνονται προς παραγωγή νερού σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες.

Ανεξάρτητα από το συγκεκριμένο τύπο κυψελών καυσίμου, τα αέρια καύσιμα (συνήθως υδρογόνο) και τα οξειδωτικά αέρια μίγματα (συνήθως ατμοσφαιρικός αέρας) τροφοδοτούνται συνεχώς στην άνοδο και στην κάθοδο, αντίστοιχα. Τα αέρια ρεύματα των αντιδρώντων δεν αναμιγνύονται, δεδομένου ότι τα διαχωρίζει ο ηλεκτρολύτης. Η ηλεκτροχημική καύση του υδρογόνου και η ηλεκτροχημική αναγωγή του οξυγόνου, πραγματοποιούνται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, το πορώδες των οποίων παρέχει την απαραίτητη επιφάνεια για αυτές τις αντιδράσεις προκειμένου να ενισχυθούν καθώς επίσης και για να διευκολύνουν τη μεταφορά μάζας των αντιδρώντων/προϊόντων από/προς τον ηλεκτρολύτη προς/από την αέρια φάση.

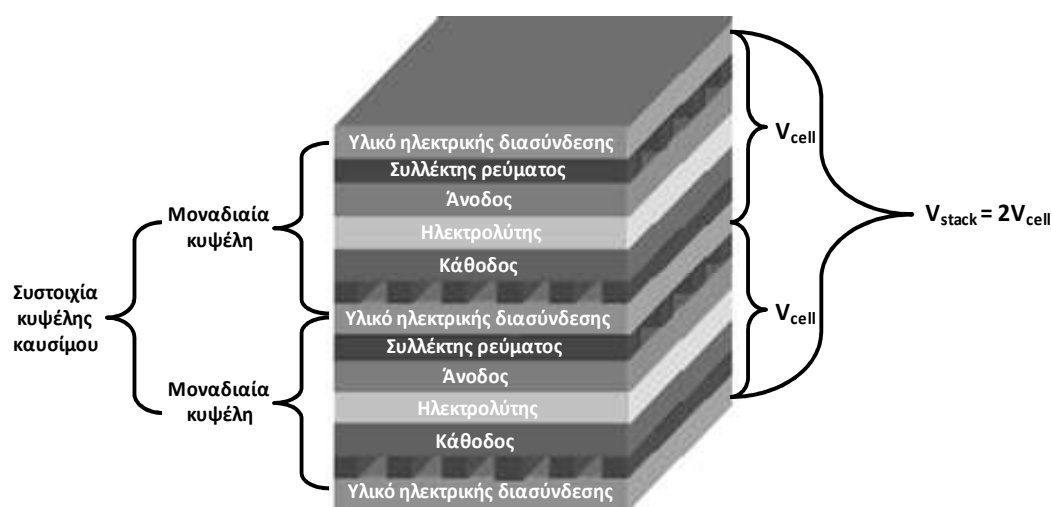
Σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος, οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις περιλαμβάνουν διάφορα διαδοχικά βήματα, συμπεριλαμβανομένης της προσρόφησης/εκρόφησης, της επιφανειακής διάχυσης των αντιδρώντων ή των προϊόντων και της μεταφοράς φορτίου προς ή από το ηλεκτρόδιο. Η μεταφορά φορτίου περιορίζεται σε ένα στενό (σχεδόν μονοδιάστατο) όριο τριών φάσεων (trb) μεταξύ της αέριας φάσης, του ηλεκτρολύτη και του ηλεκτροδίου-καταλύτη.

Πίνακας 2.3: Τύποι κυψελών καυσίμου.

	Ανοδική αντίδραση	Ηλεκτρολύτης	Καθοδική αντίδραση
PEFC	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	Πολυμερικές μεμβράνες Αγώγιμο ιόν: H ⁺	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
SOFC	$2\text{H}_2 + 2\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	Μικτά κεραμικά οξειδία Αγώγιμο ιόν: O ²⁻	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$
MCFC	$2\text{H}_2 + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^-$	Μίγμα τηγμένων ανθρακικών αλάτων Αγώγιμο ιόν: CO ₃ ²⁻	$\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$
PAFC	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	Διάλυμα H ₃ PO ₄ Αγώγιμο ιόν: H ⁺	$\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$
AFC	$2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	Διάλυμα KOH Αγώγιμο ιόν: OH ⁻	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

Εκτός από τον ρόλο τους ως καταλύτες, τα ηλεκτρόδια συλλέγουν (άνοδος) ή παρέχουν (κάθοδος) ηλεκτρόνια που συμμετέχουν στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, οπότε θα πρέπει να αποτελούνται από υλικά με υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η συνεχής παροχή (ή άντληση) ηλεκτρονίων, είναι απαραίτητη για την εξέλιξη των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, έχοντας ως αποτέλεσμα μια σταθερή ροή ηλεκτρονίων από την άνοδο προς την κάθοδο. Συγχρόνως, ο ηλεκτρολύτης, με τη μεταφορά των αντιδρώντων υπό μορφή ιοντικών ειδών, ολοκληρώνει το κύκλωμα των κυψελών καυσίμου. Η ηλεκτρο-καύση του υδρογόνου διατηρεί μια διαφορά στο χημικό δυναμικό του ηλεκτρο-ενεργού είδους (το αγώγιμο ιόν) μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, το οποίο αποτελεί την ωθούσα δύναμη για την ιοντική ροή μέσω του ηλεκτρολύτη, η οποία εκφράζεται με το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος ή διαφορετικά με την ηλεκτρεγερτική δύναμή του (emf).

Ένας συλλέκτης ρεύματος, ολοκληρώνει τη δομή μιας κυψέλης καυσίμου, ο οποίος έρχεται σε επαφή με τα πορώδη ηλεκτρόδια, διευκολύνοντας τη μεταφορά των ηλεκτρονίων. Στις πραγματικές διατάξεις κυψελών καυσίμου χρησιμοποιούνται αγώγιμες διασυνδέσεις για να ενώσουν ηλεκτρικά τις μοναδιαίες κυψέλες καυσίμου, προκειμένου να αυξηθεί η αναπτυσσόμενη τάση, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2.6 για την κλασική επίπεδη διάταξη συστοιχίας κυψέλης καυσίμου (το καύσιμο και το οξειδωτικό διαρρέουν τα σχηματιζόμενα κανάλια του συλλέκτη ρεύματος με διασταυρούμενη ροή). Αυτές οι αγώγιμες διασυνδέσεις χρησιμεύουν για τον διαχωρισμό των ρευμάτων του καυσίμου και του οξειδωτικού, έτσι ώστε να μην επιτρέπουν τελικά την ανάμιξη και την διέλευση των αερίων μιγμάτων εκατέρωθεν του ηλεκτρολύτη. Επιπλέον, διαμορφώνουν την απαιτούμενη διάταξη για την διάχυση των αντιδρώντων αερίων σε όλη την επιφάνεια των ηλεκτροδίων [27-32].



Σχήμα 2.6: Απεικόνιση της δομής μιας συστοιχίας κυψελών καυσίμου επίπεδης γεωμετρίας.

2.6.2 Λειτουργία και απόδοση

Το μέγιστο ηλεκτρικό έργο (W_{EL}) μιας κυψέλης καυσίμου υπολογίζεται από την μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια της συνολικής (συνδυάζοντας την ανοδική και καθοδική αντίδραση) ηλεκτροχημικής αντίδρασης $aA + bB \rightarrow cC + dD$:

$$W_{el} = \Delta G = -nFE \quad (2.7)$$

όπου n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση, F είναι η σταθερά του Faraday (96487 Cb/mole) και E το αντιστρεπτό δυναμικό της κυψέλης ή το δυναμικό σε ισορροπία (emf). Η διαφορά μεταξύ του ΔG και του ΔH είναι ανάλογη της μεταβολής στην εντροπία (ΔS):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.8)$$

όπου το ΔH αποτελεί το συνολικό θερμικό περιεχόμενο της τροφοδοσίας και $T\Delta S$ είναι το ποσό θερμότητας που παράγεται από μια κυψέλη καυσίμου που λειτουργεί αντιστρεπτά. Το αντιστρεπτό δυναμικό μιας κυψέλης καυσίμου σε μία θερμοκρασία T υπολογίζεται από το ΔG της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στην κυψέλη καυσίμου σε εκείνη την θερμοκρασία. Αν θεωρηθεί ότι:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (2.9)$$

το αντιστρεπτό δυναμικό ή δυναμικό στην ισορροπία γίνεται ίσο με:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d} \quad (2.10)$$

Η εξίσωση 2.10 αποτελεί την γενική μορφή της εξίσωσης Nernst, όπου το ΔG και το E^0 αναφέρονται στους 298 K. Η ιδανική απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου προσδιορίζεται από το δυναμικό που καθορίζεται από την εξίσωση Nernst. Στον πίνακα 2.4 παρουσιάζονται οι εξισώσεις Nernst που ποσοτικοποιούν τη συσχέτιση μεταξύ του ιδανικού πρότυπου δυναμικού (E^0) και του ιδανικού δυναμικού σε ισορροπία (E) για τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις των διάφορων τύπων κυψελών καυσίμου, μαζί με τις χαρακτηριστικές τιμές των δυναμικών της εξίσωσης Nernst στις αντίστοιχες θερμοκρασίες λειτουργίας τους.

Όπως παρατηρείται από τον πίνακα 2.4, και επειδή η μεταβολή της εντροπίας της καύσης του υδρογόνου είναι αρνητική, το αντιστρεπτό δυναμικό μειώνεται με τη θερμοκρασία κατά 0.84 mV/°C (υποθέτοντας ότι το H₂O ως προϊόν της αντίδρασης βρίσκεται σε υγρή φάση). Επιπλέον θα πρέπει να επισημανθεί ότι το πραγματικό δυναμικό της κυψέλης καυσίμου είναι μικρότερο από το θεωρητικά αναμενόμενο λόγω των μη-αντιστρεπτών απωλειών δυναμικού (ή των υπερτάσεων), οι οποίες προέρχονται είτε από τις πιθανές απαιτήσεις σε

δυναμικό προκειμένου να ενεργοποιηθούν οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις (υπέρταση ενεργοποίησης, η_{act}), ή/και από τις ωμικές απώλειες (ωμική υπέρταση, η_{ohm}) ή/και από τις απώλειες δυναμικού λόγω μεταφοράς μάζας (διάχυση στην κύρια μάζα του ρευστού και στην επιφάνεια και κύρια μάζα του ηλεκτροδίου) των ειδών που συμμετέχουν στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις (υπέρταση συγκέντρωσης, η_{conc}).

Πίνακας 2.4: Εξισώσεις Nernst και ιδανικά δυναμικά για τους διάφορους τύπους κυψελών καυσίμου.

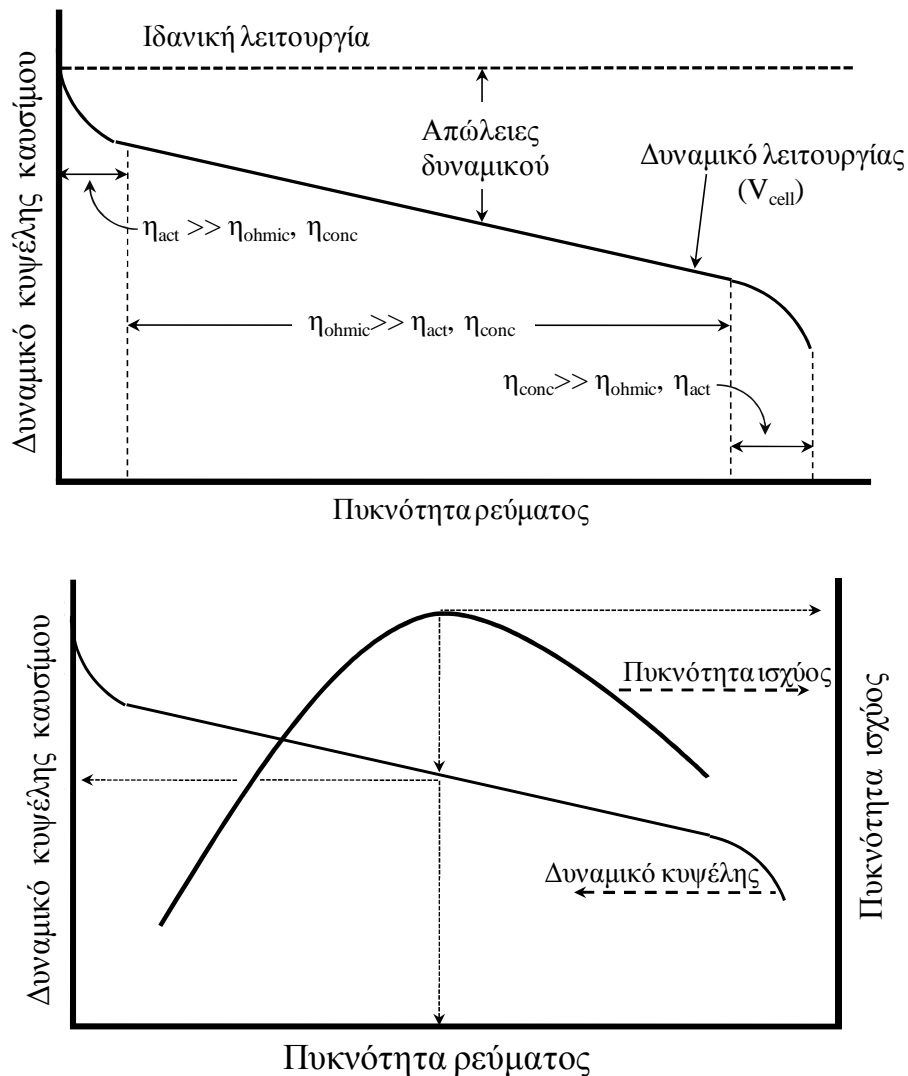
Τύπος	Συνολική αντίδραση	Εξίσωση Nernst	T, °C	E, V
AFC	$H_2 + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow 2H_2O$	$E = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2} P_{H_2O}^{anod}}{P_{H_2O} P_{H_2O}^{cath}}$	100	1.17
PEFC	$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$	$E = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}}$	80	1.17
PAFC			205	1.14
SOFC			1100	0.91
MCFC	$H_2 + 1/2O_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO_2$	$E = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2}^{anod}}{P_{H_2O} P_{CO_2}^{cath}}$	650	1.03

Η υπέρταση ενεργοποίησης αποτελεί την κυριότερη πηγή απωλειών δυναμικού σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, εκφράζοντας ουσιαστικά την ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι ανωτέρω ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Η ωμική υπέρταση αυξάνεται γραμμικά με το ρεύμα (δεδομένου ότι η αντίσταση της κυψέλης καυσίμου είναι ουσιαστικά σταθερή σε σταθερή θερμοκρασία) και βαθμιαία επικρατεί έναντι των υπολοίπων υπερτάσεων καθώς η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται. Τέλος, οι απώλειες δυναμικού λόγω αντιστάσεων στην μεταφορά μάζας (διάχυση) υφίστανται σε όλο σχεδόν το εύρος των πυκνοτήτων ρεύματος. Σε υψηλές όμως πυκνότητες ρεύματος αποτελούν την κυρίαρχη πηγή υπερτάσεων καθώς η διάχυση τόσο στην αέρια φάση όσο και στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου δεν επαρκεί για να παρασχεθούν αρκετά ηλεκτρο-ενεργά είδη στην τριεπιφάνεια αέριας φάσης/ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη.

Το δυναμικό λειτουργίας μίας κυψέλης καυσίμου είναι ίσο με τη διαφορά μεταξύ των δυναμικών της καθόδου και της ανόδου (καθώς αυτά τα δυναμικά μεταβάλλονται λόγω των αντίστοιχων υπερτάσεων ενεργοποίησης και συγκέντρωσης κάθε ηλεκτροδίου) μείον τις ωμικές απώλειες των διάφορων τμημάτων της συστοιχίας:

$$V_{cell} = (E_{cath} - |\eta_{act}^{cath}| - |\eta_{conc}^{cath}|) - (E_{anod} + |\eta_{act}^{anod}| + |\eta_{conc}^{anod}|) - IR \quad (2.11)$$

Καθώς μία κυψέλη καυσίμου διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα, λόγω των υφιστάμενων υπερτάσεων, το δυναμικό της κυψέλης καυσίμου μειώνεται. Λαμβάνοντας υπόψη ότι σε κάθε σημείο της καμπύλης $I - V_{\text{cell}}$ του Σχήματος 2.7α, η παραγόμενη πυκνότητα ισχύος (ισχύς ανά φαινόμενη επιφάνεια ηλεκτροδίου) υπολογίζεται από το γινόμενο του V_{cell} με την αντίστοιχη πυκνότητα ρεύματος, συνεπάγεται ότι για να επιτύχουμε υψηλές πυκνότητες ισχύος και κατά συνέπεια αποδόσεις θα πρέπει να ελαττώσουμε σημαντικά τις αντίστοιχες υπερτάσεις που μειώνουν το θεωρητικό δυναμικό. Η παραγόμενη πυκνότητα ισχύος τείνει να ελαχιστοποιείται σε χαμηλές και υψηλές πυκνότητες ρεύματος (όταν το ρεύμα και το δυναμικό λειτουργίας προσεγγίζουν το μηδέν, αντίστοιχα) και παρουσιάζει ένα μέγιστο σε ενδιάμεσες τιμές, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.7β.



Σχήμα 2.7: (α) Ιδανικό και πραγματικό δυναμικό μίας κυψέλης καυσίμου. (β) Εξάρτηση της πυκνότητας ισχύος από το δυναμικό της κυψέλης καυσίμου.

Η θερμική απόδοση των κυψελών καυσίμου ορίζεται ως το ποσό της ωφέλιμης ενέργειας που παράγεται κατά την μετατροπή της χημικής ενέργειας των καυσίμων (το ποσό της ενέργειας που απελευθερώνεται υπό μορφή θερμότητας κατά τη διάρκεια της πλήρους καύσης των καυσίμων, γνωστής ως ανώτερη θερμογόνο δύναμη). Ιδανικά το ηλεκτρικό έργο που παράγεται σε μία κυψέλη καυσίμου πρέπει να είναι ίσο με την μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs, ΔG , της συνολικής αντίδρασης. Η θεωρητική απόδοση σε πρότυπες συνθήκες και σε αντιστρεπτή λειτουργία είναι ίση με:

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{\Delta G^{\circ}}{\Delta H^{\circ}} = \frac{-nFE^{\circ}}{\Delta H^{\circ}} \quad (2.12)$$

Η θερμική απόδοση μίας πραγματικής κυψέλης καυσίμου, που λειτουργεί αντιστρεπτά σε θερμοκρασία T , απλοποιείται σε:

$$\eta_{\text{th}} = \frac{-nFV_{\text{cell}}}{\Delta H^{\circ}} = \eta_{\text{ideal}} \frac{-nFV_{\text{cell}}}{-nFE^{\circ}} = \eta_{\text{ideal}} \frac{V_{\text{cell}}}{E^{\circ}} \quad (2.13)$$

Κατά συνέπεια, η απόδοση μίας πραγματικής κυψέλης καυσίμου μπορεί να εκφραστεί ως προς το λόγο του δυναμικού λειτουργίας και του πρότυπου δυναμικού της κυψέλης καυσίμου.

Μία κυψέλη καυσίμου μπορεί να λειτουργεί σε διαφορετικές τιμές πυκνοτήτων ρεύματος. Λογικά μία κυψέλη καυσίμου θα πρέπει να λειτουργεί στις συνθήκες όπου επιτυγχάνεται η μέγιστη πυκνότητα ισχύος. Εντούτοις, μειώνοντας την πυκνότητα ρεύματος κάτω από αυτήν την τιμή, το δυναμικό λειτουργίας είναι πιο κοντά στο αντιστρεπτό δυναμικό και η απόδοση αυξάνει. Επιπλέον, η ενεργή επιφάνεια μίας κυψέλης καυσίμου θα πρέπει να αυξηθεί προκειμένου να επιτευχθεί η απαιτούμενη ηλεκτρική ισχύς. Συνεπώς η απαίτηση για επίτευξη υψηλών αποδόσεων αυξάνει το πάγιο κόστος για ένα ορισμένο επίπεδο τιμών πυκνοτήτων ισχύος, μολονότι μειώνονται οι απαιτήσεις σε καύσιμο. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, η συνήθης πρακτική που ακολουθείται είναι να λειτουργούν οι κυψέλες καυσίμου προς την αριστερή περιοχή του Σχήματος 2.7β, σε ένα συγκεκριμένο σημείο όπου τόσο το κόστος λειτουργίας όσο και το πάγιο κόστος ελαχιστοποιούνται.

Η απόδοση σε μία δεδομένη κυψέλη καυσίμου είναι δυνατό να βελτιωθεί ρυθμίζοντας ανάλογα την θερμοκρασία, την πίεση, την σύσταση του αερίου μίγματος τροφοδοσίας, την πυκνότητα ρεύματος ή/και άλλους παραμέτρους που επηρεάζουν το ιδανικό δυναμικό της κυψέλης καυσίμου και το μέγεθος των υπερτάσεων. Η επιλογή αυτών των παραμέτρων βασίζεται κυρίως στην επιθυμητή παραγόμενη πυκνότητα ισχύος. Επιπλέον, θα πρέπει να καθοριστούν οι απαιτήσεις σε δυναμικό και ρεύμα της συστοιχίας και της μοναδιαίας

κυψέλης καυσίμου σε δεδομένες συνθήκες λειτουργίας (θερμοκρασία, πίεση). Η επίδραση της θερμοκρασίας στο δυναμικό λειτουργίας είναι αρκετά διαφορετική σε σχέση με την αντίστοιχη επίδραση στο αντιστρεπτό δυναμικό. Το αντιστρεπτό δυναμικό μειώνεται με τη θερμοκρασία, ενώ το δυναμικό λειτουργίας αυξάνεται, λόγω της μείωσης των υπερτάσεων (σε υψηλότερες θερμοκρασίες οι ρυθμοί αντίδρασης και μεταφοράς μάζας επιταχύνονται και στις περισσότερες περιπτώσεις η ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη - η κύρια πηγή ωμικών απωλειών - αυξάνεται), με συνέπεια να βελτιώνεται η συνολική απόδοση της κυψέλης καυσίμου. Επιπλέον, η αύξηση της πίεσης λειτουργίας αυξάνει τις μερικές πιέσεις των αντιδρώντων και συνεπώς τους ρυθμούς της αντίδρασης και της μεταφοράς μάζας, βελτιώνοντας την απόδοση. Όμως θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η πίεση αυξάνει τις απαιτήσεις για ισχύ προκειμένου να συμπιεστούν τα αντιδρώντα, και κατά συνέπεια αυξάνεται ανάλογα και το πάγιο κόστος της διάταξης. Η σύσταση του αερίου μίγματος τροφοδοσίας και η επιτυγχάνομενη μετατροπή των αντιδρώντων επίσης επιδρούν σημαντικά στην απόδοση των κυψελών καυσίμου. Ο παράγοντας χρήσης (*utilization factor*, U_f) αναφέρεται στο ποσοστό του καυσίμου που καταναλώνεται ηλεκτροχημικά. Στις κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών (PEFCs, AFCs και PAFCs), το U_f υπολογίζεται άμεσα από την κατανάλωση του H_2 , το οποίο είναι το μοναδικό αντιδρών καύσιμο που λαμβάνει μέρος στην ηλεκτροχημική αντίδραση [27, 30, 31].

2.7 Τύποι κυψελών καυσίμου

Ένας καθοριστικός παράγοντας για την επιλογή του τύπου της κυψέλης καυσίμου που θα χρησιμοποιηθεί είναι η καθαρότητα του υδρογόνου. Οι κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών απαιτούν καθαρό υδρογόνο, επειδή η απόδοση των αντίστοιχων καταλυτών/ηλεκτροδίων υποβαθμίζεται κατά την παρουσία ξένων προσμίξεων/ακαθαρσιών (π.χ. θειούχων ενώσεων) καθώς και του μονοξειδίου του άνθρακα. Αντίθετα, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας στις κυψέλες καυσίμου SOFCs και MCFCs, οι ηλεκτροκαταλύτες είναι περισσότερο ανθεκτικοί στην παρουσία ξένων προσμίξεων/ακαθαρσιών, ενώ επιπλέον το CO μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως καύσιμο. Οι κυψέλες καυσίμου PEFCs, SOFCs και MCFCs θεωρούνται ιδανικές για σταθερές εφαρμογές. Οι κυψέλες καυσίμου τύπου PEM παράγουν υψηλές πυκνότητες ισχύος σε πυκνότητες ρεύματος που προσεγγίζουν τα 4 A/cm^2 , σε αντίθεση με τους άλλους τύπους κυψελών καυσίμου όπου με δυσκολία φθάνουν το 1 A/cm^2 . Αυτό το χαρακτηριστικό, σε συνδυασμό με τα πλεονεκτήματα του βάρους, του όγκου και του κόστους, καθιστά αυτόν τον τύπο κυψελών καυσίμου τον ελκυστικότερο τόσο για κινητές όσο και για σταθερές

εφαρμογές. Εντούτοις, τόσο τα SOFCs όσο και τα MCFCs θεωρούνται ότι στο άμεσο μέλλον έχουν τις προοπτικές να εδραιωθούν στην συγκεκριμένη αγορά [27, 30-32], γιατί λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας τους διακρίνονται τόσο από την ευελιξία στην επιλογή του καυσίμου τροφοδοσίας όσο και από τη δυνατότητα για συμπαραγωγή ηλεκτρικής/θερμικής ισχύος.

2.7.1 Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM)

Μια χαρακτηριστική διάταξη κυψέλης καυσίμου PEM περιλαμβάνει την πολυμερική μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων, στις αντίθετες πλευρές της οποίας έχουν εναποτεθεί δύο πορώδη ηλεκτροκαταλυτικά στρώματα (ηλεκτρόδια). Δύο αγωγίμοι και πορώδεις συλλέκτες ρεύματος τοποθετούνται στα ηλεκτρόδια σε επαφή με τους δίσκους ηλεκτρικής διασύνδεσης των μοναδιαίων κυψελών καυσίμου, οι οποίοι διαμορφώνουν τα κανάλια ροής των αντιδρώντων και των προϊόντων. Η μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων αποτελείται από πολυτετραφθοροαιθυλένιο στο οποίο συνδέονται ομάδες σουλφονικών οξέων. Αυτά τα υλικά είναι ηλεκτρικοί μονωτές, στους οποίους η ιοντική μεταφορά εξαρτάται από το δεσμευμένο και ελεύθερο νερό που υφίσταται στην πολυμερική δομή. Η πολυμερική μεμβράνη Nafion[®], η οποία παρασκευάστηκε για πρώτη φορά από την εταιρεία DuPont, είναι το συνηθέστερα χρησιμοποιημένο υλικό ως στερεός ηλεκτρολύτης σε κυψέλες καυσίμου PEMFCs. Οι μεμβράνες Nafion[®] διακρίνονται για την υψηλή θερμική σταθερότητα και χημική αντοχή ως προς το Cl₂, το H₂ και το O₂ σε θερμοκρασίες μέχρι 125°C [33, 34], και η διάρκεια λειτουργίας τους έχει αποδειχθεί και επιβεβαιωθεί για περισσότερες από 50000 h λειτουργίας.

Πρόσφατα, η έρευνα έχει εστιαστεί στους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες που βασίζονται στην πολύ-βενζιμενταζόλη (PBI) [35], οι οποίοι μπορούν να λειτουργήσουν σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 160°C και ουσιαστικά να αντιπαραέλθουν τη δηλητηρίαση που οφείλεται στην παρουσία του CO [36-40]. Το ηλεκτρόδιο/καταλύτης, τόσο στην περίπτωση της ανόδου όσο και της καθόδου, βρίσκεται σε επαφή με την πολυμερική μεμβράνη και αποτελείται από μικρής κοκκομετρίας διασπαρμένα σωματίδια Λευκόχρυσου. Για την παρασκευή ηλεκτροδίων επιθυμητής μορφολογίας και αρχιτεκτονικής χρησιμοποιείται και ένα υλικό διασύνδεσης (binder) [38, 41-45]. Ο βαθμός συνεκτικότητας της μεμβράνης με το ηλεκτρόδιο αποτελεί τον κρίσιμότερο παράγοντα για την επίτευξη υψηλών τιμών πρωτονιακής αγωγιμότητας. Το υλικό διασύνδεσης που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του ηλεκτροδίου σταθεροποιεί τα καταλυτικά σωματίδια του Λευκόχρυσου στη δομή του ηλεκτροδίου και είναι δυνατό να είναι είτε υδρόφοβο (συνήθως πολυτετραφθοροαιθυλένιο)

είτε υδρόφιλο (συνήθως υπερφθοροθεϊκό οξύ). Με την χρήση καινοτόμων τεχνολογιών έχουν επιτευχθεί σημαντικές βελτιστοποιήσεις στην απόδοση των ηλεκτροδίων, με αποτέλεσμα για την ίδια παραγωγή πυκνότητας ισχύος να απαιτείται μικρότερη ποσότητα Λευκόχρυσου, γεγονός που συμβάλει ουσιαστικά στην ελάττωση του συνολικού κόστους. Η ποσότητα του Λευκόχρυσου έχει μειωθεί σε 1.0 mg Pt/cm^2 της μεμβράνης (συνολικά στην άνοδο και την κάθοδο) - από $2.0\text{--}4.0 \text{ mg Pt/cm}^2$ [27, 28, 30, 31, 46-49].

2.7.2 Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων

Οι κυψέλες καυσίμου MFCs τηγμένων ανθρακικών αλάτων μπορούν να λειτουργούν αποτελεσματικά με μίγματα καυσίμων που περιέχουν CO_2 , δηλαδή με μίγματα που μπορούν να προέρχονται είτε από την αναμόρφωση των υδρογονανθράκων είτε από την αεριοποίηση του άνθρακα/λιγνίτη και της βιομάζας, μολονότι η ανάγκη για CO_2 στην κάθοδο απαιτεί είτε τη μεταφορά του από την έξοδο της ανόδου (συνήθης πρακτική) είτε την παραγωγή του από την καύση των απαιριών της ανόδου. Ο ηλεκτρολύτης των κυψελών καυσίμου MFCs αποτελεί έναν συνδυασμό αλκαλικών ανθρακικών αλάτων, που διατηρούνται σε μια κεραμική μήτρα από LiAlO_2 . Η μήτρα του ηλεκτρολύτη μπορεί να είναι είτε α - ή γ - LiAlO_2 . Οι κυψέλες καυσίμου MFCs τηγμένων ανθρακικών αλάτων λειτουργούν σε θερμοκρασίες μεταξύ $600\text{--}700^\circ\text{C}$, όπου τα ανθρακικά άλατα σχηματίζουν ένα τηγμένο άλας, το οποίο είναι αγωγός ιόντων CO_3^{2-} . Η σύνθεση του ηλεκτρολύτη επιδρά σημαντικά στην απόδοση και την αντοχή των κυψελών καυσίμου MFCs, καθώς ευθύνεται για το μεγαλύτερο ποσοστό (>70%) των ωμικών απωλειών στην κυψέλη καυσίμου. Το Li_2CO_3 παρουσιάζει υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα από το Na_2CO_3 και το K_2CO_3 , εντούτοις, η διαλυτότητα και η διαχυτότητα του αερίου μίγματος είναι σχετικά χαμηλή. Οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι μίγματα ανθρακικών αλάτων καλίου/λίθιου ($\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ - 62:38 mol %) για λειτουργία σε ατμοσφαιρική πίεση και ανθρακικά άλατα νατρίου/λίθιου ($\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ - 52:48 έως 60:40 mol %), για λειτουργία σε υψηλότερες πιέσεις [27, 30, 46, 50, 51].

2.7.3 Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος

Οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFCs), αποτελούν την πρώτη ουσιαστικά τεχνολογία κυψελών καυσίμου που εμπορευματοποιήθηκε. Η συγκεκριμένη κατηγορία κυψελών καυσίμου αντιπροσώπευε σχεδόν το 40% των εγκατεστημένων μονάδων κυψελών καυσίμου το 2004 [52]. Η δυναμικότητα των περισσότερων επιδεικτικών μονάδων PAFCs κυμαινόταν μεταξύ 50-200 kW, αλλά πρέπει να επισημανθεί ότι έχουν κατασκευαστεί τόσο

μεγαλύτερες μονάδες (1-10 MW) όσο και μικρότερα συστήματα PAFCs (1-10 kW) [53, 54]. Η διάρκεια ζωής των κυψελών καυσίμου PAFCs έχει αποδειχθεί ότι προσεγγίζει τα 5 έτη, στα οποία η υποβάθμιση της απόδοσης του δεν ξεπερνά το 5%. Η τεχνολογία παρασκευής των ηλεκτροδίων/ηλεκτρολυτών φωσφορικού οξέος που χρησιμοποιούνται στα PAFCs θεωρείται ότι βρίσκεται σε στάδιο ωρίμανσης. Εντούτοις, απαιτείται περαιτέρω αύξηση στην πυκνότητα ισχύος και μείωση του κόστους, ώστε να είναι από οικονομικής απόψεως ανταγωνιστικές [27, 30, 46].

Ο ηλεκτρολύτης στις κυψέλες καυσίμου PAFCs αποτελείται από ένα πυκνό (μέχρι και 100%) διάλυμα H_3PO_4 το οποίο τοποθετείται σε μήτρα από καρβίδιο του πυριτίου. Ο συγκεκριμένος ηλεκτρολύτης είναι αγωγός πρωτονίων. Η σχετική σταθερότητα του πυκνού διαλύματος H_3PO_4 είναι υψηλή, επιτρέποντας στις κυψέλες καυσίμου PAFCs να λειτουργούν σε θερμοκρασίες μέχρι τους $220^{\circ}C$. Τα συμβατικά συστήματα PAFCs λειτουργούν μεταξύ 150 και $220^{\circ}C$, επειδή σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η αγωγιμότητα του διαλύματος H_3PO_4 είναι χαμηλή. Επιπλέον σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι πιθανή η δηλητηρίαση του ανοδικού ηλεκτροδίου (Pt) από το μονοξείδιο του άνθρακα, όπως σημειώθηκε και στην περίπτωση των PEMFCs. Το ηλεκτρόδιο της ανόδου αποτελείται από Λευκόχρυσο, Pt, ο οποίος υποστηρίζεται σε άνθρακα (carbon black). Η περιεκτικότητα σε Pt είναι περίπου ίση με 0.1 mg/cm^2 στην περίπτωση του ανοδικού ηλεκτροδίου και 0.50 mg Pt/cm^2 στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Επίσης, ως καθοδικά ηλεκτρόδια έχουν εξεταστεί μέταλλα μετάπτωσης (π.χ. σίδηρος, κοβάλτιο), οργανικά μακροκυκλικά μόρια (τετραμεθοξοφαινολοπορφυρίνες, φθαλοκυανίδια, κ.α.) και κράματα Pt με μέταλλα μετάπτωσης, όπως τα Ti, Cr, V και Zr. Τα ηλεκτρόδια εκτός του ηλεκτροκαταλύτη περιέχουν και 30-50% κ.β. πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE), το οποίο αποτελεί υλικό σύνδεσης (binder) που χρησιμοποιείται για την διαμόρφωση και διατήρηση της δομής του ηλεκτροδίου. Οι διπολικοί δίσκοι διαχωρίζουν τις μοναδιαίες κυψέλες καυσίμου και τις συνδέουν ηλεκτρικά, διαμορφώνοντας ταυτόχρονα τα απαραίτητα κανάλια διάχυσης των αερίων μιγμάτων [27, 30].

2.7.4 Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου

Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου AFCs ήταν η πρώτη τεχνολογία κυψελών καυσίμου που εφαρμόστηκε στην πράξη και συγκεκριμένα στις διαστημικές αποστολές της NASA από τις αρχές της δεκαετίας του '60 (US DOE, 2002). Το κυριότερο πλεονέκτημα των κυψελών καυσίμου AFCs είναι η ταχεία κινητική των αντιδράσεων, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την επίτευξη υψηλότερων δυναμικών και κατά συνέπεια υψηλότερων αποδόσεων σε σχέση με

τους υπόλοιπους τύπους κυψελών καυσίμου [55]. Εντούτοις, αυτά τα πλεονεκτήματα εξαλείφονται όταν οι AFCs τροφοδοτούνται με καύσιμο φυσικό αέριο [56]. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται αποτελείται από πυκνό (85 wt%) διάλυμα ΚΟΗ στις υψηλών θερμοκρασιών κυψέλες καυσίμου AFCs (~250°C), ή από αραιό (35-50 wt%) διάλυμα ΚΟΗ στις αλκαλικές κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών (< 120°C). Το διάλυμα ΚΟΗ διατηρείται και αυτό, όπως στις δύο προηγούμενες περιπτώσεις, σε μια μήτρα αμιάντου.

Το CO αποτελεί και στην συγκεκριμένη περίπτωση δηλητήριο, ενώ επιπλέον το CO₂ αντιδρά με ΚΟΗ παράγοντας K₂CO₃. Συνεπώς ακόμη και οι μικροποσότητες του περιβαλλοντικού CO₂ μπορούν να αποβούν καταστρεπτικές για την απόδοση και την διάρκεια ζωής της κυψέλης καυσίμου. Η περιορισμένη διάρκεια ζωής, η οποία οφείλεται κυρίως στην παρουσία ατμοσφαιρικού CO₂ και το κόστος απομάκρυνσης του CO₂ τόσο στον αέρα όσο και στα καύσιμα, δικαιολογούν τις περιορισμένες εφαρμογές των κυψελών καυσίμου AFCs [27, 56, 57]. Εντούτοις, το κόστος των AFCs μπορεί να μειωθεί σημαντικά, ιδιαίτερα στην περίπτωση που μειωθεί το κόστος και βελτιστοποιηθούν οι μέθοδοι παρασκευής των υλικών, από τα οποία απαρτίζεται [56, 58, 59].

2.8 Κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη

Έχοντας υπόψη το σκοπό της παρούσας διδακτορικής διατριβής στην παρούσα ενότητα εξετάζονται οι κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη. Αρχικά γίνεται μια γενική εισαγωγή που αφορά στην αρχή λειτουργίας τους, τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια και ως ηλεκτρολύτες ενώ η ενότητα κλείνει με μια βιβλιογραφική ανασκόπηση που αφορά στις μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί κατά την άμεση τροφοδοσία υδρογονανθράκων σε αυτού του είδους τις διατάξεις.

2.8.1 Εισαγωγή

Οι κυψέλες καυσίμου ηλεκτρολύτη στερεών οξειδίων (SOFC) όπως και αυτές των τηγμένων ανθρακικών αλάτων είναι διατάξεις που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες. Η τεχνολογία ανάπτυξης και των δυο κυψελίδων φαίνεται πως είχε κοινή αφετηρία και ακολούθησε κοινή πορεία μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του 50.

Ο Ελβετός επιστήμονας Emil Baur και ο συνεργάτης του H. Preis πραγματοποίησαν πειράματα με ηλεκτρολύτες στερεών οξειδίων, στα τέλη της δεκαετίας του 30, χρησιμοποιώντας υλικά όπως Ζιρκόνιο, Ύττριο, Δημήτριο, Λανθάνιο και Βολφράμιο. Οι

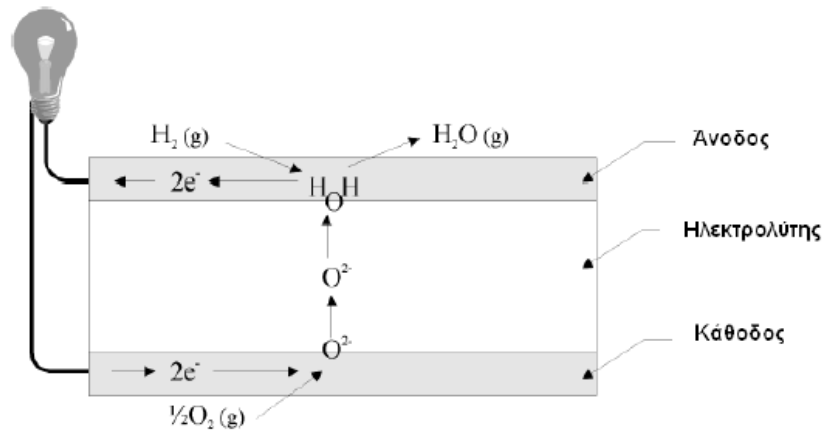
τελικές διατάξεις τους δεν ήταν αρκούντως ηλεκτρικά αγωγίμες και όπως ανέφεραν, παρατήρησαν ανεπιθύμητες χημικές αντιδράσεις μεταξύ των υλικών (ηλεκτρολύτες, ηλεκτρόδια) και των διαφόρων αερίων, όπως το μονοξείδιο του άνθρακα [60].

Στη δεκαετία του 40, ο O.K. Davtyan από τη Ρωσία πρόσθεσε σκόνη μοναζίτη σε ένα μείγμα από ανθρακικό νάτριο, τριοξείδιο του βολφραμίου προκειμένου να αυξήσει την αγωγιμότητα και την μηχανική αντοχή. Παρόλα αυτά και στους σχεδιασμούς του Davtyan παρατηρήθηκαν ανεπιθύμητες χημικές αντιδράσεις όπως και μικρή διάρκεια ζωής [60].

Στα τέλη της δεκαετίας του 50, η έρευνα γύρω από την τεχνολογία των στερεών οξειδίων άρχισε να γίνεται εντονότερη από τεχνολογικά ιδρύματα και εταιρίες όπως το Central Technical Institute στη Χάγη, η Consolidation Coal Company, στη Pennsylvania, και η General Electric, στη Schenectady, της Νέας Υόρκης. Πολλοί ερευνητές άρχισαν να θεωρούν ότι οι κυψέλες τηγμένων ανθρακικών αλάτων είχαν περισσότερα πλεονεκτήματα. Εντούτοις, δεν εγκατέλειψαν όλοι την τεχνολογία των στερεών οξειδίων. Η προοπτική μιας κυψέλης καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας που θα μπορούσε να είναι «ανεκτική» στο μονοξείδιο του άνθρακα και θα χρησιμοποιούσε ένα σταθερό στερεό ηλεκτρολύτη συνέχιζε να προσελκύει το ενδιαφέρον. Ερευνητές στη Westinghouse, για παράδειγμα, διεξήγαγαν πειράματα με μια κυψέλη χρησιμοποιώντας οξειδία της ζιρκονίας και οξειδία του ασβεστίου το 1962. Αργότερα, τα ενεργειακά προβλήματα σε συνδυασμό με τη πρόοδο στην επιστήμη των υλικών έδωσαν νέα πνοή στην προσπάθεια ανάπτυξης της τεχνολογίας των SOFCs. Μια πρόσφατη έκθεση ανέφερε ότι πάνω από 40 εταιρίες ασχολούνται με αυτό του είδους τις κυψέλες [60].

Οι κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη είναι συστήματα απ' ευθείας μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική και θερμότητα με την ηλεκτροχημική αντίδραση ενός καυσίμου με ένα οξειδωτικό. Μία SOFC αποτελείται από μια δομή διασύνδεσης και από δύο ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κάθοδο, διαχωρισμένα από ένα κεραμικό ηλεκτρολύτη (συντά η δομή αυτή αναφέρεται ως PEN - (Positive electrode/electrolyte/Negative electrode). Οι SOFCs λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες και σε ατμοσφαιρικές ή υψηλότερες πιέσεις. Μπορεί, επίσης, να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο υδρογόνο, CO, διάφοροι υδρογονάνθρακες (HC) και σαν οξειδωτικό αέρας ή μίγμα με O₂. Στην κάθοδο τα ιόντα του οξυγόνου που σχηματίζονται «μεταναστεύουν», διαμέσου του ηλεκτρολύτη (αγωγός ιόντων), στην άνοδο όπου αντιδρούν με το υδρογόνο και το CO που περιέχεται στο

καύσιμο (ή/και παράχθηκε από αυτό), σχηματίζοντας νερό και CO_2 , απελευθερώνοντας συγχρόνως ηλεκτρόνια τα οποία ρέουν μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος στη κάθοδο (Σχήμα 2.8).



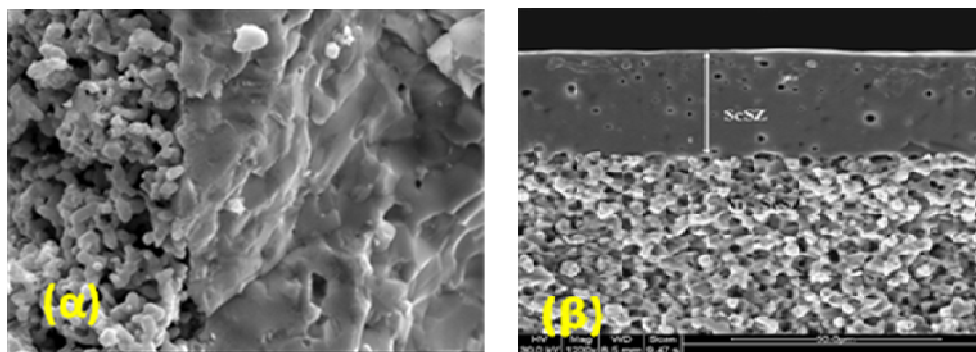
Σχήμα 2.8: Γραφική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας του SOFC.

Ενώ τα SOFCs γενικά λειτουργούν σε υψηλή θερμοκρασία (μεταξύ 1073 – 1273 K), ένας αριθμός ερευνητικών ομάδων έχει προσανατολιστεί προς τα SOFCs ενδιάμεσης θερμοκρασίας (IT-SOFC). Η συνήθης θερμοκρασία λειτουργίας αυτών είναι μεταξύ 823 και 1073 K, επιτρέποντας την χρήση ενός μεγαλύτερου εύρους υλικών και την κατασκευή πιο οικονομικών και αποδοτικών SOFC.

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στα SOFCs υψηλής θερμοκρασίας είναι κυρίως κεραμικά ενώ στα SOFCs ενδιάμεσης θερμοκρασίας χρησιμοποιούνται κεραμομεταλλικά μίγματα και χρησιμοποιούν ανοξείδωτο χάλυβα για τις διασυνδέσεις αντί για ακριβά κράματα υψηλής συγκέντρωσης χρωμίου ή οξειδίων. Ένας τυπικός ηλεκτρολύτης SOFC είναι η ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια (YSZ), ο οποίος είναι αγωγός ιόντων οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες. Η άνοδος είναι συνήθως ένα κεραμομεταλλικό μίγμα όπως Ni/YSZ, υλικό με πολύ καλή ηλεκτροχημική λειτουργία, καλή χημική σταθερότητα και χαμηλό κόστος. Η κάθοδος συνήθως αποτελείται από ένα περοβοκίτικο υλικό όπως το μικτό οξείδιο τύπου περοβοκίτη στροντίου, λανθανίου και μαγγανίου $(\text{SrLa})\text{MnO}_3$, συχνά αναμεμειγμένο με YSZ με τη μορφή ενός μηχανικού μίγματος.

Οι δύο κύριες διατάξεις SOFC είναι οι υποστηριγμένες στον ηλεκτρολύτη (*electrolyte-supported*, Σχήμα 2.9α) και οι υποστηριγμένες στο ηλεκτρόδιο (*electrode-supported*, Σχήμα 2.9β) κυψέλες καυσίμου. Στην πρώτη διάταξη, ο ηλεκτρολύτης είναι το συστατικό στοιχείο

με το μεγαλύτερο πάχος και δρα ως δομή υποστήριξης. Οι υποστηριγμένες στον ηλεκτρολύτη κυψέλες είναι κατάλληλες μόνο για λειτουργία σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου οι συχνά μεγάλες ωμικές απώλειες μπορούν να μειωθούν. Οι υποστηριγμένες στο ηλεκτρόδιο *SOFCs* έχουν αναπτυχθεί σε μια προσπάθεια να μειωθούν αυτές οι ωμικές απώλειες σε χαμηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας, όπως και στη περίπτωση των *IT-SOFCs*. Στην συγκεκριμένη διάταξη η όλη δομή στηρίζεται σε ένα από τα δύο ηλεκτρόδια και το πάχος του ηλεκτρολύτη είναι δυνατό να μειωθεί επαρκώς.



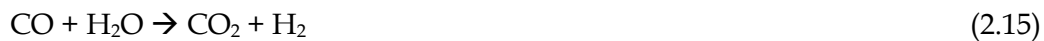
Σχήμα 2.9: Διάταξη *SOFC* υποστηριγμένη (α) στον ηλεκτρολύτη και (β) στο ηλεκτρόδιο.

Σε αυτού του είδους τις κυψέλες, ένα από τα δύο ηλεκτρόδια είναι το συστατικό στοιχείο με το μεγαλύτερο πάχος και λειτουργεί ως δομή υποστήριξης, ενώ ο ηλεκτρολύτης απαιτείται να έχει είτε υψηλή ιοντική αγωγιμότητα ή/και πολύ μικρό πάχος. Όμως, όπως συνήθως παρατηρείται, παρά τη χαμηλή ωμική συμβολή, η περιοχή της ειδικής αντίστασης των *IT-SOFCs* μπορεί να είναι μεγαλύτερη από εκείνη των υψηλής θερμοκρασίας *SOFCs*. Αυτό οφείλεται κυρίως στην υπέρταση ενεργοποίησης και ίσως στην υπέρταση συγκέντρωσης που μπορεί συχνά να υπερτερεί της ωμικής συμβολής. Για αυτό το λόγο πολλές από τις πρόσφατες προσπάθειες ανάπτυξης της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου έχουν προσανατολιστεί στη μείωση του πάχους των κρίσιμων συστατικών ενώ παράλληλα στοχεύουν στην βελτίωση της δομής των ηλεκτροδίων και της τριεπιφάνειας, με σκοπό να υπάρχει υψηλή και πιο σταθερή ηλεκτροχημική απόδοση λειτουργίας μειώνοντας το κόστος.

Τα περισσότερα είδη κυψελών καυσίμου απαιτούν τη μετατροπή ενός αρχικού καυσίμου υδρογονανθράκων σε ένα πλούσιο σε υδρογόνο μείγμα αερίων που συμμετέχει στην ηλεκτροχημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Ένας τρόπος μετατροπής των υδρογονανθράκων είναι μέσω ενός αναμορφωτή για την παραγωγή υδρογόνου.

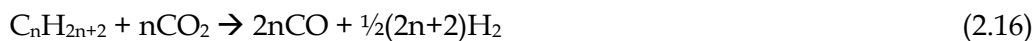
Όταν ένα SOFC τροφοδοτείται με υδρογονάνθρακες υπάρχουν τέσσερις διαφορετικοί τρόποι λειτουργίας. Οι τρόποι αυτοί είναι η εξωτερική αναμόρφωση, η εσωτερική αναμόρφωση, η μερική οξείδωση και η άμεση τροφοδοσία. Στις τρεις πρώτες περιπτώσεις το καύσιμο μετατρέπεται εξολοκλήρου σε αέριο σύνθεσης το οποίο στη συνέχεια οξειδώνεται ηλεκτροχημικά. Οι διεργασίες για την παραγωγή του αερίου σύνθεσης κατηγοριοποιούνται στην αναμόρφωση με ατμό, την ξηρή αναμόρφωση, τη μερική οξείδωση και την αυτόθερμη αναμόρφωση ανάλογα με τον τύπο του οξειδωτικού που χρησιμοποιείται.

Η αναμόρφωση με ατμό ενός αλκανίου παρουσιάζεται στην αντίδραση 2.14. Το παραγόμενο CO μπορεί να αντιδράσει περαιτέρω προς παραγωγή H₂ μέσω της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου (WGS), αντίδραση 2.15.



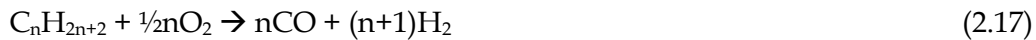
Η αντίδραση της αναμόρφωσης με ατμό είναι ισχυρά ενδόθερμη (π.χ. για το CH₄ ΔH_r = 205.84 kJ/mol), ενώ η WGS είναι ελαφρώς εξώθερμη (ΔH_r = -41.17 kJ/mol). Και οι δύο αντιδράσεις απαιτούν την παρουσία καταλύτη προκειμένου να πραγματοποιηθούν. Στην άνοδο Ni/YSZ, η σύζευξη της ταχέως ενδόθερμης αντίδρασης αναμόρφωσης με την βραδέα εξώθερμη ηλεκτροχημική οξείδωση μπορεί να συμβάλει στην ασταθή λειτουργία της κυψέλης καυσίμου. Τυπικά απαιτείται περίσσεια ατμού προκειμένου να παρεμποδιστεί ο σχηματισμός του άνθρακα ενισχύοντας την αντίδραση WGS και μειώνοντας τη μερική πίεση του CO.

Στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης, η οποία ονομάζεται ακόμη και αναμόρφωση με CO₂, το CO₂ αντιδρά με τον υδρογονάνθρακα σύμφωνα με την αντίδραση 2.16.



Σε υψηλές θερμοκρασίες, η ξηρή αναμόρφωση είναι ακόμη πιο ενδόθερμη και από την αναμόρφωση με ατμό (π.χ. για το CH₄ ΔH_r = 246.97 kJ/mol), και η περίσσεια του CO₂ μπορεί να ενισχύει την εναπόθεση άνθρακα από τη μία, από την άλλη όμως είναι πιο εύκολο να διαχειριστεί το CO₂ σε σχέση με το H₂O. Τόσο η ξηρή όσο και η αναμόρφωση με ατμό παρουσιάζουν προβλήματα στην περίπτωση λειτουργίας σε χαμηλές πυκνότητες ισχύος καθώς δεν παράγεται αρκετή θερμότητα για να «συντηρήσει» την αντίδραση, ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια της εκκίνησης.

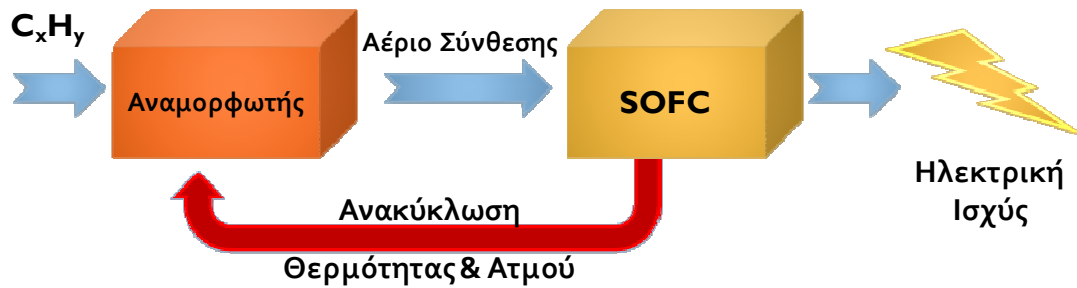
Η μερική οξείδωση (POX) χρησιμοποιεί ατμοσφαιρικό ή καθαρό οξυγόνο προκειμένου να αναμορφώσει τους υδρογονάνθρακες σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση.



Η αντίδραση αυτή είναι ελαφρώς εξώθερμη (π.χ. στην POX για το CH₄ $\Delta H_r = -36.01$ kJ/mol συγκρινόμενο με το $\Delta H_r = -802.62$ kJ/mol για την πλήρη οξείδωση) και συνδυάζεται καλά με την ηλεκτροχημική οξείδωση. Μέρος της ενέργειας του καυσίμου χάνεται λόγω της εξώθερμης αντίδρασης, γεγονός που μειώνει την απόδοση του συστήματος. Επιπρόσθετα, οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται διακρίνονται από σχετικά υψηλή εκλεκτικότητα προς H₂ και CO και την επίσης μη επαρκή αντίσταση στο σχηματισμό άνθρακα. Ωστόσο, η αναμόρφωση των υδρογονανθράκων μέσω της μερικής οξείδωσης, είναι μια κατάλληλη διεργασία για μικρής κλίμακας φορητές εφαρμογές, όπου η απλότητα του συστήματος και η γρήγορη εκκίνηση αποτελούν τους πλέον σημαντικούς παράγοντες.

Η αυτόθερμη αναμόρφωση συνδυάζει την αναμόρφωση με ατμό με τη μερική οξείδωση. Στην αυτόθερμη αναμόρφωση το καύσιμο αντιδρά τόσο με αέρα όσο και νερό (και εν μέρει με CO₂) σύμφωνα με τις αντιδράσεις 2.12-2.17. Η αυτόθερμη αναμόρφωση απαιτεί πολύ πιο απλό σχεδιασμό από την αναμόρφωση με ατμό, έχει υψηλότερη απόδοση από τη μερική οξείδωση και μπορεί να χρησιμοποιηθεί προκειμένου να φτάσει ένα SOFC από κατάσταση μηδενικής ισχύος σε κατάσταση πλήρους ισχύος.

Σε ένα τυπικό SOFC, το βήμα της αναμόρφωσης πραγματοποιείται μετά τη διεργασία αποθείωσης χρησιμοποιώντας μια εξωτερική μονάδα (Σχήμα 2.10). Αυτός ο τύπος σχεδιασμού είναι γνωστός ως SOFC εξωτερικής αναμόρφωσης, και είναι βολικός για μεγάλης κλίμακας σταθερά συστήματα σε συνδυασμό με παραγωγή θερμότητας και ισχύος. Για μικρής κλίμακας εφαρμογές η πολυπλοκότητα και το μέγεθος ολόκληρου του συστήματος μπορεί να μειωθεί απαλείφοντας τον εξωτερικό αναμορφωτή και τις επιπρόσθετες βοηθητικές μονάδες και παροχές [61], και αναμορφώνοντας το καύσιμο εσωτερικά στη συστοιχία. Αυτός ο τύπος σχεδιασμού είναι γνωστός ως εσωτερική αναμόρφωση και χρησιμοποιεί την παραγόμενη θερμότητα από την ηλεκτροχημική οξείδωση και τις άλλες μη αντιστρεπτές διεργασίες προκειμένου να καλύψει τις απαιτήσεις σε θερμότητα των αντιδράσεων αναμόρφωσης.



Σχήμα 2.10: Τυπική διαδικασία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με προσαρμοσμένη μονάδα αναμόρφωσης του καυσίμου.

Η εσωτερική αναμόρφωση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε έμμεσα, χρησιμοποιώντας ένα ειδικό για αναμόρφωση καταλύτη εσωτερικά στη συστοιχία SOFC, είτε απευθείας στην άνοδο Ni/YSZ. Η έμμεση εσωτερική αναμόρφωση (IIR-SOFC) απαιτεί μια ειδική κατασκευή/εναπόθεση του καταλύτη, όπου οι επιφάνειες των καναλιών ροής στο διαμέρισμα της ανόδου καλύπτονται από ένα λεπτό στρώμα καταλύτη [62]. Η έμμεση εσωτερική αναμόρφωση είναι απλούστερη και λιγότερο δαπανηρή από την εξωτερική αναμόρφωση, αλλά είναι δύσκολο να συνδυαστεί σε απόλυτο βαθμό η αντίδραση της αναμόρφωσης με την ηλεκτροχημική οξείδωση, έτσι ώστε το μεγαλύτερο μέρος του καυσίμου να μετατρέπεται πρώτα σε αέριο σύνθεσης και στη συνέχεια να ηλεκτροοξειδώνεται το μίγμα του αερίου σύνθεσης στην περιοχή της τριεπιφάνειας της ανόδου. Το πλεονέκτημα στα IIR-SOFC είναι ότι ο καταλύτης για την αναμόρφωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μια υπερ-δισπαρμένη μορφή, που σ' αυτή την περίπτωση τα ευγενή μέταλλα μπορούν να είναι από οικονομικής απόψεως ανταγωνιστικά. Τα προβλήματα στην IIR-SOFC είναι οι μεγάλες θερμοκρασιακές βαθμίδες και οι εναποθέσεις άνθρακα. Παρατηρείται επίσης αυξητική τάση για συσσωμάτωση των καταλυτικών σωματιδίων λόγω της επαφής του ατμού με το υλικό της ανόδου (Ni/YSZ).

Η άμεση εσωτερική αναμόρφωση (DIR-SOFC) είναι πιο απλή και έχει πιο αποτελεσματικό σχεδιασμό. Στα DIR-SOFC η άνοδος πρέπει να επιτυγχάνει τρεις διαφορετικούς στόχους: να αναμορφώνει το καύσιμο, να καταλύει την ηλεκτροχημική οξείδωση του H_2 και του CO και να παρέχει μία δίοδο για τα ηλεκτρόνια. Μέρος της θερμότητας που παράγεται από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις χρησιμοποιείται προκειμένου να αναμορφωθεί το καύσιμο. Οι μεγάλες θερμοκρασιακές κλίσεις που παρατηρούνται και ο σχηματισμός άνθρακα είναι τα μοναδικά μειονεκτήματα στα DIR-SOFC. Η έρευνα σε SOFC άμεσης εσωτερικής αναμόρφωσης με άνοδο Ni/YSZ είναι περιορισμένη και κατά κύριο λόγο επικεντρωμένη

στο μεθάνιο [63-69], με ελάχιστα παραδείγματα IIR-SOFC να χρησιμοποιούν διαφορετικά του μεθανίου καύσιμα [70-72].

Η εφαρμογή σε SOFC της μερικής οξείδωσης και της αυτόθερμης αναμόρφωσης είναι σχεδόν στην ίδια λογική με την έμμεση εσωτερική αναμόρφωση. Ακόμη, σ' αυτή την περίπτωση ο καταλύτης πρέπει να είναι ενεργός για την αντίδραση της μερικής οξείδωσης του καυσίμου. Ελάχιστες είναι οι μελέτες που αναφέρονται σ' αυτό τον τύπο λειτουργίας [73-75].

Με την άμεση χρήση υδρογονανθράκων σε SOFC το καύσιμο προστίθεται απευθείας στην άνοδο χωρίς κάποια προκατεργασία και/η την προσθήκη κάποιου οξειδωτικού [76]. Η ανοδική αντίδραση μπορεί να είναι είτε η ηλεκτροχημική οξείδωση των προϊόντων που σχηματίζονται από τη διάσπαση του καυσίμου, είτε η μερική ηλεκτροχημική οξείδωση των ίδιων των μορίων του καυσίμου. Πιο αναλυτικά, η άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση ενός υδρογονάνθρακα πραγματοποιείται όταν όλα τα βήματα της αντίδρασης είναι ηλεκτροχημικά. Η συνολική ηλεκτροχημική οξείδωση για έναν υδρογονάνθρακα μπορεί να αποτυπωθεί στην παρακάτω αντίδραση:



Η εξίσωση 2.18 περιγράφει συνολικά την αντίδραση (αντιδρώντα και προϊόντα) που πραγματοποιείται στο ανοδικό τμήμα της κυψέλης καυσίμου και όχι τον πραγματικό ηλεκτροχημικό μηχανισμό που είναι δυνατόν να απορρέει μέσω πολλαπλών στοιχειωδών χημικών και ηλεκτροχημικών αντιδράσεων [77]. Πρόσφατα, η άμεση οξείδωση των υδρογονανθράκων σε SOFC υπήρξε αντικείμενο διαφωνίας [78, 79]. Ενώ ο Gorte και ο Vohs [78, 80-82] θεωρούσαν ότι οι υδρογονάνθρακες μπορούν να ηλεκτρο-οξειδωθούν απευθείας σε ηλεκτρόδια βασισμένα στη δημήτρια, σύμφωνα με το Mogensen και τους συνεργάτες του [79], μόνο το H₂ ηλεκτρο-οξειδώνεται στις ανόδους Ni-YSZ οι οποίες τροφοδοτούνται με υδρογονάνθρακες, διότι η ηλεκτροχημική οξείδωση του μεθανίου και των άλλων υδρογονανθράκων πολύ πιο αργή από αυτή του H₂. Συνεπώς οι αντιδράσεις διάσπασης των υδρογονανθράκων, αναμόρφωσης και WGS είναι δυνατόν να συμβαίνουν με ένα πολύ ταχύτερο ρυθμό, παράγοντας υδρογόνο, το οποίο είναι το πραγματικό ηλεκτροχημικό καύσιμο σε ένα SOFC. Ο άνθρακας που εναποτίθεται από τη διάσπαση θα αντιδρά με το παραγόμενο νερό από την ηλεκτρο-οξείδωση του υδρογόνου στην ενεργή τριεπιφάνεια (trb) προς σχηματισμό μονοξειδίου του άνθρακα και περισσότερου υδρογόνου.

Οι αντιδράσεις της ξηρής αναμόρφωσης και της αναμόρφωσης με ατμό στην άνοδο ενός SOFC παραμένουν σημαντικές κατά την απευθείας χρήση των υδρογονανθράκων, καθώς οι μερικές πιέσεις του H₂O και του CO₂ αυξάνουν με αύξηση της κατανάλωσης του καυσίμου. Αναλόγως, είναι πιθανόν σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος τα μόρια του καυσίμου να αναμορφώνονται στην άνοδο παρά να οξειδώνονται ηλεκτροχημικά.

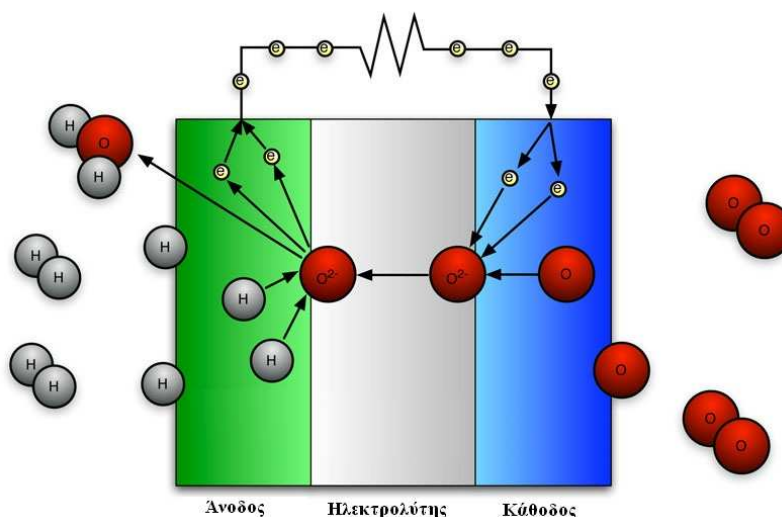
Το κύριο πρόβλημα στην άμεση χρήση των υδρογονανθράκων είναι η γρήγορη και μη αντιστρεπτή απενεργοποίηση της ανόδου λόγω της εναπόθεσης άνθρακα. Θεωρητικά, είναι δυνατό να απομακρυνθεί ο άνθρακας αντιδρώντας με ιόντα οξυγόνου, σύμφωνα με την αντίδραση 2.19.



Στην πραγματικότητα ο άνθρακας που εναποτίθεται στην τριεπιφάνεια (TPB) είναι δυνατό να απομακρυνθεί σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος, υποδηλώνοντας ότι είναι πιθανή η ηλεκτροχημική οξείδωση των εναποθέσεων στερεού άνθρακα [83-85]. Ο Horita και οι συνεργάτες του [83] παρουσίασαν τη διεργασία απομάκρυνσης του άνθρακα όταν αυτός αντιδρά με ιόντα οξυγόνου χρησιμοποιώντας την τεχνική SIMS και μελέτες με εναλλαγή ισοτόπων. Ωστόσο, η αντιστρεπτότητα στη δηλητηρίαση από τις εναποθέσεις άνθρακα εξαρτάται ισχυρά από τα υλικά της ανόδου.

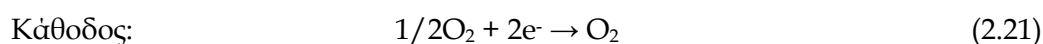
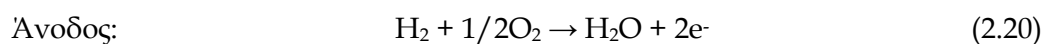
2.8.2 Δομή και Αρχές Λειτουργίας

Τα βασικά μέρη μιας κυψέλης καυσίμου είναι ο ηλεκτρολύτης που άγει τα ιόντα, η άνοδος και η κάθοδος. Στην τυπική εφαρμογή (Σχ. 2.11), ένα καύσιμο όπως το υδρογόνο εισέρχεται στο διαμέρισμα της ανόδου, κι ένα οξειδωτικό, συνήθως αέρας ή μίγμα οξυγόνου, στο διαμέρισμα της καθόδου. Αυτά, μέσω μιας συνολικής χημικής ωθούσας δύναμης (διαφορά χημικών δυναμικών του οξυγόνου μεταξύ ανόδου και καθόδου) αντιδρούν προς παραγωγή νερού, με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας και ηλεκτρικής ισχύος. Ο ηλεκτρολύτης εξυπηρετεί σαν ημιπερατή μεμβράνη, η οποία εμποδίζει τη διάχυση των αερίων και επιτρέπει τη μεταφορά ιόντων.



Σχήμα 2.11: Βασική δομή και αρχή λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου αγωγού O^{2-} .

Έτσι, αν για παράδειγμα ο ηλεκτρολύτης άγει πρωτόνια, το υδρογόνο θα οξειδωθεί στην άνοδο προς σχηματισμό πρωτονίων και ηλεκτρονίων. Τα πρωτόνια, αφού διέλθουν μέσω του ηλεκτρολύτη, θα αντιδράσουν στην κάθοδο με το οξυγόνο και τα ηλεκτρόνια που έρχονται από την άνοδο. Η ροή του ιοντικού φορτίου μέσω του ηλεκτρολύτη πρέπει να εξισορροπείται από τη ροή των ηλεκτρονίων που πραγματοποιείται μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, και είναι ακριβώς αυτή η ισορροπία που παράγει την ηλεκτρική ενέργεια. Συνολικά το φαινόμενο μπορεί να περιγραφεί από τις εξής αντιδράσεις:

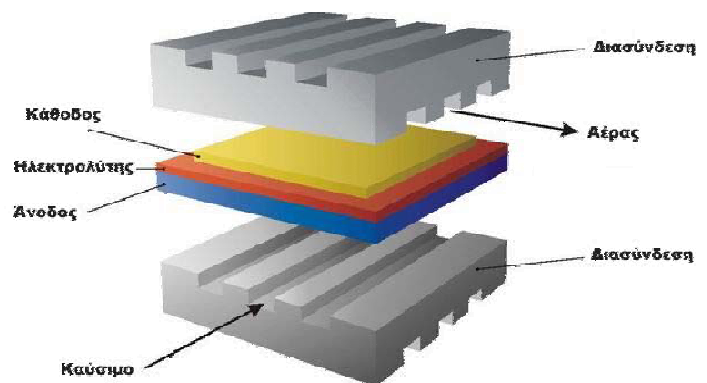


Κρίσιμο ρόλο στη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου διαδραματίζουν τα ηλεκτρόδια/ηλεκτροκαταλύτες. Στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων αρχικά διαχέονται και προσροφούνται οι αέριες ενώσεις, οι οποίες συναντώνται με τα ιόντα και τα ηλεκτρόνια σε ένα χαρακτηριστικό σημείο, το αποκαλούμενο “σύνορο τριών φάσεων” (three boundary phase) ή τριεπιφάνεια. Σε αυτό το σημείο της καθόδου, πρέπει να ευνοείται η αναγωγή του οξυγόνου, και στο αντίστοιχο της ανόδου, η οξείδωση του καυσίμου. Επομένως, τα ηλεκτρόδια χρειάζεται να είναι πορώδη, ιοντικά και ηλεκτρονιακά αγωγίμα, ηλεκτροχημικά ενεργά και να έχουν μεγάλες περιοχές τριεπιφάνειας. Είναι σπάνιο ένα υλικό να ανταποκρίνεται σε όλες αυτές τις απαιτήσεις, ειδικά σε χαμηλές θερμοκρασίες, και συνεπώς, γίνεται συχνά χρήση σύνθετων ηλεκτροδίων στα οποία το ένα συστατικό είναι ο ηλεκτροκαταλύτης. Επιθυμητά χαρακτηριστικά των ηλεκτροδίων κυψελών καυσίμου αποτελούν όχι μόνο η υψηλή ενεργότητα, αλλά και η χημική

και θερμομηχανική συμβατότητα με τον ηλεκτρολύτη, η χημική σταθερότητα σε αναγωγικές (άνοδος) κι οξειδωτικές (κάθοδος) ατμόσφαιρες, η αντίσταση σε δηλητηρίαση λόγω ρύπων στο καύσιμο ή στο οξειδωτικό ρεύμα, και η αρχιτεκτονική (μορφολογική) σταθερότητα σε λειτουργία μακράς διάρκειας.

Οι κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων εμφανίζονται σε διάφορες παραλλαγές σχήματος και μορφής. Οι βασικές γεωμετρίες που έχουν καθιερωθεί για αυτόν τον τύπο κελιών είναι δύο· η επίπεδη (planar) και η κυλινδρική (tubular) γεωμετρία. Στις περισσότερες των περιπτώσεων, οι διατάξεις SOFC αποτελούνται από έναν αριθμό κυψελών «στοιβαγμένες» μεταξύ τους σχηματίζοντας μια συστοιχία (stack), έτσι ώστε να επιτυγχάνονται υψηλότερες τιμές ισχύος.

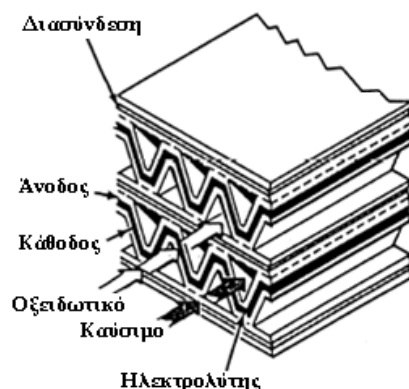
Οι τυπικές επίπεδης γεωμετρίας SOFCs αποτελούνται από επίπεδες πλάκες συνδεδεμένες μεταξύ τους και τοποθετημένες η μια πάνω στην άλλη προς σχηματισμό μιας συστοιχίας (Σχ. 2.12). Σε αυτή τη διάταξη, το καύσιμο κι ο αέρας ρέουν μέσα από τα κανάλια των δυο αντίστοιχων διπολικών πλακών (bipolar plates) κι αντιδρούν στα ηλεκτρόδια σύμφωνα με τις διεργασίες που έχουν προαναφερθεί.



Σχήμα 2.12: Το SOFC επίπεδης γεωμετρίας.

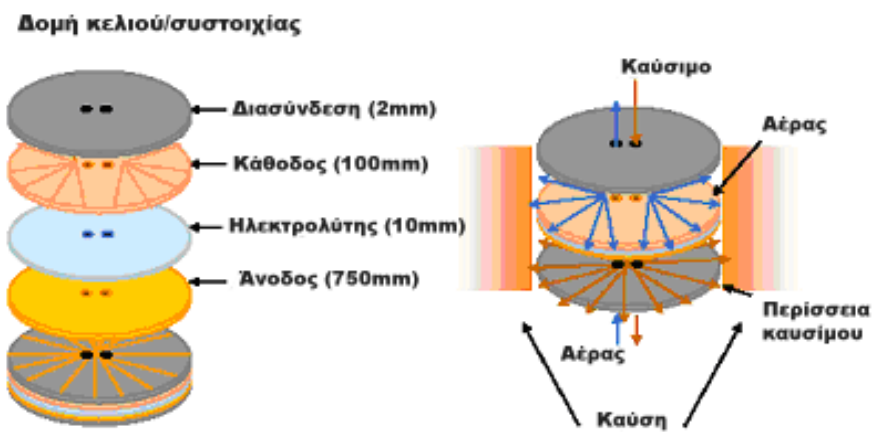
Κατά τις δυο τελευταίες δεκαετίες, έχει εμφανιστεί σημαντικός αριθμός παραλλαγών της επίπεδης γεωμετρίας. Ο “μονολιθικός” (monolithic) σχεδιασμός (Σχ. 2.13) προτάθηκε από το Argonne National Laboratory το 1984. Αυτή η γεωμετρία έχει την ιδιότητα της παραγωγής υψηλής ογκομετρικής πυκνότητας ισχύος εξαιτίας του σχετικά μικρού μεγέθους του κελιού και της μεγάλης ενεργής επιφάνειας. Παρά τις υψηλές όμως προσδοκίες, η βιωσιμότητά του σε εφαρμογές υψηλής κλίμακας δεν αποδείχτηκε ποτέ επαρκής λόγω της αποτυχίας ανάπτυξης κατάλληλων υλικών και διεργασιών παρασκευής. Η Chubu Electric Power Co και η

Mitsubishi Heavy Industry έχουν αναπτύξει έναν τροποποιημένο μονολιθικό σχεδιασμό με την ονομασία Mono Block Layer Built (MOLAB), παρουσιάζοντας επιτυχή αποτελέσματα.



Σχήμα 2.13: Συστοιχία SOFC σε διάταξη μονολίθου.

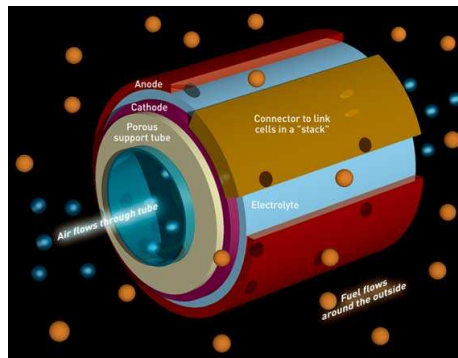
Σαν επέκταση του επίπεδου σχεδιασμού, αξίζει να σημειωθεί η περίπτωση της ακτινικής επίπεδης (radial planar) γεωμετρίας (Σχ. 2.14), στην οποία το καύσιμο δε ρέει κατά μήκος της επιφάνειας του ηλεκτροδίου μέσω ενός καναλιού, αλλά διαχέεται μέσω της πορώδους μικροδομής του ηλεκτροδίου από το κέντρο προς την περιφέρεια του δίσκου.



Σχήμα 2.14: Δομή και τρόπος λειτουργίας της ακτινικής επίπεδης γεωμετρίας.

Στην κυλινδρική γεωμετρία, η κυψέλη είναι ένας σωλήνας κλειστός στο ένα άκρο. Κατά τη λειτουργία, το οξειδωτικό (οξυγόνο ή αέρας) εισάγεται μέσω ενός τοποθετημένου μέσα στην κυψέλη κεραμικού σωλήνα. Το οξειδωτικό, στη συνέχεια, εκφορτίζεται κοντά στο κλειστό άκρο της κυψέλης κι εκρέει από το δακτυλιοειδή χώρο που σχηματίζεται από την κυψέλη και τον ομοαξονικό σωλήνα. Το καύσιμο, από την άλλη, ρέει στην εξωτερική επιφάνεια της κυψέλης από το κλειστό προς το ανοικτό άκρο, οξειδούμενο ηλεκτροχημικά και συνεπώς

παράγοντας ηλεκτρισμό (Σχ. 2.15). Τέλος, το μη καταναλούμενο μέρος του αέρα, που εξέρχεται της κυψέλης, χρησιμοποιείται για την καύση του καυσίμου που δεν αντέδρασε.



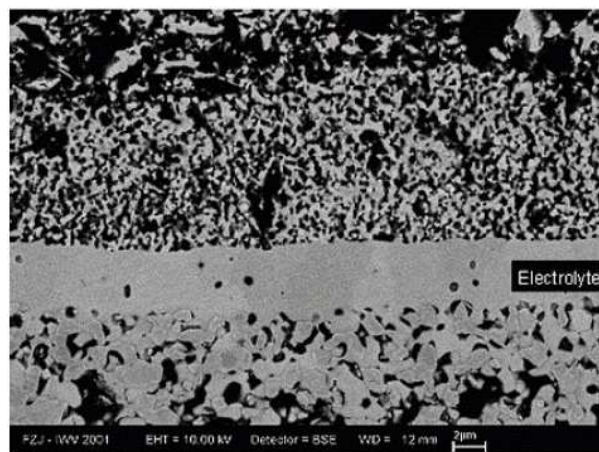
Σχήμα 2.15: Διάταξη κυλινδρικής γεωμετρίας.

2.9 Υλικά για SOFCs

2.9.1 Στερεός ηλεκτρολύτης

Σε ένα SOFC, ο ηλεκτρολύτης είναι ένα στερεό οξείδιο με υψηλή ιδιότητα αγωγής ιόντων. Ο σχεδιασμός του συμπαγή ηλεκτρολύτη προϋποθέτει την πλήρωση των παρακάτω κριτηρίων [86]:

- Να είναι ιοντικά αγωγίμος.
- Να είναι ηλεκτρονιακά μονωμένος.
- Να είναι χημικά σταθερός σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Να είναι χημικά σταθερός σε αναγωγικό ή οξειδωτικό περιβάλλον.
- Η παραγωγή του πρέπει να γίνεται σε ένα ενιαίο λεπτό υμένιο (*thin layer*) προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι ωμικές απώλειες.
- Να είναι συμπαγής για να μην υφίστανται απώλειες.
- Πρέπει να χρησιμοποιούνται όσο το δυνατόν φθηνότερα υλικά.
- Πρέπει να υπάρχει συμβατότητα θερμικής διαστολής με τα ηλεκτρόδια και τα άλλα στοιχεία της κυψελίδας για την αποφυγή αστοχιών και ρωγμών κατά τη λειτουργία.



Σχήμα 2.16: Φωτογραφία ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης ηλεκτρολύτη για SOFC.

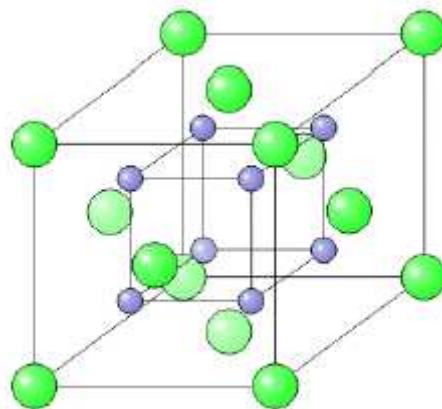
Ο πίνακας 2.5 παρέχει συμπληρωματικά στοιχεία για τα υλικά του ηλεκτρολύτη. Οι Singhal και Kendall [87] παρατήρησαν ότι η σταθεροποιημένη ζirkονία και η δημήτρια, έχοντας τη δομή του φθορίτη, είναι τα πιο διάσημα υλικά για ηλεκτρολύτες SOFC. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα φθοριτικά οξείδια είναι κλασσικά υλικά αγωγών ιόντων οξυγόνου. Η κρυσταλλική τους δομή αποτελείται από ένα απλό κυβικό πλέγμα οξυγόνου με εναλλάξ τα χωρικά κέντρα κατειλημμένα από κατιόντα με αριθμό συνδιάταξης οκτώ. Μια επιπλέον ιδιαίτερη ιδιότητα της φθοριτικής δομής είναι ότι μπορεί να διατηρήσει υψηλό βαθμό υποκατάστασης και επακόλουθη μη-στοιχειομετρία, διαμορφώνοντας έτσι σημαντικό βαθμό πλεγματικών αταξιών (κενές θέσεις οξυγόνου). Η ενίσχυση των φθοριτικών οξειδίων επιτυγχάνεται, συνήθως, με αντικατάσταση του κατιόντος με μια σπάνια ή αλκαλική γαία.

Πίνακας 2.5: Υλικά για στερεούς ηλεκτρολύτες σε SOFC.

Ηλεκτρολύτες Ζirkονίας	
YSZ	$(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x \sim 0.08-0.1$)
SSZ	$(\text{ZrO}_2)_x(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ($x \sim 0.8$)
CaSZ	$\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$
Ηλεκτρολύτες Δημητριάς	
GDC	$\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_y$ ($x \sim 0.8, y \sim 1.8$)
SDC	$\text{Ce}_x\text{Sm}_{1-x}\text{O}_y$ ($x \sim 0.8, y \sim 1.9$)
YDC	$\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_y$ ($x \sim 0.8, y \sim 1.96$)
CDC	$\text{Ce}_x\text{Ca}_{(1-x)}\text{O}_y$ ($x \sim 0.9, y \sim 1.8$)
Ηλεκτρολύτες Λανθανίου Περοβσκιτικής Δομής	
LSGM	$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y}\text{O}_3$ ($x \sim 0.9, y \sim 0.8$)
LSGMC	$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y-z}\text{Co}_z\text{O}_3$ ($x \sim 0.8, y \sim 0.8, z \sim 0.085$)
LSGMF	$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y-z}\text{Fe}_z\text{O}_3$ ($x \sim 0.8, y \sim 0.5, z \sim 0.4$)
LSGMCF	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.32}\text{Mg}_{0.08}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$
LaAlO ₃ -based	$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{AlO}_3$ ($x = 0.0027-0.008$), $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{AlO}_3$ ($x = 0.1$)
Άλλοι Ηλεκτρολύτες	
BCY	$\text{BaCe}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_3$ ($x \sim 0.25$)
YSTh	$(\text{ThO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x \sim 0.08-0.1$)
YSHa	$(\text{HfO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x \sim 0.08-0.1$)

Ως πιο πρόσφατα εναλλακτικά υλικά εμφανίζονται οι περοβοκίτες και τα εξαγωνικώς δομημένα οξειδία. Ανάμεσα στα υποψήφια υλικά, η σταθεροποιημένη ζirkονία με οξείδιο του υττρίου (Y_2O_3), δηλαδή η υποκατάσταση ενός τετρασθενούς κατιόντος (Zr^{+4}) από ένα τρισθενές (Y^{+3}) που οδηγεί στο μικτό οξείδιο (YSZ), είναι σχετικά φθηνό υλικό και είναι το πλέον διαδεδομένο για SOFC. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η θερμοκρασία λειτουργίας παίζει σημαντικό ρόλο στην απόδοση του ηλεκτρολύτη. Έτσι γίνεται πιο εύκολα κατανοητό ότι ο ηλεκτρολύτης χρειάζεται να είναι συγκριτικά λεπτός στις υποστηριζόμενες στην άνοδο κυψέλες επίπεδης γεωμετρίας χαμηλής/ενδιάμεσης θερμοκρασίας. Σε πιο υψηλές θερμοκρασίες, ο ηλεκτρολύτης μπορεί να έχει ένα πάχος μεταξύ 150 με 250 μm εξαιτίας υψηλότερων ιοντικών αγωγιμοτήτων.

Οι Badwal και Foger [88] παρατήρησαν ότι για θερμοκρασίες λειτουργίας εύρους από 800 έως 1000°C, η ζirkονία έχει καλή θερμική αντίσταση και μηχανική αντοχή όταν ενισχύεται με ύττρια Y_2O_3 , σκάνδια Sc_2O_3 , σαμάρια Sm_2O_3 και μαγνήσια MgO . Η ενίσχυση πραγματοποιείται συνήθως με την υποκατάσταση κατιόντων χαμηλού σθένους στο πλέγμα, με συνέπεια την εισαγωγή διαθέσιμων πλεγματικών ή κενών θέσεων οξυγόνου, έτσι ώστε να διατηρείται η συνολική ουδετερότητα φορτίου. Αυτές οι διαθέσιμες θέσεις οξυγόνου τροφοδοτούν τις ισοδύναμες θέσεις, επιτρέποντας στα ιόντα οξυγόνου να μεταναστεύσουν, καθιστώντας την ύπαρξή τους ως βασική προϋπόθεση για υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Ανάμεσα στους ηλεκτρολύτες ζirkονίας, η YSZ χαρακτηρίζεται από καλή χημική και μηχανική σταθερότητα [89].



Σχήμα 2.17: Η κρυσταλλική δομή της ζirkονίας. Το οξυγόνο απεικονίζεται με μπλε χρώμα, η ζirkονία με πράσινο.

Πιο συνήθης είναι η χρήση περίπου 8.5% *mol* ύττρια (ονομάζεται CZP). Ακόμη, αν και χαρακτηρίζεται από χαμηλότερη ιοντική αγωγιμότητα, χρησιμοποιείται 3% ύττρια

(ονομάζεται 3YTZ) εξαιτίας της υψηλότερης μηχανικής σταθερότητας. Πολλές φορές προστίθεται 5-10% αλουμίνα προκειμένου να βελτιώσει τις μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Παρά τη προτίμησή της, ο Ralph [90] εξέφρασε την αβεβαιότητα του για το αν η YSZ θα λειτουργεί ικανοποιητικά σε θερμοκρασίες κάτω των 700°C εξαιτίας της μειωμένης ιοντικής αγωγιμότητας. Επίσης, παρά το γεγονός ότι υπάρχει η δυνατότητα να παραχθεί σε πάχη της τάξης του 1 μm, όταν ο ηλεκτρολύτης είναι υπερβολικά λεπτός μπορεί η μηχανική του αξιοπιστία να είναι χαμηλή.

Ένας άλλος ηλεκτρολύτης ζirkονίας, η ζirkονία ενισχυμένη με σκάνδια (SSZ), είναι αρκετά υποσχόμενος και σύμφωνα με τους Badwal και Foger [88] έχει χρησιμοποιηθεί 8-9% SSZ εξαιτίας της υψηλότερης μηχανικής σταθερότητας και ιοντικής αγωγιμότητας από την YSZ. Παρόλα αυτά, υπάρχουν ζητήματα με τη SSZ που σχετίζονται με μετάπτωση των φάσεων, τη διάρκεια ζωής και το κόστος. Συγκεκριμένα, αν και η ενίσχυση με 8-10 % σκάνδια φαίνεται να επιτυγχάνει την βέλτιστη αγωγιμότητα σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η σκάνδια μεταπίπτει σε άλλη φάση γύρω στους 600-700°C όταν η ενίσχυση είναι πάνω από 8%. Ακόμη, το ενισχυμένο υλικό σε ποσοστά από 7 έως 9 % έχει παρατηρηθεί ότι υποβαθμίζεται ταχύτερα από αυτά με πάνω από 9% [91]. Ο Hirano [92] ανακάλυψε ότι η ανόπτηση προκαλεί μείωση της αγωγιμότητας στους 1000°C και προσθέτοντας οξείδιο του γαδολινίου Gd_2O_3 , οξείδιο του υτρίου Y_2O_3 , οξείδιο της δημητριάς CeO_2 και οξείδιο της αλουμίνας Al_2O_3 βοηθά να παρεμποδιστεί αυτή η μετάπτωση. Όμως, οι Badwal και Foger [88] υπογραμμίζουν ότι η SSZ είναι δαπανηρή (λόγω του υψηλού κόστους του σκανδίου) και ότι η αγωγιμότητα έχει αποδειχθεί να μειώνεται με το πέρασ του χρόνου.

Οι ηλεκτρολύτες δημητριάς, σαν εναλλακτικό υλικό αντί της ζirkονίας, έχουν υψηλή αγωγιμότητα στα ιόντα οξυγόνου όταν ενισχύονται με γαδολίνια, σαμάρια, ύττρια και οξείδιο του ασβεστίου (*GDC*, *SDC*, *YDC* και *CDC*). Αν και αυτά τα εναλλακτικά υλικά φαίνεται να είναι πιο σταθερά από τους ηλεκτρολύτες ζirkονίας [88], γίνονται ασταθή σε χαμηλές μερικές πιέσεις οξυγόνου ακόμα και πάνω από τους 700°C εξαιτίας της αυξανόμενης ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Οι Balazs και Glass [93] παρατήρησαν ότι οι ηλεκτρολύτες *GDC*, *SDC* και *YDC* έχουν την υψηλότερη αγωγιμότητα από όλα τα σπάνια οξείδια, όταν ενισχύονται με οξείδια του δημητρίου επειδή έχουν την τάση να μην αλληλεπιδρούν με πολλά άλλα υλικά για SOFC.

Ανάμεσα στους τέσσερις προαναφερθέντες ηλεκτρολύτες δημήτριας, ο GDC εμφανίζεται να έχει μεγαλύτερη ιοντική αγωγιμότητα από την YSZ, με ιδιότητες θερμικής διαστολής σχεδόν όμοιες με αυτές των ανοξειδωτών φερριτικών χαλύβδινων διασυνδέσεων και συμβατότητα με τα περισσότερα υλικά καθόδου. Ωστόσο, υπάρχουν ζητήματα γύρω από τον GDC ηλεκτρολύτη σχετικά με τη σταθερότητα και το κόστος. Συγκεκριμένα, εμφανίζει μικτή ηλεκτρονιακή/ιοντική αγωγιμότητα σε χαμηλές μερικές πιέσεις οξυγόνου και δεν είναι τόσο μηχανικά σταθερό όσο η YSZ.

Ο SDC ηλεκτρολύτης εμφανίζει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα όταν λειτουργεί κάτω από τους 700°C. Ο SDC είναι σχετικά συμβατός με το νικέλιο, και πολλές φορές χρησιμοποιείται σε συνδυασμό για τη σύνθεση του ηλεκτροδίου της ανόδου. Τέλος, ο YDC ηλεκτρολύτης έχει το πλεονέκτημα να είναι ο πιο φθηνός συγκρινόμενος με τους SDC και GDC. Αντίστοιχα με τον SDC, ο YDC χρησιμοποιείται επίσης σε κεραμομεταλλικά μίγματα ανόδου με Ni.

Οι ηλεκτρολύτες μικτών οξειδίων τύπου περοβοκίτη λανθανίου-γαλλίου παρουσιάζονται σαν εναλλακτικοί αυτών της ζirkονίας και δημήτριας. Οι πιο γνωστοί ηλεκτρολύτες τέτοιου είδους είναι ο LSGM και ο LSGMC. Πιο συγκεκριμένα, αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι ο LSGM έχει μεγαλύτερη ιοντική αγωγιμότητα από την YSZ [86]. Επίσης, ο Maric [94], δήλωσε ότι ο LSGM ως ηλεκτρολύτης και ο Ni/SDC ως άνοδος, αποτελούν ένα πολλά υποσχόμενο συνδυασμό σε θερμοκρασίες από 700-800°C. Τα προβλήματα που εμφανίζουν οι LSGM σχετίζονται με την εξάτμιση του Ga σε χαμηλές μερικές πιέσεις και σε αναγωγικά περιβάλλοντα, με τη μειωμένη μακροπρόθεσμη μηχανική σταθερότητα όταν συγκρίνεται με τον ηλεκτρολύτη YSZ, με τις δυσκολίες κατεργασίας τους, με την τεχνολογία εναπόθεσης λεπτών υμενίων και τέλος με το κόστος. Ο LSGM παρουσιάζεται να λειτουργεί καλύτερα από τον ηλεκτρολύτη YSZ στο ίδιο πάχος, όμως έχει πολλές δυσκολίες να κατασκευαστεί τόσο λεπτός όσο αυτός της YSZ. Με απλά λόγια, ένας πολύ λεπτός ηλεκτρολύτης YSZ μπορεί να υπερτερεί ενός LSGM με μεγαλύτερο τυπικό πάχος σε ενδιάμεσες/υψηλές θερμοκρασίες. Άλλοι ηλεκτρολύτες περοβοκιτικών οξειδίων λανθανίου περιλαμβάνουν τους LSGMC, LSGMF, LSGMCF και υλικά βασισμένα σε LaAlO_3 . Τα ενισχυμένα περοβοκιτικά οξείδια λανθανίου-γαλλίου εμφανίζουν καλύτερη απόδοση από τους LSGM. Ο Ishihara [95] έδειξε ότι η προσθήκη του κοβαλτίου (LSGMC), του σιδήρου (LSGMF) όπως και ο συνδυασμός κοβαλτίου και σιδήρου (LSGMCF) μπορεί να αυξήσει την ιοντική αγωγιμότητα.

Άλλοι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται σε SOFC περιλαμβάνουν BCY, βισμούθιο, θόρια, χάρνια και δομές πυροχλωρίτη. Τα οξειδία του βισμούθιου (Bi_2O_3) σταθεροποιούνται με την προσθήκη οξειδίων από ύττρια, γαδολίνα, ταντάλιο (Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Ta_2O_5) και άλλων οξειδίων. Παρά το γεγονός ότι τα ενισχυμένα οξειδία Bi_2O_3 παρουσιάζουν σχεδόν 10 φορές μεγαλύτερη ιοντική αγωγιμότητα από αυτής της ζirkονίας, δεν είναι πολύ σταθερά σε αναγωγικό περιβάλλον στο μέρος της καθόδου. Η προσθήκη υτρίου σε οξείδιο του βισμούθιου (BYO) έχει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα και παρουσιάζει σταθερότητα, όμως απαιτείται περισσότερη έρευνα για αυτά τα υλικά [86].

2.9.2 Υλικά καθόδου

Η κάθοδος ή το «ηλεκτρόδιο αέρα ή οξυγόνου» είναι το ηλεκτρόδιο όπου το οξυγόνο ανάγεται σε ιόντα οξυγόνου στην κάθε κυψέλη. Ο ρόλος της καθόδου, σε αντιστοιχία με αυτόν της ανόδου, είναι να επιτυγχάνει ικανοποιητική διασπορά του οξυγόνου στην επιφάνειά της και να άγει τα ηλεκτρόνια που φθάνουν από την άνοδο για την πραγματοποίηση της αναγωγής του οξυγόνου στην τριεπιφάνεια (TPB), με ταυτόχρονη ικανοποίηση των απαιτήσεων για μηχανική, θερμική και χημική συμβατότητα. Στα SOFC χαμηλών-ενδιάμεσων θερμοκρασιών, η κάθοδος αποτελεί συχνά την περιοριστική αντίσταση της κυψέλης SOFC εξαιτίας της υψηλής της υπέρτασης (συνήθως πολύ μεγαλύτερη από την υπέρταση που αναπτύσσεται στην άνοδο). Αυτό συμβαίνει επειδή στις χαμηλές θερμοκρασίες αναπτύσσονται υψηλές υπερτάσεις ενεργοποίησης και συγκέντρωσης.

Μία κάθοδος για SOFC πρέπει να ικανοποιεί τα ακόλουθα χαρακτηριστικά [86]:

- Να έχει υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα.
- Να είναι χημικά συμβατή με τα γειτονικά συστατικά στοιχεία της κυψέλης (συνήθως τον ηλεκτρολύτη).
- Να μπορεί να κατασκευαστεί λεπτή και πορώδης (αρκετά λεπτή για να αποτραπούν οι αντιστάσεις μεταφοράς μάζας, αλλά και με την κατάλληλη ενεργότητα για να ανάγει το οξυγόνο και να κατανέμει το παραγόμενο ρεύμα).
- Να είναι σταθερή σε οξειδωτικό περιβάλλον.
- Να σχηματίζει μεγάλη τριεπιφάνεια (TPB).
- Να καταλύει τον διαχωρισμό του οξυγόνου.
- Να εμφανίζει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα.
- Να δύναται να προσφύεται κατάλληλα στον ηλεκτρολύτη.

- Ο συντελεστής θερμικής διαστολής να είναι συμβατός με τα υπόλοιπα υλικά της κυψέλης καυσίμου.
- Να προκύπτει από σχετικά απλή κατεργασία.
- Να γίνεται χρήση όσο το δυνατόν φθηνότερων υλικών.

Η απόδοση του υλικού της καθόδου εξαρτάται πολύ από τη θερμοκρασία (όμως όχι στον ίδιο βαθμό αν συγκριθεί με τον ηλεκτρολύτη), από το μέγεθος των κόκκων, τη μικροδομή, και τη διαδικασία σχηματισμού ή εναπόθεσης.

Ο περοβσκίτης $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) ως υλικό είναι το πλέον δημοφιλές καθοδικό ηλεκτρόδιο για SOFC υψηλών θερμοκρασιών εξαιτίας της σταθερότητάς της όταν λειτουργεί με ηλεκτρολύτες YSZ. Για την LSM κάθοδο, ο περοβσκίτης LaMnO_3 (ABO_3) ενισχύεται στη θέση A και B από κατιόντα. Το ασβέστιο (10-30 mole%) και το στρόντιο (10-20 mole%) ενισχύονται γενικά στη A θέση. Επίσης, το LSM αναμειγνύεται με YSZ προκειμένου να επιτευχθεί καλή πρόσφυση και μεγάλη TPB, για τη μείωση της πόλωσης του ηλεκτροδίου. Το LSM αναμειγνύεται και με λευκόχρυσο (Pt) για να ενισχυθεί ο ρυθμός αναγωγής του οξυγόνου [86].

Για την LSM και για άλλες, βασισμένες σε υλικά λανθανίου, καθόδους, είναι ιδιαίτερα σημαντική η συμβατότητα με τους ηλεκτρολύτες YSZ. Πιο συγκεκριμένα, το LSM αντιδρά με την YSZ σε θερμοκρασίες άνω των 1300°C. Ομοίως, οι ηλεκτρολύτες YSZ είναι συμβατοί με το LSM μόνο εάν η θερμοκρασία παραμένει κάτω από τους 1200°C και το περιεχόμενο σε στρόντιο είναι κάτω από 30%. Ο Yoon [96] παρατήρησε βελτιωμένη απόδοση σε μια LSM κάθοδο επικαλυμμένη με $\text{Sm}_{0.15}\text{Ce}_{0.85}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC).

Παρά την χαμηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητά της, το $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ (LSF) υλικό είναι ένα από τα υποψήφια υλικά για να αντικαταστήσουν το LSM μεταξύ 650-800°C. Ερευνητές έχουν στρέψει το ενδιαφέρον τους στις LSF καθόδους με κατιόντα κοβαλτίου (LSCF), νικελίου και μαγγανίου στη B-θέση, για να βελτιώσουν τη χημική σταθερότητα και την αναπτυσσόμενη πυκνότητα ρεύματος.

Τα υπόλοιπα περοβσκιτικά υλικά που χρησιμοποιούνται ως κάθοδοι έχουν να επιδείξουν ορισμένες βελτιώσεις στην αγωγιμότητα και την σταθερότητα έναντι των LSM και LSF. Πιο συγκεκριμένα, το $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ (LSC) είναι υποψήφιο υλικό για συστοιχίες χαμηλών-

ενδιάμεσων θερμοκρασιών με υψηλότερη αγωγιμότητα από την LSM κάθοδο, με μία από τις καλύτερες πυκνότητες ρεύματος όταν συνδυάζεται με ηλεκτρολύτη LSGM. Παρόλα αυτά, ορισμένοι ερευνητές προτείνουν τη χρήση της LSC καθόδου με ηλεκτρολύτες βασισμένες στη δημήτρια.

Η κάθοδος $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) αποδίδει πολύ καλά με GDC ηλεκτρολύτη, εξαιτίας της σταθερότητας και τη συμβατότητα της θερμικής διαστολής. Αν και αντιδρά με την YSZ, με τη χρήση ενός προστατευτικού στρώματος YDC το πρόβλημα είναι δυνατό να αντισταθμιστεί. Παρόμοια και το LSC, δεν αντιδρά με ηλεκτρολύτες δημητριάς και έχει παρόμοιο συντελεστή θερμικής διαστολής. Επίσης, έχει παρουσιάσει υψηλότερες ενέργειες ενεργοποίησης από την LSC και έτσι η αντίσταση αυξάνει ραγδαία όταν η θερμοκρασία μειώνεται.

Είναι γεγονός ότι παρατηρούνται βελτιώσεις χρησιμοποιώντας άλλες καθόδους λανθανίου όμως εισάγονται άλλα ζητήματα επιπρόσθετα στην ασυμβατότητά τους με τη ζirkονία. Πιο αναλυτικά, η $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSMC) έχει επιδείξει αυξημένη ιοντική και ηλεκτρική αγωγιμότητα έναντι της LSM αν και εμφανίστηκαν προβλήματα σχετικά με την ασυμβατότητα του θερμικού συντελεστή με την YSZ. Η $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCN) εμφανίζει υψηλή απόδοση συνδυαζόμενη με GDC παρά την ραγδαία αύξηση της αντίστασης σε θερμοκρασίες κάτω από 800°C και της περιορισμένης σταθερότητάς του. Το $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{Fe}_{1-z}\text{Ni}_z\text{O}_{3-d}$ (LSFN) είναι υποψήφιο για κυψέλη χαμηλών θερμοκρασιών καθοδικό υλικό και παρουσιάζει σταθερότητα μέχρι τους 1400°C. Ο Chiba ερευνήσε τη χρήση του $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ (LNF) στην κάθοδο και βρήκε καλύτερη συμβατότητα θερμικής διαστολής με την YSZ σε σχέση με αυτή του LSM. Επίσης βρήκε ότι το LNF εμφανίζει τρεις φορές την ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα της LSM στους 800°C. Το LCM έχει βρεθεί ότι είναι σταθερό σε υψηλές θερμοκρασίες και ότι έχει συμβατό συντελεστή θερμικής διαστολής με την YSZ. Τέλος, το $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5-\delta}$ (LSCu) έχει αποδειχθεί ότι δεν αντιδρά με την YSZ, έχει άριστη ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα και μικρή πόλωση καθόδου, η οποία είναι περισσότερες από οκτώ φορές χαμηλότερη της LSM σε παρόμοιες συνθήκες.

Η χρήση των LNC, LSAF, LSCNCu, και LSFNCu δεν παρουσίασε ιδιαίτερες βελτιώσεις. Επιπρόσθετα, η χρήση των υλικών πρασεοδυμίου αντί λανθανίου στις SOFC καθόδους έχει να επιδείξει μειωμένη πόλωση στις καθόδους και επιτρέπει υψηλότερες καταλυτικές δράσεις. Ειδικότερα, το PCM εμφανίζει υψηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα, χαμηλότερο δυναμικό καθόδου, χαμηλή αντιδραστικότητα με την YSZ και συγκρίσιμη θερμική διαστολή με την YSZ.

Το PSM βρέθηκε να αντιδρά προς σχηματισμό $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ή SrZrO . Ο Kostogloudis [97] ανακάλυψε ότι από τα υλικά ενίσχυσης πρασεοδυμίου συνδυαζόμενα με LSGM ηλεκτρολύτη, το κοβάλτιο διαχέεται καλύτερα και το ακολουθεί ο σίδηρος και έπειτα το μαγγάνιο.

Οι κάθοδοι βασισμένες στο Sr περιλαμβάνουν τα SSC, NSC και BSCCu. Ειδικότερα, το SSC εμφανίζει υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα από την LSM, παρόμοια απόδοση με την LSCF και είναι ιδιαίτερα συμβατό με το GDC και το LSGM. Ένα μειονέκτημα της SSC καθόδου είναι ότι δεν λειτουργεί τόσο καλά όσο το GDC και το NSC και αντιδρά με την YSZ και την SSZ σε θερμοκρασίες άνω των 900°C. Επίσης το samarium είναι πολύ ακριβό υλικό.

Τα υλικά καθόδου που βασίζονται στο γαδολίνιο περιλαμβάνουν τα GSC και GSM. Το GSC είναι πολλά υποσχόμενο υλικό για κυψέλες SOFC ενδιάμεσων θερμοκρασιών επειδή έχει τις μικρότερες πιθανότητες να αντιδράσει με το GDC. Το GDC εμφανίζει φαινόμενα υπέρτασης στους 800°C, μία τάξη μεγέθους χαμηλότερη από αυτή του LSM στους 1000°C. Έχει δειχθεί ότι όσο αυξάνεται το περιεχόμενο των υλικών σε στρόντιο, το GSC αντιδρά πιο έντονα με την YSZ για να σχηματίσει SrZrO_3 . Μια άλλη κάθοδος βασισμένη στο γαδολίνιο είναι η GSM η οποία δεν αντιδρά με το GDC, όμως έχει βρεθεί ότι αντιδρά με την YSZ. Ο συντελεστή θερμικής διαστολής ταιριάζει καλύτερα με την YSZ και το GDC σε σχέση με το LSC και αυξάνει με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Sr των υλικών καθόδου.

Οι κάθοδοι βασισμένοι στο ύτριο περιλαμβάνουν τα YSCF, YCCF και YBCu. Η YSCF έχει χαμηλότερη υπέρταση από την LSC (παρά την ανεπιθύμητη αντίδραση με την YSZ). Η YCCF ανάγει τα ιόντα του οξυγόνου καλύτερα συγκρινόμενη με τη LSM αν και αντιδρά με την YSZ. Κλείνοντας, η YBCu κάθοδος παρουσιάζει χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης σε κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών, χωρίς όμως να έχουν διεξαχθεί σημαντικές μελέτες σχετικά με αυτήν την κάθοδο [86].

2.9.3 Υλικά ανόδου

Σε ένα SOFC, η άνοδος ή «το ηλεκτρόδιο καυσίμου» είναι το μέρος όπου οξειδώνεται το καύσιμο στην κάθε κυψέλη. Στο ηλεκτρόδιο της ανόδου δίνεται η μικρότερη έμφαση από όλα τα συστατικά του SOFC όσον αφορά στη θερμοκρασία. Αυτό συμβαίνει για δύο κυρίως λόγους :

- Το νικέλιο (*nickel*), το πιο δημοφιλές υλικό ανόδου, παρουσιάζει ικανοποιητικές αποδόσεις σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών λειτουργίας.

- Η έρευνα για ανοδικά ηλεκτρόδια έχει προσανατολιστεί προς την επιτυγχανόμενη καταλυτική ενεργότητα αναμόρφωσης και οξείδωσης των καυσίμων υδρογονανθράκων.

Τα ανοδικά ηλεκτρόδια ενός SOFC συνήθως αποτελούνται από ένα κεραμομεταλλικό μίγμα (*cermet*) για να είναι συμβατοί με την θερμική διαστολή του ηλεκτρολύτη. Μία άνοδος για SOFC πρέπει να ικανοποιεί πέντε κριτήρια. Αρχικά η άνοδος θα πρέπει να έχει υψηλή καταλυτική ενεργότητα. Η οξείδωση του υδρογόνου και των υδρογονανθράκων ξεκινά με τη χημειορόφηση και τη διάσπαση στην επιφάνεια της ανόδου. Η άνοδος πρέπει να διευκολύνει αυτή την αντίδραση ανεξαρτήτως του καυσίμου που χρησιμοποιείται. Αυτή η διασπαστική χημειορόφηση ακολουθείται με την αλληλεπίδραση των παραγόμενων προϊόντων με τα ιόντα οξυγόνου που προέρχονται από τον ηλεκτρολύτη, ένα βήμα το οποίο πιθανόν να περιλαμβάνει τη διάχυση των προϊόντων προς τον ηλεκτρολύτη είτε τη μετακίνηση των ιόντων οξυγόνου στα προϊόντα. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται κάποιος μεταλλικός καταλύτης τα σχηματιζόμενα προϊόντα είναι αυτά που μεταφέρονται στον ηλεκτρολύτη, και η αντίδραση με τα ιόντα οξυγόνου πραγματοποιείται στην τριεπιφάνεια. Σ' αυτή την περίπτωση, η χημειορόφηση στο μεταλλικό καταλύτη περιλαμβάνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων στο αγωγίμο τμήμα του καταλύτη, ο οποίος με τη σειρά του πρέπει να μεταφέρει τα ηλεκτρόνια σε ένα συλλέκτη ρεύματος. Ωστόσο, στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ως άνοδος κάποιος μικτός αγωγός ιόντων οξυγόνου (MIEC), τα ιόντα οξυγόνου μεταφέρονται από τον ηλεκτρολύτη στην άνοδο και τα δύο βήματα της αντίδρασης οξείδωσης του καυσίμου πραγματοποιούνται στην επιφάνεια της ανόδου.

Κάτι που πρέπει να προσεχτεί αρκετά είναι η καταλυτική αυτή ενεργότητα να παραμένει υψηλή καθόλη τη διάρκεια ζωής της κυψέλης καυσίμου. Η ανάγκη αυτή προϋποθέτει ότι η άνοδος δεν δηλητηριάζεται από ακαθαρσίες που περιέχονται στο μίγμα τροφοδοσίας ή από εναποθέσεις άνθρακα στην περίπτωση που τροφοδοτείται ως καύσιμο κάποιος υδρογονάνθρακας. Το θείο αποτελεί ένα από τα συστατικά των καυσίμων υδρογονανθράκων, και η απομάκρυνση του από το καύσιμο κρίνεται απαραίτητη καθώς δηλητηριάζει τους περισσότερους καταλύτες. Όσο πιο ανθεκτική είναι η άνοδος στις θειούχες ενώσεις, τόσο μικρότερη απαιτείται να είναι η προκατεργασία του καυσίμου. Ένα πρόβλημα που πρέπει να προσεχτεί ιδιαίτερα είναι η πρόληψη προκειμένου να μην οξειδωθεί το Ni και μετασχηματιστεί σε NiO κατά την άνοδο της θερμοκρασίας καθώς αυτή η διεργασία οξειδοαναγωγής αλιώνει την ηλεκτρική αγωγιμότητα του νικελίου, η οποία

είναι απαραίτητη για τη μεταφορά των ηλεκτρονίων που παράγονται από την ηλεκτροχημική αντίδραση προς το συλλέκτη ρεύματος.

Ένα δεύτερο κριτήριο που πρέπει να πληρεί μια άνοδος είναι η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Τα ηλεκτρόνια από τη χημική αντίδραση στην επιφάνεια της ανόδου χρειάζεται να μεταφερθούν σε ένα εξωτερικό κύκλωμα. Εφόσον ο ηλεκτρολύτης έχει μεγάλη επιφάνεια, χρησιμοποιείται ένας μεταλλικός συλλέκτης ρεύματος προκειμένου να μειώσει την απόσταση που πρέπει να διανύσουν τα ηλεκτρόνια στην άνοδο. Παρ' όλα αυτά, οι ωμικές απώλειες της ανόδου πρέπει να ελαχιστοποιηθούν χρησιμοποιώντας μια καταλυτική άνοδο η οποία να είναι ταυτόχρονα και καλός ηλεκτρονιακός αγωγός. Εάν η άνοδος λειτουργεί ως υποστηρικτής για το λεπτό κεραμικό ηλεκτρολύτη, τα ηλεκτρόνια πρέπει να διανύσουν μια μεγαλύτερη απόσταση προκειμένου να φθάσουν στο συλλέκτη ρεύματος, γεγονός που απαιτεί μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα για το ανοδικό καταλυτικό υλικό.

Επιπλέον η άνοδος πρέπει να έχει θερμική συμβατότητα με τα «γειτονικά» υλικά. Εφόσον ένα SOFC είναι εκτεθειμένο τόσο σε θερμοκρασία δωματίου όσο και σε μια υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας, η θερμική διαστολή της ανόδου πρέπει να ταιριάζει με αυτή του ηλεκτρολύτη, με τον οποίο βρίσκεται σε χημική επαφή καθώς και μ' αυτή του συλλέκτη ρεύματος, με τον οποίο βρίσκεται σε φυσική επαφή.

Η χημική σταθερότητα είναι ένα ακόμη κριτήριο για μια καλή άνοδο. Η άνοδος πρέπει να είναι χημικά σταθερή στη θερμοκρασία λειτουργίας της όχι μόνο στην αναγωγική ατμόσφαιρα της ανόδου, αλλά και για τον ηλεκτρολύτη και το συλλέκτη ρεύματος με τους οποίους βρίσκεται σε επαφή. Σε καμία περίπτωση δεν πρέπει να εμποδίζεται η μεταφορά των ηλεκτρονίων από την άνοδο στο συλλέκτη ρεύματος, καθώς και των ιόντων οξυγόνου από τον ηλεκτρολύτη στην άνοδο σε συνθήκες λειτουργίας.

Τέλος, η άνοδος πρέπει να διαθέτει αρκετά μεγάλο πορώδες. Εφόσον η αέρια τροφοδοσία πρέπει να έρχεται σε επαφή με την τριεπιφάνεια της ανόδου ή με την επιφάνεια του ηλεκτροδίου, εφόσον πρόκειται για MIEC, η άνοδος πρέπει να είναι κατασκευασμένη κατά τέτοιο τρόπο ώστε να έχει πορώδη δομή και να διατηρεί τη μορφολογία και τη δομή της για μια παρατεταμένη περίοδο λειτουργίας.

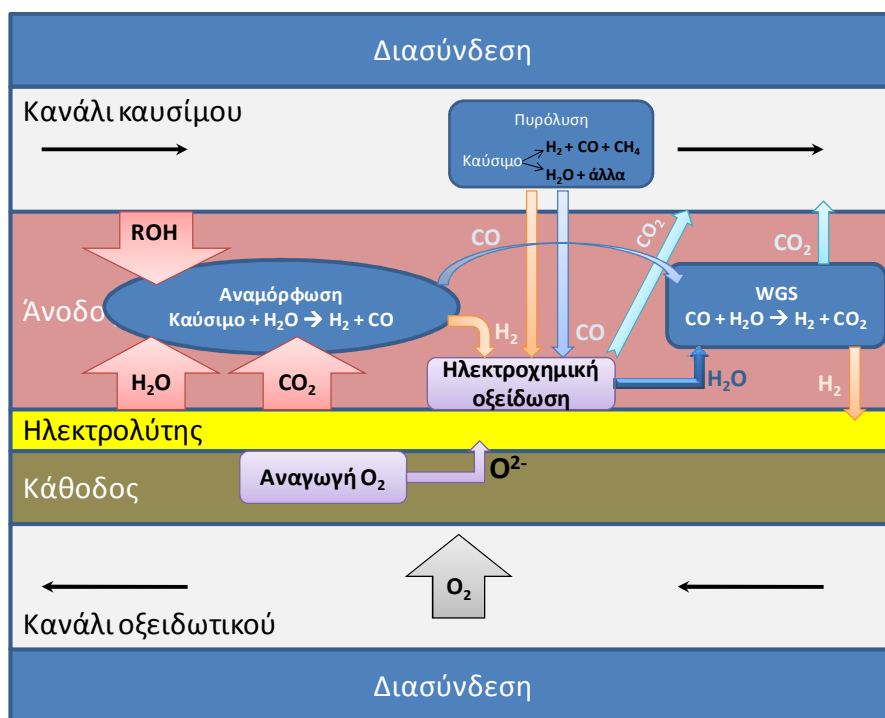
Στα πρώτα στάδια εξέλιξης των SOFC, το προτιμώμενο υλικό για τις ανόδους αποτελούνταν από ένα μίγμα Ni και ζirkονίας σταθεροποιημένη με ύττρια (YSZ) το οποίο παρουσιάζει καλή σταθερότητα και εξαιρετική απόδοση όταν τροφοδοτείται ως καύσιμο H₂ [98, 99]. Η παρουσία της YSZ εξασφαλίζει την ιοντική αγωγιμότητα στο κεραμομεταλλικό μίγμα επεκτείνοντας την ενεργή επιφάνεια για την ηλεκτροχημική αντίδραση και μειώνει το συντελεστή θερμικής διαστολής βελτιώνοντας τη συμβατότητα με τον στερεό ηλεκτρολύτη. Επιπλέον, η παρουσία της YSZ εμποδίζει την συσσωμάτωση των σωματιδίων του Ni κατά τη διάρκεια λειτουργίας, βελτιώνοντας έτσι τη σταθερότητα [100]. Η σύσταση και η μικροδομή του ηλεκτροδίου είναι τα σημεία κλειδιά προκειμένου να επιτευχθεί υψηλή ηλεκτρονιακή και ιοντική αγωγιμότητα καθώς και υψηλή ηλεκτροχημική ενεργότητα. Σε μία συμβατική άνοδο Ni/YSZ, το Ni έχει διπλό ρόλο: καταλύει την οξείδωση του H₂ και άγει τα ηλεκτρόνια. Εργαστηριακοί έλεγχοι σε μοναδιαία κυψέλη του τύπου Ni-YSZ/YSZ/LSCF που λειτουργούσε με H₂/H₂O ως καύσιμο στους 800°C παρουσίασαν πυκνότητες ισχύος πάνω από 1.5 W/cm² [101, 102]. Συγκριτικά, η πυκνότητα ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας μίας συστοιχίας SOFC επίπεδης γεωμετρίας υποστηριγμένη στην άνοδο ισχύος 2 kW του τύπου Ni-YSZ/YSZ/LSM που λειτουργούσε με H₂, υπολογίστηκε μεταξύ 0.3 και 0.4 W/cm² [76].

Παρόλα τα πολλά πλεονεκτήματα, οι άνοδοι του τύπου Ni-YSZ παρουσιάζουν τρία βασικά μειονεκτήματα. Το πρώτο είναι η δηλητηρίαση από το θείο, η οποία πραγματοποιείται μετά από έκθεση σε καύσιμο που περιέχει μόλις 1 ppm H₂S στους 1000°C, ή λιγότερο από 50 ppb στους 750°C [76]. Το υδρογόνο από αναμόρφωση απαιτείται να υποστεί αποθειώση, ακόμη και αν προέρχεται από καύσιμο με μικρή περιεκτικότητα σε θειούχες ενώσεις [103]. Το HCl αποτελεί ένα ακόμη ισχυρό δηλητήριο για τις ανόδους Ni-YSZ, όπου συγκεντρώσεις πάνω από 200 ppm προκαλούν μη αντιστρεπτή δηλητηρίαση στον καταλύτη [98]. Το δεύτερο μειονέκτημα είναι η μηχανική αστάθεια που προκαλείται από τους συνεχείς οξειδοαναγωγικούς κύκλους. Οι άνοδοι του τύπου Ni-YSZ παρασκευάζονται ανάγοντας το οξείδιο του νικελίου (NiO), αλλά επανέκθεση στον αέρα, ειδικά σε υψηλές θερμοκρασίες, προκαλεί τροποποίηση στη μικροδομή ως συνέπεια της αύξησης του όγκου από Ni σε NiO. Αυτή η αλλαγή στη φάση γίνεται κατά τη διάρκεια του οξειδοαναγωγικού κύκλου, όπου εμφανίζονται εσωτερικές τάσεις, οι οποίες προκαλούν ρωγμές και πιθανή αποκόλληση της ανόδου [104]. Το τελευταίο μειονέκτημα της συγκεκριμένης ανόδου είναι η ανθεκτικότητά της στο σχηματισμό άνθρακα. Παρόλο που το νικέλιο έχει εξαιρετικές καταλυτικές ιδιότητες για την αναμόρφωση του φυσικού αερίου, η έκθεση του σε μίγμα υδρογονανθράκων μπορεί να προκαλέσει μείωση στην απόδοση και μη αντιστρεπτή καταστροφή της μικροδομής του ηλεκτροδίου.

2.9.3.1 Επισκόπηση των διεργασιών στο θάλαμο της ανόδου

Κάποιες από τις πιθανές διεργασίες που μπορούν να πραγματοποιηθούν στο θάλαμο της ανόδου κατά τη χρήση υδρογονανθράκων ως τροφοδοσία παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.18. Το καύσιμο μπορεί να αντιδράσει στην αέρια φάση (πυρόλυση στο κανάλι ροής του καυσίμου) σχηματίζοντας διάφορα κλάσματα υδρογονανθράκων. Στη συνέχεια, τα προϊόντα της πυρόλυσης καθώς και τα μόρια του καυσίμου που δεν πυρολύθηκαν αποσυντίθενται στην επιφάνεια της ανόδου (καταλυτική διάσπαση) παράγοντας περισσότερα υδρογονανθρακικά κλάσματα και ενώσεις, συμπεριλαμβανομένων και ροφημένων ενδιάμεσων ειδών. Μετά και από αυτό το βήμα, τα προϊόντα της καταλυτικής και θερμικής διάσπασης, και πιθανόν πάλι κάποια μόρια του καυσίμου που δεν πυρολύθηκαν, οξειδώνονται μερικώς ή πλήρως με την επαφή τους με τα ιόντα οξυγόνου που μεταφέρονται μέσω του ηλεκτρολύτη (ηλεκτροχημική οξείδωση). Τα προϊόντα της πλήρους ηλεκτροχημικής αντίδρασης είναι το H_2O και το CO_2 . Η παρουσία του H_2O και του CO_2 στην άνοδο επιτρέπει να πραγματοποιηθούν νέες αντιδράσεις, στις οποίες τα μόρια του καυσίμου μετατρέπονται σε H_2 και CO μέσω της αναμόρφωσής τους με ατμό και CO_2 (ξηρή αναμόρφωση). Ταυτόχρονα, το H_2O αντιδρά με το CO που παράγεται κατά την αποσύνθεση και την αναμόρφωση προς σχηματισμό H_2 και περισσότερου CO_2 μέσω της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου (WGS). Παράλληλα μπορούν να πραγματοποιούνται και διεργασίες σχηματισμού και απομάκρυνσης του άνθρακα.

Οι διεργασίες που απεικονίζονται στο Σχήμα 2.18 είναι αλληλένδετες και εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, την πίεση και τις συνθήκες ροής καθώς και από τις καταλυτικές ιδιότητες της ανόδου. Ο ρυθμός της ηλεκτροχημικής οξείδωσης εξαρτάται ακόμη από την πυκνότητα ρεύματος της κυψέλης. Ο ρυθμός ροής του καυσίμου καθώς και το συνολικό ρεύμα καθορίζουν την αξιοποίηση του καυσίμου, γεγονός που είναι ανάλογο με τις ποσότητες H_2O και CO_2 που παράγονται στην άνοδο. Συνεπώς, η σημασία των αντιδράσεων αναμόρφωσης και WGS εξαρτάται άμεσα από την αξιοποίηση του καυσίμου. Η εξάρτηση αυτή συνεπάγεται ότι ανάλογα με το παραγόμενο ρεύμα μεταβάλλονται και οι διεργασίες που παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.18. Σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος οι αντιδράσεις αναμόρφωσης και WGS είναι αμελητέες, αλλά καθώς η αξιοποίηση του καυσίμου αυξάνει, οι παραγόμενες ποσότητες H_2O και CO_2 αυξάνουν και αυτά με τη σειρά τους, παρέχοντας έτσι αντιδρώντα για τις αντιδράσεις αναμόρφωσης. Όταν η αξιοποίηση του καυσίμου είναι μεγαλύτερη από μία κρίσιμη τιμή τότε παράγεται περίσσεια H_2O και CO_2 ώστε οι αντιδράσεις αναμόρφωσης να καθίστανται κυρίαρχες και να αποφεύγεται ο σχηματισμός άνθρακα.



Σχήμα 2.18: Σχηματική απεικόνιση ενός SOFC επίπεδης γεωμετρίας συμπεριλαμβανομένων και των διεργασιών κατά την άμεση χρήση υδρογονανθράκων.

Οι διεργασίες πυρόλυσης στο διαμέρισμα της ανόδου επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη σύσταση του αερίου μίγματος που τελικά προσεγγίζει την επιφάνεια της ανόδου. Ο ρυθμός των διεργασιών πυρόλυσης εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία, την ταχύτητα χώρου-χρόνου και τις συνθήκες ροής στην άνοδο. Όσον αφορά στις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα ομογενώς στα κανάλια της ανόδου των SOFC, έχουν δημοσιευτεί ελάχιστες εργασίες [105-110]. Ο Walters και οι συνεργάτες του [105] προέβλεψαν την τάση σχηματισμού του άνθρακα στα κανάλια της ανόδου ενός SOFC, το οποίο τροφοδοτούνταν με φυσικό αέριο εφαρμόζοντας απλά μοντέλα κινητικής για την πυρόλυση και την οξείδωση του CH_4 , και συσχετίζοντας τα ρυθμό σχηματισμού ειδών από κυκλικούς υδρογονάνθρακες με την τάση για εναπόθεση άνθρακα. Ο Sheng και οι συνεργάτες του [106] παρουσίασαν τη χημεία των ομογενών διεργασιών, οι οποίες λαμβάνουν χώρα σε ένα SOFC που τροφοδοτείται απευθείας με κανονικό βουτάνιο χρησιμοποιώντας ένα σύνθετο μοντέλο κινητικής προκειμένου να προβλέψουν τη μετατροπή του βουτανίου κατά την πυρόλυση. Ο Hecht και οι συνεργάτες του [107] μελέτησαν την αναμόρφωση του μεθανίου σε ανόδους Ni/YSZ και πρόσθεσαν τη μη-ηλεκτροχημική ετερογενή χημεία αναμόρφωσης σε ένα κινητικό μοντέλο συμπεριλαμβάνοντας και την πυρόλυση του καυσίμου. Ο Gurta και οι συνεργάτες του [108] εφάρμοσαν ένα μοντέλο στο οποίο συμπεριλαμβανόταν οι διεργασίες στην αέρια φάση

προκειμένου να προβλέψουν την απόδοση ενός SOFC κυλινδρικής γεωμετρίας, το οποίο τροφοδοτούνταν με JP-8 (καύσιμο αεροσκαφών). Ο Randolph και οι συνεργάτες του [109] παρουσίασαν μία μελέτη για την πυρόλυση κανονικού εξανίου σε ένα SOFC. Ο Gupta και οι συνεργάτες του [110] επικέντρωσαν την έρευνα τους στη συσχέτιση της αύξησης του μοριακού βάρους της τροφοδοσίας με το σχηματισμό ανθρακικών εναποθέσεων στις μη καταλυτικές περιοχές ενός SOFC, το οποίο τροφοδοτούνταν με βουτάνιο και αιθανόλη και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η αιθανόλη διασπάται κυρίως προς CO, H₂ και CH₄ καθώς και σε σημαντικές ποσότητες H₂O και C₂H₄, οι οποίες συσχετίζονται με την αυξητική τάση για εναπόθεση αιθάλης.

Η καταλυτική αποσύνθεση και η αναμόρφωση του καυσίμου στους πόρους της ανόδου είναι η δεύτερη πιο σημαντική διεργασία (μετά την ηλεκτροχημική οξείδωση) στην άμεση χρήση υδρογονανθράκων σε SOFC. Οι καταλυτικές ιδιότητες του υλικού της ανόδου έτσι ώστε να διασπάσει το καύσιμο καθορίζουν τη σύσταση της αέριας φάσης. Υψηλότερη μετατροπή σε H₂ και CO θα έχει ως αποτέλεσμα ταχύτερη ηλεκτροχημική οξείδωση. Η καταλυτική αποσύνθεση και αναμόρφωση μπορεί να δημιουργήσει βαθμίδες συγκέντρωσης σε όλο το πάχος της ανόδου. Αυτές οι βαθμίδες εξαρτώνται από την εγγενή ενεργότητα του καταλύτη, από τη δομή των πόρων και από τη μεταφορά μάζας και τους ρυθμούς των αντιδράσεων στην πορώδη επιφάνεια. Οι αντιδράσεις αναμόρφωσης έχουν μελετηθεί εκτενώς [111-114], ενώ οι αντιδράσεις καταλυτικής διάσπασης όχι και τόσο εκτενώς στην περίπτωση της αναμόρφωσης της μεθανόλης και καθόλου στην περίπτωση άλλων εναλλακτικών καυσίμων. Μια πρόσφατη μελέτη [115] που αφορά στην καταλυτική διάσπαση της μεθανόλης [116-118] σε καταλύτη μετάλλου/δημήτριας έδειξε ότι αρχικά η μετατροπή της μεθανόλης είναι σχεδόν πλήρης και ίση με τους υπολογισμούς που προκύπτουν θεωρώντας θερμοδυναμική ισορροπία. Με την πάροδο όμως του χρόνου, η σύσταση των προϊόντων αποκλίνει από τις προβλέψεις της θερμοδυναμικής και πλησιάζει στις τιμές που προκύπτουν από τις διεργασίες πυρόλυσης. Η μεταβολή στην ενεργότητα του καταλύτη σχετίζεται με την παράλληλη αντίδραση σχηματισμού άνθρακα, η οποία προκαλεί τη μείωση της ενεργής επιφάνειας.

Ο μηχανισμός σχηματισμού του άνθρακα είναι αρκετά πολύπλοκος. Αρχικά γίνεται ένας διαχωρισμός ανάμεσα στον άνθρακα που σχηματίζεται στην αέρια φάση (άνθρακας από πυρόλυση) και σ' αυτόν που εναποτίθεται λόγω της παρουσίας του καταλύτη (καταλυτικός άνθρακας). Ο άνθρακας που προέρχεται από την πυρόλυση, γνωστός και ως αιθάλη, συνήθως αποτελείται από άμορφους άνθρακες οι οποίοι μπορούν να υδρογονώνονται

μερικώς. Ο σχηματισμός αυτού του είδους άνθρακα θεωρείται ότι συμπεριλαμβάνει το σχηματισμό πρόδρομων ειδών στα οποία συμπεριλαμβάνεται το αιθυλένιο (C_2H_4), το ακετυλένιο (C_2H_2), ρίζες (όπως π.χ. $-CH_3$), καθώς και μονατομικό και διατομικό υδρογόνο. Τα πρόδρομα είδη συνδυάζονται προκειμένου να σχηματίσουν πολύκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs) [106, 119], οι οποίοι με τη σειρά τους αναπτύσσονται, συσσωματώνονται τότε συμπυκνώνονται και καθιζάνουν στην επιφάνεια της ανόδου. Από τη στιγμή που η αιθάλη εναποτεθεί στην άνοδο μπορεί να αναδιαταχτεί και να αλλάξει φάση, γεγονός που εξαρτάται από τις συνθήκες που επικρατούν στην άνοδο. Αυτή η διεργασία γήρανσης δίνει τυπικά πιο σταθερό γραφιτικό άνθρακα. Όπως και στις φλόγες, ο άνθρακας που προέρχεται από την πυρόλυση σε ένα SOFC που χρησιμοποιεί ως καύσιμο μεθάνιο δεν είναι σημαντικός, αλλά είναι αξιόλογος στην περίπτωση των υπολοίπων υδρογονανθράκων.

Ο καταλυτικός άνθρακας συνήθως σχηματίζεται πάνω στα μέταλλα (π.χ. Ni, Fe και Co). Αυτό το πρόβλημα έχει μελετηθεί εκτενώς για τις διεργασίες αναμόρφωσης υδρογονανθράκων [120-124]. Η μορφολογία του εναποτιθέμενου άνθρακα εξαρτάται από πολλούς παράγοντες συμπεριλαμβανομένης της θερμοκρασίας, της τροφοδοσίας [125, 126], της ανοδικής πόλωσης [127] και του είδους του καταλύτη που χρησιμοποιείται. Πιο συγκεκριμένα, μπορούν να σχηματιστούν διαφορετικοί τύποι άνθρακα στα λειτουργικά και αγώγιμα επίπεδα της ανόδου. Οι αντιδράσεις στην αγώγιμη άνοδο συμπεριλαμβάνουν τις διεργασίες αναμόρφωσης και διάσπασης. Το εύρος αυτών των αντιδράσεων εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας, το ανοδικό υλικό [128, 115] και την αρχική σύσταση της αέριας φάσης [115, 126] και καθορίζει πια είδη φτάνουν στη τριεπιφάνεια. Σε ανόδους Ni/YSZ που εκτίθενται σε μεθάνιο [125] αρχίζει να σχηματίζεται άνθρακας σε θερμοκρασίες πάνω από $700^\circ C$ περίπου. Πάνω από αυτή τη θερμοκρασία, το μεγαλύτερο μέρος του άνθρακα διαχέεται στα σωματίδια του Ni, προκαλώντας αύξηση του όγκου, η οποία με τη σειρά της μπορεί να οδηγήσει σε εμφάνιση τάσεων και τελικά θραύσης της επιφάνειας και/ή αποκόλληση από τον στερεό ηλεκτρολύτη. Στην τριεπιφάνεια, στην οποία πραγματοποιούνται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, το σύνολο του παραγόμενου άνθρακα που σχηματίζεται μειώνεται σημαντικά λόγω της παρουσίας του παραγόμενου νερού και/ή των ιόντων οξυγόνου [127].

Καθώς τα προϊόντα της διάσπασης διαχέονται προς την ενεργή περιοχή της ανόδου (στο TPB) ενός SOFC, πραγματοποιείται η ηλεκτροχημική οξειδωση. Κατά γενική αρχή, αυτό που

συμβαίνει σε ένα SOFC είναι η ηλεκτροχημική οξείδωση των απλών υδρογονανθράκων ή των αλκοολών, καθώς και των κλασμάτων αυτών των καυσίμων που προήλθαν από την καταλυτική και θερμική διάσπαση. Υπήρξε μια διαφωνία σχετικά με το ότι στην πραγματικότητα μόνο το H_2 είναι αυτό που οξειδώνεται ηλεκτροχημικά [79] σε συνθήκες άμεσης τροφοδοσίας, ενώ τα υπόλοιπα μόρια, συμπεριλαμβανομένου και του CO , μετασχηματίζονται καταλυτικά μέσω των αντιδράσεων αναμόρφωσης και μετατόπισης του υδραερίου παράγοντας έτσι περισσότερο H_2 για την οξείδωση. Άλλες μελέτες έδειξαν ότι ίσως είναι πιθανή και η ηλεκτροχημική οξείδωση του CO καθώς και του άνθρακα [128, 129], αλλά οι μελέτες αυτές έδειξαν επιπλέον ότι οι υπερτάσεις αυτών των αντιδράσεων σε ανόδους Ni/YSZ είναι τάξεις μεγέθους υψηλότερες από το H_2 . Ωστόσο η κατάσταση θα μπορούσε να είναι διαφορετική σε άλλου τύπου ανοδικά υλικά. Επιπλέον, θα ήταν επιθυμητό να καθοριστούν οι εγγενείς ρυθμοί της ηλεκτροχημικής οξείδωσης για όλα τα είδη που φτάνουν στην άνοδο για την αξιολόγηση των εναλλακτικών ανοδικών υλικών. Παρ' όλα αυτά, το μόνο που είναι δυνατό να μετρηθεί είναι η ηλεκτροχημική οξείδωση από τη διάσπαση και τις διεργασίες αναμόρφωσης ξεχωριστά για το H_2 και το CO [130]. Η τιμή των σχετικών ρυθμών της ηλεκτροχημικής οξείδωσης για το H_2 και το CO παρέχει μια έμμεση ένδειξη σχετικά με την τάση για σχηματισμό άνθρακα στην άνοδο. Η αναλογία των ρυθμών δείχνει εάν υπάρχει ροπή για συσσώρευση του CO και την αντίστοιχη αύξηση στην ωθούσα δύναμη για το σχηματισμό άνθρακα [131]. Για τα SOFC άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες, θα ήταν ενδιαφέρον επιπλέον να καθοριστεί πότε οι εναποθέσεις άνθρακα μπορούν να οξειδωθούν ηλεκτροχημικά.

2.9.3.2 Ανοδικά υλικά για την άμεση τροφοδοσία υδρογονανθράκων

Ενώ η οξείδωση του H_2 και του αερίου σύνθεσης σε ένα SOFC έχει μελετηθεί διεξοδικά, η έρευνα για την άμεση τροφοδοσία υδρογονανθράκων έχει ξεκινήσει μόλις την τελευταία δεκαετία. Τα τελευταία χρόνια έχουν κάνει την εμφάνιση τους αρκετές ανασκοπήσεις [132-139] και βιβλία [140] που αφορούν εναλλακτικά υλικά για ανόδους σε SOFC. Η ανασκόπηση του Sun και του Stimming [141] δίνει λεπτομερείς πληροφορίες για τα ηλεκτρόδια ανόδου που έχουν έως τώρα χρησιμοποιηθεί.

Οι άνοδοι του τύπου Ni/YSZ ήταν τα πρώτα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την άμεση τροφοδοσία υδρογονανθράκων, αλλά μόνο στην περίπτωση του μεθανίου παρουσίασαν σταθερή απόδοση. Ο Weber και οι συνεργάτες του [128] μελέτησαν μία μοναδιαία κυψέλη καυσίμου του τύπου Ni/YSZ | YSZ | LSM τροφοδοτώντας H_2 , CO και ξηρό CH_4 στους $800^\circ C$

και παρατήρησαν σταθερή λειτουργία για πάνω από 1000 ώρες. Παρόμοια, ο Liu και οι συνεργάτες του [65] βρήκαν ότι οι άνοδοι Ni/YSZ παρουσίασαν σταθερότητα όταν τροφοδοτήθηκε με μίγμα CH₄/H₂O για περισσότερες από 90 ώρες στους 700°C, εμφανίζοντας πυκνότητα ισχύος 0.35 W/cm². Αργότερα, ο Lin και οι συνεργάτες του [142] μελέτησαν παρόμοιες κυψέλες καυσίμου με τροφοδοσία ξηρού μεθανίου και βρήκαν ότι η άμεση χρήση μεθανίου δεν παρουσίασε σχηματισμό άνθρακα, όταν η κυψέλη καυσίμου λειτουργούσε κάτω από τους 700°C. Στους 750°C και πυκνότητες ρεύματος μικρότερες από 0.4 A/cm², η άνοδος Ni/YSZ δηλητηριαζόταν σε λιγότερο από μία ώρα λειτουργίας. Επιπλέον ο Kim και οι συνεργάτες του [82] πραγματοποίησαν αρκετούς ελέγχους, στους οποίους τα κεραμομεταλλικά μίγματα Ni/YSZ εκτέθηκαν ex-situ σε διάφορους υδρογονάνθρακες (π.χ. αιθάνιο, κανονικό δεκάνιο και τολουόλιο) και βρήκαν ότι η μικροδομή της ανόδου αλιωνόταν σημαντικά και μη αντιστρεπτά σε λιγότερο από 90 λεπτά για όλα τα καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν. Ακόμη, βρήκαν ότι μόνο η άμεση χρήση μεθανίου είναι πιθανή σε ανόδους Ni/YSZ, με την προϋπόθεση ότι η θερμοκρασία λειτουργίας είναι χαμηλή (< 700°C) και ότι η κυψέλη καυσίμου λειτουργεί σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος.

Στις ανόδους Ni/YSZ έχουν προστεθεί διάφοροι ενισχυτές προκειμένου να μειωθούν οι εναποθέσεις άνθρακα κατά τη λειτουργία της εσωτερικής αναμόρφωσης. Αυτοί οι ενισχυτές περιλαμβάνουν το χρυσό [143, 144], κασίτερο [145] μολυβδένιο [146], CaO και MgO [147]. Ωστόσο, δεν υπάρχουν αναφορές για την ακριβή σύσταση τους σχετικά με την άμεση τροφοδοσία υδρογονανθράκων. Πρόσφατα, βρέθηκε ότι η υποκατάσταση της YSZ με ζirkονία σταθεροποιημένη με σκάνδια (ScSZ) βελτιώνει τη σταθερότητα σε συνθήκες εναπόθεσης άνθρακα [148, 149], αλλά κάθε προσπάθεια για άμεση χρήση ανώτερων υδρογονανθράκων είχε ως αποτέλεσμα την ταχεία απενεργοποίηση της κυψέλης καυσίμου [150].

Πρόσφατες μελέτες σε ανοδικά υλικά

Μια πρόσφατη μελέτη με εναλλακτική άνοδο εκτός του Ni για την άμεση οξείδωση των υδρογονανθράκων παρουσιάστηκε από τον Rudna και τους συνεργάτες του το 1995 [151]. Σε αυτή την μελέτη, χρησιμοποιήθηκε μια άνοδος δημητρίας ενισχυμένη με σαμάρια (SDC) εμποτισμένη με ρόδιο προκειμένου να οξειδωθεί ξηρό μεθάνιο. Βρέθηκε πως τόσο το SDC όσο και το ρόδιο παίζουν σημαντικό ρόλο, στην παραγόμενη πυκνότητα ισχύος, αν και μικρή σε μέγεθος (ca. 0.010 W/cm² στους 750°C), ήταν ισοδύναμη με αυτή που επετεύχθηκε με τροφοδοσία H₂.

Η χρήση μιας ανόδου Ni/YSZ με ένα ενδιάμεσο στρώμα δημήτριας ενισχυμένη με ύπτρια ((Y₂O₃)_{0.15} (CeO₂)_{0.85}, YDC) στην οποία τροφοδοτούνταν απευθείας μεθάνιο ήταν ένας άλλος τρόπος για να μειωθεί ο άνθρακας [152], οι πυκνότητες ισχύος που επιτεύχθηκαν με τη χρήση μεθανίου (0.370 W/cm₂ στους 650°C) ήταν συγκρίσιμες με αυτές που τυπικά λαμβάνονται με χρήση H₂, και η σταθερότητα της ανόδου ήταν καλή χωρίς εναπόθεση άνθρακα μετά από 100 ώρες λειτουργίας. Σύμφωνα με την ισχύουσα αντίληψη του μηχανισμού της ηλεκτροχημικής οξειδωσης, η δημήτρια λειτουργεί ως ένας καταλύτης για την οξειδωση του CO και του ροφημένου άνθρακα, ενώ ταυτόχρονα διευκολύνει την μεταφορά των ιόντων οξυγόνου, ενώ το Ni λειτουργεί ως ένας καταλύτης αναμόρφωσης υδρογονανθράκων και ο κύριος αγωγός ηλεκτρονίων [79]. Άλλα πειράματα κάνοντας χρήση αιθανίου ως καύσιμο τροφοδοσίας απέδειξαν πως η δημιουργία άνθρακα παραμένει πρόβλημα σε ανόδους Ni/δημητριας [153], συνεπώς, αυτή η σύνθεση της ανόδου δεν ήταν κατάλληλη για ανώτερους υδρογονάνθρακες.

Αργότερα, ερευνητές παρατήρησαν ότι ο καταλυτικός σχηματισμός άνθρακα σε ανόδους Ni ήταν ο περιοριστικός παράγοντας για την άμεση χρήση υδρογονανθράκων σε SOFC, και αναζήτησαν αντικαταστάτες του Ni. Το ιδανικό μέταλλο για να αντικαταστήσει το Ni θα έπρεπε να είναι εύκολο να διατηρήσει την μεταλλική του κατάσταση (π.χ παρόμοιες οξειδοαναγωγικές ιδιότητες), να μπορεί εύκολα να επεξεργαστεί και να είναι καταλυτικά αδρανές στο σχηματισμό άνθρακα. Το κοβάλτιο και ο σίδηρος εξετάστηκαν ως αντικαταστάτες του Ni, αλλά παρουσίασαν παρόμοια συμπεριφορά όσον αφορά στο σχηματισμό άνθρακα [154]. Δοκιμάστηκαν ακόμη άνοδοι βασισμένες στον χαλκό [155] και αποδείχθηκε ότι ο χαλκός είναι αρκετά ανθεκτικός στο σχηματισμό άνθρακα. Ωστόσο, η απόδοση της ανόδου Cu/YSZ ήταν πολύ φτωχή σε σύγκριση με της Ni/YSZ. Η ίδια ομάδα ανέπτυξε μια καινούρια μέθοδο προετοιμασίας του κεραμικού μίγματος βασισμένη σε πολλαπλούς εμποτισμούς από πρόδρομα μεταλλικά άλατα σε μία πορώδη επιφάνεια YSZ [156]. Αυτή η εργασία ήταν η βάση για την δημιουργία μιας νέας ανοδικής σύστασης - μέταλλο/δημήτρια- η οποία κατέστη μια από τις πιο πολλά υποσχόμενες υποψηφίους ανόδους για την άμεση χρήση υδρογονανθράκων σε SOFC.

Άνοδοι μετάλλου/δημητριας

Το 2000, αναφέρθηκαν προκαταρκτικά αποτελέσματα χρησιμοποιώντας άνοδο χαλκού/δημητριας, η οποία παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του πολλαπλού εμποτισμού [80]. Αυτές οι άνοδοι χαρακτηρίστηκαν από βελτιωμένη σταθερότητα υπό συνθήκες δημιουργίας

άνθρακα σε σχέση με τις ανόδους Ni, και παρουσίασαν ικανοποιητική απόδοση τόσο με χρήση υδρογόνου (ca. 0.2 W/cm²) όσο και με τροφοδοσία υδρογονανθράκων. Τα επόμενα δυο χρόνια, αυτή η ομάδα συνέχισε την μελέτη των συγκεκριμένων ανόδων, χρησιμοποιώντας διάφορους τύπους υδρογονανθράκων και καύσιμα που περιείχαν θείο [78, 82, 157-160]. Σε όλες τις περιπτώσεις, οι άνοδοι χαλκού/δημητριάς επέδειξαν σταθερή απόδοση.

Ο ρόλος του χαλκού και της δημητριάς στην άνοδο χαλκού/δημητριάς έγινε ξεκάθαρος μετά την δημοσίευση των μελετών του McIntosh και των συνεργατών του [161] και του Lu και των συνεργατών του [162]. Αυτές οι μελέτες έδειξαν ότι ο χαλκός λειτουργούσε ως ένας ηλεκτρονιακός αγωγός και δεν διαδραματίζει κανένα καταλυτικό ρόλο στην ηλεκτροχημική οξείδωση, ενώ η δημητρία βελτίωσε την ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα και/ή την ιοντική-ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Επιπλέον, μελέτες χρησιμοποιώντας Ag και Au και δημητρία απέδειξαν ότι για να βελτιωθεί η σταθερότητα, το υλικό της ανόδου πρέπει να είναι καταλυτικά ενεργό για την οξείδωση των υδρογονανθράκων και μη ενεργό για την διάσπαση, η οποία θεωρείται ότι είναι η κύρια αιτία της εναπόθεσης άνθρακα [163, 164]. Ο McIntosh και οι συνεργάτες του [129] βρήκαν πως αρχικά η δημιουργία άνθρακα βελτιώνει την συνδεσιμότητα της μεταλλικής φάσης αυξάνοντας το μήκος του TPB. Η άνοδος χαλκού/δημητριάς ελέγχθηκε επίσης με άλλους ηλεκτρολύτες όπως SDC [165] και LSGM [165], επαναβεβαιώνοντας την σταθερότητα της ανόδου στις εναποθέσεις άνθρακα.

Από αυτές τις έρευνες προκύπτουν επίσης και οι βασικοί περιορισμοί της ανόδου χαλκού/δημητριάς - δηλαδή, η πυροσυσσωμάτωση του χαλκού και η θερμική σταθερότητα της δημητριάς. Ο πρώτος περιορισμός αποτελεί συνέπεια του χαμηλού σημείου τήξης του χαλκού (1084.6°C), ενώ ο δεύτερος σχετίζεται με την σταθερότητα της διεπιφάνειας δημητριάς/ζιρκονίας [61]. Για να ενισχύσουν την σταθερότητα και την ενεργότητα της ανόδου Cu/δημητριάς, ο Kim και οι συνεργάτες του [166] αντικατέστησαν τον χαλκό με ένα διαφορετικό κράμα μετάλλων Ni-Cu, αλλά μόνο σε μεγάλες περιεκτικότητες χαλκού (80%) ήταν δυνατόν να αποφευχθεί ο σχηματισμός άνθρακα. Αργότερα, ο Lee και οι συνεργάτες του [167] αντικατέστησαν τον Cu με μια διμεταλλική φάση Cu-Co, και βρήκαν πως αυτή η αντικατάσταση βελτίωσε την απόδοση παρέχοντας αποδεκτή σταθερότητα στην δημιουργία άνθρακα. Ο χαλκός που απομονώθηκε στην επιφάνεια των σωματιδίων κοβαλτίου ανέστειλε τον σχηματισμό ινών άνθρακα [168]. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν εξετάζοντας μια άνοδο του τύπου Cu-Co (70 wt %)/δημητρία για 500 ώρες με τροφοδοσία ξηρού μεθανίου

έδειξαν ότι αυτή η σύνθεση της ανόδου αναστέλλει ταυτόχρονα και τον σχηματισμό άνθρακα και την πυροσυσσωμάτωση του μετάλλου.

Ο McIntosh και οι συνεργάτες του [169] εξέτασαν την αποτελεσματικότητα της προσθήκης πλατίνας, ροδίου ή παλλαδίου στην απόδοση της ανόδου του τύπου Cu/δημητριάς και παρατήρησαν σημαντικές διαφορές στα μετρούμενα δυναμικά ανοιχτού κυκλώματος που μετρήθηκαν με τροφοδοσία μεθανίου και κανονικού βουτανίου σε αυτές τις ανόδους. Αυτές οι διαφορές αποδόθηκαν στις σύνθετες αντιδράσεις των υδρογονανθράκων στην επιφάνεια του καταλύτη παρά στην ενίσχυση της αναμόρφωσης, η οποία επηρεάζεται θετικά από την παρουσία πολύτιμων μετάλλων. Επίσης, η ομάδα των Gorte και Vohs χρησιμοποίησαν ηλεκτρο-εναπόθεση (electro-deposition) ως μέσο για τη βελτίωση της σταθερότητας της ανόδου Cu/δημητριάς. Ο Jung και οι συνεργάτες του [170] τοποθέτησαν ηλεκτροχημικά ένα λεπτό υμένιο χαλκού πάνω σε μια πορώδη άνοδο Ni/YSZ και έδειξαν ότι αυτό το στρώμα βελτιώνει την χημική σταθερότητα κατά την τροφοδοσία ξηρού μεθανίου. Ο Gross και οι συνεργάτες του [171] χρησιμοποίησαν την ίδια μέθοδο για να τοποθετήσουν ένα λεπτό στρώμα χρωμίου σε μια άνοδο Cu/δημητριάς, το οποίο βελτίωσε την θερμική σταθερότητα κατά την τροφοδοσία H_2/H_2O χωρίς να επηρεάσει την σταθερότητα υπό συνθήκες δημιουργίας κωκ. Παρόμοια αποτελέσματα εξήχθησαν και από την ηλεκτρο-εναπόθεση κοβαλτίου.

Αργότερα, ο Gross και οι συνεργάτες του [172] οραματίστηκαν μια νέα ιδέα για να αναπτύξουν ανοδικά ηλεκτρόδια υψηλής απόδοσης για την άμεση χρήση υδρογονανθράκων. Η ιδέα βασίστηκε στην χρήση ενός πολύ λεπτού (ca. 10 μm) καταλυτικά ενεργού λειτουργικού στρώματος, συγκεκριμένα δημήτρια εμποτισμένη με παλλάδιο, συνδυασμένο με ένα λεπτότερο (ca. 100 μm) μη καταλυτικά αγωγίμο στρώμα αποτελούμενο από ένα πορώδες υλικό μικτού αγωγού, και πιο συγκεκριμένα ενός μικτού οξειδίου τύπου περοβοκίτη, $La_{0.3}Sr_{0.7}TiO_3$ (LST). Αυτός ο τύπος ανόδου είχε εξαιρετική απόδοση και σε τροφοδοσία H_2 και σε καύσιμα υδρογονανθράκων και απέκτησε προβάδισμα σε σχέση με την Pd/δημητρία για την οξείδωση των υδρογονανθράκων [173] και τη θερμική σταθερότητα του LST. Μια παρόμοια ιδέα χρησιμοποιήθηκε και σε μια άλλη μελέτη [174] με ένα ενεργό στρώμα Ni/YSZ.

Ηλεκτρόδια ανόδου οξειδίων με μικτή αγωγιμότητα

Το 2003 οι Tao και Irvine δημοσίευσαν μία έρευνα [175], στην οποία ισχυρίζονταν πως είχαν αναπτύξει μια άνοδο απαλλαγμένη από Ni, $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ (LSCM) με περοβοκίτικη δομή, ικανή να επιτύχει ηλεκτροχημική απόδοση στους 900°C με τροφοδοσία H_2/H_2O

συγκρίσιμη με αυτή που επιτυγχάνεται σε ανόδους Ni/YSZ στους 1000°C, και σταθερή απόδοση (π.χ μη δημιουργία κωκ) με ξηρό μεθάνιο. Αυτή η μελέτη είχε σημαντική απήχηση, και υποκίνησε και περαιτέρω έρευνα στο LSCM, ειδικά στην κατανόηση των φυσικών και καταλυτικών ιδιοτήτων της. Ο Zha και οι συνεργάτες του [176] βρήκαν πως η LSCM είναι οξειδοαναγωγικά σταθερή, αλλά πως υπάρχει μια μεταβολή των φάσεων (π.χ εξαγωνική σε αέρα και ορθορομβική παρουσία H₂) με αμελητέα μεταβολή στον όγκο. Αυτά τα αποτελέσματα ισχυροποιήθηκαν αργότερα από τον Tao και τους συνεργάτες [180], οι οποίοι βρήκαν επίσης ότι η LSCM δεν έχει καταλυτικά χαρακτηριστικά για την αναμόρφωση του μεθανίου [181]. Η εμφάνιση της ανόδου LSCM προκάλεσε επίσης και την μελέτη του συμμετρικού (π.χ ίδια υλικά και για τα δύο ηλεκτρόδια) SOFC [182-185].

Η λειτουργία ενός SOFC σε θερμοκρασίες πάνω από 900°C παρουσιάζει προβλήματα, όπως η δηλητηρίαση από Cr από τα υλικά διασύνδεσης και στεγανοποίησης της κυψέλης καυσίμου. Ο Wan και οι συνεργάτες του [186] αντιλήφθηκαν πως η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα της LSCM δεν είναι αρκετά υψηλή σε θερμοκρασίες κάτω των 900°C και για αυτό το λόγο ήλεγξαν το κεραμικό μίγμα Cu/LSCM με ηλεκτρολύτη LSGM. Μια παρόμοια στρατηγική χρησιμοποιήθηκε από τον Jiang και τους συνεργάτες του [187], ο οποίος εμπότισε το LSCM με GDC επιτυγχάνοντας βελτιωμένες αποδόσεις για την άμεση οξείδωση του CH₄. Άλλες πιο πρόσφατες μελέτες εστίασαν στο να βελτιώσουν την ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα αυτού του υλικού προσθέτοντας μια πιο αγώγιμη φάση [182, 188].

Άλλα οξειδία μεικτών αγωγών με περοβοκτική δομή εξετάστηκαν ως πιθανά υλικά ανόδου. Οι Hui και Petric [189] πρότειναν την Sr_{0.86}Y_{0.08}TiO_{3-δ} (SYT) ως μια εναλλακτική άνοδο. Ο εκτεταμένος τους χαρακτηρισμός απέδειξε την εξαιρετική αγωγιμότητα και συμβατότητα της SYT με YST [192]. Ο He και οι συνεργάτες του [190] εξέτασαν μια άνοδο τύπου SYT σε τροφοδοσία H₂ και CH₄ και κατέληξαν στο συμπέρασμα πως μπορεί να χρησιμοποιηθεί για άμεση τροφοδοσία υδρογονανθράκων. Ο Mukundan και οι συνεργάτες του [191] εξέτασαν ένα παρόμοιο υλικό (π.χ περοβοκίτη στροντίου τιτανίου ενισχυμένο με λανθάνιο) επαναβεβαιώνοντας ότι οι εστέρες τιτανίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για άμεση τροφοδοσία του μεθανίου και βρήκαν επίσης πως είναι ανθεκτικοί στο θείο. Το La_{0.7}Sr_{0.3}VO_{3-δ} (LSV) έχει προταθεί ως μια εναλλακτική άνοδος και έχει εξεταστεί σε μείγματα H₂S/H₂ από τον Aguilar και τους συνεργάτες του [193, 194]. Μεταγενέστερες μελέτες [186] απέδειξαν ότι το LSV μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την άμεση τροφοδοσία φυσικού αερίου με υψηλή (10 vol.%) περιεκτικότητα σε H₂S.

Η ομάδα του Goodenough [195-197] προετοίμασε και εξέτασε ένα νέο διπλό περοβοκίτη που περιείχε μαγγάνιο και μολυβδένιο ($\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-d}$, SMMO) με έναν LSGM ηλεκτρολύτη. Αυτή η σύνθεση έδειξε καλύτερη απόδοση και σταθερότητα και στο υδρογόνο και στο μεθάνιο [195, 196], και ήταν και ανθεκτική στο θείο [197].

Όπως αναφέρθηκε τόσο στην εισαγωγή όσο και στο παρόν κεφάλαιο τα τελευταία λοιπόν χρόνια παρατηρείται μια στροφή προς την απευθείας χρήση συμβατικών καυσίμων, υγρών και αερίων βιοκαυσίμων σε κυψέλες καυσίμου SOFC για την ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου και ηλεκτρικής ισχύος στην ίδια διάταξη. Κάποιες ενδεικτικές μελέτες παρουσιάζονται στον πίνακα 2.6, που περιλαμβάνει τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην άνοδο, τον ηλεκτρολύτη, το καύσιμο καθώς και οι επιτευχθείσες πυκνότητες ισχύος σε μοναδιαίες κυψέλες καυσίμου SOFC.

Πίνακας 2.6: Βιβλιογραφική ανασκόπηση για άμεσης τροφοδοσίας SOFCs.

Καύσιμο	Θερμοκρασία	Καταλύτης	Ηλεκτρολύτης	Πυκνότητα Ισχύος
i-C ₈ H ₁₈	440-850°C	Ni, Ni-SDC, Ni-YSZ, Ru, Ru-CeO ₂	SDC, YSZ	0.15-0.7 W/cm ²
Βιοέλαιο	500-800°C	Ni, Pt-Al ₂ O ₃ , Pd-Al ₂ O ₃ , Rh-Al ₂ O ₃ , Ru-Al ₂ O ₃ , Ni-Al ₂ O ₃ , Ni-La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ , Ni-MgO-Al ₂ O ₃ , Pt-ZrO ₂ , Ru-MgO-Al ₂ O ₃ , PtRuSn Ru-CeO ₂ -Al ₂ O ₃ ,	*Το βιοέλαιο έχει μελετηθεί μόνο καταλυτικά	N/A
Βιοαέριο	500-1000°C	Ni-ScSZ, Ni, Ni-GDC, NiAu-GDC	YSZ, GDC	0.1-0.8 W/cm ²

2.10 Τεχνο-οικονομική αξιολόγηση των κυψελών καυσίμου. Προοπτικές της αγοράς

Όπως για κάθε νέο προϊόν, τόσο η δαπάνη για την αγορά όσο και το λειτουργικό κόστος των κυψελών καυσίμου αποτελούν σημαντικούς παραμέτρους που σχετίζονται άμεσα με την εμπορευματοποίηση τους. Το συνολικό κόστος μπορεί να διαχωριστεί στο κόστος του καυσίμου και σε άλλες λειτουργικές δαπάνες καθώς και στην αρχική πάγια επένδυση. Το βασικό ποσοστό του αρχικού κόστους αποτελείται ουσιαστικά από το κόστος κατασκευής, το οποίο σχετίζεται άμεσα με τον όγκο παραγωγής και κατά συνέπεια με την εισαγωγή οικονομικών κλίμακας [32, 198-199].

2.10.1 Κόστος των κυψελών καυσίμου

Στην περίπτωση των συστοιχιών κυψελών καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών, εν αντιθέσει με τις κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών, το κόστος των ηλεκτροδίων είναι σχετικά χαμηλό αφού δεν απαιτείται η χρήση πολύτιμων μετάλλων, οι δαπάνες όμως για την κατασκευή της συστοιχίας, λόγω της αυξημένης πολυπλοκότητας, είναι περισσότερες. Συνεπώς διαπιστώνεται ότι η κατασκευή αυτής καθ' αυτής της συστοιχίας αποτελεί περίπου το ένα τρίτο του συνολικού κόστους κατασκευής ενός συστήματος κυψελών καυσίμου. Επίσης ένα μεγάλο ποσοστό του συνολικού κόστους οφείλεται στην προ-επεξεργασία του καυσίμου (αναμόρφωση, καθαρισμός κ.λπ.), στις διαδικασίες ελέγχου και αυτοματοποίησης των μονάδων και στην διαχείριση της παραγόμενης ισχύος. Για τα μικρής κλίμακας συστήματα SOFC, το κόστος της συστοιχίας αποτελεί το 40–45% του συνολικού κόστους. Στην περίπτωση όμως των συστοιχιών κυψελών καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών η θερμική μόνωση του συστήματος είναι δυνατό να συνεισφέρει σημαντικά στο συνολικό κόστος, ειδικά για χαμηλές τιμές παραγόμενης ισχύος [27].

Μικρά συστήματα λίγων kW_e ίσως να μη λειτουργούν ικανοποιητικά σε συνθήκες υψηλής πίεσης. Ενώ αυτό το γεγονός απλοποιεί το σχεδιασμό και μειώνει το κόστος για τους συμπίεστρες και τους αποσυμπίεστρες πιθανώς να επιδρά αρνητικά στην τελική παραγόμενη πυκνότητα ισχύος. Τα διαθέσιμα σήμερα συστήματα κυψελών καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών παράγουν περίπου $250 kW_e$ (για αυτά τα συστήματα, η προσθήκη ενός αεριοστρόβιλου μπορεί να αυξήσει την ηλεκτρική απόδοση μέχρι και 60%). Ο πίνακας 2.7 περιλαμβάνει την ανάλυση του κόστους των κυψελών καυσίμου SOFC για χρήση σε σταθερές εφαρμογές [28, 199, 201].

Λαμβάνοντας υπόψη τα παρακάτω κόστη και την δυσκολία για την εκτίμηση των πιθανών περιθωρίων κέρδους από τις εταιρείες καθώς και τις δαπάνες που θα πρέπει να πραγματοποιηθούν για την έρευνα και ανάπτυξη αυτών των συστημάτων, οι λιανικές τιμές των μικρότερων συστημάτων (μέχρι $5 kW$) κυμαίνονται μεταξύ 10000 και 50000 €/kW_{el} ενώ των μεγαλύτερων υπολογίζονται μεταξύ 5000 και 18000 €/kW_{el} [29].

Πίνακας 2.7: Εκτιμήσεις του κόστους ανά μονάδα παραγόμενης ισχύος σε κυψέλες καυσίμου SOFC [201].

	SOFC	
	€/kW _e	ποσοστό, %
Συστοιχία κυψέλης καυσίμου	4714	42
Λέβητας	4672	41
Λειτουργικό σύστημα	1231	11
Αναμορφωτής	52	0
Εναλλάκτης θερμότητας	274	2
Καυστήρας	109	1
Παροχή αέρα	118	1
Μετατροπέας	151	1
Σκελετός (frame)	0	0
Σύνολο	11319	

2.10.2 Τεχνολογική πρόοδος και εμπειρία

Για την μείωση του κόστους κατασκευής των κυψελών καυσίμου και κατά συνέπεια των λιανικών τιμών πώλησης αυτών των συστημάτων, ένα σημαντικό σημείο που θα επηρεάσει τις παραπάνω τιμές είναι εάν τα συστατικά από τα οποία αποτελούνται οι κυψέλες καυσίμου παράγονται σε μεγάλης κλίμακας βιομηχανικές διεργασίες.

Πίνακας 2.8: Εκτίμηση κόστους κατασκευής συστημάτων SOFC [201].

	SOFC (200 kW)	
	€/kW _e	μερίδιο, %
Συστοιχία κυψέλης καυσίμου	396	33
Λέβητας	382	32
Λειτουργικό σύστημα	104	9
Αναμορφωτής	52	4
Εναλλάκτης θερμότητας	66	6
Καυστήρας	38	3
Παροχή αέρα	38	3
Μετατροπέας	66	6
Σκελετός (frame)	42	4
Σύνολο	1184	

Η αποκτηθείσα εμπειρία λόγω των υψηλότερων όγκων παραγωγής μπορεί να αποτελέσει τον σημαντικότερο παράγοντα για την μείωση του κόστους των συστημάτων κυψελών

καυσίμου. Μία ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων της εμπειρίας, και για έναν μέσο παράγοντα μάθησης ίσο με 0.8, προβλέπει μείωση του κόστους των συστημάτων κυψελών καυσίμου - για τιμή εισόδου στην αγορά της τάξης των 15000 €/kW_e για 20 MW_e αθροιστική παραγωγή ισχύος - ακόμη και κάτω από 2000 €/kW_e σε ένα αθροιστικό ρυθμό παραγωγής πάνω από 10000 MW [29, 202]. Ειδικά για τα συστήματα SOFC που τροφοδοτούνται από φυσικό αέριο, υποθέτοντας μια ετήσια παραγωγή 500000 μονάδων, το κόστος αναμένεται να κυμανθεί από 725 έως 1400 €/kW_e ανάλογα με το μέγεθος του προς χρήση συστήματος [28].

Πίνακας 2.9: Σύγκριση συστήματος SOFC και υβριδικών συστημάτων SOFC-CHP [28].

	Συμβατικό Σύστημα	SOFC 2010	SOFC 2030
Ειδική επένδυση, €/kW	1000	5000	1000
Ηλεκτρική ισχύς, kW _e	200	200	200
Θερμική ισχύς, kW _{th}	326	244	164
Ηλεκτρική απόδοση, %	38	45	55
Συνολική απόδοση (ηλεκτρική + θερμική), %	90	85	90
Συντήρηση, €/kWh	1.5	2.5	0.5

2.10.3 Ανταγωνιστικό κόστος των συστημάτων κυψελών καυσίμου

Το κόστος στο οποίο οι κυψέλες καυσίμου θα γίνουν ανταγωνιστικές ως προς τα συμβατικά συστήματα μετατροπής ενέργειας καθορίζεται από τα αντίστοιχα κόστη αυτών των ανταγωνιστικών τεχνολογιών. Λόγω των υψηλότερων αποδόσεών τους, οι κυψέλες καυσίμου δύνανται να παραμείνουν κατά 20–30% ακριβότερες σε σχέση με άλλα συστήματα παραγωγής ισχύος και αυτή η διαφορά τείνει να αυξάνεται για τα μικρότερα συστήματα κυψελών καυσίμου. Ειδικά για μικρές εφαρμογές (μέχρι 5 kW), οι υψηλές τιμές της οικιακής ηλεκτρικής ενέργειας προβλέπεται να οδηγήσουν σε ένα κόστος κυψελών καυσίμου μέχρι και 2000 €/kW_e [29, 32].

Το σημερινό τεχνολογικό επίπεδο των μικρών μονάδων (0.5-5 kW_e) κυψελών καυσίμου τύπου PEM, SOFC, AFC και PAFC, για σταθερές εφαρμογές απεικονίζεται στον πίνακα 2.10. Η απόδοση των συστημάτων αναφέρεται στις ηλεκτρικές απώλειες του συστήματος των κυψελών καυσίμου (ανεμιστήρες, αντλίες, έλεγχος) και της μονάδας διαχείρισης της παραγόμενης ισχύος (μετασχηματιστής, μετατροπέας), ενώ η συνολική απόδοση αναφέρεται στη συμπαραγωγή ηλεκτρικής ισχύος και θερμότητας. Οι εκτιμήσεις για το κόστος αναφέρονται σε συνθήκες μαζικής παραγωγής συστημάτων κυψελών καυσίμου σύμφωνα με

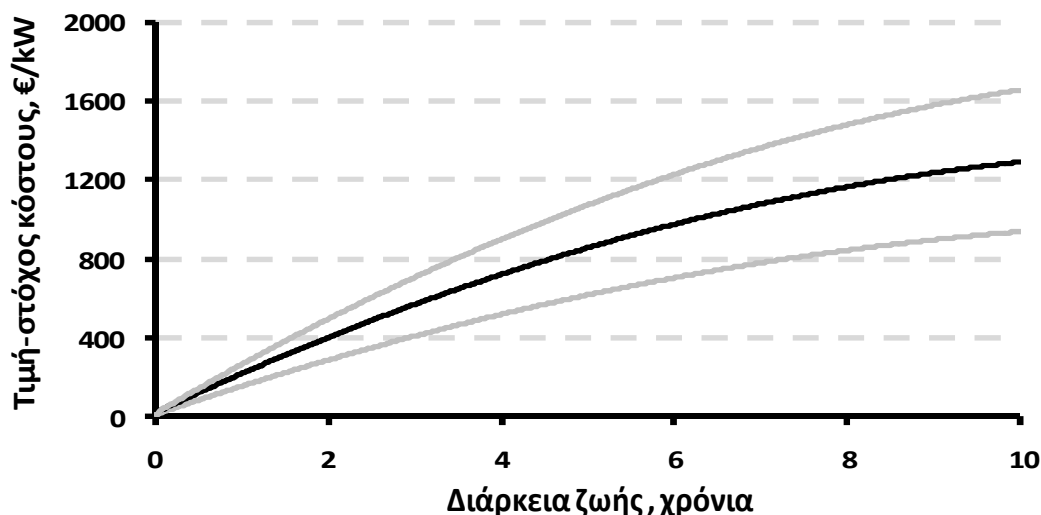
την σημερινή τεχνολογία αιχμής, ενώ οι τρέχουσες λιανικές τιμές των συστημάτων επίδειξης κυψελών καυσίμου αναφέρονται να κορμούνται σε ένα εύρος μεταξύ των 10000–100000 €/kW_e [203].

Πίνακας 2.10: Αποδόσεις και κόσθη κυψελών καυσίμου PEM, SOFC, PAFC και AFC, < 5 kW [203].

	PEMFC	SOFC	PAFC	AFC
Δυναμικό λειτουργίας, V	0.59 – 0.73	0.63 – 0.75	0.64 – 0.72	0.64 – 0.82
Πυκνότητα ρεύματος λειτουργίας, A/cm ²	0.40 – 0.90	0.32 – 0.67	0.16 – 0.31	0.09 – 0.24
Πυκνότητα ισχύος, W/cm ²	0.27 – 0.56	0.22 – 0.46	0.11 – 0.21	0.06 – 0.18
Απόδοση συστοιχίας, % HHV	36.5 – 50.0	42.0 – 64.5	40.5 – 54.5	42.5 – 49.5
Απόδοση συστήματος, % HHV	23.0 – 31.5	27.0 – 41.5	26.0 – 35.0	27.0 – 32.0
Συνολική απόδοση, % HHV	63.5 – 81.5	67.0 – 71.0	74.0 – 87.0	~ 87.0
Διάρκεια ζωής, kh	7 – 21	15 – 59	30 – 53	4 – 8
Διάρκεια ζωής, χρόνια	0.7 – 2.4	1.7 – 6.7	3.5 – 6.1	0.5 – 0.9
Απενεργοποίηση, mV/χρόνο	13.1 – 74.5	28.0 – 73.6	14.9 – 39.4	78.8 – 254.0
Απενεργοποίηση, %/χρόνο	2 – 11	4 – 10	2 – 6	11 – 35
Κόστος συστοιχίας, €/kW _e	300 – 900	200 – 600		150 – 600
Κόστος συστήματος, €/kW _e	530 – 1130	680 – 1080	2500 – 5000	375 – 825
Λιανική τιμή, €/kW (στόχος)	220 – 440	510 – 970	660 – 1100	120 – 230

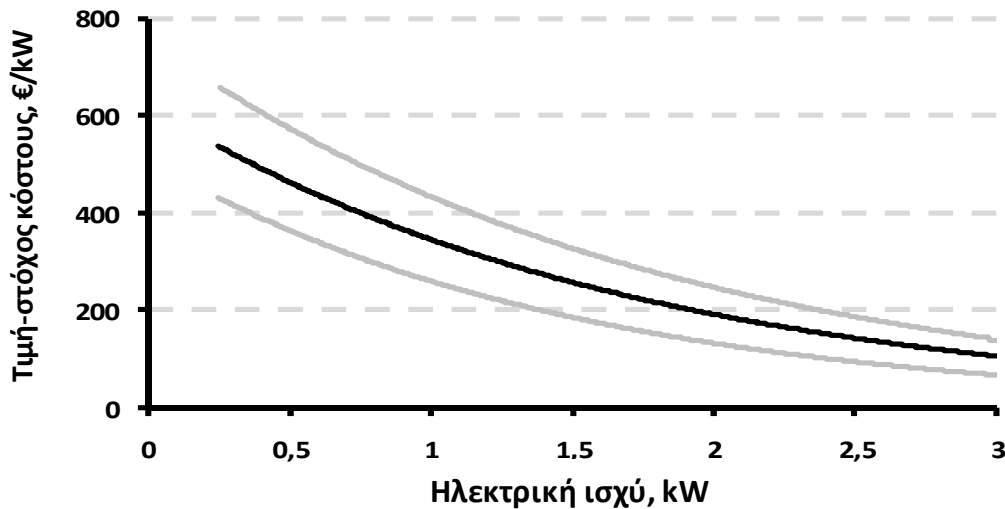
Η χρήση και οι κύκλοι on/off ενός συστήματος CHP επηρεάζουν το πιθανό όφελος. Επιπλέον, οι υψηλότερες συνολικές αποδόσεις οδηγούν σε ελάχιστη κατανάλωση καυσίμου, ενώ οι μεγαλύτεροι χρόνοι ζωής σε χαμηλότερα ετήσια κόσθη κεφαλαίου.

Συγκρίνοντας το εκτιμώμενο κόσθη παραγωγής για μεγάλης κλίμακας εφαρμογές με το κόσθη που πρέπει να διακρίνει τις κυψέλες καυσίμου ώστε να καθίστανται ανταγωνιστικές σε σχέση με τις συμβατικές μηχανές μετατροπής ενέργειας, μπορεί να προσδιοριστούν οι προοπτικές ανάπτυξης της σχετικής αγοράς για κάθε τύπο κυψελών καυσίμου. Κατά συνέπεια, σύμφωνα με την εργασία του Staffel και των συνεργατών του [203] οι κυψέλες καυσίμου PAFCs και AFCs, σε όλες τις περιπτώσεις, αναμένεται να κοστίζουν περισσότερο σε σχέση με την τιμή-στόχο (ανταγωνιστική), ενώ για τις κυψέλες καυσίμου PEMFCs και SOFCs υπάρχει επικάλυψη μεταξύ του εκτιμώμενου κόστους κατασκευής και του κόστους που θα πρέπει να έχουν για να θεωρούνται ανταγωνιστικές. Επιπλέον, η κατ' εκτίμηση διάρκεια ζωής των AFCs και PEMFCs βρέθηκε να είναι μικρότερη σε σύγκριση με την εκτιμώμενη περίοδο απόσβεσης τους.



Σχήμα 2.19: Επίδραση της διάρκειας ζωής των κυψελών καυσίμου στο κόστος τους για την ανταγωνιστική εμπορευματοποίηση τους [203].

Η διάρκεια ζωής ενός συστήματος (Σχήμα 2.19) και η ζήτηση σε ισχύ (ή η ονομαστική παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος - Σχήμα 2.20) βρέθηκαν να επιδρούν σημαντικά στη τιμή-στόχο. Τα αποτελέσματα από την εργασία του Kendall και των συνεργατών του [66] επισημαίνουν την ιδιαίτερη αβεβαιότητα στην διαμόρφωση της τελικής τιμής για μια κυψέλη καυσίμου με συμπαραγωγή (CHP), η οποία αναμένεται να κυμαίνεται σε ένα εύρος μεταξύ 300–700 €/kW. Οι διακυμάνσεις στις ηλεκτρικές και συνολικές αποδόσεις μεταξύ των διαφόρων τύπων κυψελών καυσίμου, βρέθηκαν να έχουν μικρή σημασία στην τελική τιμή. Όπως λοιπόν διαπιστώνεται οι κυψέλες καυσίμου PEFC και SOFC έχουν τη δυνατότητα να εκπληρώσουν την τιμή-στόχο, την τιμή δηλαδή για την οποία αυτές οι τεχνολογίες θα είναι ανταγωνιστικές σε σχέση με τις συμβατικές μηχανές μετατροπής ενέργειας. Εντούτοις, είναι κρίσιμο, να προχωρήσουμε σε μεγάλους όγκους παραγωγής [203]. Οι υψηλής θερμοκρασίας μεμβράνες, σήμερα, αναμένονται να λειτουργούν για λιγότερες από 20000 ώρες και να παρουσιάζουν ένα γενικό εγκατεστημένο κόστος συστημάτων κυψελών καυσίμου λιγότερο από \$1500/kW για το αρχικό στάδιο εμπορευματοποίησης τους (μέχρι το 2008) και τελικά \$400/kW για τις μεγάλες αγορές (μέχρι το 2010) [29].

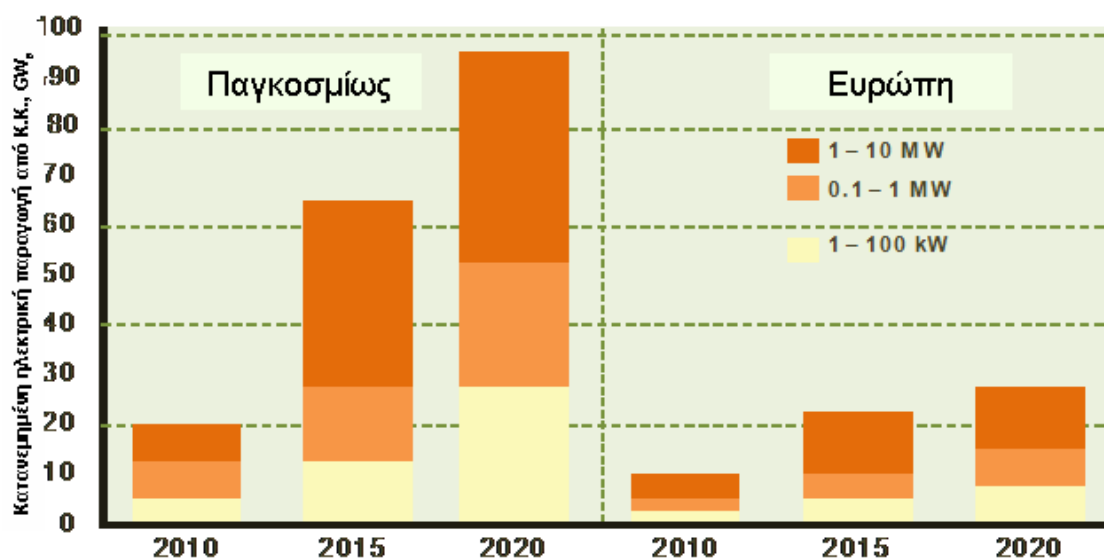


Σχήμα 2.20: Επίδραση της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος των κυψελών καυσίμου στην τελική τιμή-στόχο για την ανταγωνιστική εμπορευματοποίηση τους [203].

2.10.4 Ανάπτυξη της αγοράς των κυψελών καυσίμου

Το κόστος κατασκευής των κυψελών καυσίμου και οι σχετικές λιανικές τιμές αναμένεται να επηρεαστούν έντονα από τους εγκαταστημένους όγκους παραγωγής και την αντίστοιχη τεχνολογία. Οι όγκοι παραγωγής θα επηρεαστούν από τον ρυθμό εμπορευματοποίησης των κυψελών καυσίμου, ο οποίος με την σειρά του θα εξαρτάται από την ανταγωνιστικότητα των τελικών τιμών σε σχέση με το κόστος των συμβατικών μηχανών μετατροπής ενέργειας [29].

Η εμπορευματοποίηση μιας νέας τεχνολογίας αποτελεί μια σημαντική πρόκληση και μια αβέβαιη διαδικασία. Ο αναδυόμενος βιομηχανικός κλάδος των κυψελών καυσίμου στην πορεία αναβάθμισης του από τις αρχικές δραστηριότητες έρευνας και ανάπτυξης στην παραγωγή, στο μάρκετινγκ και στις πωλήσεις, βιώνει πολυάριθμες αβεβαιότητες όσον αφορά τόσο σε τεχνολογικά θέματα όσο και στην ίδια την φύση της αγοράς. Η φάση της προ-εμπορευματοποίησης μιας νέας τεχνολογίας είναι άκρως ενδιαφέρουσα και συναρπαστική. Μεταξύ των άλλων, η αντίστοιχη βιομηχανία καλείται να διαχειριστεί τις μεγάλες περιόδους απόσβεσης και μία ποικιλία στις διάφορες επενδυτικές επιλογές που ανοίγονται. Η διαδικασία ανάπτυξης της αγοράς των κυψελών καυσίμου είναι αρκετά πιθανό ότι περνά μέσω μιας αρχικής ρευστής φάσης, που χαρακτηρίζεται από έναν υψηλό βαθμό αβεβαιότητας σχετικά με τα ζητήματα που αφορούν στις εναλλακτικές τεχνολογικές λύσεις που θα γίνουν αποδεκτές τελικά από τις αγορές ή σε πόσα έτη από τώρα θα είναι έτοιμες προς χρήση αυτές οι νέες τεχνολογίες [56, 57, 204].



Σχήμα 2.21: Πρόβλεψη του UNEP 2002 για την κατανεμημένη ηλεκτρική παραγωγή ισχύος από κυψέλες καυσίμου [205].

Σε αυτή τη φάση, απαιτούνται εκτενείς επενδύσεις τόσο σε έρευνα και ανάπτυξη όσο και για τη βαθμιαία ανάπτυξη της παραγωγικής ικανότητας (οικονομίες κλίμακας). Εντούτοις, η αγορά για τα προϊόντα κυψελών καυσίμου είναι σχεδόν ανύπαρκτη μέχρι σήμερα. Η έρευνα του οίκου PriceWatershouse Cooper, αναφέρει ότι καμία από τις αντίστοιχες επιχειρήσεις δεν ήταν κερδοφόρα το 2005 και ότι η χρηματοοικονομική απόδοση αντανακλά τις δαπάνες που απαιτούνται για την ανάπτυξη και βελτιστοποίηση της εφαρμοζόμενης τεχνολογίας πριν το τελικό στάδιο εισόδου στην αγορά. Κατά συνέπεια, η βιομηχανία των κυψελών καυσίμου εμφανίζεται ακόμα να μην είναι αυτοσυντηρούμενη. Η απόσβεση της επένδυσης αναμένεται να πάρει χρόνο. Οι εταιρείες κυψελών καυσίμου αντιμετωπίζουν μεγάλες περιόδους απόσβεσης και εξαρτώνται από τα επιδοτούμενα προγράμματα, τη χρηματοδότηση της επιχείρησης, τις επενδύσεις σε έρευνα και ανάπτυξη. Εντούτοις, η βιομηχανία των κυψελών καυσίμου εμφανίζει σημαντική πρόοδο τόσο στην τεχνολογία όσο και στις πωλήσεις στις νέες αγορές, εμφανίζοντας θετικές προοπτικές σε ένα φαινομενικά μη-υγιή βιομηχανικό κλάδο [204]. Η επιτυχής εμπορευματοποίηση των κυψελών καυσίμου αναμένεται να απαιτήσει ένα ουσιαστικό ποσό επένδυσης και στην περίπτωση μιας νεοσύστατης εταιρείας αυτό σημαίνει συχνά συγκέντρωση κεφαλαίων περισσότερο από μία φορά λαμβάνοντας υπόψη ότι η επιχείρηση θα αναπτύσσει το προϊόν της και ταυτόχρονα θα επεκτείνει το εργατικό δυναμικό της [206].

Βιβλιογραφία

- [1] Shinnar R., "The hydrogen economy, fuel cells, and electric cars", *Technology in Society* 25 (2003) 455-476.
- [2] Kothari R., Buddhi D., Sawhney R.L., "Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12 (2008) 553-563.
- [3] Penner S.S., "Steps toward the hydrogen economy", *Energy* 31 (2006) 33-43.
- [4] Debeni G., Marchetti C., "Hydrogen, key to the energy market", *Eurospectra* 9 (1970) 46-50.
- [5] Dunn S., "Hydrogen futures: toward a sustainable energy system", *International Journal of Hydrogen Energy*, 27 (2002) 235-264.
- [6] Momirlan M. and Veziroglu T.N., "Current status of hydrogen energy", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6 (2002) 141-179.
- [7] Marban G. and Valdes-Solis T., "Towards the hydrogen economy", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 1625-1637.
- [8] Hummel G., "Hydrogen Burner Technology. The benefits of on-site reforming of natural gas to hydrogen for early alternative fuelling systems. In: National Hydrogen Association (NHA). *Hydrogen: The common thread*", 12th Annual US Hydrogen Meeting, Washington, DC, 6-8 March 2001, Proceedings: 121-127.
- [9] Reijers H.T.J., Roskam-Bakker D.F., Dijkstra J.W., de Smidt R.P., de Groot A., van den Brink R.W., "Hydrogen production through sorption enhanced reforming", 1st European Hydrogen Energy Conference, Grenoble (2003).
- [10] Hufton J., Waldron W., Weigel S., Rao M., Nataraj S., Sircar S., "Sorption enhanced reaction process for the production of hydrogen", *Proc. of the 2000 US Department of Energy Hydrogen Program Review*, NREL/CP-570-28890.
- [11] Moller S., Kaucic D., Sattler S., "Hydrogen production by solar reforming of natural gas: a cost study", *Proc. of 2004 Solar Conference*, July 11-14, Portland, Oregon, USA.
- [12] Stoukides M., "Solid electrolyte membrane reactors: current experience and future outlook", *Catalysis Reviews Science & Engineering*, 42 (2000) 1-70.
- [13] Dreier T. and Wagner U., "Perspektiven einer wasserstoff-energiewirtschaft. Teil 1: Techniken und Systeme zur Wasserstofferzeugung", *BWK Bd. 52*: (2000) 41-46.
- [14] Damen K., van Troost M., Faaij A., Turkenburg W., "A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO₂ capture and storage. Part A: Review and

- selection of promising conversion and capture technologies”, *Progress in Energy and Combustion Science* 32(2) (2006) 2514-2529.
- [15] Damen K., van Troost M., Faaij A., Turkenburg W., “A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO₂ capture and storage. Part B: Chain analysis of promising CCS options”, *Progress in Energy and Combustion Science* 33(6) (2006) 580-609.
- [16] Shoko E., McLellan B., Dicks A.L., Diniz da Costa J.C., “Hydrogen from coal: Production and utilisation technologies”, *Intl. J. Coal Geology*, 65 (3-4) (2006) 213-222.
- [17] Yamashita and Barreto, “Integrated energy systems for the 21st century: Coal Gasification for Co-producing Hydrogen, Electricity and Liquid Fuels”, Interim Report IR-03-039, International Institute for Applied System Analysis, Laxenburg (2003).
- [18] Kandiyoti R., Herod A.A., Bartle K.D., “Pyrolysis: Thermal breakdown of solid fuels in a gaseous environment”, *Solid Fuels and Heavy Hydrocarbons Liquids*: (2006) 36-90.
- [19] Berry G.D., “Hydrogen production”, *Encyclopedia of Energy* 253-265 (2004).
- [20] Zoulias E.I., Glockner R., Lymberopoulos N., Tsoutsos T., Vosseler I., Gavaldà O., Mydske H.J., Taylor P., “Integration of hydrogen energy technologies in stand-alone power systems. Analysis of the current potential for application” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 10(5) (2006) 432-462.
- [21] Ni M., Leung D.Y.C., Leung M.K.H. and Sumathy K., “An overview of hydrogen production from biomass”, *Fuel Process Technology* 87 (2006) 461-472.
- [22] Fang H.H.P., Liu H., “Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture”, *Bioresources Technology* 82 (2002) 87-93.
- [23] Niel E.W.J.V., Claassen P.A.M., Stams A.J.M., “Substrate and product inhibition of hydrogen production by the extreme thermophile *Caldicellulosiruptor saccharolyticus*”, *Biotechnololy Bioengineering* 81 (2003) 255-262.
- [24] Saxena R.C., Seal D., Kumar S., Goyal H.B., (2007) “Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: A review”.
- [25] Yaman S., “Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks”, *Energy Conversion and Management* 45(5) (2004) 651-671.
- [26] Boudghene Stambouli A., Traversa E., “Fuel cells, an alternative to standard sources of energy”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 6 (2002) 297-306.
- [27] U.S. DOE, (2002) “Fuel Cell Handbook (Sixth Edition)”, EG&G Technical Services, Inc. Science Applications International Corporation. DOE/NETL-2002/1179.
- [28] IEA, (2005). Prospects for hydrogen and fuel cells. IEA Publications.

- [29] Pehnt M., Ramesohl S., (2004) "Fuel cells for distributed power: benefits, barriers and perspectives" An Activity of World Fuel Cell Council, <http://assets.panda.org/downloads/stationaryfuelcellsreport.pdf>.
- [30] Larminie J., Dicks A., (2003) "Fuel Cell Systems Explained", 2nd Ed. John Wiley & Sons Ltd.
- [31] Srinivasan S., (2006) "Fuel Cells: From Fundamentals to Applications", Springer Science + Business Media LLC.
- [32] Hawkes A., Leach M., "Solid oxide fuel cell systems for residential micro-combined heat and power in the UK: Key economic drivers", *Journal of Power Sources*, 149 (2005) 72-83.
- [33] Wilkinson D., Steck A., (1997) "General Progress in the Research of Solid Polymer Fuel Cell Technology at Ballard", Second International Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems, Montreal, Quebec, Canada.
- [34] Ralph T., "Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Progress in Cost Reduction of the Key Components", *Platinum Metals Review*, 41 (1997) 102-113.
- [35] Ma Y., Wainright J., Savinell R., "Conductivity of PBI Membranes for High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells", *Journal of Electrochemical Society*, 151 (2004) 8-16.
- [36] Ernst W., (2000) PEM Technology Development at Plug Power. 2000 Fuel Cell Seminar Program and Abstracts, Portland Oregon.
- [37] Hogarth W., Diniz da Costa J., Lu G., "Solid acid membranes for high temperature (>140 °C) proton exchange membrane fuel cells", *Journal of Power Sources* 142 (2005) 223-237.
- [38] Zhang J., Xie Z., Zhang J., Tang Y., Song C., Navessin T., Shi Z., Song D., Wang H., Wilkinson D., Liu Z., Holdcroft S., "High temperature PEM fuel cells: Review", *Journal of Power Sources* 160 (2006) 872-891.
- [39] Collier A., Wang H., Zi Yuan X., Zhang J., Wilkinson D., "Degradation of polymer electrolyte membranes", *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 1838-1854.
- [40] Smith B., Sridhar S., Khan A., "Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications – a review", *Journal of Membrane Science* 259 (2005) 10-26.
- [41] Yu X., Ye S., "Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC. Part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst", *Journal of Power Sources* 172 (2007) 133-144.

- [42] Bezerra C., Zhang L., Liu H., Lee K., Marques A., Marques E., Wang H., Zhang J., "A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction", *Journal of Power Sources* 173 (2007) 891-908.
- [43] Wee J., Lee K., "Overview of the development of CO-tolerant anode electrocatalysts for proton-exchange membrane fuel cells", *Journal of Power Sources* 157 (2006) 128-135.
- [44] Wang B., "Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction: Review", *Journal of Power Sources* 152 (2005) 1-15.
- [45] Antolini E., "Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells Part II. Electrochemical properties", *Applied Catalysis B: Environmental* 74 (2007) 337-350.
- [46] Haile S., "Fuel cell materials and components", *Acta Materialia* 51 (2003) 5981-6000.
- [47] Sopian K., Wan Daud W., "Challenges and future developments in proton exchange membrane fuel cells", *Renewable Energy* 31 (2006) 719-727.
- [48] Costamagna P., Srinivasan S., "Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000. Part I. Fundamental scientific aspects", *Journal of Power Sources* 102 (2001) 242-252.
- [49] Mehta V., Cooper J., "Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing", *Journal of Power Sources* 114 (2003) 32-53.
- [50] Yuh A., Farooque M., "Carbonate Fuel Cell Materials", *Advanced Materials and Processes*, 160 (2002) 31.
- [51] Farooque M., Maru H., "Carbonate Fuel cells: Milliwatts to megawatts", *Journal of Power Sources*, 160 (2006) 827-834.
- [52] Sammes N., Bove R., Stahl K., "Phosphoric acid fuel cells: Fundamentals and applications", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8 (2004) 372-378.
- [53] Ghose M., Abaoud H., Al-Boeiz A., "Operational experience of a 1 kW PAFC stack", *Applied Energy*, 65 (2000) 303-314.
- [54] Yang J., Park Y., Seo S., Lee H., Noh J., "Development of a 50 kW PAFC power generation system", *Journal of Power Sources*, 106 (2002) 68-75.
- [55] Gouérec P., Poletto L., Denizot J., Sanchez-Cortezon E., Miners J., "The evolution of the performance of alkaline fuel cells with circulating electrolyte", *Journal of Power Sources*, 129 (2004) 193-204.
- [56] PriceWaterhouseCoopers (2007). *New Energy for World Markets: 2007 Fuel Cell Industry Survey*. Available from: <http://www.pwc.com/extweb/pwcpublishations.nsf/DocID/25582836BD5E736A852570CA00178BC7>.

- [57] Worldwide Fuel Cell Industry Survey (2006). Available from: http://www.usfcc.com/download_a_file/download_a_file/Nov27-PGWG-2006WorldwideFuelCellIndustrySurvey-06-209.pdf.
- [58] McLean G., Niet T., Prince-Richard S., Djilali N., "An assessment of alkaline fuel cell technology", *International Journal of Hydrogen Energy*, 27 (2001) 507-526.
- [59] Gülzow E., Schulze M., "Long-term operation of AFC electrodes with CO₂ containing gases", *Journal of Power Sources*, 127 (2004) 243-251.
- [60] <http://americanhistory.si.edu>
- [61] Singhal, S.C. "Solid Oxide Fuel Cells for Stationary, Mobile, and Military Applications", *Solid State Ionics*, 152 (2002) 405-410.
- [62] Rostrup-Nielsen, J.R. "Industrial Catalysis, the Science and the Challenge: Conversion of Fossil Fuels", *Catal. Today*, 18 (1993) 125-145.
- [63] Peters R., Dahl R., Kluttgen U., Palm C., Stolten D., "Internal Reforming of Methane in Solid Oxide Fuel Cell Systems", *J. Power Sources*, 106 (2002) 238-244.
- [64] Ormerod R.M. "Internal reforming in solid oxide fuel cells", In *Proceedings of the International Symposium on Reaction Kinetics and the Development of Catalytic Processes*, Brugge, Belgium, April 1999; pp. 35-46.
- [65] Liu J.A., Barnett S.A., "Operation of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells on Methane and Natural Gas", *Solid State Ionics*, 158 (2003) 11-16.
- [66] Lee A.L., Zabransky R.F., Huber W.J., "Internal Reforming Development for Solid Oxide Fuel Cells", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29 (1990) 766-773.
- [67] Finnerty C.M., Ormerod R.M., "Internal Reforming Over Nickel/Zirconia Anodes in SOFCs Operating on Methane: Influence of Anode Formulation, Pre-Treatment and Operating Conditions", *J. Power Sources*, 86 (2000) 390-394.
- [68] Klein J.M., Henault M., Gelin P., Bultel Y., Georges S., "A Solid Oxide Fuel Cell Operating in Gradual Internal Reforming Conditions under Pure Dry Methane", *Electrochem. Solid State Lett.*, 11 (2008) B144-B147.
- [69] Cheekatamarla P.K., Finnerty C.M., Cai J., "Internal Reforming of Hydrocarbon Fuels in Tubular Solid Oxide Fuel Cells", *Int. J. Hydrogen. Energ.*, 33 (2008) 1853-1858.
- [70] Zhan Z., Barnett S.A., "An Octane-Fueled Solid Oxide Fuel Cell" *Science*, 308 (2005) 844-847.
- [71] Lim L.T., Chadwick D., Kershenbaum L., "Achieving Autothermal Operation in Internally Reformed Solid Oxide Fuel Cells: Experimental Studies", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007) 8518-8524.

- [72] Janardhanan V.M., Heuveline V., Deutschmann O., "Performance Analysis of a SOFC under Direct Internal Reforming Conditions", *J. Power Sources*, 172 (2007) 296-307.
- [73] Zhan Z., Barnett S.A., "Use of a Catalyst Layer for Propane Partial Oxidation in Solid Oxide Fuel Cells", *Solid State Ionics*, 176 (2005) 871-879.
- [74] Wang W., Zhou W., Ran R., Cai R., Shao Z.P., "Methane-Fueled SOFC with Traditional Nickel-Based Anode by Applying Ni/Al₂O₃ as a Dual-Functional Layer", *Electrochem. Commun.*, 11 (2009) 194-197.
- [75] Pillai M.R., Bierschenk D.M., Barnett S.A., "Electrochemical Partial Oxidation of Methane in Solid Oxide Fuel Cells: Effect of Anode Reforming Activity", *Catalysis Letter.*, 121 (2008) 19-23.
- [76] Singhal S.C., Kendall K.E., "In High Temperature Solid Oxide Fuel Cells - Fundamentals, Design and Applications", 1st ed.; Elsevier: Oxford, U.K., 2003; p. 405.
- [77] Bockris J.O.M., Reddy A.K.N., Gamboa-Aldeco M., "In Modern Electrochemistry", 2nd ed.; Kluwer Academic/Plenum Publisher: New York, NY, USA, 2000; p. 1534.
- [78] Gorte R.J., Kim H., Vohs J.M., "Novel SOFC Anodes for the Direct Electrochemical Oxidation of Hydrocarbon" *J. Power Sources*, 106 (2002) 10-15.
- [79] Mogensen M., Kammer K., "Conversion of Hydrocarbons in Solid Oxide Fuel Cells", *Ann. Rev. Mater. Res.*, 33 (2003) 321-331.
- [80] Gorte R.J., Park S., Vohs J.M., Wang C.H., "Anodes for Direct Oxidation of Dry Hydrocarbons in a Solid-Oxide Fuel Cell", *Adv. Mater.*, 12 (2000) 1465-1469.
- [81] Gorte R.J., Vohs J.M., "Novel SOFC Anodes for the Direct Electrochemical Oxidation of Hydrocarbons", *J. Catal.*, 216 (2003) 477-486.
- [82] Kim H., Park S., Vohs J.M., Gorte R.J., "Direct Oxidation of Liquid Fuels in a Solid Oxide Fuel Cell", *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) A693-A695.
- [83] Horita T., Yamaji K., Kato T., Kishimoto H., Xiong Y., Sakai N., Brito M.E., Yokokawa H., "Imaging of CH₄ Decomposition Around the Ni/YSZ Interfaces under Anodic Polarization", *J. Power Sources*, 145 (2005) 133-138.
- [84] Horita T., Yamaji K., Kato T., Sakai N., Yokokawa H., "Comparison of Catalytic Activity for CH₄ Decomposition at the Metal/Oxide Interfaces by Isotope-Labeling Technique", *Solid State Ionics*, 172 (2004) 93-99.
- [85] Horita T., Yamaji K., Kato T., Sakai N., Yokokawa H., "Design of Metal/Oxide Interfaces for the Direct Introduction of Hydrocarbons into SOFCs", *J. Power Sources*, 131 (2004) 299-303.

- [86] K.C. Wincewicz, J.S. Cooper, "Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives", *Journal of Power Sources* 140 (2005) 280–296.
- [87] S.C. Singhal, K. Kendall, "High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications", Elsevier, (2004).
- [88] S.P.S. Badwal, K. Foger, "Materials for solid oxide fuel cells", *Mater. Forum* 21, (1997) 187–224.
- [89] E. Ivers-Tiffée, A. Weber, D. Herbstritt, "Materials and technologies for SOFC-components", *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1805–1811.
- [90] J.M. Ralph, J.A. Kilner, B.C.H. Steele, "Improving Gd-doped ceria electrolytes for low temperature solid oxide fuel cells", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 575, 309, (2001).
- [91] S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, D. Milosevic, "Scandia-zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation", *Solid State Ion.* 136–137 (2000) 91–99.
- [92] M. Hirano, O. Takayuki, K. Ukai, Y. Mizutani, "Effect of Bi₂O₃ additives in Sc stabilized zirconia electrolyte on stability of crystal phase and electrolyte properties", *Solid State Ion.* 158 (2003) 215–223.
- [93] G.B. Balazs, R.S. Glass, "AC impedance studies of rare earth oxide doped ceria", *Solid State Ion.* 76 (1995) 155–162.
- [94] R. Maric, S. Ohara, T. Fukui, H. Yoshida, M. Nishimura, T. Inagaki, K. Miura, "Solid oxide fuel cells with doped lanthanum gallate electrolyte and LaSrCoO₃ cathode and Ni-samarium-doped ceria cermet anode", *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2006–2010.
- [95] T. Ishihara, T. Shibayama, M. Honda, H. Nishiguchi, Y. Takita, "Transition metal doped LaGaO₃ perovskite fast oxide ion conductor and intermediate temperature solid oxide fuel cell", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 575 283, (2000).
- [96] S. Yoon, J. Han, S. Nam, T. Lim, I. Oh, S. Hong, Y. Yoo, H. Lim, "Performance of anode supported solid oxide fuel cell with La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃ cathode modified by sol-gel coating technique", *J. Power Sources* 106 (2002) 160–166.
- [97] G. Kostoglou, C. Ftikos, A. Ahmad-Khanlou, A. Naoumidis, D. Stoeber, "Chemical compatibility of alternative perovskite oxide SOFC cathodes with doped lanthanum gallate solid electrolyte", *Solid State Ion.* 134 (2000) 127–138.
- [98] "In Fuel Cell Handbook", 7th ed.; U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory: Morgantown, WV, USA, 2004.

- [99] Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H.E., "In Handbook of Fuel Cells - Fundamentals Technology and Applications", 1st ed.; John Wiley & Sons Ltd: West Sussex, U.K., 2003; p. 439.
- [100] Minh N.Q., Takahashi T., "In Science and Technology of Ceramic Fuel Cells", Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1995; p. 366.
- [101] De Souza S., Visco S.J., De Jonghe L.C., "Thin-Film Solid Oxide Fuel Cell with High Performance at Low-Temperature", *Solid State Ionics*, 98 (1997) 57-61.
- [102] Kim J.-W., Virkar A.V., Fung K.-Z., Mehta K., Singhal S.C., "Polarization Effects in Intermediate Temperature, Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells", *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 69-78.
- [103] Matsuzaki Y., Yasuda I., "The Poisoning Effect of Sulfur-Containing Impurity Gas on a SOFC Anode: Part I. Dependence on Temperature, Time, and Impurity Concentration", *Solid State Ionics*, 132 (2000) 261-269.
- [104] Sarantaridis D., Atkinson A., "Redox Cycling of Ni-Based Solid Oxide Fuel Cell Anodes: A Review", *Fuel Cells*, 7 (2007) 246-258.
- [105] Walters K.M., Dean A.M., Zhu H., Kee R.J., "Homogeneous Kinetics and Equilibrium Predictions of Coking Propensity in the Anode Channels of Direct Oxidation Solid-Oxide Fuel Cells Using Dry Natural Gas", *J. Power Sources*, 123 (2003) 182-189.
- [106] Sheng C.Y., Dean A.M., "Importance of Gas-Phase Kinetics within the Anode Channel of a Solid-Oxide Fuel Cell", *J. Phys. Chem. A*, 108 (2004) 3772-3783.
- [107] Hecht E.S., Gupta G.K., Zhu H.Y., Dean A.M., Kee R.J., Maier L., Deutschmann O., "Methane Reforming Kinetics within a Ni-YSZ SOFC Anode Support", *Appl. Catal. A-Gen.*, 295 (2005) 40-51.
- [108] Gupta G.K., Marda J.R., Dean A.M., Colclasure A.M., Zhu H.Y., Kee R.J., "Performance Predictions of a Tubular SOFC Operating on a Partially Reformed JP-8 Surrogate", *J. Power Sources*, 162 (2006) 553-562.
- [109] Randolph K.L., Dean A.M., "Hydrocarbon Fuel Effects in Solid-Oxide Fuel Cell Operation: An Experimental and Modeling Study of n-Hexane Pyrolysis", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9 (2007) 4245-4258.
- [110] Gupta G.K., Dean A.M., Ahn K., Gorte R.J., "Comparison of Conversion and Deposit Formation of Ethanol and Butane under SOFC Conditions" *J. Power Sources*, 158 (2006) 497-503.
- [111] Rostrup-Nielsen J.R., Nielsen R., "Fuels and Energy for the Future: The Role of Catalysis", *Catal. Rev-Sci. Eng.*, 46 (2004) 247-270.

- [112] Rostrup-Nielsen J.R., Sehested J., Norskov J.K., "Hydrogen and Synthesis Gas by Steam- and CO₂ Reforming", In *Advances In Catalysis*; Academic Press: London, UK, 2002; Vol 47; pp. 65-139.
- [113] Rostrup-Nielsen J.R., Rostrup-Nielsen T., "Large-Scale Hydrogen Production", *Cattech*, 6 (2002) 150-159.
- [114] Rostrup-Nielsen J.R., "Conversion of Hydrocarbons and Alcohols for Fuel Cells", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 283-288.
- [115] Cimenti M., Hill J.M., "Importance of Pyrolysis and Catalytic Decomposition for the Direct Utilization of Methanol in Solid Oxide Fuel Cells", *J. Power Sources* 195 (2010) 54-61.
- [116] Peppley B.A., Amphlett J.C., Kearns L.M., Mann R.F., "Methanol-Steam Reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃. Part 1: The Reaction Network", *Appl. Catal. A-Gen.*, 179 (1999) 21-29.
- [117] Peppley B.A., Amphlett J.C., Kearns L.M., Mann R.F., "Methanol-steam Reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts. Part 2. A Comprehensive Kinetic Model", *Appl. Catal. A-Gen.*, 179 (1999) 31-49.
- [118] Amphlett J.C., Mann R.F., Peppley B.A., "The Steam Reforming of Methanol - Mechanism and Kinetics Compared to the Methanol Synthesis Process. In *Natural Gas Conversion II*", CurryHyde, H.E., Howe, R.F., Eds.; 1994; Vol 81, pp. 409-411.
- [119] Turns S.R., "An introduction to combustion - concepts and applications", 2nd ed.; McGraw-Hill International Editions: Boston, MA, USA, 2000; p. 676.
- [120] Bartholomew C.H., "Carbon Deposition in Steam Reforming and Methanation", *Catal. Rev-Sci. Eng.*, 24 (1982) 67-112.
- [121] Bartholomew C.H., "Catalyst Deactivation", *Chem. Eng.*, 91 (1984) 96-112.
- [122] Bartholomew C.H., "Mechanisms of Catalyst Deactivation", *Appl. Catal. A-Gen.*, 212 (2001) 17-60.
- [123] Trimm D.L., "Coke Formation and Minimisation during Steam Reforming Reactions" *Catal. Today*, 37 (1997) 233-238.
- [124] Trimm D.L., "Catalysts for the Control of Coking during Steam Reforming", *Catal. Today*, 49 (1999) 3-10.
- [125] He H., Hill J.M., "Carbon Deposition on Ni/YSZ Composites Exposed to Humidified Methane", *Appl. Catal. A-Gen.*, 317 (2007) 284-292.
- [126] Nikooyeh K., Clemmer R., Alzate-Restrepo V., Hill J.M., "Effect of Hydrogen on Carbon Formation on Ni/YSZ Composites Exposed to Methane", *Appl. Catal. A-Gen.*, 347 (2008) 106-111.

- [127] Alzate-Restrepo V., Hill J.M., "Effect of Anodic Polarization on Carbon Deposition on Ni/YSZ Anodes Exposed to Methane", *Appl. Catal. A-Gen.*, 342 (2008) 49-55.
- [128] Cimenti M., Hill J.M., "Direct Utilization of Ethanol on Ceria-Based Anodes for Solid Oxide Fuel Cells", *Asian J. Chem.*, 4 (2009) 45-54.
- [129] McIntosh S., Vohs J.M., Gorte R.J., "Role of Hydrocarbon Deposits in the Enhanced Performance of Direct-Oxidation SOFCs", *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) A470-A476.
- [130] Reinhold H., Hans-Heinrich M., "On a Thermodynamic Limitation of the Water-Gas Potentiometry Using Solid Electrolyte Cells", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 349 (1994) 571-574.
- [131] Cimenti M., Hill J.M., "Thermodynamic Analysis of Solid Oxide Fuel Cells Operated with Methanol and Ethanol under Direct Utilization, Steam Reforming, Dry Reforming or Partial Oxidation Conditions", *J. Power Sources*, 186 (2009) 377-384.
- [132] A. Atkinson, S. Barnett, R.J. Gorte, J.T.S. Irvine, A.J. Mcevoy, M. Mogensen, S.C. Singhal, J. Vohs, "Advanced anodes for high temperature fuel cells", *Nature* 3, (2004) 17-27.
- [133] Gross M.D., Vohs J.M., Gorte R.J., "Recent Progress in SOFC Anodes for Direct Utilization of Hydrocarbons", *J. Mater. Chem.*, 17 (2007) 3071-3077.
- [134] Zhu W.Z., Deevi S.C., "A Review on the Status of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells", *Mater. Sci. Eng. A*, 362 (2003) 228-239.
- [135] Gorte R.J., Vohs J.M., McIntosh S., "Recent Developments on Anodes for Direct Fuel Utilization in SOFC", *Solid State Ionics*, 175 (2004) 1-6.
- [136] Jiang S.P., Chan S.H., "A Review of Anode Materials Development in Solid Oxide Fuel Cells", *J. Mater. Sci.*, 39 (2004) 4405-4439.
- [137] Fergus J.W., "Oxide Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells", *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1529-1541.
- [138] Liu J., "Direct-Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells", *Prog. Chem.*, 18, (2006) 1026-1033.
- [139] Goodenough J.B., Huang Y.-H., "Alternative Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells", *J. Power Sources*, 173 (2007) 1-10.
- [140] Fergus J.W., Hui R., Li X., Wilkinson D.P., Zhang J., "In Solid oxide fuel cells: Materials Properties and Performance", CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2009; p. 295.
- [141] Sun C.W., Stimming U., "Recent Anode Advances in Solid Oxide Fuel Cells", *J. Power Sources*, 171 (2007) 247-260.
- [142] Lin Y.B., Zhan Z.L., Liu J., Barnett S.A., "Direct Operation of Solid Oxide Fuel Cells with Methane Fuel", *Solid State Ionics*, 176 (2005) 1827-1835.

- [143] Proctor I.A., Hopkin A.L., Ormerod R.M., "Development of Anodes for Direct Electrocatalytic Oxidation of Methane in Solid Oxide Fuel Cells", *Ionics*, 9 (2003) 242-247.
- [144] Ilias G., Stylianos N., "High Tolerant to Carbon Deposition Ni-based Electrodes under Internal Steam Reforming Conditions", *ECS Transactions*, 7 (2007) 1483-1490.
- [145] Nikolla E., Schwank J., Lincic S., "Promotion of the Long-Term Stability of Reforming Ni Catalysts by Surface Alloying", *J. Catal.*, 250 (2007) 85-93.
- [146] Finnerty C.M., Cunningham R.H., Ormerod R.M., "Study of the Catalysis and Surface Chemistry Occurring at Nickel/Zirconia Anodes in Solid Oxide Fuel Cells Running on Natural Gas", *Radiat. Eff. Defect. Solid.*, 151 (1999) 77-81.
- [147] Eguchi K., Kojo H., Takeguchi T., Kikuchi R., Sasaki K., "Fuel Flexibility in Power Generation by Solid Oxide Fuel Cells", *Solid State Ionics*, 152, (2002) 411-416.
- [148] Sumi H., Ukai K., Mizutani Y., Mori H., Wen C.J., Takahashi H., Yamamoto O., "Performance of Nickel-Scandia-Stabilized Zirconia Cermet Anodes for SOFCs in 3% H₂O-CH₄", *Solid State Ionics*, 174 (2004) 151-156.
- [149] Gunji A., Wen C., Otomo J., Kobayashi T., Ukai K., Mizutani Y., Takahashi H., "Carbon Deposition Behaviour on Ni-ScSZ Anodes for Internal Reforming Solid Oxide Fuel Cells", *J. Power Sources*, 131 (2004) 285-288.
- [150] Kishimoto H., Horita T., Yamaji K., Xiong Y., Sakai N., Yokokawa H., "Attempt of Utilizing Liquid Fuels with Ni-ScSZ Anode in SOFCs", *Solid State Ionics*, 175 (2004) 107-111.
- [151] Putna E.S., Stubenrauch J., Vohs J.M., Gorte R.J., "Ceria-Based Anodes for the Direct Oxidation of Methane in Solid Oxide Fuel Cells", *Langmuir*, 11 (1995) 4832-4837.
- [152] Murray E.P., Tsai T., Barnett S.A., "A Direct-Methane Fuel Cell with a Ceria-Based Anode", *Nature*, 400 (1999) 649-651.
- [153] Perry Murray E., "Solid Oxide Fuel Cells Designed for Low - Temperature Operation and Hydrocarbon Fuel Utilization", Ph.D. Thesis, Northwestern University, Evanston, IL, USA, 1999.
- [154] Ormerod R.M., "Solid Oxide Fuel Cells", *Chem. Soc. Rev.*, 32 (2003) 17-28.
- [155] Park S., Craciun R., Vohs J.M., Gorte R.J., "Direct Oxidation of Hydrocarbons in a Solid Oxide Fuel Cell I. Methane Oxidation", *J. Electrochem. Soc.*, 146, (1999) 3603-3605.
- [156] Craciun R., Park S., Gorte R.J., Vohs J.M., Wang C., Worrell W.L., "Novel Method for Preparing Anode Cermets for Solid Oxide Fuel Cells", *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 4019-4022.

- [157] Park S., Gorte R.J., Vohs J.M., "Tape Cast Solid Oxide Fuel Cells for the Direct Oxidation of Hydrocarbons", *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) A443-A447.
- [158] Kim H., Vohs J.M., Gorte R.J., "Direct Oxidation of Sulfur-Containing Fuels in a Solid Oxide Fuel Cell", *Chem. Commun.*, 22 (2001) 2334-2335.
- [159] Park S.D., Vohs J.M., Gorte R.J., "Direct Oxidation of Hydrocarbons in a Solid-Oxide Fuel Cell", *Nature*, 404 (2000) 265-267.
- [160] Park S., Gorte R.J., Vohs J.M., "Applications of Heterogeneous Catalysis in the Direct Oxidation of Hydrocarbons in a Solid-Oxide Fuel Cell", *Appl. Catal. A-Gen.*, 200 (2000) 55-61.
- [161] McIntosh S., Vohs J.M., Gorte R.J., "An Examination of Lanthanide Additives on the Performance of Cu-YSZ Cermet anodes", *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 3815-3821.
- [162] Lu C., Worrell W.L., Vohs J.M., Gorte R.J., "A Comparison of Cu-ceria-SDC and Au-ceria-SDC Composites for SOFC Anodes", *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) A1357-A1359.
- [163] Marina O.A., Bagger C., Primdahl S., Mogensen M., "A Solid Oxide Fuel Cell with a Gadolinia-Doped Ceria Anode: Preparation and Performance", *Solid State Ionics*, 123 (1999) 199-208.
- [164] Marina O.A., Mogensen M., "High-Temperature Conversion of Methane on a Composite Gadolinia-Doped Ceria-Gold Electrode", *Appl. Catal. A-Gen.*, 189 (1999) 117-126.
- [165] Lu C., Worrell W.L., Gorte R.J., Vohs J.M., "SOFCs for Direct Oxidation of Hydrocarbon Fuels with Samaria-Doped Ceria Electrolyte" *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) A354-A358.
- [166] H. Kim et al., "Cu-Ni cermet anodes for direct oxidation of methane in solid-oxide fuel cells", *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (3) (2002) A247-A250.
- [167] Lee S.I., Vohs J.M., Gorte R.J., "A Study of SOFC Anodes Based on Cu-Ni and Cu-Co Bimetallics in CeO₂-YSZ", *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) A1319-A1323.
- [168] Lee S.I., Ahn K., Vohs J.M., Gorte R.J., "Cu-Co Bimetallic Anodes for Direct Utilization of Methane in SOFCs", *Electrochem. Solid State Lett.*, 8 (2005) A48-A51.
- [169] McIntosh S., Vohs J.M., Gorte R.J., "Effect of Precious-Metal Dopants on SOFC Anodes for Direct Utilization of Hydrocarbons", *Electrochem. Solid State Lett.*, 6 (2003) A240-A243.
- [170] Jung S., Gross M.D., Gorte R.J., Vohs J.M., "Electrodeposition of Cu into a Highly Porous Ni/YSZ Cermet", *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) A1539-A1543.
- [171] Gross M.D., Vohs J.M., Gorte R.J., "Enhanced Thermal Stability of Cu-Based SOFC Anodes by Electrodeposition of Cr", *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) A1386-A1390.

- [172] Gross M.D., Vohs J.M., Gorte R.J., "A Strategy for Achieving High Performance with SOFC Ceramic Anodes", *Electrochem. Solid State Lett.*, 10 (2007) B65-B69.
- [173] Gross M.D., Vohs J.M., Gorte R.J., "An Examination of SOFC Anode Functional Layers Based on Ceria in YSZ", *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) B694-B699.
- [174] Pillai M.R., Kim I., Bierschenk D.M., Barnett S.A., "Fuel-Flexible Operation of a Solid Oxide Fuel Cell with $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$ Support", *J. Power Sources*, 185 (2008) 1086-1093.
- [175] Tao S.W., Irvine J.T.S., "A Redox-Stable Efficient Anode for Solid-Oxide Fuel Cells", *Nat. Mater.*, 2 (2003) 320-323.
- [176] Zha S.W., Tsang P., Cheng Z., Liu M.L., "Electrical Properties and Sulfur Tolerance of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ under Anodic Conditions", *J. Solid State Chem.*, 178 (2005) 1844-1850.
- [177] Gross M.D., Vohs J.M., Gorte R.J., "A study of Thermal Stability and Methane Tolerance of Cu-Based SOFC Anodes with Electrodeposited Co", *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 1951-1957.
- [178] R. Doshi et al., "Development of solid oxide fuel cells that operate at 500°C", *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (4) (1999) 1273-1278.
- [179] A. Sin, E. Kopnin, Y. Dubitsky, A. Zaopo, A.S. Aricò, L.R. Gullo, D. La Rosa, V. Antonucci, "Stabilization of composite LSF-CGO based anodes for methane oxidation in solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources* 145 (2005) 68-73.
- [180] Tao S.W., Irvine J.T.S., "Phase Transition in Perovskite Oxide $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ Observed by in situ High-Temperature Neutron Powder Diffraction", *Chem. Mater.*, 18 (2006) 5453-5460.
- [181] Tao S.W., Irvine J.T.S., Plint S.M., "Methane Oxidation at Redox Stable Fuel Cell Electrode $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ", *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 21771-21776.
- [182] Ruiz-Morales J.C., Canales-Vazquez J., Ballesteros-Perez B., Pena-Martinez J., Marrero-Lopez D., Irvine J.T.S., Nunaz P., "LSCM-(YSZ-CGO) Composites as Improved Symmetrical Electrodes for Solid Oxide Fuel Cells", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27 (2007) 4223-4227.
- [183] Ruiz-Morale J.C., Canales-Vazquez J., Pena-Martinez J., Lopez D.M., Nunez P., "On the Simultaneous Use of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ as Both Anode and Cathode Material with Improved Microstructure in Solid Oxide Fuel Cells", *Electrochim. Acta*, 52 (2006) 278-284.

- [184] Pena-Martinez J., Marrero-Lopez D., Ruiz-Morales J.C., Buergler B.E., Nunez P., Gauckler L.J., "Fuel Cell Studies of Perovskite-Type Materials for IT-SOFC", *J. Power Sources*, 159 (2006) 914-921.
- [185] Bastidas D.M., Tao S.W., Irvine J.T.S., "A Symmetrical Solid Oxide Fuel Cell Demonstrating Redox Stable Perovskite Electrodes", *J. Mater. Chem.*, 16 (2006) 1603-1605.
- [186] Cheng Z., Zha S., Aguilar L., Wang D., Winnick J., Liu M., "A Solid Oxide Fuel Cell Running on H₂S/CH₄ Fuel Mixtures", *Electrochem. Solid-State Lett.*, 9 (2006) A31-A33.
- [187] Jiang S.P., Chen X.J., Chan S.H., Kwok J.T., "GDC-Impregnated, (La_{0.75}Sr_{0.25})(Cr_{0.5}Mn_{0.5})O₃ Anodes for Direct Utilization of Methane in Solid Oxide Fuel Cells", *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) A850-A856.
- [188] Ruiz-Morales J.C., Canales-Vazquez J., Marrero-Lopez D., Irvine J.T.S., Nunez P., "Improvement of the Electrochemical Properties of Novel Solid Oxide Fuel Cell Anodes, La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-d} and La₄Sr₈Ti₁₁Mn_{0.5}Ga_{0.5}O_{37.5-6}, Using Cu-YSZ-Based Cermets", *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 7217-7225.
- [189] Hui S.Q., Petric A., "Evaluation of Yttrium-doped SrTiO₃ as an Anode for Solid Oxide Fuel Cells", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, (2002) 1673-1681.
- [190] He H., Huang Y., Vohs J.M., Gorte R.J., "Characterization of YSZ-YST Composites for SOFC Anodes", *Solid State Ionics*, 175 (2004) 171-176.
- [191] Mukundan R., Brosha E.L., Garzon F.H., "Sulfur Tolerant Anodes for SOFCs", *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7 (2004) A5-A7.
- [192] Hui S., "Evaluation of Yttrium-doped SrTiO₃ as a Solid Oxide Fuel Cell Anode", Ph.D. Thesis, McMaster University, Hamilton, Canada, 2000.
- [193] Aguilar L., Zha S., Cheng Z., Winnick J., Liu M., "A Solid Oxide Fuel Cell Operating on Hydrogen Sulfide (H₂S) and Sulfur-Containing Fuels", *J. Power Sources*, 135 (2004) 17-24.
- [194] Aguilar L., Zha S., Li S., Winnick J., Liu M., "Sulfur-Tolerant Materials for the Hydrogen Sulfide SOFC", *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7 (2004) A324-A326.
- [195] Huang Y.H., Dass R.I., Denyszyn J.C., Goodenough J.B., "Synthesis and Characterization of Sr₂MgMoO_{6-δ} - An Anode Material for the Solid Oxide Fuel Cell", *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) A1266-A1272.
- [196] Huang Y.H., Dass R.I., Xing Z.L., Goodenough J.B., "Double Perovskites as Anode Materials for Solid-Oxide Fuel Cells", *Science*, 312 (2006) 254-257.
- [197] Ji Y., Huang Y.H., Ying J.R., Goodenough J.B., "Electrochemical Performance of La-doped Sr₂MgMoO_{6-δ} in Natural Gas", *Electrochem. Commun.*, 9 (2007) 1881-1885.

- [198] Lipman T., Edwards J., Kammen D., "Fuel cell system economics: comparing the costs of generating power with stationary and motor vehicle PEM fuel cell systems", *Energy Policy* 32 (2004) 101–125.
- [199] Alanne K., Saari A., Ugursal V., Good J., "The financial viability of an SOFC cogeneration system in single-family dwellings", *Journal of Power Sources*, 158 (2006) 403-416.
- [200] Williams M., Strakey J., Singhal S., "U.S. distributed generation fuel cell program", *Journal of Power Sources* 131 (2004) 79–85.
- [201] Blesl M., Fahl U., Ohl M., "Hochtemperaturbrennstoffzellen und deren Kostenentwicklung", *BWK*, 56 (2004) 72-56.
- [202] Mahadevan K., Judd K., Stone H., Zewatsky J., Thomas A., Mahy H., Paul D., "Identification and Characterization of Near-Term Direct Hydrogen Proton Exchange Fuel Cell Markets", U.S. DOE, DOE Contract No. DE-FC36-03GO13110 (2007).
- [203] Staffell I., Green R., Kendall K., (2007) "Cost targets for domestic fuel cell CHP", *Journal of Power Sources*, doi:10.1016/j.jpowsour.2007.11.068.
- [204] Hellmana H., van den Hoed R., "Characterising fuel cell technology: Challenges of the commercialisation process", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 305 – 315.
- [205] UNEP (2002) "Fuel Cell Market Prospects and Intervention Strategies", United Nations Environment Programme, Imperial College Centre for Energy Policy and Technology.
- [206] Doran P., Robeson S., Wright D., Craven J., "Finance and the fuel cell industry: a review of the current financing climate", *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (2003) 713–715.

Κεφάλαιο 3^ο

Πειραματικό Μέρος

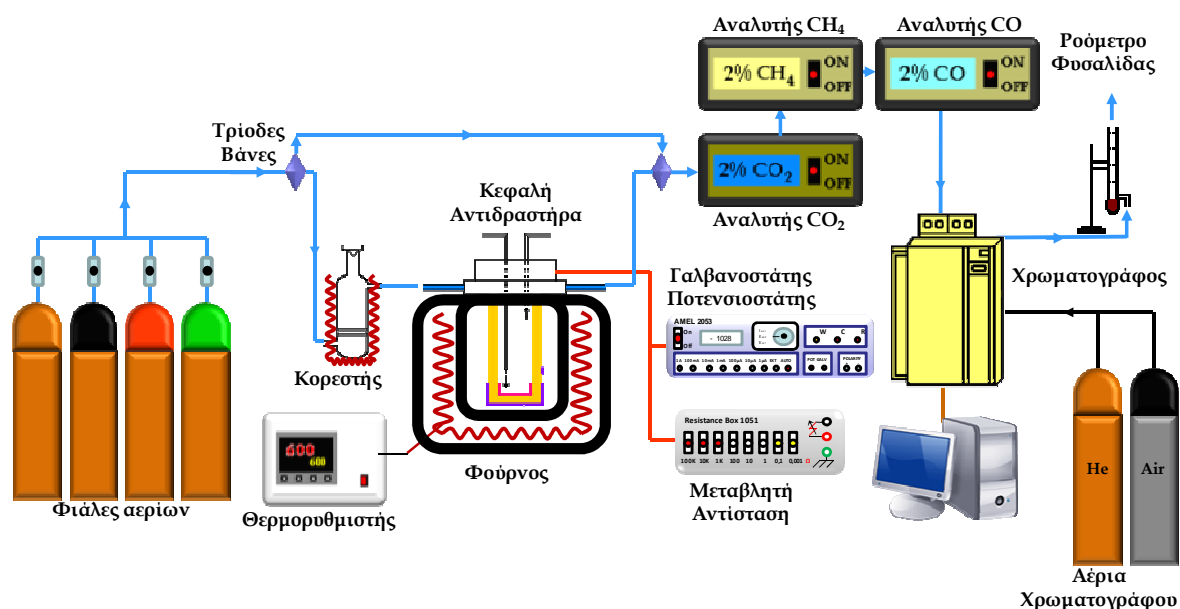
3.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η συμπεριφορά του ανοδικού ηλεκτροδίου Cu-CeO₂ κατά τη λειτουργία κυψέλης καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες. Στο κεφάλαιο που ακολουθεί περιγράφεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε, η μέθοδος παρασκευής του καταλύτη, οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό του ηλεκτροδίου-καταλύτη. Τέλος, παρουσιάζονται οι αρχές λειτουργίας των αναλυτικών οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις, τα οποία περιλαμβάνονται στο σύστημα ανάλυσης των αντιδρώντων-προϊόντων.

3.2 Πειραματική διάταξη

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων απεικονίζεται στο Σχήμα 3.1 και αποτελείται από:

- το σύστημα τροφοδοσίας των αντιδρώντων αερίων,
- το σύστημα κορεσμού για την τροφοδοσία υδρατμών και ατμών στην περίπτωση υγρών καυσίμων,
- τον αντιδραστήρα διπλού θαλάμου YSZ/ κυψέλη καυσίμου,
- το σύστημα θέρμανσης-ψύξης του αντιδραστήρα,
- το σύστημα ανάλυσης αντιδρώντων και προϊόντων,
- το σύστημα θέρμανσης-ψύξης του αντιδραστήρα και
- το σύστημα ηλεκτρικών μετρήσεων



Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης.

3.2.1 Σύστημα τροφοδοσίας των αντιδρώντων αερίων

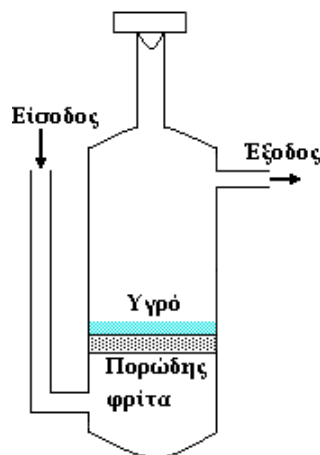
Τα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν αποτελούνταν από μίγματα CO/He, CO₂/He, CH₄/He καθαρό He και καθαρό H₂. Τα αέρια προμηθεύθηκαν από την *Air Liquide Hellas* και ήταν καθαρότητας 99,999%. Το οξικό οξύ και το ισο-οκτάνιο ήταν καθαρότητας 99.9%, κατάλληλα για αέρια χρωματογραφία.

Το σύστημα ρύθμισης των αντιδρώντων περιλαμβάνει επίσης τα ροόμετρα ανάμιξης τα οποία χρησιμοποιούνται για να επιτευχθεί η επιθυμητή ροή και σύσταση των αντιδρώντων αερίων, και τις τριόδες βάνες που χρησιμοποιούνται τόσο για την παράκαμψη του

αντιδραστήρα για τον προσδιορισμό του αντιδρώντος μίγματος όσο και για την τροφοδοσία του αντιδραστήρα μεμβράνης στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού ιόντων O^{2-} (YSZ).

3.2.2 Σύστημα κορεσμού

Μια πρόσθετη διάταξη που χρησιμοποιείται για την τροφοδοσία ατμών των υγρών καυσίμων στον αντιδραστήρα είναι ο κορεστής, ο οποίος απεικονίζεται στο Σχήμα 3.2. Ο κορεστής είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα και η χωρητικότητά του είναι περίπου 100 cm^3 . Τα αέρια τροφοδοσίας εισέρχονται από τον πυθμένα του κορεστή και διαπερνούν την πορώδη φρίτα διαχεόμενα στην κύρια μάζα του υγρού που βρίσκεται πάνω από αυτή. Η αέρια τροφοδοσία πριν εισέλθει στον αντιδραστήρα διέρχεται διαμέσου του κορεστή, γύρω από τον οποίο έχει τοποθετηθεί θερμαντικός μανδύας προκειμένου να διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία, με αποτέλεσμα να συμπαρασύρει τους ατμούς της ένωσης που έχουν τοποθετηθεί εντός του, βάσει της τάσης ατμών του υγρού (για το ισοοκτάνιο η τάση ατμών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι ίση με 5.66 kPa , ενώ για το οξικό οξύ ίση με 2 kPa). Για να επιτευχθούν συγκεντρώσεις μικρότερες του 5.66 και 2% προστέθηκε μια επιπλέον ροή στην έξοδο του κορεστή προκειμένου να αραιώνονται επιπλέον οι ατμοί της υγρής τροφοδοσίας. Η ίδια ακριβώς διαδικασία ακολουθήθηκε και στην περίπτωση του νερού, η τάση ατμών του οποίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ισούται με 3.12 kPa .

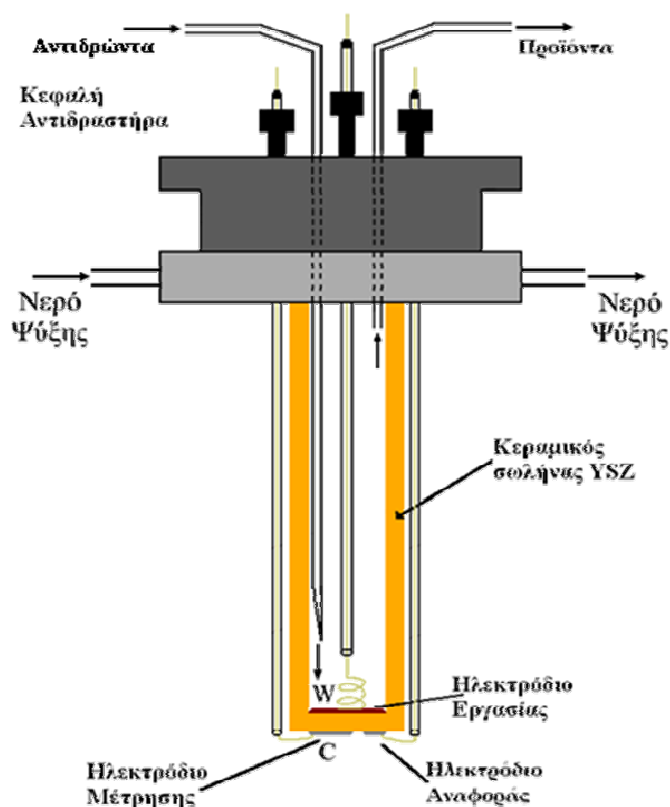


Σχήμα 3.2: Σύστημα τροφοδοσίας υδρατμών.

3.2.3 Αντιδραστήρας μεμβράνης YSZ / κυψέλη καυσίμου

Για την διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε ένας αντιδραστήρας σωληνοειδούς γεωμετρίας σταθεροποιημένης ζirkονίας (ZrO_2) με οξείδιο του Υτρίου ($8\% \text{ mole } Y_2O_3$) συνολικού όγκου 30 cm^3 με εξωτερική διάμετρο 19 mm , κλειστός στο ένα του άκρο με επίπεδο πυθμένα (Σχήμα 3.3). Το ανοικτό άκρο του σωλήνα, στο οποίο

περιτυλίγεται σφικτά ταινία Teflon (3-4 στρώματα), προσαρμόζεται πάνω σε O-ring από Teflon, το οποίο βρίσκεται σε κοιλότητα κατάλληλα κατασκευασμένης κεφαλής από ανοξείδωτο χάλυβα. Στην κεφαλή είναι προσαρμοσμένος ένας μανδύας από ανοξείδωτο χάλυβα στον οποίο υπάρχει συνεχή ροή νερού που λειτουργεί ως ψυκτικό, με σκοπό την διατήρηση της θερμοκρασίας σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 100°C, ώστε να μην αλλοιωθούν τα O-rings και απολεσθεί η επιθυμητή στεγανοποίηση.



Σχήμα 3.3: Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας μεμβράνης αγωγού ιόντων οξυγόνου.

Η είσοδος των αντιδρώντων και η έξοδος των προϊόντων γίνεται διαμέσου ειδικών διόδων που είναι τοποθετημένοι στην κεφαλή, από σωλήνα (1/8") ανοξείδωτου χάλυβα. Στο άκρο της διόδου εισόδου των αντιδρώντων είναι προσαρμοσμένος ένας σωλήνας με τριχοειδή στένωση στο κάτω του άκρο (περίπου 1cm από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας-καταλύτη). Έτσι, τα αντιδρώντα οδηγούνται μέσω της διόδου εισόδου στο σωλήνα, όπου επιταχύνονται λόγω της τριχοειδούς στένωσης και προσκρούουν πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη δημιουργώντας έντονη τύρβη (πρόσκρουση υπό μορφή jet). Με αυτό τον τρόπο, τα αντιδρώντα αναμειγνύονται συνεχώς και ο αντιδραστήρας είναι δυνατό να προσομοιαστεί με αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας πλήρους ανάμειξης (CSTR).

Η κεφαλή από ανοξείδωτο χάλυβα έφερε άνοιγμα με ειδική διάταξη στεγανοποίησης υψηλής πίεσης (ultrator fitting) από το οποίο διέρχονταν σωλήνας χαλαζία 1/8 in O.D. Ο σωλήνας αυτός περιέβαλε σύρμα χρυσού και εκτεινονταν μέχρι περίπου 1 cm από τον πυθμένα του σωλήνα της YSZ. Το σύρμα χρυσού κατέληγε σε ειδική σπειροειδή διαμόρφωση ώστε να εξασφαλίζεται η επαφή του με το πορώδες στρώμα του ηλεκτροδίου εργασίας, που αποτελούνταν από Cu-CeO₂. Η σύνδεση των ηλεκτροδίων αναφοράς και μέτρησης, από Pt, με το σύστημα ηλεκτρικών μετρήσεων επιτυγχάνονταν με σύρματα χρυσού προσαρμοσμένα στη βάση του σωλήνα από YSZ.

3.2.4 Σύστημα θέρμανσης

Για τον έλεγχο της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα μεμβράνης YSZ (κυψέλη καυσίμου) χρησιμοποιείται θερμορυθμιστής συνδεδεμένος με θερμοστοιχείο ο οποίος μέσω ενός μετασχηματιστή τάσης ρυθμίζει τη θερμοκρασία στον αντιδραστήρα που βρίσκεται στο εσωτερικό του φούρνου. Το θερμοστοιχείο μετρά συνεχώς τη θερμοκρασία στον αντιδραστήρα μεμβράνης YSZ και την οποία ένδειξη εμφανίζει στην οθόνη του θερμορυθμιστή. Έτσι, ανάλογα με την επιθυμητή θερμοκρασία αντίδρασης ρυθμίζεται ο θερμορυθμιστής και καθορίζεται η διαφορά δυναμικού που εφαρμόζεται στα άκρα της αντίστασης του φούρνου. Η όλη διάταξη τοποθετήθηκε σε χώρο ελεγχόμενης θερμοκρασίας (φούρνο) που ήταν μονωμένος, έτσι ώστε η θερμοκρασία του αντιδραστήρα να ελέγχεται με ακρίβεια 1°C.

3.2.5 Αναλυτικές και ηλεκτροχημικές συσκευές

Η ανάλυση των αερίων μιγμάτων (αντιδρώντων και προϊόντων) πραγματοποιήθηκε με on-line χρήση αέριου χρωματογράφου (SHIMADZU 14B), καθώς και τριών αναλυτών αερίων (CH₄, CO, CO₂). Ο ποσοτικός προσδιορισμός του παραγόμενου άνθρακα και των υδρατμών, πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή στοιχειακών ισοζυγίων μάζας. Ο αέριος χρωματογράφος ήταν συνδεδεμένος με ένα ροόμετρο φουσαλίδας μέσω του οποίου ελέγχονταν κατά τακτά χρονικά διαστήματα εάν η ογκομετρική παροχή των αντιδρώντων και των προϊόντων ήταν σταθερή. Για την περαιτέρω διερεύνηση του μηχανισμού διάσπασης των αντιδρώντων, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο NICOLET 6700 το οποίο ήταν εφοδιασμένο με ένα ειδικό κελί υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης.

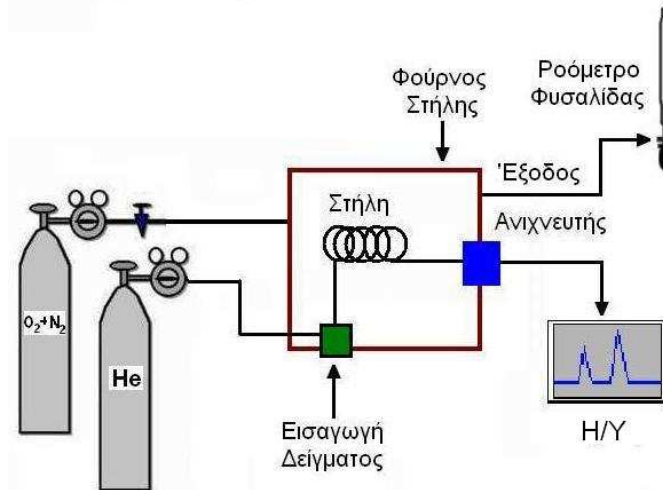
Για την εφαρμογή της τεχνικής της ηλεκτροχημικής άντλησης O²⁻ καθώς και για τις μετρήσεις των χαρακτηριστικών της κυψέλης καυσίμου, χρησιμοποιήθηκε ένας γαλβανοστάτης-

ποτενοισοστάτης (AMEL 2053), μία μεταβλητή αντίσταση (RESISTANCE BOX 1051) και δύο πολύμετρα για την επιβολή σταθερών δυναμικών και τη μέτρηση του αναπτυσσόμενου ρεύματος και της πυκνότητας ισχύος στην κυψέλη καυσίμου.

3.2.5.1 Αέρια χρωματογραφία

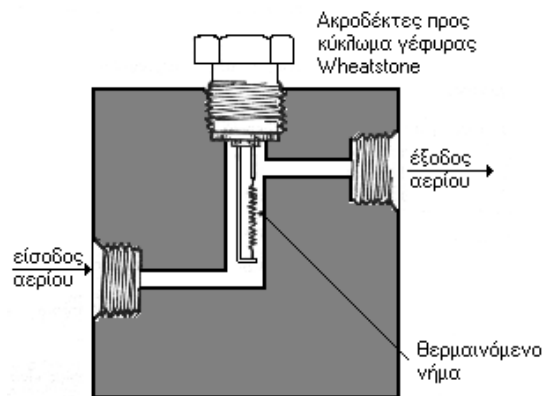
Η τεχνική της αέριας χρωματογραφίας είναι σχετικά απλή, συγκρινόμενη με ανάλογες τεχνικές χημικής ανάλυσης και με τις μεγάλες δυνατότητες εφαρμογής που έχει. Τα βασικά χαρακτηριστικά ενός συστήματος αέριας χρωματογραφίας φαίνονται στο Σχήμα 3.4. Το φέρον αέριο περιέχεται σε χαλύβδινους κυλίνδρους με μεγάλη πίεση και παρέχεται στη συσκευή με έναν ή περισσότερους ρυθμιστές πίεσης, που ρυθμίζουν τον ρυθμό ροής. Το δείγμα εισάγεται σ' ένα θερμαινόμενο θάλαμο όπου βρίσκεται η αρχή της στήλης. Το φέρον αέριο μεταφέρει τα συστατικά του δείγματος μέσα στη στήλη όπου διαχωρίζονται και το ένα μετά το άλλο διέρχονται από τον ανιχνευτή, ο οποίος στέλνει ένα σήμα στον καταγραφέα για κάθε ένωση που ανιχνεύει. Η στήλη, το σύστημα εισαγωγής του δείγματος και ο ανιχνευτής βρίσκονται μέσα σε ένα θερμοστατούμενο φούρνο, αν και τα δύο τελευταία μπορούν να θερμανθούν ξεχωριστά. Ο αέριος χρωματογράφος αποτελείται από δύο τμήματα: (1) το φέρον αέριο και το κύριο μέρος του χρωματογράφου, όπου γίνεται ο διαχωρισμός και (2) το σύστημα ανίχνευσης, καταγραφής και αποτίμησης του σήματος.

Ως φέρον αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάθε αέριο σε υπερκαθαρή κατάσταση, το οποίο μπορεί να διαχωριστεί στον ανιχνευτή από τα διάφορα συστατικά του μίγματος. Επίσης, πρέπει να είναι αδρανές και απαλλαγμένο από προσμίξεις. Το κύριο μέρος του χρωματογράφου είναι η στήλη. Οι στήλες που χρησιμοποιούνται στη χρωματογραφία είναι συνήθως γυάλινες ή χαλύβδινες. Το σχήμα τους έχει τη μορφή έλικας και η διάμετρός τους είναι πάρα πολύ μικρή. Η ταχύτητα και η ικανότητα διαχωρισμού εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Για το λόγο αυτό η στήλη βρίσκεται μέσα σ' ένα φούρνο ακριβείας ο οποίος δίνει αυστηρά επαναλήψιμες συνθήκες. Το δεύτερο μέρος του χρωματογράφου περιλαμβάνει τον ανιχνευτή, ο οποίος τοποθετείται στο τέλος της στήλης, ανιχνεύει τα διάφορα συστατικά και δίνει ηλεκτρικά σήματα. Τα σήματα ενισχύονται και καταγράφονται στο καταγραφικό σύστημα που είναι συνδεδεμένο με υπολογιστή.



Σχήμα 3.4: Βασικά χαρακτηριστικά ενός συστήματος Αέριας Χρωματογραφίας.

Ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD) αποτελείται από ένα μεταλλικό πλαίσιο, το οποίο περιέχει στις τέσσερις πλευρές του τέσσερις αντιστάσεις (Σχήμα 3.5). Οι αντιστάσεις βρίσκονται μέσα σε κανάλια όπου περνά το φέρον αέριο. Τα κανάλια είναι διαμορφωμένα κατά ζεύγη και από το ένα ζεύγος περνά καθαρό φέρον αέριο, ενώ από το άλλο περνά φέρον αέριο μαζί με το δείγμα. Τα κανάλια αυτά είναι απόλυτα αντιστρεπτά και είναι δυνατόν να αντιστρέψουμε τη ροή ανά πάσα στιγμή.



Σχήμα 3.5: Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας.

Οι τέσσερις αντιστάσεις είναι συνδεδεμένες μεταξύ τους σε γέφυρα Wheatstone. Στην αρχή και μέχρι το δείγμα να φτάσει στον ανιχνευτή, μέσα από τα κανάλια περνάει καθαρό φέρον αέριο. Κάτω από αυτές τις συνθήκες η θερμοκρασία και στις τέσσερις αντιστάσεις είναι η ίδια και επομένως υπάρχει ισορροπία στο κύκλωμα όταν το δείγμα αρχίσει να εκλύεται, θα προκαλέσει μείωση της θερμικής αγωγιμότητας με αποτέλεσμα η θερμοκρασία της αντίστασης, όπου ρέει το δείγμα, να αυξηθεί και να διαταραχθεί η ισορροπία της γέφυρας Wheatstone παράγοντας κάποιο δυναμικό το οποίο μπορεί να μετρηθεί και να καταγραφεί.

Οι σύγχρονοι ανιχνευτές διαθέτουν πηγές ενέργειας, οι οποίες αυτόματα ρυθμίζουν τις θερμοκρασίες των αντιστάσεων και τις προστατεύουν από υπερθέρμανση.

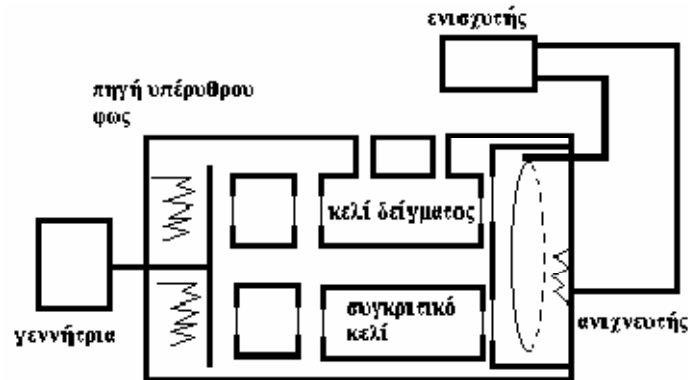
Οι χρωματογραφικές στήλες χρησιμεύουν για τον ποιοτικό διαχωρισμό των συστατικών του κάθε μίγματος. Η επιλογή της στήλης εξαρτάται από το δείγμα που πρόκειται να αναλυθεί. Οι χρωματογραφικές στήλες είναι σωληνοειδής αγωγοί που περιέχουν ή ένα υγρό, ή ένα πορώδες ή πολυμερές υλικό. Τα υλικά αυτά έχουν την ικανότητα να διαχωρίζουν τους διαφορετικούς τύπους μορίων. Το φέρον αέριο (π.χ. He) ωθεί το αέριο μίγμα να περάσει μέσα από τις στήλες με πίεση. Εκεί το υλικό πλήρωσης επιτρέπει στα μικρότερα μόρια να φτάνουν γρηγορότερα στον αναλυτή απ' ό,τι τα μεγαλύτερα γιατί συναντούν μικρότερη αντίσταση. Έτσι, με βάση το χρόνο που τα μόρια του κάθε συστατικού φτάνουν στον αναλυτή (χρόνος συγκράτησης - retention time), επιτυγχάνεται ένας ποιοτικός διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος. Ο τύπος της στήλης που χρησιμοποιείται εξαρτάται από το μέσο μοριακό μέγεθος των ειδών που θα αναλυθούν και τη χημική τους σύσταση. Σε ορισμένες περιπτώσεις είναι απαραίτητη η χρησιμοποίηση δύο ή περισσότερων στηλών σε σειρά.

Το σύστημα ανάλυσης περιελάμβανε έναν αέριο χρωματογράφο Shimadzu (GC-14B) εξοπλισμένο με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και δύο χρωματογραφικές στήλες πλήρωσης, μία στήλη Porapak QS (10ft×1/8in.) και μία στήλη Molecular Sieve 13X (10ft×1/8in.). Ο ποσοτικός προσδιορισμός του ποσοστού των συστατικών γίνεται με βάση το συνολικό βάρος τους και σύμφωνα με το μέγεθος του ηλεκτρικού σήματος που προκύπτει με αριθμητική ολοκλήρωση της κορυφής σχήματος Λ για το κάθε συστατικό. Η βαθμονόμηση που απαιτείται γίνεται με χρήση δοκιμαστικού αερίου ή με χρήση πρότυπου μίγματος που περιέχει τα προς ανάλυση αέρια σε γνωστή αναλογία. Ο διαχωρισμός των CO_2 , H_2O και των μεγάλων υδρογονανθράκων ($\text{C} \geq 2$) λάμβανε χώρα στη χρωματογραφική στήλη Porapak QS. Τα αέρια H_2 , CO , CH_4 , O_2 και N_2 διαχωρίζονταν στη χρωματογραφική στήλη Molecular Sieve 13X. Οι δύο στήλες ήταν συνδεδεμένες σε σειρά με δύο πνευματικές βαλβίδες αυτόματης δειγματοληψίας και βρίσκονταν τοποθετημένες σε θάλαμο ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας.

3.2.5.2 Ανάλυση CO , CO_2 , CH_4

Ο αναλυτής ANARAD GAS ANALYSER χρησιμοποιεί τη μέθοδο NDIR (non-dispersive infrared absorption). Εξαιτίας της διπολικής τους ροπής τα μόρια των αερίων αλληλεπιδρούν με την υπέρυθη ακτινοβολία σε κάποια συγκεκριμένα μήκη κύματος. Για τα περισσότερα αέρια το ποσό της απορρόφησης της ακτινοβολίας στην υπέρυθη περιοχή

μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ακριβή υπολογισμό της συγκέντρωσης του αερίου ακόμα και παρουσία άλλων αερίων. Όμως τα μονοατομικά αέρια, όπως το ήλιο, καθώς και τα αέρια των οποίων τα άτομα περιέχουν ένα τύπο ατόμων όπως το άζωτο, το υδρογόνο και το οξυγόνο είναι σχεδόν πάντα διαφανή στην υπέρυθρη περιοχή. Επομένως ο αναλυτής δεν έχει τη δυνατότητα ανάλυσης μονοατομικών αερίων. Στο Σχήμα 3.6 φαίνεται ο τρόπος λειτουργίας ενός αναλυτή υπέρυθρης ακτινοβολίας.



Σχήμα 3.6: Αναλυτής αερίων υπέρυθρης ακτινοβολίας.

3.3 Παρασκευή καταλύτη

Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε αποτελούνταν από ένα μίγμα Cu-CeO₂ (70%-30% κ.β.). Για την παρασκευή του ηλεκτροδίου της ανόδου χρησιμοποιήθηκε σκόνη CeO₂ (EEC No:2151504, CAS:1306-38-3) μέσης κοκκομετρίας 1 μm και καθαρότητας 99.9% και σκόνη Cu (EEC No:231-159-6, CAS:7440-50-8) κοκκομετρίας 1-1.5 μm και καθαρότητας 99. Και οι δύο σκόνες προμηθεύτηκαν από την Alfa Aesar. Στοιχειομετρικές ποσότητες από τα παραπάνω υλικά διαλύθηκαν σε 20 ml αιθυλενογλυκόλης καθαρότητας 99% η οποία προμηθεύτηκε από την Merck. Το διάλυμα τοποθετήθηκε σε αναδευτήρα στους 200°C και αναδεύτηκε στις 400 στροφές το λεπτό (rpm) για μισή ώρα. Αφού εξατμίστηκε ο διαλύτης, το αιώρημα που δημιουργήθηκε τοποθετήθηκε με τη χρήση πινέλου στον εσωτερικό πυθμένα του σωλήνα YSZ. Δημιουργήθηκαν τρεις στρώσεις καταλύτη οι οποίες κατεργάστηκαν στους 900°C για τέσσερις ώρες η κάθε μία. Ο καταλύτης Cu-CeO₂ επιλέχθηκε αντί των ευρέως χρησιμοποιούμενων καταλυτών που βασίζονται στο Ni [1] λόγω της ανθεκτικότητας του σε εναποθέσεις κωκ, της υψηλής ιοντικής-ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας του CeO₂ και τέλος γιατί βελτιώνει την κινητική της ηλεκτρο-οξειδωσης του CO, το οποίο προκύπτει από την αναμόρφωση των υδρογονανθράκων [2, 3]. Για τα ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς

χρησιμοποιήθηκε αιώρημα Pt (Metalor), ενώ για την θερμική κατεργασία τους ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία όπως και στην περίπτωση του Cu-CeO₂.

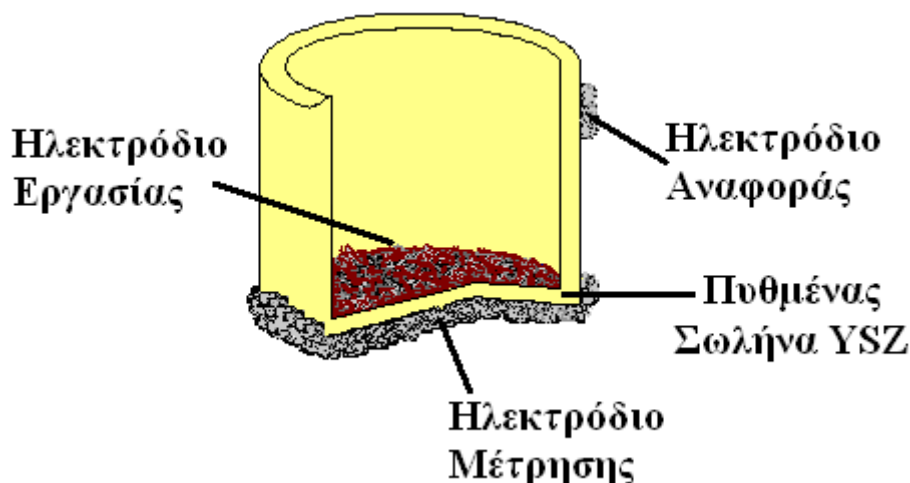
3.4 Τεχνικές χαρακτηρισμού-μετρήσεων του ηλεκτροδίου/καταλύτη

Οι τεχνικές χαρακτηρισμού/μετρήσεων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή αφορούν:

- στην εναπόθεση των ηλεκτροδίων στον κεραμικό σωλήνα
- στο φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των καταλυτών με τη χρήση της οπτικής μικροσκοπίας σάρωσης, διάθλασης ακτίνων X, ICP, BET και XRD
- στους ελέγχους της ενεργότητας, εκλεκτικότητας και σταθερότητας των ηλεκτροδίων και συγκεκριμένα στην μέτρηση της μετατροπής και του ρυθμού σχηματισμού των διαφόρων προϊόντων
- στις μετρήσεις της ηλεκτροχημικής τροποποίησης της ενεργότητας του καταλύτη/ηλεκτροδίου μέσω της ηλεκτροχημικής άντλησης/απομάκρυνσης ιόντων οξυγόνου
- στην τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας
- στην φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης για τον προσδιορισμό της ωμικής αντίστασης του κελίου και των αντίστοιχων υπερτάσεων
- στην λήψη των καμπύλων πόλωσης των ηλεκτροδίων εργασίας κατά τη διέλευση συνεχούς ρεύματος
- και τέλος στην λήψη των τυπικών καμπύλων κυψέλης καυσίμου τάσης/πυκνότητας ρεύματος/πυκνότητας ισχύος

3.4.1 Τεχνική εναπόθεσης των ηλεκτροδίων

Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 3.2 το ηλεκτρόδιο εργασίας/καταλύτης που επιλέχθηκε είναι ένα κεραμο-μεταλλικό μίγμα Cu-CeO₂ σε αναλογία 70% - 30%. Στον εσωτερικό πυθμένα του σωλήνα YSZ εναποτέθηκε ο καταλύτης σε τρεις διαδοχικές στρώσεις οι οποίες κατεργάστηκαν για τέσσερις ώρες η κάθε μία στους 900°C. Η συνολική ποσότητα του καταλύτη που εναποτέθηκε ήταν 1.230 gr και η επιφάνεια που κατέλαβε ήταν περίπου 2 cm². Τα ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς εναποτέθηκαν στον εξωτερικό πυθμένα του σωλήνα και ήταν από πλατίνα (Pt). Η επιφάνεια που κατέλαβαν ήταν 2 και 0.2 cm² αντίστοιχα ενώ η θερμική κατεργασία που υπέστησαν ήταν η ίδια με αυτή του καταλύτη. Μία τομή του σωλήνα YSZ με τα εναποτεθειμένα ηλεκτρόδια παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.7.



Σχήμα 3.7: Ο πυθμένας του αντιδραστήρα μεμβράνης YSZ, με σύστημα τριών ηλεκτροδίων.

3.4.2 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός του καταλύτη Cu-CeO₂

Η ανάλυση της δομής και της χημικής σύνθεσης των καταλυτών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της τεχνικής μέτρησης της ολικής ειδικής επιφάνειας (BET), της στοιχειακής ανάλυσης (ICP), της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) καθώς και με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων Χ (XRD). Οι παραπάνω τεχνικές υλοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ανόργανων Υλικών (ΕΑΥ) του Ινστιτούτου Τεχνικής Χημικών Διεργασιών (Ι.Τ.ΧΗ.Δ.) στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (Ε.Κ.Ε.Τ.Α.)

3.4.2.1 Μέτρησης της ολικής ειδικής επιφάνειας (BET)

Για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας των καταλυτών χρησιμοποιήθηκε το όργανο Quantachrome Autosorb. Το αέριο ρόφησης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το άζωτο και η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στη θερμοκρασία υγρού αζώτου 77K. Η ποσότητα του αερίου που ροφάται ή εκροφάται από τους πόρους του στερεού μετράται σε διάφορες πιέσεις (P/P_0) οι οποίες κυμαίνονται από 0.001 και ελάχιστα μεγαλύτερες από τη μονάδα, όπου P_0 είναι η πίεση κορεσμού του αζώτου.

Τα πορώδη υλικά ανάλογα με τη μορφή της ισόθερμης καμπύλης ταξινομήθηκαν από τον Brunauer και τους συνεργάτες του [4] και το IUPAC (International Union of Pure and Applied Science). Αν υποθεθεί ότι στην εσωτερική δομή των πόρων υπάρχουν γεωμετρικά κυλινδρικοί πόροι, τότε η ποσότητα του αερίου που ροφάται μπορεί να συμπυκνωθεί ή να εξατμιστεί από ένα πόρο μεγέθους r_p σε πίεση P/P_0 , σύμφωνα με τις εξισώσεις:

$$r_p = r_k \left(\frac{P}{P_o} \right) + t \left(\frac{P}{P_o} \right) \quad (3.1)$$

$$r_k = \frac{-2\gamma W_m}{RT \ln(P/P_o)} \quad (3.2)$$

$$t = \left(\frac{13,99}{\log(P/P_o) + 0,034} \right)^{0,5} \quad (3.3)$$

όπου r_k είναι η ακτίνα Κέλβιν ενός πόρου, t είναι το πάχος ενός στρώματος ροφημένου αερίου στον πόρο της ακτίνας r_p , $\gamma = \text{erg/cm}^2$ είναι η επιφανειακή τάση του αζώτου στους 77K, $V_m = 34.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ είναι ο μοριακός όγκος του υγρού αζώτου και $R = 8.314 \times 10^7 \text{ erg/degmol}$ η παγκόσμια σταθερά των αερίων .

Η εξίσωση BET χρησιμοποιείται για να υπολογιστεί η μονομοριακή χωρητικότητα του στερεού και στη συνέχεια η εσωτερική ειδική επιφάνεια του στερεού. Ισχύει ότι:

$$\frac{P}{n(P - P_o)} = \frac{1}{cn_m} + \frac{(c-1) P}{n_m c P_o} \quad (3.4)$$

όπου P και P_o είναι η μερική πίεση και η πίεση κορεσμού του αζώτου στη θερμοκρασία ισόθερμης, η και n_m είναι η ποσότητα του ροφημένου αερίου σε ένα γραμμάριο του στερεού και η μονομοριακή χωρητικότητα, αντίστοιχα, και c μια σταθερά. Η ειδική επιφάνεια (S_g) δίνεται από την ακόλουθη έκφραση:

$$S_g = n_m a_m N_o \quad (3.5)$$

Όπου a_m είναι η επιφάνεια που καλύπτεται από κάθε μόριο αζώτου που ροφάται στην επιφάνεια και N_o είναι ο αριθμός Avogadro. Για κάθε μέτρηση ειδικής επιφάνειας θεωρήθηκαν πέντε σημεία τα οποία αντιστοιχούν σε τιμές 0.1, 0.15, 0.2, 0.25 και 0.3.

Η ειδική επιφάνεια του καταλύτη που παρασκευάστηκε για τη συγκεκριμένη διδακτορική διατριβή είναι μικρότερη από $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$.

3.4.2.2 Στοιχειακή ανάλυση (ICP)

Ο όρος πλάσμα αναφέρεται σε αέρια υψηλού ιονισμού, στα οποία ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι προσεγγιστικά ίσος με τον αριθμό των θετικά φορτισμένων ιόντων. Το Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP: Inductively Coupled Plasma) είναι ένα πλάσμα ειδικού τύπου που παράγεται σε αέριο (συνήθως Ar) σε ατμοσφαιρική πίεση και διατηρείται

με παροχή Ενέργειας Επαγωγικής Σύζευξης από πεδίο υψηλής συχνότητας, που δημιουργείται με τη χρήση ενός επαγωγικού πηνίου εναλλασσόμενου ρεύματος συχνότητας ~30 MHz και ισχύος ~1000-2000 W. Η θερμοκρασία πλάσματος (~6000-10000 K) είναι κατάλληλη για την ατομοποίηση, διέγερση και ιονισμό των στοιχείων στο δείγμα [5].

Οι τεχνικές φασματοσκοπίας πλάσματος και κυρίως η Φασματοσκοπία Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP-AES) και η Φασματογραφία Μάζας με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP-MS) είναι οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες τεχνικές για τη στοιχειακή ανάλυση μεγάλης ποικιλίας δειγμάτων [6, 7]. Στην τεχνική ICP-AES η ακτινοβολία που παράγεται μετράται σε κατάλληλο σύστημα ανίχνευσης. Στην τεχνική ICP-MS ιόντα κάθε στοιχείου εξάγονται από το δείγμα για να καταγραφούν στη συνέχεια.

Συνήθως, το δείγμα παρέχεται σαν υγρό διάλυμα για λογους ομοιογένειας, ευκολίας στο χειρισμό και δυνατότητας παρασκευής πρότυπων (standard) βαθμονόμησης. Σε αυτήν την περίπτωση το σύστημα εισαγωγής δείγματος περιλαμβάνει:

- έναν εκνεφωτή, ο οποίος διαχέει το διάλυμα δημιουργώντας ένα αερόλυμα,
- έναν θάλαμο νέφους, που φιλτράρει το αερόλυμα και το μεταφέρει στο πλάσμα,
- ένα σύστημα ελάττωσης της μάζας διαλύτη (desolvation) που φτάνει στο πλάσμα και
- έναν σωλήνα έγχυσης (Injector tube) για την εισαγωγή του αερολύματος στο πλάσμα.

Κατά τη χρήση της μεθόδου ICP-AES στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε εκνεφωτής υπερήχων. Σε αυτήν την περίπτωση γίνεται άντληση του διαλύματος σε επιφάνεια πιεζοηλεκτρικού μετατροπέα. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των υπερηχητικών κυμάτων και του ρευστού υμενίου έχει ως συνέπεια τη δημιουργία αερολύματος λεπτού διαμερισμού. Με χρήση τέτοιου τύπου εκνεφωτή επιτυγχάνεται βελτίωση των ορίων ανιχνευσιμότητας σε δεκαπλάσια επίπεδα [5, 8].

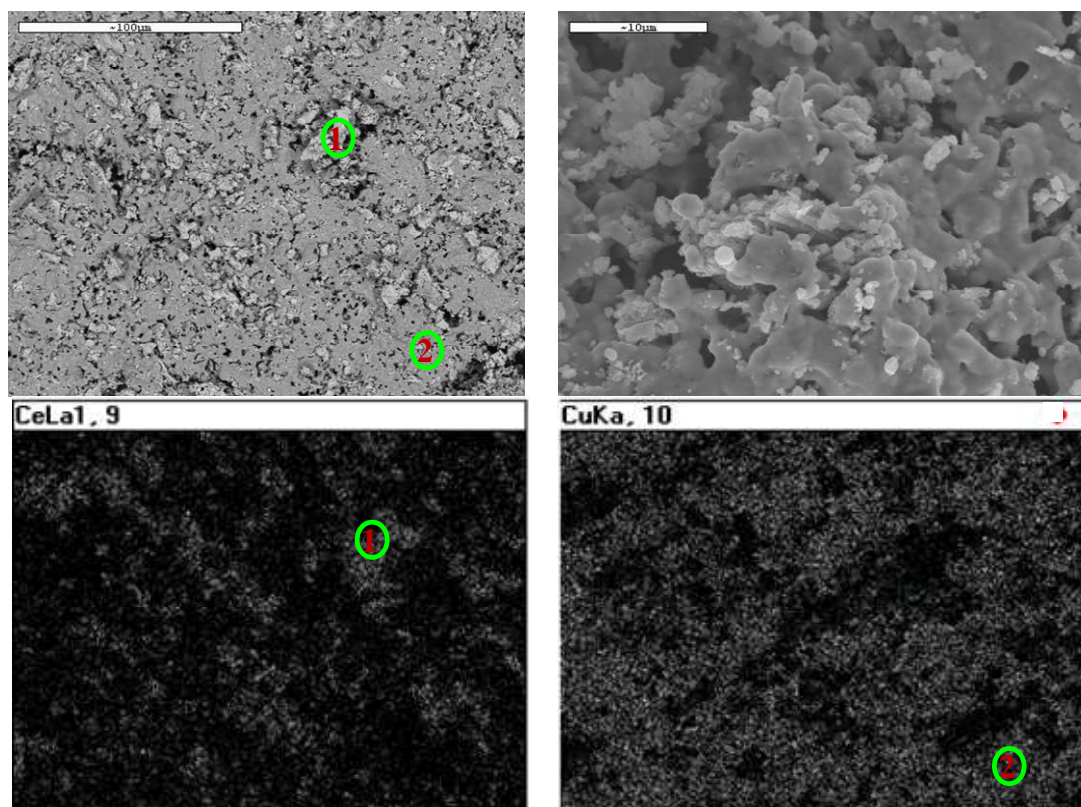
Κατά τη χρήση της τεχνικής ICP η στοιχειακή σύσταση ταυτοποιείται με σήματα φασματικής εκπομπής. Η ένταση του σήματος εκπομπής αποτελεί ένδειξη της ποσότητας αφαιρούμενης μάζας και της συγκέντρωσης των συστατικών σε αυτήν. Η τεχνική ICP-AES παρέχει ένα ευρύ πεδίο ανάλυσης εντοπίζοντας από ίχνη έως και κύρια συστατικά με βασικό πλεονέκτημα την ικανότητα της ταυτόχρονης ανάλυσης πολλών στοιχείων.

Η ακριβής ποσότητα του χαλκού στον καταλύτη που παρασκευάστηκε για τη συγκεκριμένη διατριβή είναι $73.4\% \pm 2.5\%$.

3.4.2.3 Ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία αποτελεί μια μέθοδο χαρακτηρισμού υλικών, σύμφωνα με την οποία λαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με την τοπογραφία της επιφάνειας, τη μορφολογία, τη σύσταση και τη δομή του δείγματος. Τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια είναι επιστημονικά όργανα που χρησιμοποιούν υψηλής ενέργειας ηλεκτρόνια για την παρατήρηση αντικειμένων σε πολύ μικρή κλίμακα.

Η χημική μικρο-ανάλυση της επιφάνειας μπορεί να επιτευχθεί σε ένα μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων μετρώντας τη διασπορά των κυματαριθμών ή των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της ενεργειακής διασποράς των ακτίνων X σε ένα τέτοιο μικροσκόπιο είναι δυνατόν να δώσει ημιοσοτική ή και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.



Σχήμα 3.8: Εικόνες SEM του ηλεκτροδίου Cu-CeO₂ (φρέσκο δείγμα) σε διαφορετικές διακριτότητες και η αντίστοιχη στοιχειακή αποτύπωση. Κουκίδα 1: φάση του CeO₂, κουκίδα 2: φάση του Cu.

Προκατεργασία : καθαρό H₂ στους 850°C για 12hr.

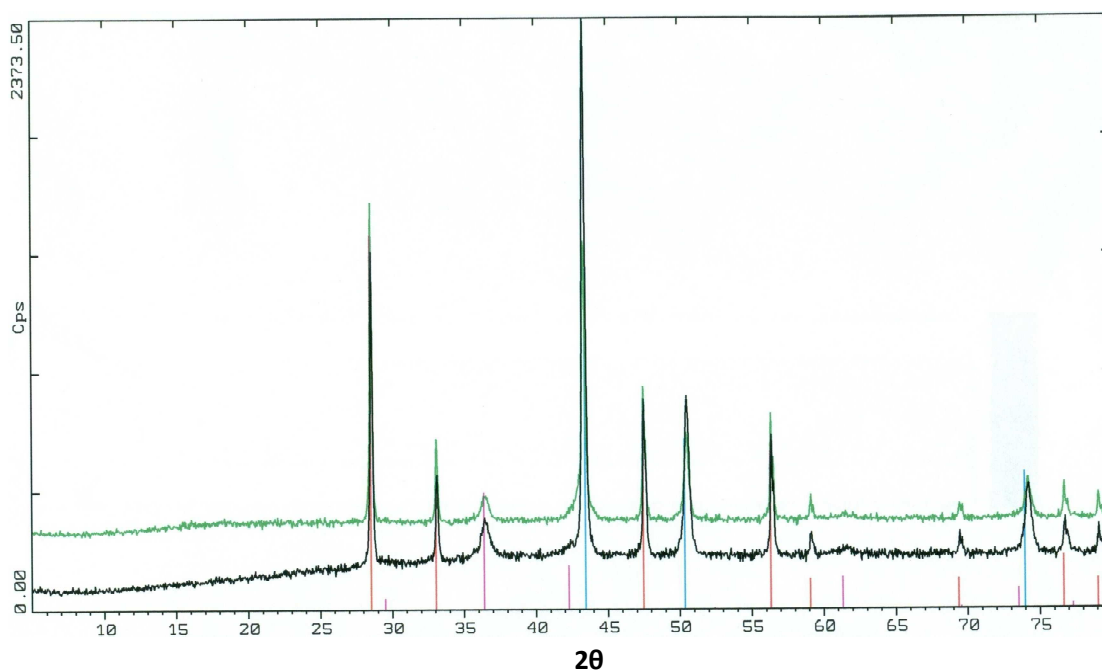
Στο Σχήμα 3.8 φαίνονται δύο εικόνες SEM της μικροδομής του καταλύτη Cu-CeO₂ σε διαφορετικές διακριτότητες (προκατεργασία με καθαρό H₂ στους 850°C για 12 hr). Η στοιχειακή ανάλυση της εικόνας της μικροδομής του δείγματος δείχνει ότι η μικροδομή/μικροχημεία είναι μη ομογενοποιημένη, ενώ η ανοιχτόχρωμη περιοχή που αποδίδεται στη φάση του CeO₂ (κουκίδα 1) και η γκριζα περιοχή που αποδίδεται στη φάση του Cu (κουκίδα 2) είναι τυχαία κατανεμημένες. Το μέγεθος των κόκκων της φάσης του CeO₂ κυμαίνεται από 1 έως 10 μm ενώ η φάση του Cu έχει μια ρευστή μορφολογία χωρίς να σχηματίζει κόκκους.

3.4.2.4 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD) χρησιμοποιήθηκε για την ποιοτική και ποσοτική ανίχνευση των φάσεων και του σχετικού βαθμού κρυσταλλικότητας των φορέων καθώς επίσης και για τον υπολογισμό του μέσου μεγέθους των κρυσταλλιτών τους.

Η τεχνική XRD χρησιμοποιεί το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων X από ένα κρυσταλλικό υλικό, επιτυγχάνοντας την ταυτοποίηση του υλικού, τον προσδιορισμό των κρυσταλλογραφικών του χαρακτηριστικών και την εκτίμηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του (στην περίπτωση πολυκρυσταλλικού υλικού). Η ακρίβεια της μεθόδου εξαρτάται από τη διάταξη στην οποία υλοποιείται και τις ρυθμίσεις του μετρητικού συστήματος.

Στο Σχήμα 3.9 παρουσιάζεται το φάσμα XRD του ηλεκτροδίου Cu-CeO₂ κατά την αναγωγή του με H₂ σε συνθήκες ανοιχτού και κλειστού κυκλώματος. Με τη μαύρη γραμμή εμφανίζεται το φάσμα του καταλύτη σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος και με την πράσινη σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος. Μελετώντας τα φάσματα και στις δύο περιπτώσεις παρουσιάζονται τρεις φάσεις. Με τη μπλε γραμμή παριστάνεται η φάση του Cu, με την κόκκινη η φάση του CeO₂ και τέλος με τη γαλάζια η φάση του Cu₂O. Η παρουσία μικρών ποσοτήτων Cu₂O, οφείλονται στην μέθοδο παρασκευής του ηλεκτροδίου, κατά την οποία μετά την εναπόθεσή τους στον πυθμένα του σωλήνα της YSZ, κατεργάστηκαν θερμικά παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα. Είναι φανερό ότι ακόμα και στις ισχυρά αναγωγικές συνθήκες λειτουργίας, κάποιες μικρές ποσότητες του Cu₂O, συνεχίζουν να υφίστανται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Τέλος, δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες διαφορές μεταξύ των δύο φασμάτων, υποδεικνύοντας ότι η ηλεκτροχημική άντληση ιόντων O²⁻ προς το ηλεκτρόδιο εργασίας, δεν μεταβάλλει εμφανώς την σύσταση των παρατηρούμενων φάσεων.



Σχήμα 3.9: Φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ του ηλεκτροδίου Cu-CeO₂.

3.4.3 Μετρήσεις ελέγχου ενεργότητας σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος

Ο αντιδραστήρας μεμβράνης YSZ του Σχήματος 3.7 έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα σε παρόμοιες μελέτες και θεωρείται ότι προσομοιάζει ικανοποιητικά έναν αντιδραστήρα συνεχούς ροής και πλήρους ανάμιξης. Οι μετρήσεις της μετατροπής των αντιδρώντων και ο ρυθμός σχηματισμού των προϊόντων της αντίδρασης υπολογίστηκαν με βάση τις ενδείξεις του αέριου χρωματογράφου και των αναλυτών CH₄, CO₂ και CO (όπου χρησιμοποιήθηκαν). Η μετατροπή για το κάθε αντιδρών *i* δίνεται από τη σχέση :

$$x (\%) = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} * 100 \quad (3.6)$$

όπου C_{in} , C_{out} οι επί τοις εκατό ενδείξεις του χρωματογράφου για τις συγκεντρώσεις του αντιδρώντος *i*, στα ρεύματα εισόδου (in) και εξόδου (out) από τον αντιδραστήρα, αντίστοιχα.

Οι ρυθμοί κατανάλωσης των αντιδρώντων (*i*) και παραγωγής των προϊόντων (*j*) υπολογίστηκαν από τις σχέσεις :

$$r_i = - \frac{[i_{in}] \times F_{T,in} - [i_{out}] \times F_{T,out}}{100 \times 22400 \times 60} \text{ [mol} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (3.7)$$

$$r_j = \frac{[j] \times F_{T,out}}{100 \times 22400 \times 60} \text{ [mol} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (3.8)$$

όπου $F_{T,in}$ και $F_{T,out}$ η συνολική ογκομετρική παροχή στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα σε $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{s}$ (διατηρούνταν σταθερή), ενώ τα $22400\text{cm}^3(\text{STP})/\text{mol}$ και $60\text{s}/\text{min}$, χρησιμοποιούνται για την μετατροπή των μονάδων στο SI. Τα $[i_{in}]$, $[i_{out}]$ και $[j]$ αντιστοιχούν στις επί τοις εκατό ενδείξεις του χρωματογράφου για τα αντιδρώντα i , στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα και για τα προϊόντα j , στην έξοδο του αντιδραστήρα.

Για τον υπολογισμό του σχηματιζόμενου άνθρακα χρησιμοποιήθηκε το ισοζύγιο των εισερχομένων κι εξερχόμενων του αντιδραστήρα ενώσεων που περιέχουν άνθρακα. Η απόκλιση στο ισοζύγιο αυτό προσδιόριζε ποσοτικά και το ποσοστό του εναποτιθέμενου άνθρακα. Σε πολλές περιπτώσεις το ποσό του σχηματιζόμενου άνθρακα επιβεβαιωνόταν με εισαγωγή μίγματος 20% O_2/He στον αντιδραστήρα και μέτρηση του παραγόμενου CO/CO_2 .

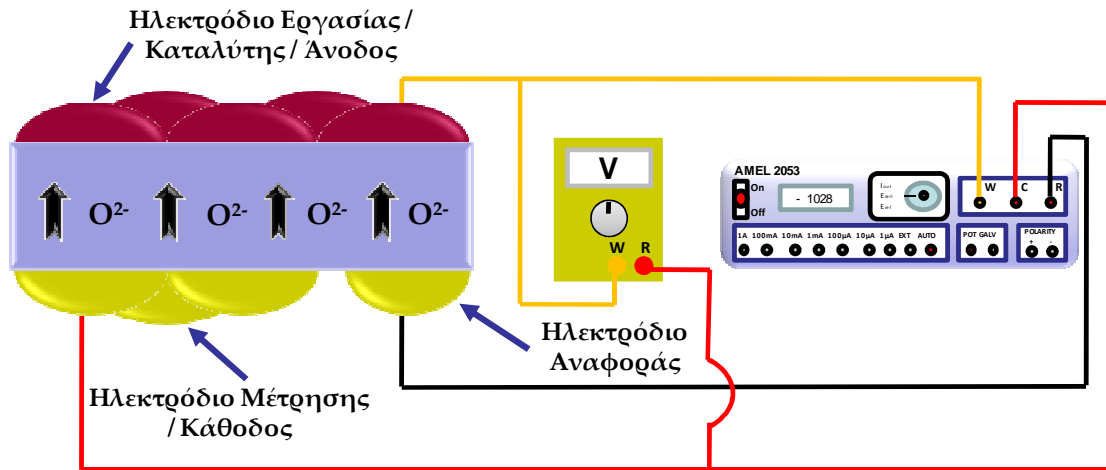
3.4.4 Ηλεκτροχημική άντληση/απομάκρυνση O^{2-} . Έλεγχος ενεργότητας σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος.

Η ηλεκτροχημική άντληση/απομάκρυνση αγωγίμων ειδών (O^{2-}) βασίζεται στη χρήση στερεών ηλεκτρολυτών. Όταν ένας στερεός ηλεκτρολύτης βρίσκεται σε επαφή με ένα ηλεκτρόδιο-καταλύτη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως *in situ* δότης προωθητή ή δέκτης δηλητηρίου, δίνοντας έτσι τη δυνατότητα να ενισχύονται ελεγχόμενα η καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα των υπό μελέτη αντιδράσεων.

Η μεθοδολογία και ο μηχανισμός της ηλεκτροχημικής άντλησης ιόντων έχει ως ακολούθως. Αν σε ένα ηλεκτροχημικό κελί (αντιδραστήρα) στερεού ηλεκτρολύτη εφαρμοστεί ένα σταθερό ρεύμα ή δυναμικό με χρήση ενός γαλβανοστάτη-ποτενσιοστάτη (G/P), μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας-καταλύτη και του ηλεκτροδίου μέτρησης προκαλείται μεταφορά ιόντων, στην περίπτωση της YSZ ιόντα O^{2-} , προς την ενεργή καταλυτική επιφάνεια από το φορέα (YSZ). Ο ρυθμός παροχής ιόντων δίνεται από το νόμο του Faraday με:

$$G = \frac{I}{zF} \quad (3.9)$$

όπου, I είναι το επιβαλλόμενο ρεύμα, z είναι το φορτίο του μεταφερόμενου ιόντος και F η σταθερά του Faraday. Τα ιόντα διαχέονται σε όλη την καταλυτική επιφάνεια και αλληλεπιδρούν ηλεκτρονιακά με αυτή έχοντας ως αποτέλεσμα την αλλαγή του έργου εξόδου του ηλεκτροδίου εργασίας/καταλύτη.



Σχήμα 3.10: Ηλεκτρική συνδεσμολογία πειραματικής διάταξης.

Το έργο εξόδου (Work Function), που συμβολίζεται με Φ , είναι μια σημαντική παράμετρος για τους καταλύτες. Ορίζεται ως το έργο που απαιτείται για την απόσπαση ενός ηλεκτρονίου από το μέταλλο στο άπειρο και αποτελεί ένα μέτρο της ηλεκτρονιακής διαθεσιμότητας του μετάλλου, της παραμέτρου δηλαδή που αντικατοπτρίζει την ευχέρεια της καταλυτικής επιφάνειας να αλληλεπιδρά με μόρια ή άτομα που χημιοροφούνται από αυτή για να αντιδράσουν στη συνέχεια. Οποιαδήποτε μεταβολή αυτού του έργου έχει ως συνέπεια τη μεταβολή της έντασης των δεσμών χημειρόφησης των ροφημένων αντιδρώντων στην καταλυτική επιφάνεια.

Συνεπακόλουθο αυτών των μεταβολών είναι η αλλαγή της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης της καταλυτικής αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στον ηλεκτροχημικά προωθημένο καταλύτη, με αποτέλεσμα την τροποποίηση των καταλυτικών ρυθμών με εκθετικό τρόπο που περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\ln\left(\frac{r}{r_0}\right) = a_{EP} \cdot \Delta\left(\frac{V_{WR}}{R \cdot T}\right) \quad (3.10)$$

όπου, r είναι ο ρυθμός που προκύπτει από την προώθηση, r_0 ο ρυθμός ανοιχτού κυκλώματος, δηλαδή ο ρυθμός που παρουσιάζει ο καταλύτης όταν δεν επηρεάζεται από εξωτερικές ηλεκτρικές επιδράσεις, a_{EP} είναι ένας συντελεστής που παίρνει τιμές από -1 έως 1 , ανάλογα με το καταλυτικό σύστημα και V_{WR} είναι το μετρούμενο δυναμικό του καταλύτη σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς.

Για την έναρξη των μετρήσεων έπρεπε η θερμοκρασία του αντιδραστήρα να σταθεροποιηθεί στην επιθυμητή θερμοκρασία. Όταν συνέβαινε αυτό και αφού σταθεροποιούνταν το σύστημα, επιβαλλόταν δυναμικό μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και μετρήσεως, με τη βοήθεια ενός γαλβανοστάτη-ποτενσιοστάτη (G/P) (AMEL 2053) και παρατηρούνταν η μεταβολή των ρυθμών κατανάλωσης και παραγωγής των αντιδρώντων και των προϊόντων αντίστοιχα. Όταν οι ρυθμοί αυτοί σταθεροποιούνταν τότε το κύκλωμα άνοιγε και οι ρυθμοί κατανάλωσης και παραγωγής επανέρχονταν στις αρχικές τους τιμές. Η επιβολή του δυναμικού διαρκούσε τόσο χρόνο όσο απαιτούσε το σύστημα για να σταθεροποιηθεί.

3.4.5 Υπέρυθρη φασματοσκοπία

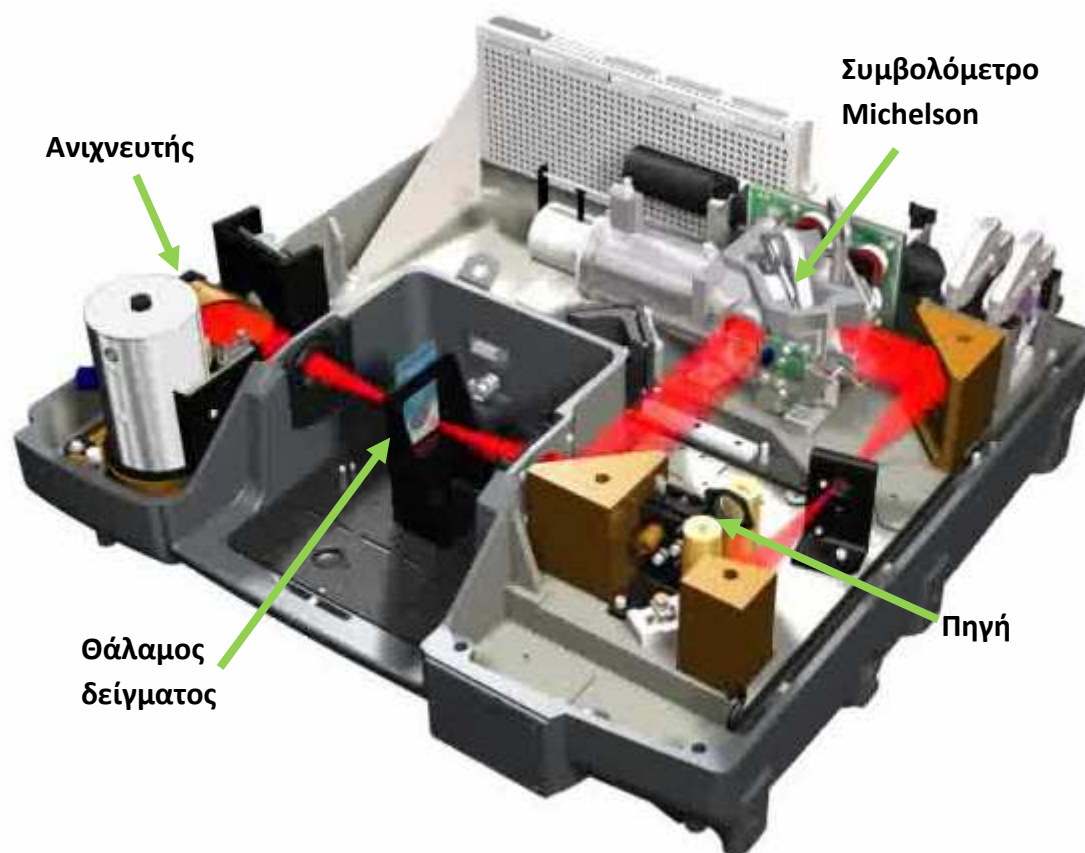
Η φασματοσκοπία υπερύθρου είναι μια απλή και χρήσιμη τεχνική, που μπορεί να δώσει όλες τις απαραίτητες πληροφορίες για το τι συμβαίνει στην ίδια την επιφάνεια του καταλύτη και στις ενώσεις που βρίσκονται ροφημένες σ' αυτήν. Οι περισσότερες μελέτες που ασχολούνται με κατάλυση και μηχανισμούς αντιδράσεων αντλούν πολύτιμες πληροφορίες από την τεχνική της φασματοσκοπίας υπερύθρου [9-15].

Η συγκεκριμένη τεχνική παρέχει δεδομένα για την σύσταση και την δομή της επιφάνειας στερεών, τη φύση των δεσμών που σχηματίζονται μεταξύ των ροφημένων μορίων και της επιφάνειας και την ύπαρξη διαφόρων επιφανειακών ενώσεων και ενεργών κέντρων (active centers) στην επιφάνεια του καταλύτη. Ο όρος «ενεργά επιφανειακά κέντρα», σύμφωνα με τον ορισμό του Morrison [16] χρησιμοποιείται για να δηλώσει τις μικροσκοπικές ομάδες ατόμων που είναι χημικά ενεργές πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη. Ο όρος χημικά ενεργές αφορά στα επιφανειακά άτομα πάνω στο πλέγμα που έχουν έναν ελεύθερο δεσμό, τα ελεύθερα δεσμιακά τροχιακά, τα κατειλημμένα δεσμιακά τροχιακά με μικρό δυναμικό ιονισμού. Τέτοια κέντρα βρίσκονται συνήθως σε ομογενείς επιφάνειες ή καταλαμβάνουν μη ομογενείς περιοχές, όπου σε αυτή την περίπτωση η ενεργότητα είναι μεγαλύτερη.

Η τεχνική της υπερύθρης φασματοσκοπίας μέσω μετασχηματισμού Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) χρησιμοποιήθηκε με σκοπό να διερευνηθεί η φύση των διαφόρων ειδών που αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια ενός καταλύτη (ροφημένα και ενδιάμεσα είδη) [17]. Το φασματοφωτόμετρο υπερύθρης ακτινοβολίας (Nicolet 6700) αποτελείται από τέσσερα βασικά μέρη (Σχήμα 3.11):

- τη πηγή
- το συμβολόμετρο Michelson

- το θάλαμο δείγματος και
- τον ανιχνευτή

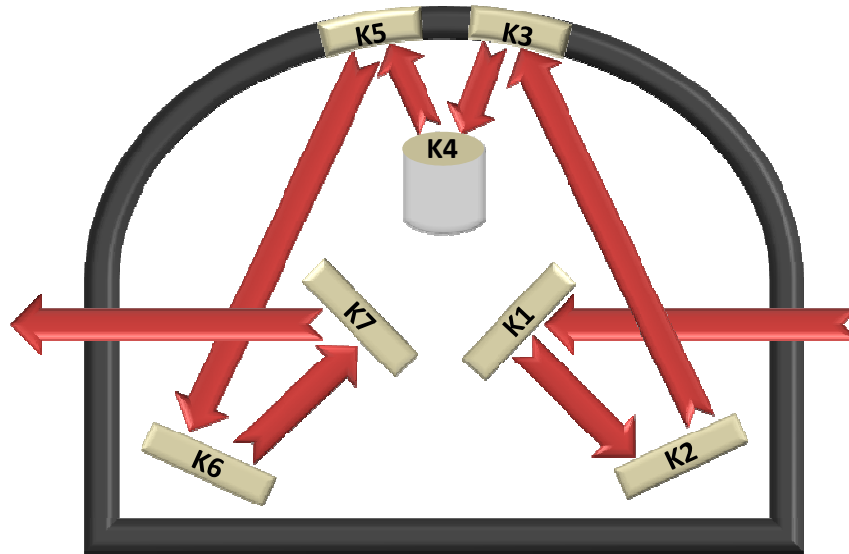


Σχήμα 3.11: Διάταξη οπτικών του φασματογράφου υπέρυθρης ακτινοβολίας.

Το συμβολόμετρο Michelson αποτελείται από ένα διαχωριστή ακτινοβολίας, ένα σταθερό καθρέφτη και ένα κινούμενο καθρέφτη. Η λειτουργία του φασματογράφου περιγράφεται παρακάτω:

- Ευθυγραμμισμένη ακτινοβολία από την πηγή ευρείας ζώνης υπέρυθρης ακτινοβολίας, Α, κατευθύνεται μέσα στο συμβολόμετρο και προσκρούει στο διαχωριστή ακτινοβολίας, Β (ένα λεπτό στρώμα από KBr). Όπως υποδηλώνει το όνομα, ο διαχωριστής ακτινοβολίας διαχωρίζει την ακτινοβολία σε δύο, ίσης ενέργειας, ακτινοβολίες.
- Περίπου 50% της ακτινοβολίας μεταδίδεται μέσω του λεπτού στρώματος, Β και κατευθύνεται στο σταθερό καθρέφτη, Γ. Η υπόλοιπη ακτινοβολία διαπερνά το λεπτό στρώμα και κατευθύνεται στο κινούμενο κάτοπτρο, Δ.
- Στη συνέχεια, οι δύο ακτινοβολίες αντανακλώνται στις επιφάνειες των δύο κατόπτρων και επανενώνονται στο διαχωριστή ακτινοβολίας. Ανάλογα με τη θέση του κινούμενου, σε σχέση με το σταθερό, καθρέφτη, λαμβάνει χώρα συμβολή με ενίσχυση ή απόσβεση των ακτινοβολιών, όταν επιστρέφουν στο διαχωριστή ακτινοβολίας.

- Η ακτινοβολία που απομένει κατευθύνεται στο θάλαμο του δείγματος όπου λαμβάνει χώρα εκλεκτική απορρόφηση και στη συνέχεια, ανακλάται και κατευθύνεται στον ανιχνευτή.

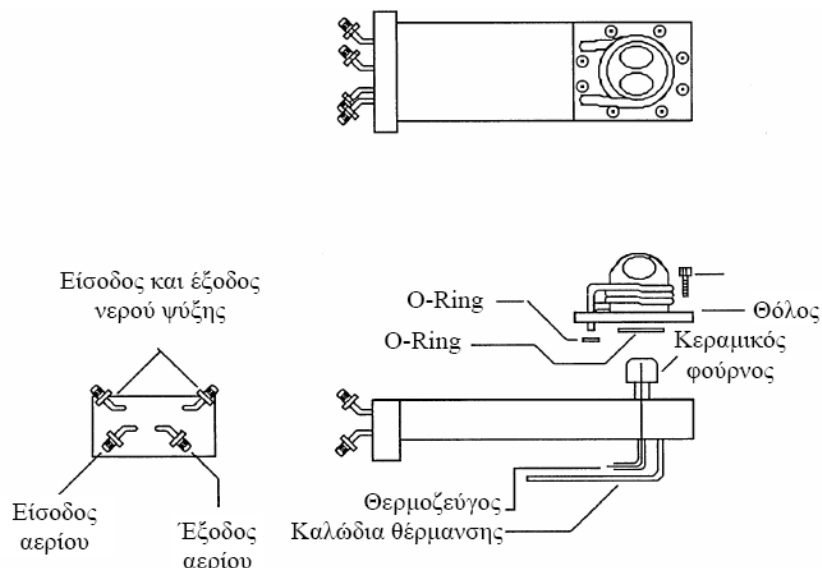


Σχήμα 3.12: Εξάρτημα συλλογής ακτινοβολίας διάχυτης ανάκλασης (DRIFT).

Στο θάλαμο του δείγματος είναι τοποθετημένο το εξάρτημα διάχυτης ανάκλασης (Diffuse Reflectance) ειδικά σχεδιασμένο για FTIR φασματοφωτόμετρα (Σχήμα 3.12). Περιέχει τέσσερις επίπεδους (K1, K2, K6 και K7) και δύο χωρίς σφαιρική εκτροπή (K3 και K5) ανακλαστήρες, καθώς επίσης και ένα καθρέφτη για την ευθυγράμμιση της υπέρυθρης ακτινοβολίας (K4). Οι καθρέφτες χωρίς σφαιρική εκτροπή (K3 και K6) συλλέγουν και εστιάζουν την υπέρυθρη ακτινοβολία στο υπό μελέτη δείγμα. Η ατμόσφαιρα στη περιοχή του θαλάμου, καθαρίζεται από την υγρασία και το CO₂ με συνεχή ροή ξηρού αέρα.

Μετά την ευθυγράμμιση της υπέρυθρης ακτινοβολίας, ο καθρέφτης K4 αντικαθίστανται από το κελί διάχυτης ανάκλασης (Σχήμα 3.13), που περιλαμβάνει το θόλο και ένα κεραμικό κυλινδρικό φούρνο, στο εσωτερικό του οποίου τοποθετείται το δείγμα. Ο θόλος περιέχει παράθυρα από ZnSe. Η αντοχή τους σε υψηλές θερμοκρασίες επιτυγχάνεται με τη συνεχή κυκλοφορία νερού γύρω από το θόλο. Έτσι, είναι δυνατή η λήψη φασμάτων στη θερμοκρασιακή περιοχή των 0-850 °C σε ατμοσφαιρική πίεση. Ο θόλος στεγανοποιείται κατάλληλα προκειμένου να απομονώνεται ο κεραμικός φούρνος και να είναι δυνατός ο έλεγχος της αέριας φάσης γύρω από το δείγμα. Το δείγμα, υπό μορφή πολύ λεπτής σκόνης, τοποθετείται μέσα στο κυλινδρικό φούρνο. Η επιφάνεια του δείγματος που είναι εκτεθειμένη στην υπέρυθρη ακτινοβολία πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο επίπεδη για την αύξηση της

έντασης της υπέρυθρης ακτινοβολίας που αντανακλάται. Η μέτρηση της θερμοκρασίας στο χώρο της καταλυτικής κλίνης γίνεται με κατάλληλο θερμοστοιχείο τοποθετημένο στο κεντρικό σημείο της κλίνης.



Σχήμα 3.13: Κελί διάχυτης ανάκλασης.

3.4.5.1 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Τα πειράματα διεξήχθησαν στο φασματοφωτόμετρο NICOLET 6700, το οποίο ήταν εφοδιασμένο με ένα ειδικό κελί υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης (environmental chamber, High Temperature/High Pressure, model 0030-102, Spectra), μέσα στο οποίο τοποθετείται ο καταλύτης σε μορφή λεπτόκοκκης σκόνης (πούδρα), όπου και λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Το αντιδρών αέριο ρεύμα εισέρχεται από το πάνω μέρος του κελίου και εξέρχεται από κάτω, ούτως ώστε να μη παρασύρεται ο καταλύτης. Το κελί είναι τοποθετημένο σε φούρνο ενώ το ίδιο ψύχεται εξωτερικά με μανδύα νερού και στεγανοποιείται με θόλο που αποτελείται από παράθυρο ZnSe.

Ο καταλύτης, περίπου 50mg σε μορφή σκόνης τοποθετείται στο κελί, και πιέζεται ελαφρώς ώστε να δημιουργηθεί ένα ομοιόμορφο και επίπεδο στρώμα καταλύτη. Πριν από κάθε πείραμα πραγματοποιείται πύρωση του καταλύτη με Ar στους 850°C για 30 min και ανάγεται υπό ροή H₂ για 1 hr. Στη συνέχεια επανατροφοδοτείται Ar και όταν σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία λαμβάνεται το φάσμα βάσης (background). Έπειτα αφού ληφθούν τα φάσματα βάσης σε όλες τις επιθυμητές θερμοκρασίες διακόπεται η ροή του Ar και τροφοδοτείται το αντιδρών μίγμα. Σε κάθε περίπτωση η ογκομετρική παροχή του

μίγματος τροφοδοσίας είναι $40 \text{ cm}^3/\text{min}$. Τα φάσματα συλλέγονται κάθε 1 ή 5 min ως ένας μέσος όρος από 64 σαρώσεις (scans) με ανάλυση 4 cm^{-1} . Το κάθε φάσμα αφαιρείται από το αντίστοιχο φάσμα βάσης και προκύπτει το φάσμα απορρόφησης. Η έκθεση του καταλύτη στο εξεταζόμενο μίγμα τροφοδοσίας συνεχίζεται μέχρι η επιφάνεια του καταλύτη να κορεσθεί από τα διάφορα ροφημένα είδη, δηλαδή το φάσμα να παραμείνει σταθερό για 10 min περίπου.

Τα συστήματα των αερίων μιγμάτων που εξετάστηκαν ήταν:

- 1% CH_3COOH / Ar
- 0.4% $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ / Ar

3.4.6 Φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης

Η φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης ή Εμπέδησης (Impedance Spectroscopy, IS) έχει αρχίσει να διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στις βασικές και εφαρμοσμένες επιστήμες των υλικών και της ηλεκτροχημείας [18, 19]. Γενικά, είναι μια μέθοδος χαρακτηρισμού της ηλεκτρικής συμπεριφοράς των συστημάτων στα οποία η συνολική συμπεριφορά καθορίζεται από διάφορες φυσικοχημικές διεργασίες.

Για να εκτιμηθεί η ηλεκτροχημική συμπεριφορά των ηλεκτροδίων και των ηλεκτρολυτών, οι ηλεκτρικές μετρήσεις πραγματοποιούνται συνήθως με κελιά που έχουν δύο ίδιας όψης ηλεκτρόδια στις επιφάνειες του δείγματος, το οποίο είναι κυλινδρικής ή ορθογωνικής διατομής. Το δείγμα μπορεί να εκτίθεται είτε σε συνθήκες κενού, ή σε ουδέτερη ατμόσφαιρά όπως Αργό, ή σε κάποιο αντιδρών μίγμα. Η γενική ιδέα είναι η εφαρμογή μιας ηλεκτρικής διέγερσης (γνωστό δυναμικό ή ρεύμα) στα ηλεκτρόδια και η παρατήρηση της απόκρισης (προκύπτον ρεύμα ή δυναμικό).

Υπό την προϋπόθεση ότι οι ιδιότητες του συστήματος ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη είναι χρονικά αμετάβλητες, ένας από τους βασικούς σκοπούς της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης είναι να εξετάσει αυτές τις ιδιότητες, τις συσχετίσεις τους και τις εξαρτήσεις τους σε ελεγχόμενες μεταβλητές όπως η θερμοκρασία, μερική πίεση αντιδρώντων και η εφαρμογή στατικού δυναμικού ή ρεύματος.

Όταν το κελί διεγείρεται ηλεκτρικά λαμβάνουν χώρα διεργασίες που οδηγούν στη συνολική ηλεκτρική απόκριση. Περιλαμβάνουν τη μεταφορά των ηλεκτρονίων μέσω των ηλεκτρικών

αγωγών, τη μεταφορά των ηλεκτρονίων στις διεπιφάνειες ηλεκτροδίου - ηλεκτρολύτη προς και από φορτισμένα ή αφόρτιστα ατομικά είδη που προέρχονται από τα υλικά του κελιού και από το ατμοσφαιρικό τους περιβάλλον (αντιδράσεις οξείδωσης ή αναγωγής) καθώς και τη ροή των φορτισμένων ατόμων μέσω του ηλεκτρολύτη. Ο ρυθμός ροής των φορτισμένων σωματιδίων (ρεύματος) εξαρτάται από την ωμική αντίσταση των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη και από τους ρυθμούς των φυσικοχημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη. Η ροή μπορεί να εμποδίζεται περαιτέρω από δομικές ανωμαλίες σε κάθε όριο κόκκων (ιδίως αν υπάρχουν δευτερογενείς φάσεις σε αυτές τις περιοχές) και από σημειακές αστοχίες μέσα στην κύρια μάζα του κάθε υλικού.

Σύμφωνα με την τεχνική της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης ένα εναλλασσόμενο σήμα $V(t) = V_0 \sin(\omega t)$, περιέχοντας τη συχνότητα $f = \omega/2\pi$, εφαρμόζεται σε ένα ηλεκτροχημικό κελί και μετρείται το προκύπτον σταθερό ρεύμα $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi)$. Εδώ φ είναι η διαφορά φάσης μεταξύ δυναμικού και ρεύματος, η οποία είναι μηδέν για καθαρή ωμική συμπεριφορά ενώ εάν υπάρχει μόνο χωρητική συμπεριφορά το ρεύμα I θα προηγείται του δυναμικού V κατά 90° . Σε ένα πραγματικό σύστημα που αποτελείται από αντιστάσεις και πυκνωτές, το δυναμικό θα υστερεί πάντα έναντι του ρεύματος με διαφορά φάσης μικρότερη από 90° . Η συμβατική εμπέδηση (σύνθετη αντίσταση) εκφράζει την αντίσταση που συναντά το μεταφερόμενο φορτίο σε ένα σύστημα και ορίζεται ως εξής:

$$Z(\omega) = V(t)/I(t) \quad (3.11)$$

Το μέγεθος ή το μέτρο της είναι $|Z(\omega)| = \{V_0 / I_0\}(\omega)$ και η γωνία φάσης είναι $\varphi(\omega)$.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η τεχνική της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης βασίζεται στην εφαρμογή μιας βηματικής μεταβολής ή μιας συνεχούς διακύμανσης (π.χ. ημιτονοειδούς) στο ηλεκτροχημικό σύστημα που βρίσκεται σε ισορροπία ή εκτός ισορροπίας αλλά σε σταθερή κατάσταση και στην εν συνεχεία ανάλυση της χαλάρωσης (relaxation) του συστήματος στη νέα σταθερή κατάσταση. Καθώς οι επιμέρους διεργασίες αποκαθίστανται με διαφορετικές ταχύτητες, κατάλληλη ανάλυση επιτρέπει το διαχωρισμό τους και τη μελέτη τους.

Συγκεκριμένα ένα μικρού μεγέθους μεταβαλλόμενο σήμα (10-30 mV) εφαρμόζεται σε ένα συνεχές δυναμικό [20]. Το βασικό πλεονέκτημα στην περίπτωση αυτή είναι ότι η απόκριση του συστήματος είναι γραμμική συνάρτηση της εφαρμοζόμενης διακύμανσης και μπορεί πλήρως να περιγραφεί από τη σύνθετη αντίσταση Z του ηλεκτροχημικού συστήματος η οποία ορίζεται κατ' αντιστοιχία του νόμου του Ohm για συνεχή ηλεκτρικά σήματα ως εξής:

$$\mathbf{Z} = \frac{\mathbf{V}}{\mathbf{I}} \quad (3.12)$$

Σε ορισμένες περιπτώσεις αντί της σύνθετης αντίστασης Z χρησιμοποιείται η αγωγιμότητα Y που είναι το αντίστροφο της Z :

$$\mathbf{Y} = \frac{1}{\mathbf{Z}} \quad (3.13)$$

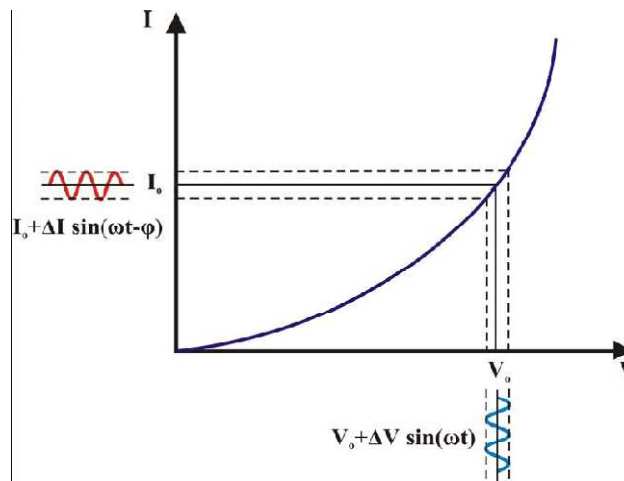
Στο Σχήμα 3.14 φαίνεται η περίπτωση που επί ενός συνεχούς δυναμικού πόλωσης που εφαρμόζεται σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα εφαρμόζεται μια ημιτονοειδής ταλάντωση οπότε το δυναμικό μεταβάλλεται σε συνάρτηση με το χρόνο t σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\mathbf{V} = \mathbf{V}_0 + |\Delta\mathbf{I}| \sin(\omega t) \quad (3.14)$$

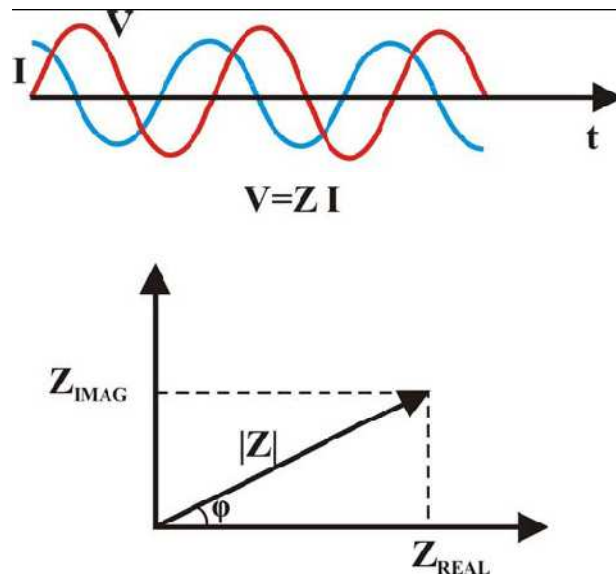
Το ρεύμα που αποτελεί την ανταπόκριση του συστήματος ακολουθεί μια αντίστοιχη σχέση:

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_0 + |\Delta\mathbf{I}| \sin(\omega t + \varphi) \quad (3.15)$$

Δηλαδή και στην περίπτωση του ρεύματος εφαρμόζεται μια ημιτονοειδής ταλάντωση στη συνεχή τιμή του που αντιστοιχεί στη συνεχή τιμή του δυναμικού πόλωσης. Η ταλάντωση του ρεύματος ακολουθεί (ή προηγείται) αυτής του δυναμικού με διαφορά φάσης φ όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.15. ΔV και ΔI είναι τα αντίστοιχα εύρη των ταλαντώσεων και το ω ισούται με $2\pi f$ όπου f είναι η συχνότητα σε Hertz. Γνωστών των V και I , η σύνθετη αντίσταση του συστήματος υπολογίζεται με βάση την εξίσωση 3.12:



Σχήμα 3.14: Αρχή ανάλυσης ενός μη γραμμικού ηλεκτροχημικού συστήματος που βασίζεται στην εφαρμογή επί του συνεχούς δυναμικού πόλωσης ενός ημιτονοειδούς σήματος μικρού εύρους.



Σχήμα 3.15: Κυματομορφές εφαρμοζόμενου δυναμικού και προκύπτοντος ρεύματος. Ανάλυση σύνθετης αντίστασης σε πραγματική και φανταστική συνιστώσα.

Για την αναπαράσταση κυματομορφών V , I γίνεται χρήση του περιστρεφόμενου ανύσματος που έχει μέγεθος ίσο με το εύρος της ταλάντωσης [21, 22]. Επίσης για τη διευκόλυνση αριθμητικών υπολογισμών οι κυματομορφές εκφράζονται με τη μορφή μιγαδικών αριθμών. Σύμφωνα με αυτή την έκφραση κάθε ένα από τα φυσικά μεγέθη V , I και Z θεωρείται σαν το άθροισμα δύο συνιστωσών, της πραγματικής και της φανταστικής συνιστώσας. Έτσι για τη σύνθετη αντίσταση (και αντίστοιχα για τα άλλα δύο μεγέθη) μπορεί να γραφεί:

$$\mathbf{Z} = \mathbf{Z}_{\text{REAL}} + \mathbf{jZ}_{\text{IMAG}} \quad (3.16)$$

όπου Z_{REAL} είναι το πραγματικό και Z_{IMAG} το φανταστικό μέρος της σύνθετης αντίστασης και το j ισούται με $\sqrt{-1}$.

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.15 το μέγεθος $|Z|$ του διανύσματος της σύνθετης αντίστασης και η φασική διαφορά φ προσδιορίζονται αντίστοιχα από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$|Z| = \sqrt{Z_{\text{REAL}}^2 + Z_{\text{IMAG}}^2} \quad (3.17)$$

$$\tan \varphi = \frac{Z_{\text{IMAG}}}{Z_{\text{REAL}}} \quad (3.18)$$

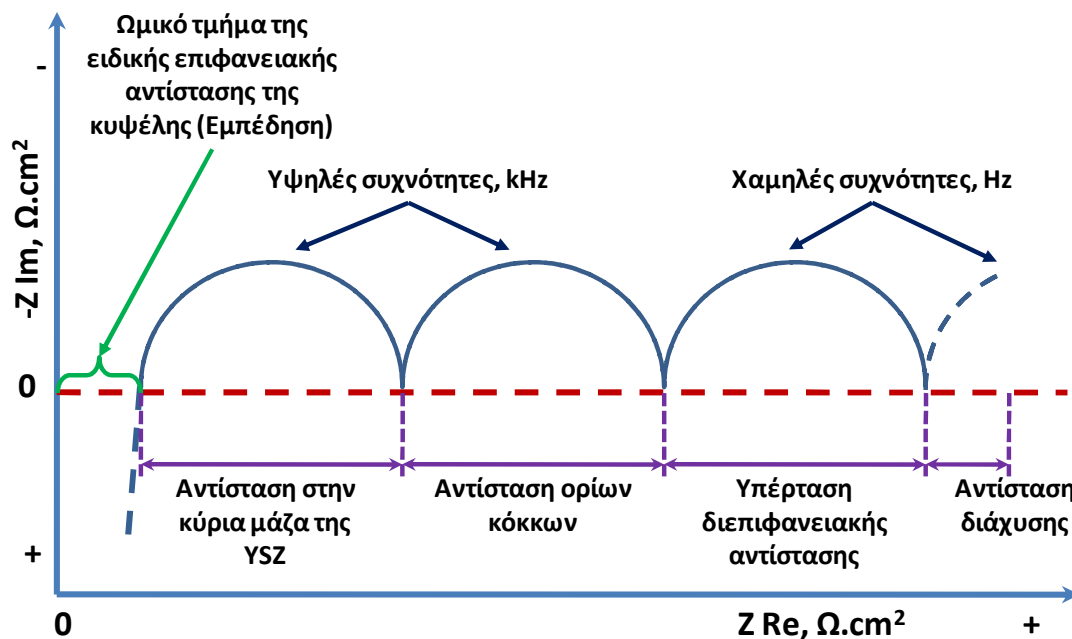
Για τη μελέτη διαφόρων ηλεκτροχημικών συστημάτων είναι αναγκαίος ο προσδιορισμός της σύνθετης αντίστασης για ένα ευρύ φάσμα συχνοτήτων που πρέπει να καλύπτει την περιοχή από 10^{-2} Hz έως 10^6 Hz.

Οι τιμές της σύνθετης αντίστασης που έχουν υπολογιστεί για τις συχνότητες που επιλέχθηκαν, χρησιμοποιούνται συνήθως για τον προσδιορισμό ενός ηλεκτρικού κυκλώματος που έχει την ίδια ανταπόκριση με το ηλεκτροχημικό σύστημα. Το κύκλωμα αυτό όπως αναφέρθηκε αποκαλείται “ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα” και αποτελείται από ηλεκτρικά στοιχεία όπως ωμικές αντιστάσεις, πυκνωτές και πηνία. Το κάθε ένα από τα στοιχεία αυτά συνδέεται με συγκεκριμένα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά του ηλεκτροχημικού συστήματος, οι δε τιμές τους προσδιορίζονται με κατάλληλη προσαρμογή στις τιμές της σύνθετης αντίστασης που έχουν υπολογιστεί.

3.4.6.1 Πειραματική διαδικασία

Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης (AC impedance spectroscopy) έγιναν με χρήση του αναλυτή απόκρισης συχνότητας (frequency response analyser, FRA) IVIUM. Το πλάτος της εφαρμοζόμενης διαταραχής ήταν σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις ίσο με 30 mV, ώστε η απόκριση του συστήματος να είναι γραμμική και να μη διαταράσσεται (πολώνεται) η εξεταζόμενη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/στερεού ηλεκτρολύτη κατά τη μέτρηση. Η διάταξη των τριών ηλεκτροδίων, όπως περιγράφηκε ανωτέρω, επιτρέπει τη μελέτη της απόκρισης της συγκεκριμένης διεπιφάνειας, απομονώνοντας τη συνεισφορά του ηλεκτροδίου αναφοράς. Η συχνότητα της επιβαλλόμενης διέγερσης (δυναμικού) κυμάνθηκε γενικά από 1MHz έως 0.01Hz. Η λήψη των δεδομένων και η ανάλυση των λαμβανομένων φασμάτων σύνθετης αντίστασης έγινε με χρήση του λογισμικού πακέτου IVIUMSOFT.

Το αποτέλεσμα που συνήθως αναμένεται να προκύψει από αυτού του είδους τις μετρήσεις παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.16. Αναμένονται να προκύψουν τέσσερα τόξα, δύο σε υψηλές και άλλα δύο σε χαμηλές συχνότητες. Από την τομή του πρώτου τόξου, στις μεγάλες συχνότητες, με τον άξονα του Z_{im} στο σημείο μηδέν προκύπτει η ωμική αντίσταση του κελίου. Το τόξο αυτό εκφράζει την αντίσταση στην κύρια μάζα του ηλεκτρολύτη. Το επόμενο τόξο, επίσης στις υψηλές συχνότητες, εκφράζει την αντίσταση στα όρια των κόκκων. Τα δύο επόμενα τόξα, στις χαμηλές συχνότητες αναπαριστούν την υπέρταση της διεπιφανειακής αντίστασης και την αντίσταση στη διάχυση, αντίστοιχα.



Σχήμα 3.16: Τυπικό διάγραμμα της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης.

3.4.7 Λήψη των καμπύλων πόλωσης της διεπιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας/ηλεκτρολύτη κατά τη διέλευση συνεχούς ρεύματος

Πρόκειται για πειράματα κατά τα οποία λαμβάνονται δεδομένα ρεύματος-υπέρτασης σε διάφορες θερμοκρασίες και σε διάφορες συστάσεις του αντιδρώντος μίγματος και αφορούν στη μελέτη των φαινομένων πόλωσης του ηλεκτροδίου. Στα κελία στερεού ηλεκτρολύτη, είναι σημαντική η ακριβής μέτρηση του δυναμικού που αναπτύσσεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Κατά την λήψη των καμπύλων I - η (έντασης-υπέρτασης) το ηλεκτρικό πεδίο που εξαναγκάζει σε κίνηση τα ιόντα O^{2-} αναπτύσσεται μεταξύ των ηλεκτροδίων μέτρησης και εργασίας. Η ένταση και η φορά του πεδίου καθορίζεται από την επιβολή μίας αντιστοίχης ροής ηλεκτρονίων προς ή από το ηλεκτρόδιο μέτρησης από μία εξωτερική πηγή ρεύματος ή δυναμικού. Η ξεχωριστή μέτρηση των δυναμικών των ηλεκτροδίων εργασίας (Working, W) και μέτρησης (Counter, C) επιτυγχάνεται με τη χρησιμοποίηση ενός ηλεκτροδίου αναφοράς (Reference, R) το οποίο δεν διαρρέεται από ρεύμα. Προκειμένου το ηλεκτρόδιο αναφοράς να μην μετέχει του ηλεκτρικού κυκλώματος θα πρέπει να βρίσκεται εκτός του πεδίου που αναπτύσσεται μεταξύ των ηλεκτροδίων μέτρησης και εργασίας.

Πιο συγκεκριμένα, ο ποτενοιοστάτης-γαλβανοστάτης ρυθμίζεται σε ποτενοιοστατική λειτουργία και ξεκινώντας από το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος επιβάλλονται διαφορετικές τάσεις στο κελί, μέχρι μία μέγιστη τιμή. Η διαφορά ανάμεσα στην τάση

ανοικτού κυκλώματος και την τάση που επιβάλλεται κάθε φορά, ονομάζεται υπέρταση. Η διαδικασία αυτή εφαρμόζεται τόσο για αρνητικές τιμές υπερτάσεων (καθοδική λειτουργία) όσο και για θετικές τιμές υπερτάσεων (ανοδική λειτουργία). Κάθε φορά που εφαρμόζεται διαφορετική υπέρταση, πρέπει πρώτα να αποκατασταθεί η ισορροπία του συστήματος και μετά καταγράφονται οι τιμές της έντασης του ρεύματος που διαρρέει την κυψέλη, με άλλα λόγια οι μετρήσεις λαμβάνονταν σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης. Η ακολουθία των σημείων που αποτελούσαν την I-V καμπύλη του κελιού λαμβάνονταν με τη διαδοχική εφαρμογή υψηλότερων δυναμικών. Η ποτενσιοστατική μέθοδος εξασφάλιζε σταθερό και ελεγχόμενο βήμα εφαρμοζόμενου δυναμικού και χρησιμοποιήθηκε για την λήψη των καμπυλών I-V.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι κατά σύμβαση το εφαρμοζόμενο ρεύμα ή δυναμικό θεωρήθηκε θετικό όταν οδηγούσε στην ηλεκτροχημική άντληση O^{2-} προς το ηλεκτρόδιο εργασίας. Για την ολοκλήρωση των μετρήσεων αυτών, είναι απαραίτητο να υπολογιστεί και η ωμική αντίσταση R_s , η οποία λαμβάνεται από τις μετρήσεις φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης, του κελιού σε κάθε μελετώμενη θερμοκρασία. Τέλος, η καθαρή υπέρταση υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\eta = V_{WR} - V_{WR}^0 - I \cdot R_s \quad (3.19)$$

Όπου

η : η καθαρή υπέρταση του κελιού σε V

V_{WR} : η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα ηλεκτρόδια εργασίας και αναφοράς σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος σε V

V_{WR}^0 : η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα ηλεκτρόδια εργασίας και αναφοράς σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος σε V

I: η ένταση του ρεύματος που διαρρέει το κελί σε A

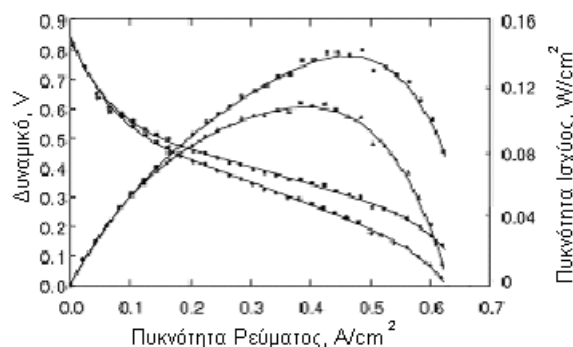
R_s : η ωμική αντίσταση του κελιού σε Ω

Στη συνέχεια κατασκευάζονται τα διαγράμματα I - η . Από τη μορφή των καμπύλων μπορούν να βγουν συμπεράσματα για το αν η κινητική της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου περιορίζεται από φαινόμενα μεταφοράς μάζας ή όχι και σε τι βαθμό. Από τις καμπύλες αυτές και με τη βοήθεια των κατάλληλων εξισώσεων είναι δυνατός ο προσδιορισμός των σπουδαιών ηλεκτροχημικών παραμέτρων α_a , α_c , I_0 και κατά συνέπεια η διερεύνηση του

μηχανισμού της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου. Όπου α_a και α_c φαινόμενοι ανοδικοί και καθοδικοί συντελεστές μεταφοράς φορτίου αντίστοιχα και I_0 το ρεύμα ανταλλαγής.

3.4.8 Μετρήσεις κυψέλης καυσίμου

Η απόδοση των κυψελίδων καυσίμου καθορίζεται από το δυναμικό που μετράται στην έξοδο της κυψέλης, το οποίο δίνεται ως συνάρτηση της πυκνότητας του ηλεκτρικού ρεύματος ή της καμπύλης υπέρτασης όπως, φαίνεται στο Σχήμα 3.17.



Σχήμα 3.17: Καμπύλες υπέρτασης και ισχύος για κυψελίδα καυσίμου.

Το μετρούμενο δυναμικό E ισούται με το αλγεβρικό άθροισμα του δυναμικού ισορροπίας E_o , του δυναμικού λόγω απωλειών κατά μήκος του ηλεκτρολύτη E_L και των αναπτυσσόμενων υπερτάσεων:

$$E = E_o - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (3.20)$$

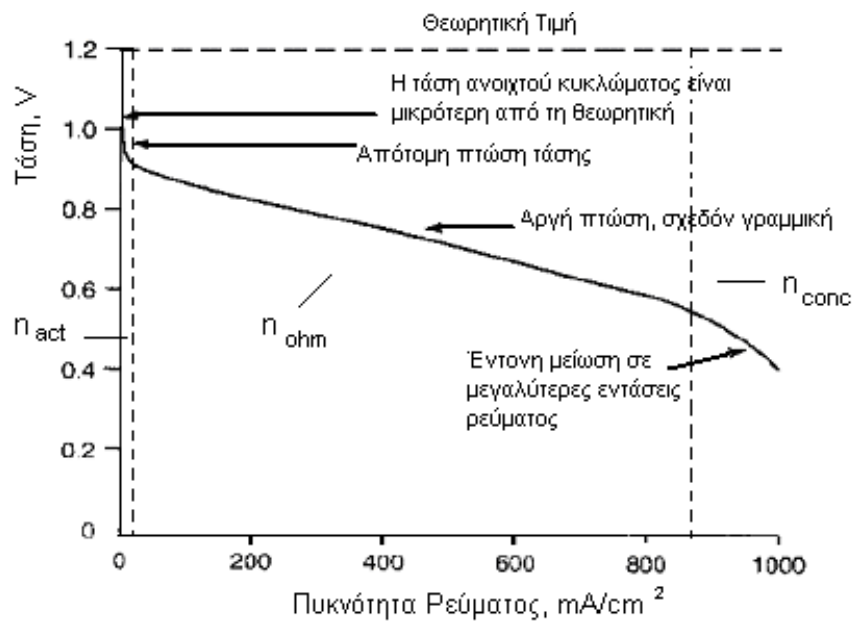
Το δυναμικό ισορροπίας προκύπτει από τη θερμοδυναμική ανάλυση της πραγματοποιούμενης αντίδρασης. Προσδιορίζεται με βάση την ελεύθερη ενέργεια Gibbs και δίνεται από τις εξισώσεις:

$$E_o = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (3.21)$$

$$\text{και } \Delta G = \Delta G^\circ(T) + RT \ln \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \quad (3.22)$$

όπου $\Delta G^\circ(T)$ είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης για την περίπτωση που όλα τα είδη βρίσκονται σε πρότυπες συνθήκες, ενώ οι πιέσεις στο δεύτερο όρο της εξίσωσης 3.22 αναφέρονται στις πραγματικές μερικές πιέσεις των ουσιών στις συνθήκες λειτουργίας της κυψέλης. Σε πειραματικές συνθήκες, ως καύσιμο στις κυψέλες μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα μίγματα υδρογονανθράκων. Οι μερικές πιέσεις των προϊόντων δεν μπορούν να μετρηθούν ή να ελεγχθούν και γι' αυτό ως δυναμικό της κυψελίδας θεωρείται, κατά κύριο

λόγο, το δυναμικό πρότυπης κατάστασης. Σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος το μετρούμενο δυναμικό ταυτίζεται με την ηλεκτρεγερτική δύναμη του Nerst.

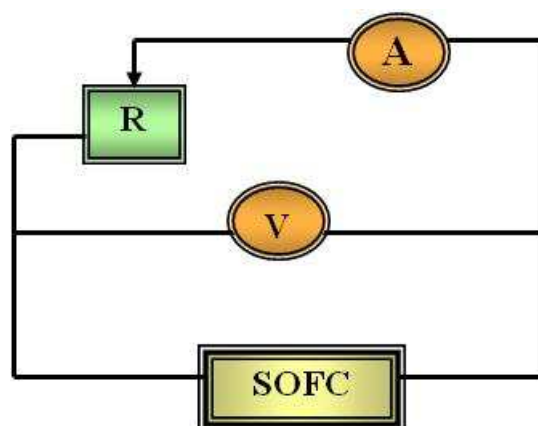


Σχήμα 3.18: Γραφική παράσταση δυναμικού/ρεύματος για κυψέλες καυσίμου [23].

Από το Σχήμα 3.18 προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Η τιμή του OCV είναι μικρότερη από τη θεωρητική τιμή.
- Υπάρχει μια εκθετική απότομη μείωση του δυναμικού για πολύ μικρές τιμές πυκνότητας ρεύματος.
- Στη συνέχεια το δυναμικό ελαττώνεται με πιο αργό ρυθμό και γραμμικά.
- Σε ορισμένες περιπτώσεις η πυκνότητα του ρεύματος αυξάνεται και το δυναμικό ελαττώνεται γρήγορα.

Σε μια κυψέλη που λειτουργεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η μορφή του διαγράμματος δυναμικού/ρεύματος είναι διαφορετική σε σχέση με αυτή του Σχήματος 3.18. Η αρχική πτώση του δυναμικού είναι αρκετά μικρότερη. Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCV) είναι ίσο ή ελάχιστα μικρότερο από τη θεωρητική τιμή του δυναμικού. Η αρχική πτώση του OCV είναι πολύ μικρή και το γράφημα είναι σχεδόν γραμμικό. Όπως και στις κυψελίδες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας, σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος το δυναμικό ελαττώνεται γρήγορα.



Σχήμα 3.19: Σχηματική διάταξη εξωτερικού κυκλώματος.

Για τη λήψη των τυπικών καμπυλών της κυψέλης δυναμικού/πυκνότητας ρεύματος χρησιμοποιήθηκε σύστημα μέτρησης εξωτερικού κυκλώματος. Το σύστημα αυτό αποτελείται από τρεις απλές συσκευές, δύο ψηφιακά πολύμετρα, ένα σε ρόλο βολτομέτρου και ένα άλλο σε ρόλο αμπερομέτρου, και μια συσκευή μεταβλητής αντίστασης. Η συνδεσμολογία των παραπάνω συσκευών περιλαμβάνει σύνδεση της συσκευής μεταβλητής αντίστασης σε σειρά με το αμπερόμετρο και εν συνεχεία παράλληλη σύνδεση αυτών με το βολτόμετρο (βλ. Σχήμα 3.19). Σύμφωνα με τη διαδικασία μέτρησης, πραγματοποιείται διαδοχική επιβολή αντίστασης στο σύστημα, που αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη ένδειξη του αμπερομέτρου, ενώ ταυτόχρονα λαμβάνεται και η τιμή της τάσης από την ένδειξη του βολτομέτρου. Έτσι, εάν για παράδειγμα, επιθυμείται η λήψη μικρών ρευμάτων επιβάλλονται τιμές αντίστασης αρκετά μεγάλες. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων είναι δυνατόν να παρασταθούν γραφικά σε διαγράμματα δυναμικού/πυκνότητας ρεύματος, παρέχοντας πληροφορίες για τη συμπεριφορά της κυψέλης καυσίμου. Επιπλέον, παρατίθενται διαγράμματα πυκνότητας ισχύος/πυκνότητας ρεύματος, από τα οποία είναι δυνατό να διαπιστωθεί η μέγιστη απόδοση λειτουργίας του κελιού, για συγκεκριμένη τιμή δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος.

Βιβλιογραφία

- [1] Sun C. and Stimming U., "Recent anode advances in solid oxide fuel cells", J. Power Sources, 171 (2007) 247.
- [2] Park S., Vohs J.M., Gorte R.J., „Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell “, Nature 404 (2000) 265.
- [3] Mcintosh S., Vohs J.M., Gorte R.J., "An examination of lanthanide additives on the performance of Cu-YSZ cermet anodes", Electrochim. Acta 47 (2002) 3815.
- [4] S. Brunauer, P.H. Iemmett, and E. Teller J. Amer. Che. 60 (1980).

- [5] C.A. Ponce de León, M. Bontes-Bayón, J.A. Caruso, "Elemental Speciation by Chromatographic Separation with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Detection", *J. Chromatography A* 974 (2002) 1.
- [6] J. Mora, S. Maestre, V. Hernandis, J. Todolí, "Liquid-sample Introduction in Plasma Spectrometry", *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 22 (2003).
- [7] A.L. Rosen, G. M. Hieftje, "Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy and Electrospray Mass Spectroscopy for Speciation Analysis: Applications and Instrumentation", *Spectrochim. Acta B* 59 (2004) 135.
- [8] R.E. Russo, X. Mao, H. Liu, J. Gonzalez, S.S. Mao, "Laser Ablation in Analytical Chemistry- a Review", *Talanta* 57 (2002) 425.
- [9] G.R. Bamwenda, A. Ogata, A. Obuchi, J. Oi, K. Mizuno, and J. Skrzypek, "Selective reduction of nitric oxide with propene over platinum-group based catalysts: Studies of surface species and catalytic activity", *Appl. Catal. B* 6 (1995) 311 -323.
- [10] M. Haneda, H. Kintaichi, M. Inaba, H. Hamada, *Proceedings of JECAT 1997*.
- [11] Y. Ukisu, S. Sato, A. Abe, and K. Yoshida, "Possible role of isocyanate species in NO_x reduction by hydrocarbons over copper-containing catalysts", *Appl. Catal. B* 2 (1993) 147.
- [12] F. Solymosi, and J. Sarkany, "An infrared study of the surface interaction between NO and CO on Rh/Al₂O₃ catalyst", *Appl. Surf. Sci.* 3 (1979) 68.
- [13] V. A. Matyshak, and O.V. Krylov, "In situ IR spectroscopy of intermediates in heterogeneous oxidative catalysis", *Catal. Today* 25 (1995) 1.
- [14] T. Chafik, A.M. Efstathiou, and X.E. Verykios, "Effects of W⁶⁺ doping of TiO₂ on the reactivity of supported Rh toward NO: Transient FTIR and mass spectroscopy studies", *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7968 -7977.
- [15] Α. Σ. Λυκουργιώτης, "Εισαγωγή στην Κατάλυση Επαφής", Πειραιάς, 1987.
- [16] R. Burch, P.J. Millington, and A.P. Walker, "Mechanism of the selective reduction of nitrogen monoxide on platinum-based catalysts in the presence of excess oxygen", *Appl. Catal. B* 4 (1994) 65-94.
- [17] J. Wormhoudt, «Infrared Methods for Gaseous Measurements», Marcel Dekker Inc., New York, 1985.
- [18] A.J. Bard and L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications", J. Wiley & Sons Inc., New York (2001).
- [19] "Impedance Spectroscopy", ed. J. Ross Macdonald, J. Wiley & Sons Inc., New York (1987).

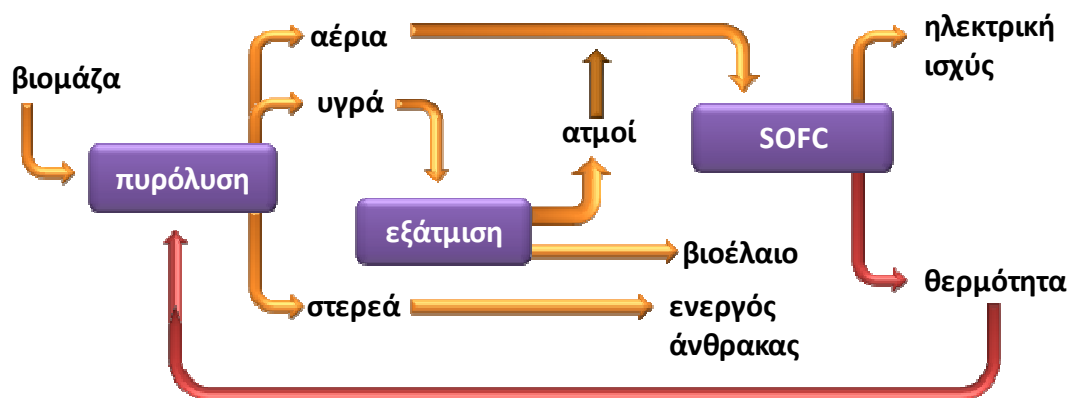
- [20] "Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis", C. Gabrielli, Technical Report, University P. et M. Curie, Paris, 1990.
- [21] "Instrumental Methods in Electrochemistry", R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, Ellis Horwood Series in Physical Chemistry, 1990.
- [22] "Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)", EG&G Princeton Applied Research, Application Note AC-1.
- [23] C. Vayenas, M. Jaksic, S. Bebelis and S. Neophytides, "The Electrochemical Activation of Catalytic Reactions, Modern Aspects in Electrochemistry", eds Bockris, Conway and White, Plenum 29 (1996) 57.

Κεφάλαιο 4^ο

Τροφοδοσία Βιο-ελαίου

4.1 Εισαγωγή

Η βιομάζα συγκεντρώνει αρκετά πλεονεκτήματα ώστε να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στο τομέα της παραγωγής ενέργειας. Πυρόλυση είναι η θερμική αποδόμηση της βιομάζας απουσία οξειδωτικού μέσου (αέρα) και αποτελεί την πλέον καινοτόμο από τις τεχνολογίες ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας. Η συγκεκριμένη διεργασία λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες 500 - 800 °C και παράγονται αέρια, υγρά και στερεά προϊόντα, οι σχετικές αναλογίες των οποίων, εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, το χρόνο παραμονής, το είδος της πρώτης ύλης βιομάζας και τη χρήση καταλυτών [1, 2]. Το βιοέλαιο αποτελεί το κύριο προϊόν της διεργασίας πυρόλυσης και αποτελείται από τις παρακάτω οργανικές ενώσεις: οξέα, αλκοόλες, αλδεΐδες, εστέρες, κετόνες, σάκχαρα και φαινόλες. Τα αέρια προϊόντα της πυρόλυσης αφορούν σε μίγματα H₂, CH₄, CO, CO₂ και ελαφρών υδρογονανθράκων [1, 2]. Τόσο τα αέρια όσο και οι ατμοί της υδατικής φάσης αποτελούν δυνάμει καύσιμα των κυψελών καυσίμου τύπου SOFC.



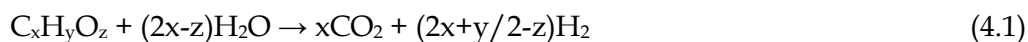
Σχήμα 4.1: Ολοκληρωμένη διεργασία πυρόλυσης βιομάζας και κυψέλης καυσίμου SOFC.

Τα πλέον διαδεδομένα ηλεκτρόδια ανόδου για SOFCs, αποτελούνται από κεραμο-μεταλλικά μίγματα (cermets), τα οποία βασίζονται στο Ni [3]. Το Ni διακρίνεται από την υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητά του τόσο για αντιδράσεις οξείδωσης όσο και αναμόρφωσης. Η χαμηλή σταθερότητα οξειδοαναγωγής και ανθεκτικότητα σε θειούχες ενώσεις και στις εναποθέσεις άνθρακα και η αυξημένη τάση για συσσωμάτωση των σωματιδίων του Ni σε συνθήκες παρατεταμένης λειτουργίας, αποτελούν τα κυριότερα μειονεκτήματα για την χρήση τους ως ανοδικά ηλεκτρόδια σε SOFCs άμεσης τροφοδοσίας με συμβατικά ορυκτά καύσιμα και βιο-καύσιμα [4-6]. Το πρόβλημα των εναποθέσεων άνθρακα είναι δυνατό να αντιμετωπιστεί είτε μειώνοντας την θερμοκρασία της κυψέλης καυσίμου ή με χρήση περίσσειας H₂O, συμβάλλοντας όμως στην μείωση της θεωρητικά παραγόμενης ισχύος. Επιπλέον είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν νέα ανοδικά ηλεκτρόδια υψηλής ανθεκτικότητας στις εναποθέσεις άνθρακα. Το μίγμα Cu-CeO₂, έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι παρουσιάζει εξαιρετική ανθεκτικότητα στις εναποθέσεις άνθρακα, η ηλεκτρονιακή και ιοντική αγωγιμότητα του είναι ιδιαίτερα υψηλή, ενώ τέλος εμφανίζει υψηλή ενεργότητα για την απ' ευθείας ηλεκτρο-οξείδωση των υδρογονανθράκων [7, 8].

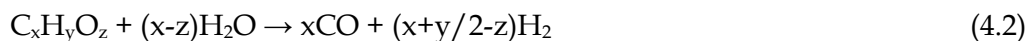
Η αντίδραση της αναμόρφωσης των ορυκτών και βιογενών υδρογονανθράκων με υδρατμούς βρίσκει εφαρμογή εμπορικά, κυρίως στην πετροχημική βιομηχανία και στα βιο-διυλιστήρια. Τα τελευταία χρόνια όμως, με το ενδιαφέρον που υπάρχει για την παραγωγή ανανεώσιμου υδρογόνου ή βιο-υδρογόνου ως καύσιμο, η τεχνολογία της αναμόρφωσης έχει αναδειχθεί ως η κυριότερη διεργασία που χρησιμοποιείται για τη παραγωγή του από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως η βιομάζα. Η συγκεκριμένη αντίδραση χρησιμοποιείται επειδή θεωρείται η πιο οικονομική αλλά και αποδοτική διεργασία παραγωγής υδρογόνου. Διεργασίες που έχουν προταθεί και μελετηθεί είναι η αναμόρφωση διάφορων βιοκαυσίμων,

όπως η βιοαιθανόλη, το βιοαέριο αλλά και το βιοντίζελ [15-17]. Επίσης, έχουν προταθεί και διάφορες άλλες παραλλαγές της αντίδρασης αναμόρφωσης που σκοπό έχουν την μείωση της ποσότητας της απαιτούμενης ενέργειας, όπως η διεργασία της αυτόθερμης αναμόρφωσης [18], κατά την οποία υπο-στοιχειομετρική ποσότητα οξυγόνου εισάγεται στον αντιδραστήρα με σκοπό την καύση μέρους του καυσίμου για την κάλυψη των θερμικών απαιτήσεων.

Μια εναλλακτική προσέγγιση για την παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα, αποτελεί η διεργασία που περιλαμβάνει την ταχεία πυρόλυση της βιομάζας, ώστε να παραχθεί βιοέλαιο, και κατόπιν η επακόλουθη αναμόρφωσή του, για την παραγωγή αερίου σύνθεσης [19-21]. Όπως έχει αναφερθεί, το βιοέλαιο αποτελεί μίγμα οξυγονούχων οργανικών ενώσεων με ευμετάβλητη χημική σύσταση, εξαρτώμενη από την προέλευση της βιομάζας και τις συνθήκες πυρόλυσής της. Αναπαριστώντας το βιοέλαιο με το γενικό μοριακό τύπο $C_xH_yO_z$, η αντίδραση αναμόρφωσής του δίνεται από την παρακάτω αντίδραση:



η οποία προέρχεται από το άθροισμα των δυο παρακάτω αντιδράσεων:

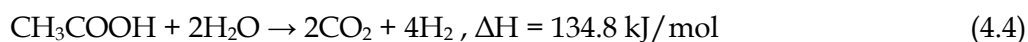


Η αντίδραση αναμόρφωσης του βιοελαίου είναι μια ενδόθερμη διεργασία, η οποία ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες.

Το ενδιαφέρον για την εκμετάλλευση του βιοελαίου αναδείχθηκε μόλις τα τελευταία χρόνια, και γι' αυτό το λόγο δεν έχει αναπτυχθεί σε μεγάλο βαθμό η διεργασία αναμόρφωσής του. Μια από τις λίγες ολοκληρωμένες διεργασίες που έχουν προταθεί για την εκμετάλλευση του βιοελαίου και μπορεί να είναι οικονομικά βιώσιμη στη σημερινή αγορά ενέργειας είναι να χρησιμοποιηθεί η βιομάζα μερικώς για να παράγει πολυτιμότερα υλικά ή χημικές ενώσεις υψηλής προστιθέμενης αξίας (π.χ. ρητίνες), ενώ τα υπόλοιπα κλάσματα θα χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υδρογόνου [22].

Για την ανάπτυξη κατάλληλων καταλυτικών συστημάτων για την αντίδραση αναμόρφωσης του βιοελαίου, αλλά και την εις βάθος διερεύνησή τους, αρχικά μελετούνται πρότυπες ενώσεις αντιπροσωπευτικές του βιοελαίου. Αυτό συμβαίνει λόγω της πολυπλοκότητας της χημικής σύστασης του βιοελαίου, αλλά και των αντικειμενικών δυσκολιών που έγκειται τόσο στο γεγονός ότι αποτελείται από εκατοντάδες ενώσεις, όσο και των φυσικοχημικών του ιδιοτήτων (π.χ υψηλό ιξώδες, πολυμερισμός του σε θερμοκρασίες άνω των 90°C, κ.ά.). Το οξικό οξύ

αποτελεί ένα από τα κύρια συστατικά του βιοελαίου που βρίσκεται σε αυτό σε ποσοστό της τάξης του 10% [23], και έτσι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρότυπη ένωση. Η συνολική αντίδραση αναμόρφωσης του οξικού οξέος με ατμό δίνεται από την παρακάτω στοιχειομετρία:



Όπως φαίνεται η αναμόρφωση του οξικού οξέος είναι ισχυρά ενδόθερμη. Η θερμική ενέργεια που απαιτείται για την παραγωγή 1 mol υδρογόνου είναι ίση με 33.7 kJ.

Το ενδιαφέρον για την εκμετάλλευση του βιοελαίου άρχισε να γίνεται έντονο μόλις τα τελευταία χρόνια. Για το λόγο αυτό, ο αριθμός των αναφορών στην βιβλιογραφία σχετικά με την αντίδραση της αναμόρφωσης του βιοελαίου ή πρότυπων ενώσεων του είναι σχετικά περιορισμένος. Τα τελευταία χρόνια πάντως, έχουν κάνει την εμφάνισή τους διάφορες ερευνητικές ομάδες που ασχολούνται με την συγκεκριμένη διεργασία. Οι καταλύτες που έχουν μελετηθεί έως τώρα βασίζονται κυρίως στο νικέλιο (Ni) αλλά και σε διάφορα ευγενή μέταλλα, όπως π.χ στο λευκόχρυσο (Pt) ή στο ρόδιο (Rh). Η σχετική ερευνητική εργασία συνοψίζεται στην συνέχεια:

Καταλύτες Νικελίου (Ni)

Η πρώτη ερευνητική ομάδα που ασχολήθηκε με την διεργασία αναμόρφωσης του βιοελαίου ήταν από το εθνικό εργαστήριο ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (National Renewable Energy Laboratory) των Η.Π.Α. [19-22, 24, 25]. Η συγκεκριμένη ομάδα μελέτησε κυρίως τους καταλύτες νικελίου, συγκρίνοντας εμπορικούς καταλύτες αναμόρφωσης νάφθας με δικούς τους καταλύτες. Οι συγκεκριμένες ερευνητικές προσπάθειες πραγματοποιήθηκαν τόσο με την χρήση πρότυπων ενώσεων (π.χ. οξικό οξύ), όσο και με την απ' ευθείας δοκιμή του υδατικού κλάσματος του βιοελαίου. Χρησιμοποιώντας ως καταλύτη αναφοράς τον Ni/Al₂O₃, βρέθηκε ότι αν και αρχικά ήταν αρκετά ενεργός, εντούτοις, απενεργοποιούνταν με τον χρόνο. Επιθυμώντας να βελτιώσουν τη συμπεριφορά του συγκεκριμένου καταλύτη, προσέθεσαν διάφορους προωθητές, έτσι ώστε, αφενός να μειώσουν τον ρυθμό των ανεπιθύμητων αντιδράσεων που οδηγούν σε εναπόθεση άνθρακα, αφετέρου να αυξήσουν την προσρόφηση των υδρατμών στην καταλυτική επιφάνεια ώστε να ενισχυθεί η απομάκρυνση των ανθρακικών αποθέσεων μέσω αεριοποίησης. Διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη Μαγνησίου (Mg) αυξάνει την ικανότητα προσρόφησης ατμού στην καταλυτική επιφάνεια και αυξάνει την μηχανική αντοχή του. Το Λανθάνιο (La) βελτιώνει τη σταθερότητα του καταλύτη και επίσης παρουσία του μειώνεται ο ρυθμός σχηματισμού άνθρακα. Το Χρώμιο (Cr) βοηθά στην σταθερή καταλυτική συμπεριφορά ενώ δεν επιδρά στην ενεργότητα του καταλύτη. Τέλος,

βρέθηκε ότι η προσθήκη Κοβαλτίου συμβάλλει στην αποφυγή της απενεργοποίησης του καταλύτη. Οι καταλύτες Ni-Cr και Ni-Co διεσπαρμένοι στο φορέα MgO/La₂O₃/Al₂O₃ επέδειξαν την καλύτερη συμπεριφορά από όσους εξετάστηκαν.

Καταλύτες Λευκόχρυσου (Pt)

Επίσης, μελετήθηκαν καταλύτες λευκόχρυσου για την αντίδραση αναμόρφωσης του βιοελαίου. Συγκεκριμένα, ο καταλύτης Pt/ZrO₂ μελετήθηκε από τον Takanabe και τους συνεργάτες του [26] για την συμπεριφορά του σε συνθήκες αναμόρφωσης του οξικού οξέος με ατμό. Επιπλέον, διερευνήθηκε το πιθανό δίκτυο αντιδράσεων που λαμβάνει χώρα στον καταλύτη αυτόν αλλά και ο μηχανισμός απενεργοποίησής του [27, 28]. Καταλύτες Pt μελετήθηκαν επίσης από τον Rioche και τους συνεργάτες του [29], τόσο σε συνθήκες αναμόρφωσης πρότυπων ενώσεων, όσο και σε ρεαλιστικές συνθήκες με το βιοέλαιο ως αντιδρών. Μάλιστα ο καταλύτης Pt/CeZrO₂ βρέθηκε να έχει σχετικά σταθερή συμπεριφορά για 9h αντίδρασης, υπό συνθήκες αναμόρφωσης βιοελαίου με υδρατμούς.

Καταλύτες Ροδίου (Rh)

Η ερευνητική ομάδα του Queen's University of Belfast (QUB) ανέπτυξε και υποστηριζόμενους καταλύτες ροδίου. Μια σειρά καταλυτών ευγενών μετάλλων μελετήθηκε σε συνθήκες αντίδρασης αναμόρφωσης πρότυπων ενώσεων του βιοελαίου, όπως οξικό οξύ, ακετόνη, αιθανόλη και φαινόλη, με ατμό. Με βάση το παραγόμενο H₂ η σειρά ενεργότητας των καταλυτών που μελετήθηκαν βρέθηκε να είναι: Rh/CeZrO₂ > Pt/CeZrO₂ ~ Rh/Al₂O₃ > Pd/CeZrO₂ > Pt/Al₂O₃ > Pd/Al₂O₃ [29]. Οι πλέον υποσχόμενοι καταλύτες Rh και Pt δοκιμάστηκαν σε συνθήκες αναμόρφωσης βιοελαίου με ατμό και τα αποτελέσματα που προέκυψαν ήταν παρόμοια.

Ακόμη σε πιο πρόσφατες μελέτες των Basagiannis και Verykios [14, 30, 31] δοκιμάστηκαν διάφοροι υποστηριγμένοι καταλύτες μετάλλων για την ενεργότητά τους στην αντίδραση αναμόρφωσης του οξικού οξέος με ατμό. Η μεταλλική φάση των καταλυτών αυτών αποτελούνταν από διάφορα μέταλλα, όπως Pt, Pd, Rh, Ru και Ni, τα οποία ήταν διασπαρμένα σε διάφορους φορείς μεταλλικών οξειδίων, όπως Al₂O₃, La₂O₃/Al₂O₃, MgO/Al₂O₃ και CeO₂/Al₂O₃. Από τις μελέτες αυτές βρέθηκε ότι οι καταλύτες Ru και Ni παρουσιάζουν την υψηλότερη ενεργότητα και εκλεκτικότητα προς παραγωγή υδρογόνου.

Τέλος οι Vagia και Lemonidou [40-43] εξέτασαν την επίδραση του είδους του μετάλλου, Ni και ευγενή μέταλλα (Rh, Ir), αλλά και του φορέα, μικτό οξείδιο ασβεστίου-αλουμίνας και δημητριάς-ζirkονίου στην απόδοση με τροφοδοσία υδρογόνου, στην ενεργότητα και σταθερότητα του καταλύτη καθώς και στις εναποθέσεις άνθρακα. Οι καταλύτες με φορέα μικτό οξείδιο ασβεστίου-αλουμίνας ήταν ιδιαίτερα ενεργοί στην αναμόρφωση με ατμό του οξικού οξέος στους 750°C, με τον καταλύτη 5%Ni/CaO.Al₂O₃ να υπερτερεί ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες, 550°C, με ιδιαίτερα χαμηλές εναποθέσεις άνθρακα. Η προσθήκη του ευγενούς μετάλλου, Rh, στον ίδιο φορέα, CaO.Al₂O₃, επιβεβαίωσε τη γνωστή τάση των καταλυτών των ευγενών μετάλλων για μείωση του εναποτιθέμενου άνθρακα. Ο συνδυασμός των ενεργών ευγενών μετάλλων Ni και Rh με το φορέα μικτού οξειδίου δημητριάς-ζirkονίου αποτέλεσε ιδανική επιλογή για την αντίδραση αναμόρφωσης του οξικού οξέος με ατμό. Τα συγκεκριμένα καταλυτικά συστήματα έδειξαν ότι είναι πολύ ενεργά με υψηλές αποδόσεις σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάστηκαν και παράλληλα με ελάχιστες εναποθέσεις άνθρακα. Επίσης οι ιδιότητες του καταλύτη Rh βελτιστοποιήθηκαν με προσθήκη La και το μίγμα που προέκυψε ήταν ιδιαίτερα σταθερό σε πειράματα μακράς διάρκειας.

Στην κατεύθυνση αυτή, στο παρόν κεφάλαιο διερευνήθηκε η δυνατότητα τροφοδοσίας των αερίων της πυρόλυσης και των ατμών του βιοελαίου απ' ευθείας σε κυψέλη καυσίμου τύπου SOFC. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση των λειτουργικών συνθηκών στην άμεση ηλεκτρο-οξείδωση και στην εσωτερική ατμο-αναμόρφωση του CH₃COOH (προσομοιάζει το μίγμα υδρογονανθράκων του βιοελαίου) σε ηλεκτρόδια Cu-CeO₂ σε αντιδραστήρα μεμβράνης στερεού ηλεκτρολύτη (ΑΜΣΗ) αγωγού ιόντων O²⁻ (YSZ). Στην συνέχεια μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά λειτουργίας δυναμικού-πυκνότητας ρεύματος-πυκνότητας ισχύος (V-I-P) της κυψέλης καυσίμου τύπου SOFC τόσο κατά την άμεση τροφοδοσία με CH₃COOH, με αέρια πυρόλυσης (μίγματα H₂ και CO) καθώς και κατά την ατμο-αναμόρφωση του CH₃COOH. Τέλος χρησιμοποιήθηκε και η τεχνική της φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης για τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό της κυψέλης.

4.2 Πειραματικό μέρος

Η πειραματική διάταξη αποτελούνταν από το σύστημα τροφοδοσίας των αντιδρώντων, την κυψέλη καυσίμου-αντιδραστήρα και το σύστημα ανάλυσης [9]. Για την τροφοδοσία του αντιδραστήρα με ατμούς CH₃COOH και H₂O, ροή καθαρού He διερχόταν διαμέσου δύο κορεστών που περιείχαν CH₃COOH καθαρότητας 99.9% και απιονισμένο H₂O, οι οποίοι διατηρούνταν σε σταθερή θερμοκρασία, με αποτέλεσμα να συμπαρασύρουν ατμούς

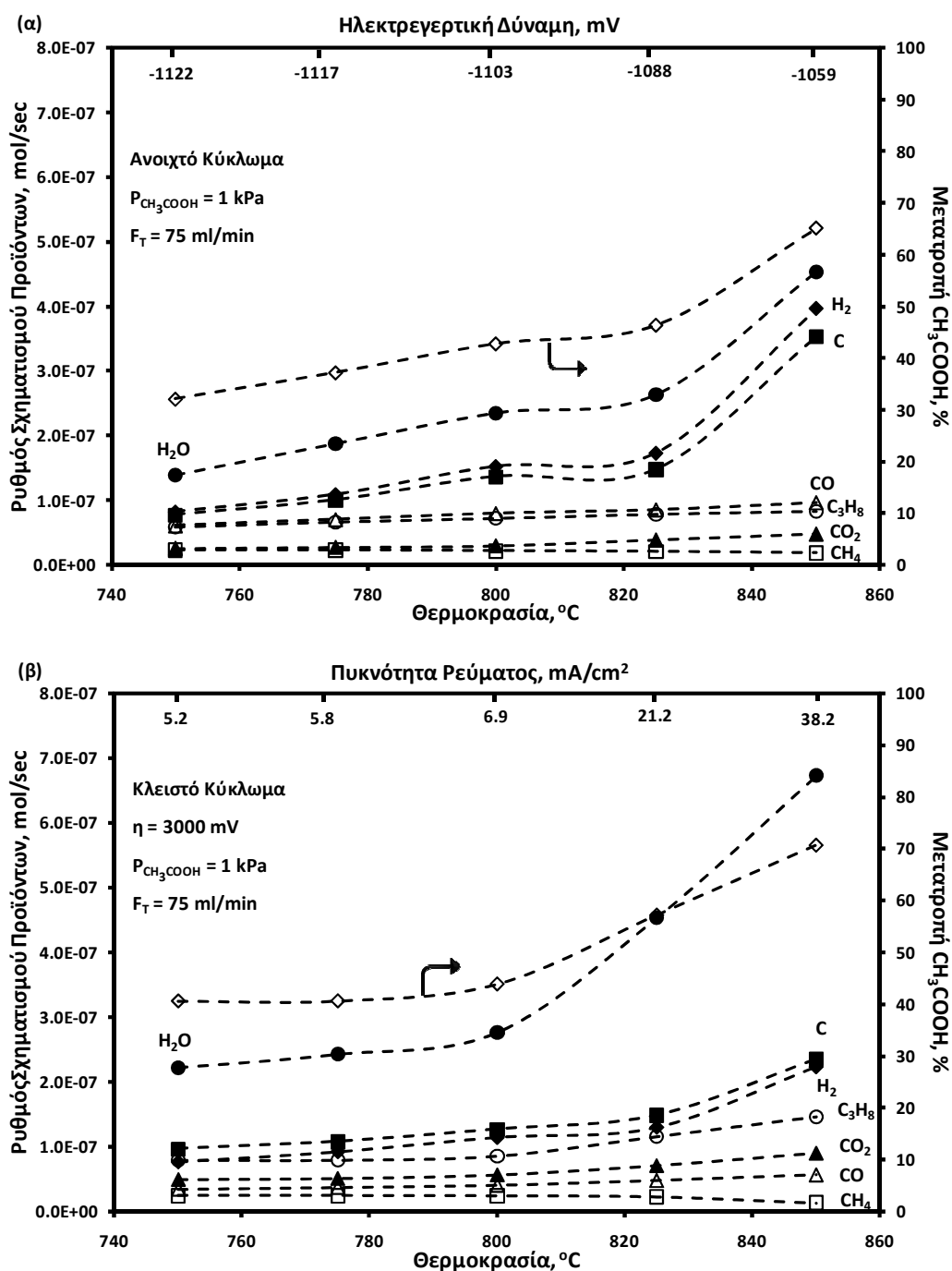
CH_3COOH και H_2O , βάσει της τάσης ατμών τους. Επίσης τροφοδοτήθηκαν H_2 καθαρότητας 99.999% καθώς και CO αραιωμένο σε He της ίδιας καθαρότητας. Η κυψέλη καυσίμου-αντιδραστήρας αποτελούνταν από ένα σωλήνα YSZ, κλειστό στο ένα του άκρο. Το ηλεκτρόδιο της ανόδου, αποτελούνταν από ένα κεραμο-μεταλλικό μίγμα Cu-CeO_2 (70%-30% κ.β.). Για την παρασκευή του καταλύτη/ηλεκτροδίου χρησιμοποιήθηκαν κονιοροποιημένες σκόνες μέσης κοκκομετρίας 1 μm και καθαρότητας 99.9% από CeO_2 (Alpha Aesar) και Cu (Alpha Aesar). Στοιχειομετρικές ποσότητες των δύο υλικών διαλύθηκαν σε 20 ml αιθυλενογλυκόλης (MERCK) καθαρότητας 99%. Το παραγόμενο διάλυμα τοποθετήθηκε σε ένα δοχείο και θερμάνθηκε στους 200°C υπό πλήρη ανάδευση (500 rpm) για μισή ώρα. Αφού εξατμίστηκε η μεγαλύτερη ποσότητα του διαλύτη, το αιώρημα που δημιουργήθηκε εναποτέθηκε με τη χρήση πινέλου στον εσωτερικό πυθμένα του σωλήνα YSZ. Δημιουργήθηκαν τρεις επικαλύψεις, οι οποίες κατεργάστηκαν στους 900°C για 4 hr η κάθε μία. Για τα ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς χρησιμοποιήθηκε αιώρημα Pt (Metalor), ενώ για την θερμική κατεργασία τους ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία όπως και στην περίπτωση του Cu-CeO_2 .

Η ανάλυση των αερίων μιγμάτων (αντιδρώντων και προϊόντων) πραγματοποιήθηκε με on-line χρήση αερίου χρωματογράφου (SHIMADZU 14B), καθώς και τριών αναλυτών αερίων (CH_4 , CO , CO_2). Για την περαιτέρω διερεύνηση του μηχανισμού διάσπασης του οξικού οξέος, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο NICOLET 6700 το οποίο ήταν εφοδιασμένο με ένα ειδικό κελί υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης. Τα φάσματα ελήφθησαν με ανάλυση 4 cm^{-1} σε 64 σαρώσεις. Το δείγμα ($\approx 50\text{mg}$ καταλύτη) τοποθετείται στο κελί υπερύθρου και η επιφάνεια του ομαλοποιείται ώστε να βελτιστοποιηθεί η ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας. Πριν από τη λήψη των φασμάτων το δείγμα υπόκειται διαδοχικά στους 850°C: καθαρισμό με Ar (30min), αναγωγή (60min) και τελικά καθαρισμό με Ar (30min). Τα φάσματα αναφοράς λαμβάνονται υπό ροή Ar στην επιθυμητή θερμοκρασία. Για την εφαρμογή της τεχνικής της ηλεκτροχημικής άντλησης O^{2-} καθώς και για τις μετρήσεις των χαρακτηριστικών της κυψέλης καυσίμου, χρησιμοποιήθηκε ένας γαλβανοστάτης-ποτενσιοστάτης (AMEL 2053), μια μεταβλητή αντίσταση (RESISTANCE BOX 1051) και δύο πολύμετρα για την επιβολή σταθερών δυναμικών και τη μέτρηση του αναπτυσσόμενου ρεύματος και της πυκνότητας ισχύος στην κυψέλη καυσίμου. Τέλος, η τεχνική της φασμοτοσκοπίας εμπέδησης εφαρμόστηκε σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος με επιβολή συχνοτήτων από 0.01Hz - 1MHz με τη βοήθεια ενός φασματοσκόπιου σύνθετης αντίστασης (IVIUM).

4.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

4.3.1 Ηλεκτρο-οξείδωση του οξικού οξέος

Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση των λειτουργικών συνθηκών (θερμοκρασία, μερική πίεση του οξικού οξέος, ανοδική υπέρταση) στην αντίδραση της ηλεκτρο-οξείδωσης του CH_3COOH σε αντιδραστήρα μεμβράνης στερεού ηλεκτρολύτη (ΑΜΣΗ) αγωγού ιόντων οξυγόνου, O^{2-} , με χρήση Cu/CeO_2 ως ανοδικού ηλεκτροδίου.

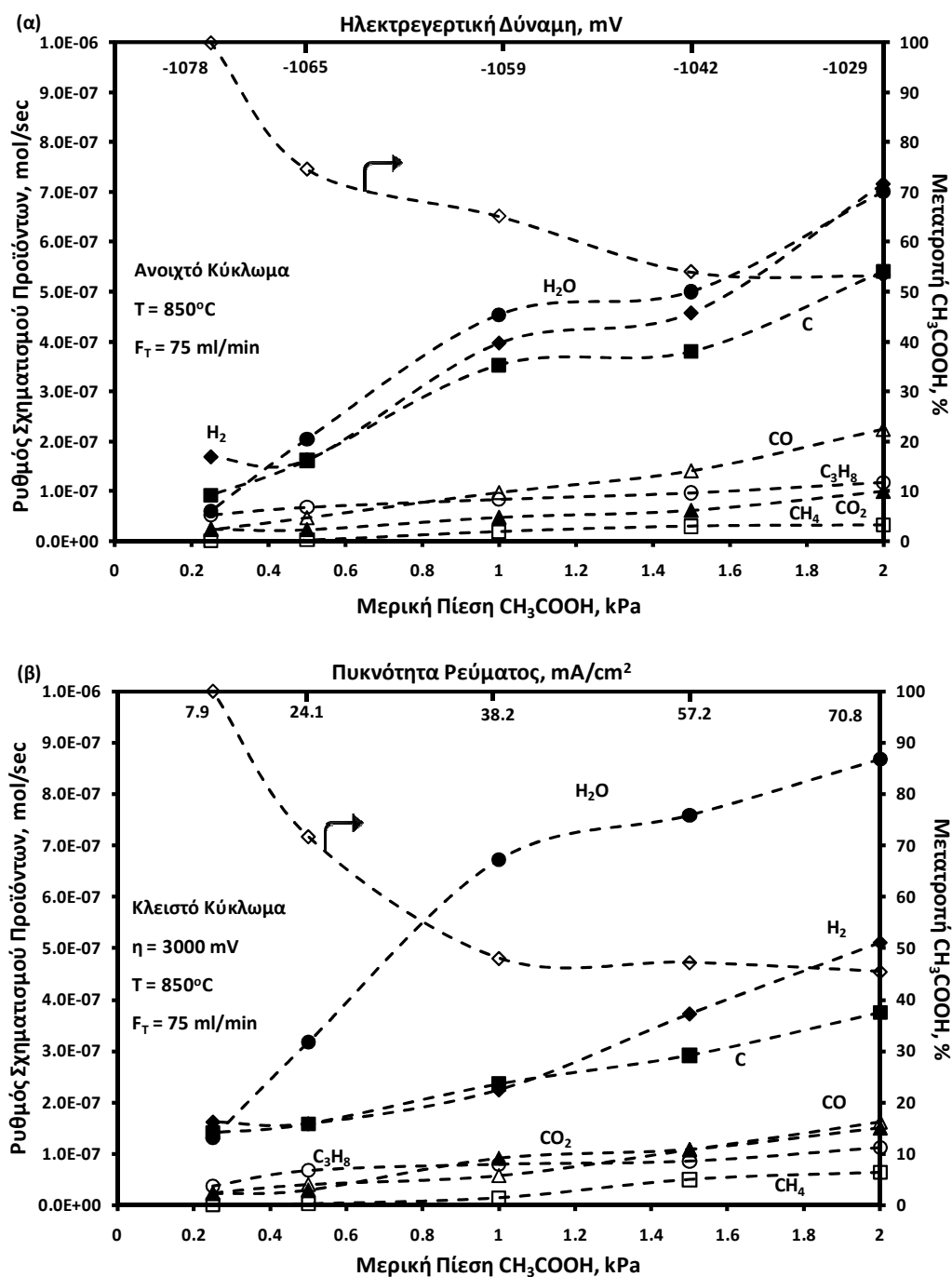


Σχήμα 4.2: Επίδραση της θερμοκρασίας στον ρυθμό παραγωγής των προϊόντων και στην μετατροπή του CH_3COOH σε ανοικτό (α) και σε κλειστό (β) κύκλωμα.

Στο Σχήμα 4.2 απεικονίζεται η επίδραση της θερμοκρασίας (750-850°C) στους ρυθμούς των προϊόντων και στην μετατροπή του CH_3COOH για $P_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1 \text{ kPa}$, τόσο σε ανοικτό (Σχ. 4.2α) όσο και σε κλειστό (Σχ. 4.2β) κύκλωμα για επιβολή ανοδικής υπέρτασης (ηλεκτροχημική άντληση O^{2-} προς το ηλεκτρόδιο εργασίας) ίση με $\eta = 3000 \text{ mV}$. Σε ανοικτό κύκλωμα, η μετατροπή του CH_3COOH αύξανε σχεδόν γραμμικά με αύξηση της θερμοκρασίας (65% στους 850°C). Τα κύρια προϊόντα κατά τη θερμική διάσπαση του οξικού οξέος είναι το CO_2 , το CO , το H_2 , ο άνθρακας, το CH_4 , το C_3H_8 και το νερό. Συγκεκριμένα, μέχρι και τους 825°C η κατανομή των παραγόμενων προϊόντων δεν μεταβάλλεται, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες αυξάνει απότομα η εκλεκτικότητα σε C , H_2 και H_2O , υποδηλώνοντας την ενίσχυση των διεργασιών θερμικής και καταλυτικής διάσπασης του οξικού οξέος.

Η επιβολή θετικής υπέρτασης (Σχ. 4.2β) οδήγησε σε θεαματική αύξηση της μετατροπής του οξικού οξέος, η οποία προσέγγισε το 100% στην θερμοκρασία των 850°C. Ο αυξανόμενος ρυθμός διάσπασης του CH_3COOH οδήγησε σε αύξηση των ρυθμών σχηματισμού των CO_2 , CH_4 , C_3H_8 και H_2O και μείωση των αντιστοιχών ρυθμών του CO , H_2 και άνθρακα, υποδηλώνοντας την επαρκή ενεργότητα ηλεκτρο-οξειδωσης του εξεταζόμενου ηλεκτροδίου.

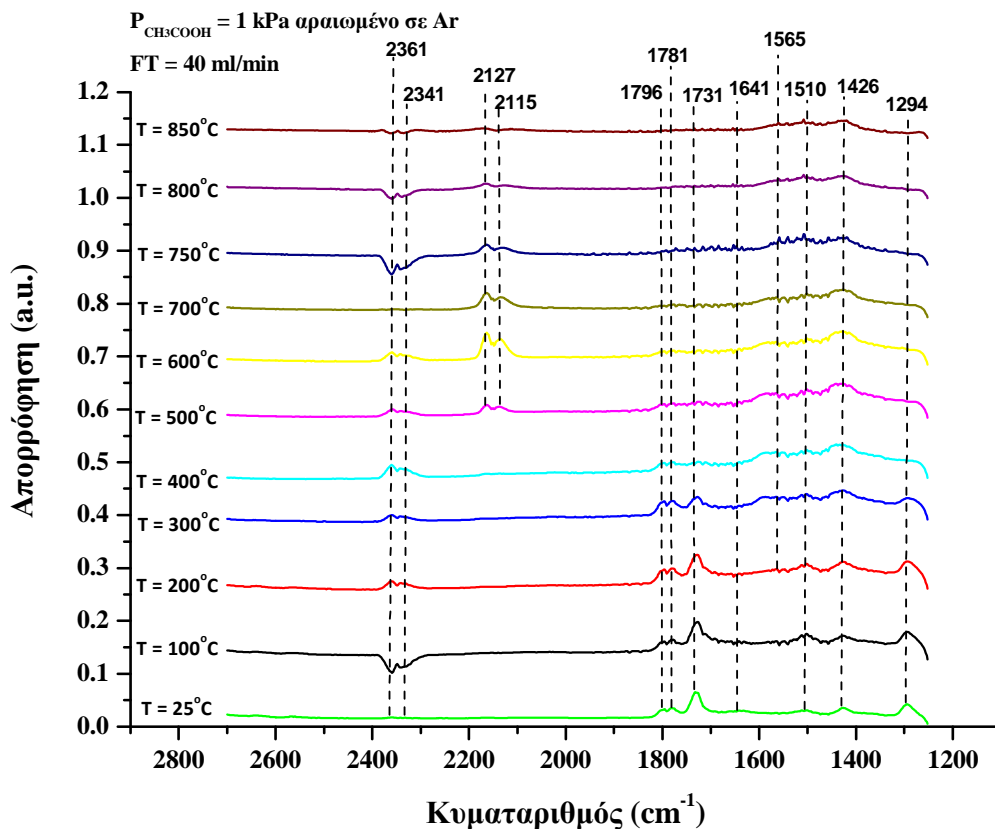
Η επίδραση της $P_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ (0.25-2 kPa) στον ρυθμό παραγωγής των προϊόντων και στην μετατροπή του CH_3COOH σε σταθερή θερμοκρασία, $T = 850^\circ\text{C}$, σε συνθήκες ανοικτού και κλειστού κυκλώματος, απεικονίζεται στο Σχήμα 4.3. Γενικά η αύξηση της $P_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ αύξησε σχεδόν γραμμικά τους ρυθμούς των προϊόντων διατηρώντας την ίδια αναλογία μεταξύ τους. Αντίθετα η μετατροπή του CH_3COOH , μειωνόταν με αύξηση της $P_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ από 100% σε 53% για $P_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ από 0.25-2 kPa, αντίστοιχα. Η επιβολή θετικής υπέρτασης (Σχ. 4.3β) οδήγησε σε αύξηση του ρυθμού σχηματισμού των CO_2 , CH_4 και H_2O ενώ αντίστοιχα οι ρυθμοί σχηματισμού του CO , H_2 , C και C_3H_8 μειώθηκαν σημαντικά.



Σχήμα 4.3: Επίδραση της $P_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ στον ρυθμό των προϊόντων, στην μετατροπή του CH_3COOH και στην αναπτυσσόμενη ηλεκτρεγερτική δύναμη σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος.

Στο Σχήμα 4.4 απεικονίζεται ένα φάσμα υπερύθρου από ενεργά ενδιάμεσα είδη, τα οποία σχηματίστηκαν στην επιφάνεια του καταλυτικού συστήματος Cu-CeO₂ κατά την διάσπαση του CH₃COOH ($P_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1 \text{ kPa}$). Τα φάσματα ελήφθησαν σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης σε θερμοκρασίες μεταξύ 25-850°C. Εξετάζοντας τα φάσματα, παρατηρούνται τα ζεύγη των κορυφών στους κομματαριθμούς 2361-2341 cm⁻¹ και 2127-2115 cm⁻¹, οι οποίες αποδίδονται

στην αέρια φάση του CO₂ και του CO, αντίστοιχα. Συγκεκριμένα το CO, το οποίο προέρχεται από τη θερμική διάσπαση του οξικού οξέος, σχηματίζεται μετά τους 500°C. Οι κορυφές στους 1796-1731 cm⁻¹ αποδίδονται στη δόνηση του CO στο μόριο του CH₃COOH [12]. Οι συγκεκριμένες κορυφές παρατηρούνται από τους 25°C και φθίνουν από τους 500°C, όπου και αρχίζει να παράγεται το CO, γεγονός που συσχετίζει την συγκεκριμένη ομάδα κορυφών. Οι κορυφές στα 1426 και 1294 cm⁻¹ αποδίδονται στις δονήσεις των μεθυλικών (CH₃) [10] και υδροξυλικών (OH⁻) [11] ριζών που υφίστανται στο μόριο του οξικού οξέος. Παρατηρείται ότι η ένταση της κορυφής που αντιστοιχεί στις μεθυλικές ρίζες αρχίζει να μειώνεται σε θερμοκρασίες άνω των 700°C, ενώ η αντίστοιχη μείωση της έντασης της κορυφής που αποδίδεται στις υδροξυλικές ρίζες ξεκινά από τους 400°C. Και τα δύο όμως συγκεκριμένα είδη δονήσεων εξακολουθούν να υφίστανται ακόμα και στους 850°C, υποδηλώνοντας την ύπαρξη του CH₃COOH στην αέρια φάση (μη-πλήρης μετατροπή).

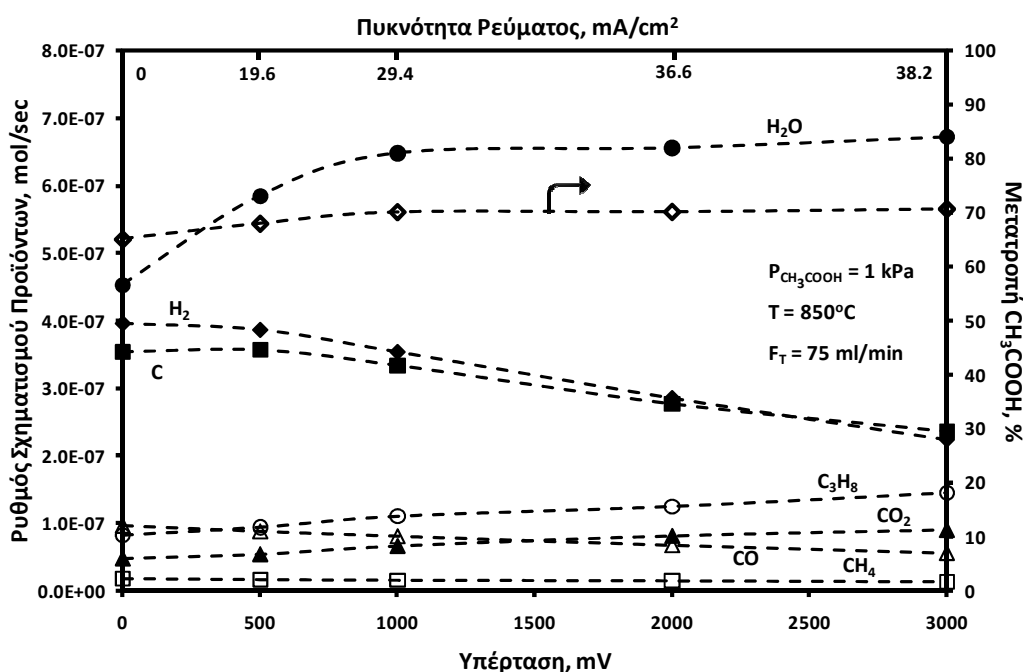


Σχήμα 4.4: Φάσμα FTIR του καταλύτη Cu-CeO₂ σε διάφορες θερμοκρασίες.

Τέλος, στην περιοχή των κυματαριθμών 1510-1641 cm⁻¹ παρατηρούνται ορισμένα οξυγονωμένα ανθρακούχα είδη (C_xH_yO_z), τα οποία με τη σειρά τους εξαφανίζονται μετά τους 500°C [13], επιβεβαιώνοντας τόσο την έντονη δραστηρότητά τους όσο και το γεγονός ότι

αποτελούν ενεργά ενδιάμεσα είδη των οποίων η συμμετοχή στο μηχανισμό της αντίδρασης είναι ιδιαίτερα σημαντική. Επιπλέον, επιβεβαιώνεται και η απουσία της ακετόνης που διαπιστώθηκε στα πειράματα ενεργότητας.

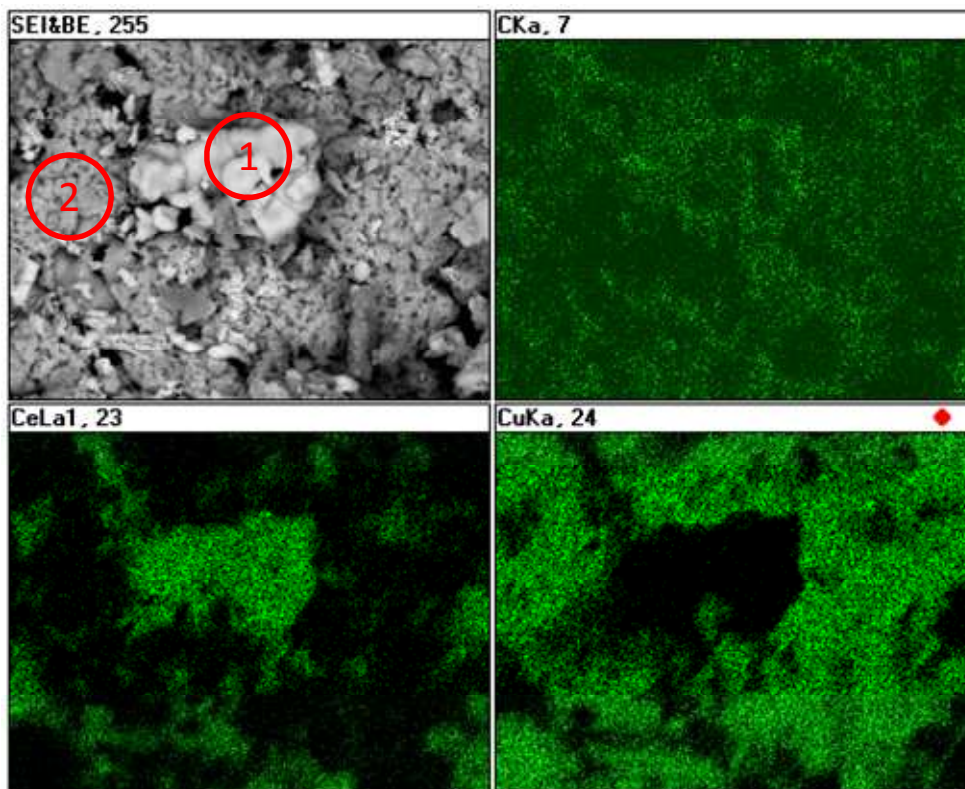
Στο Σχήμα 4.5 παριστάνεται η επίδραση της επιβολής ανοδικής υπέρτασης (0-3000 mV) στο ρυθμό παραγωγής των προϊόντων, στη μετατροπή του CH_3COOH και στις αναπτυσσόμενες πυκνότητες ρεύματος, για $T = 850^\circ\text{C}$ και $P_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1 \text{ kPa}$. Παρατηρείται λοιπόν, ότι σε συνθήκες ανοδικής πόλωσης, όταν ανιόντα οξυγόνου τροφοδοτούνται ηλεκτροχημικά προς το ηλεκτρόδιο εργασίας/καταλύτη, σχηματίζονται τα ίδια προϊόντα με αυτά που παρατηρήθηκαν σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.



Σχήμα 4.5: Επίδραση της επιβολής ανοδικής υπέρτασης στο ρυθμό παραγωγής των προϊόντων, στη μετατροπή του CH_3COOH και στις αναπτυσσόμενες πυκνότητες ρεύματος.

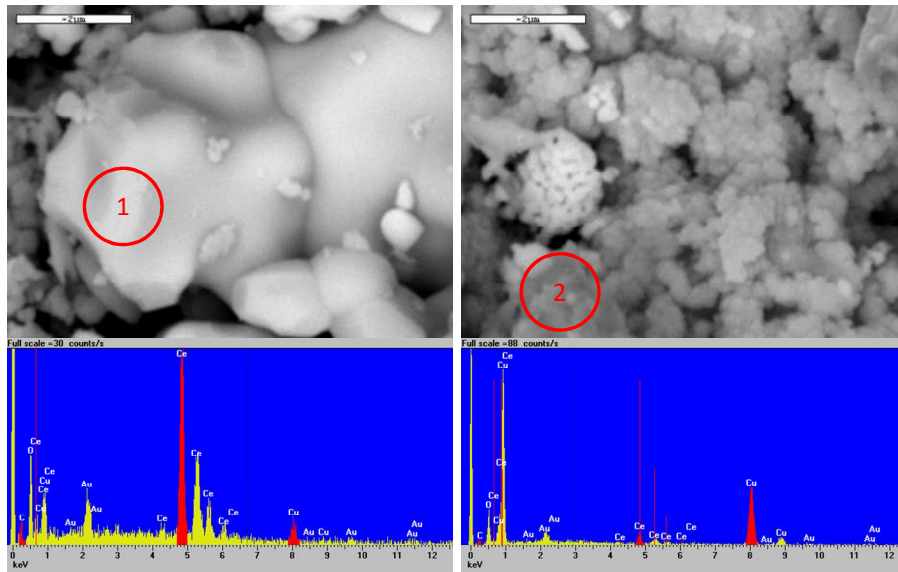
Καθώς αυξάνεται η υπέρταση αυξάνεται η μετατροπή του CH_3COOH και η παραγωγή των H_2O , C_3H_8 και CO_2 , ενώ μειώνεται ο αντίστοιχος ρυθμός των CO , C και H_2 . Ο ρυθμός σχηματισμού του CH_4 στις παρούσες συνθήκες φαίνεται ότι αυξάνεται ασθενώς με αύξηση του ρυθμού ηλεκτροχημικής άντλησης των O^{2-} . Τέλος, η δραματική μείωση του ρυθμού του παραγόμενου άνθρακα, ο οποίος εξαρτάται από τους σχετικούς ρυθμούς εναπόθεσης και ηλεκτρο-οξειδωσης του, οφείλεται στην επικράτηση του ρυθμού ηλεκτρο-οξειδωσης έναντι του ρυθμού σχηματισμού του.

Στο Σχήμα 4.6 φαίνεται η εικόνα SEM της μικροδομής του καταλύτη Cu-CeO₂ σε ενίσχυση 3000 (κατεργασία για 8 hr στους 850°C με 2 kPa CH₃COOH αραιωμένα σε He). Η στοιχειακή ανάλυση της μικροδομής του δείγματος δείχνει ότι η μικροχημεία χαρακτηρίζεται από πολυφασικότητα, άρα το υλικό είναι μη ομογενοποιημένο. Ενδεικτικά η ανοιχτόχρωμη περιοχή αποδίδεται στη φάση του CeO₂ (σημείο 1) και η γκριζα περιοχή αποδίδεται στη φάση του Cu (σημείο 2) με τυχαία κατανομή.

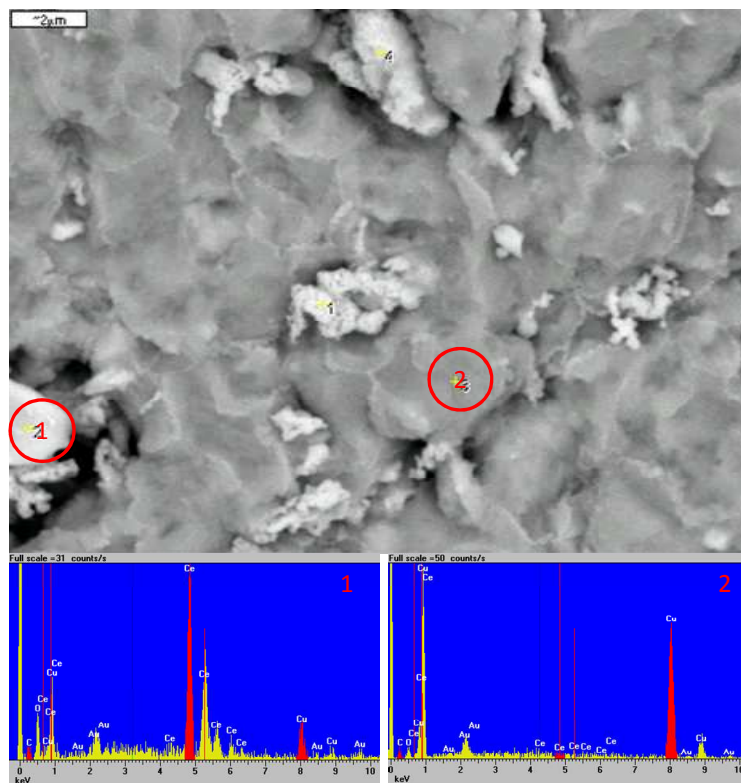


Σχήμα 4.6: Ανάλυση SEM του ηλεκτροδίου Cu-CeO₂. Το δείγμα κατεργάστηκε με CH₃COOH αραιωμένο σε He για 8 hr στους 850°C σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος. Σημείο 1: φάση του CeO₂, Σημείο 2: φάση του Cu. Προκατεργασία δείγματος: καθαρό H₂ στους 850°C για 12hr.

Παρατηρείται ότι ο άνθρακας εναποτίθεται σε όλη την επιφάνεια αλλά κυρίως στο CeO₂, που είναι ενεργός για την εναπόθεση του άνθρακα σε σχέση με το Cu. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνεται από την αντίστοιχη ανάλυση της ενεργειακής διασποράς των ακτίνων X (EDAX) που παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.7. Παρατηρείται ότι το μέγεθος των σωματιδίων της δημητρίας είναι περίπου 2-3 μm και τα οποία φαίνεται να συσσωματώνονται λόγω πυροσυσσωμάτωσης (θερμική κατεργασία) σε μεγαλύτερα σωματίδια περίπου στα 6 – 8 μm, ενώ αντίστοιχα τα σωματίδια του Cu είναι πολύ μικρότερα από τα CeO₂ (1 μm). Από την ανάλυση EDAX και των δύο σημείων φαίνεται ότι ο άνθρακας εναποτίθεται κυρίως στη φάση του CeO₂ (σημείο 1) και όχι τόσο στη φάση του Cu (σημείο 2).



Σχήμα 4.7: Ανάλυση SEM του ηλεκτροδίου Cu-CeO₂ και οι αντίστοιχες αναλύσεις EDAX. Το δείγμα κατεργάστηκε με CH₃COOH αραιωμένο σε He για 8 hr στους 850°C σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος. Σημείο 1: φάση του CeO₂, Σημείο 2: φάση του Cu. Προκατεργασία δείγματος: καθαρό H₂ στους 850°C για 12hr.

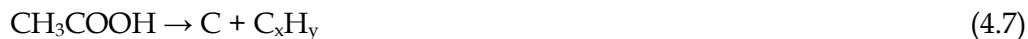
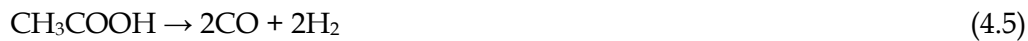


Σχήμα 4.8: Ανάλυση SEM του ηλεκτροδίου Cu-CeO₂ και οι αντίστοιχες αναλύσεις EDAX. Το δείγμα κατεργάστηκε με CH₃COOH αραιωμένο σε He για 8 hr στους 850°C σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος. Σημείο 1: φάση του CeO₂, Σημείο 2: φάση του Cu. Προκατεργασία δείγματος: καθαρό H₂ στους 850°C για 12hr.

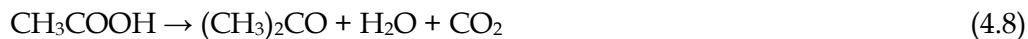
Στην περίπτωση του κλειστού κυκλώματος σε ενίσχυση 6000 παρατηρούνται και πάλι μία ανοιχτόχρωμη (φάση CeO_2) και μία σκούρα (φάση Cu) περιοχή, σημείο 1 και 2 αντίστοιχα (Σχήμα 4.8). Από την ανάλυση EDAX φαίνεται ότι ο άνθρακας εναποτίθεται και πάλι κυρίως στο CeO_2 , ενώ σε σύγκριση με το ανοιχτό κύκλωμα παρατηρείται πως η ποσότητα αυτή μειώνεται.

Συνοψίζοντας, η διεργασία της πυρόλυσης και αναμόρφωσης του CH_3COOH , περιγράφεται από ένα πολύπλοκο σύστημα χημικών αντιδράσεων, το οποίο περιλαμβάνει κυρίως την θερμική διάσπαση και κετονοποίηση του οξικού οξέος καθώς και ορισμένες παράπλευρες αντιδράσεις, το σύνολο των οποίων καταγράφεται παρακάτω [14]:

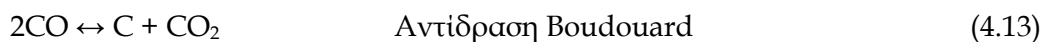
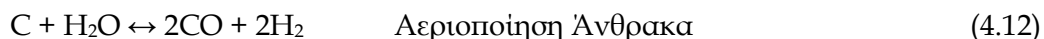
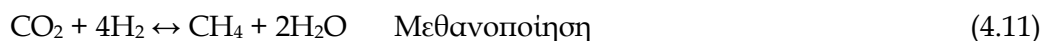
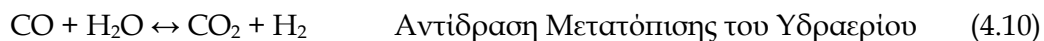
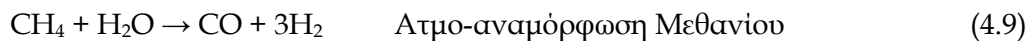
Θερμική Διάσπαση CH_3COOH



Κετονοποίηση



Παράπλευρες Αντιδράσεις CH_3COOH



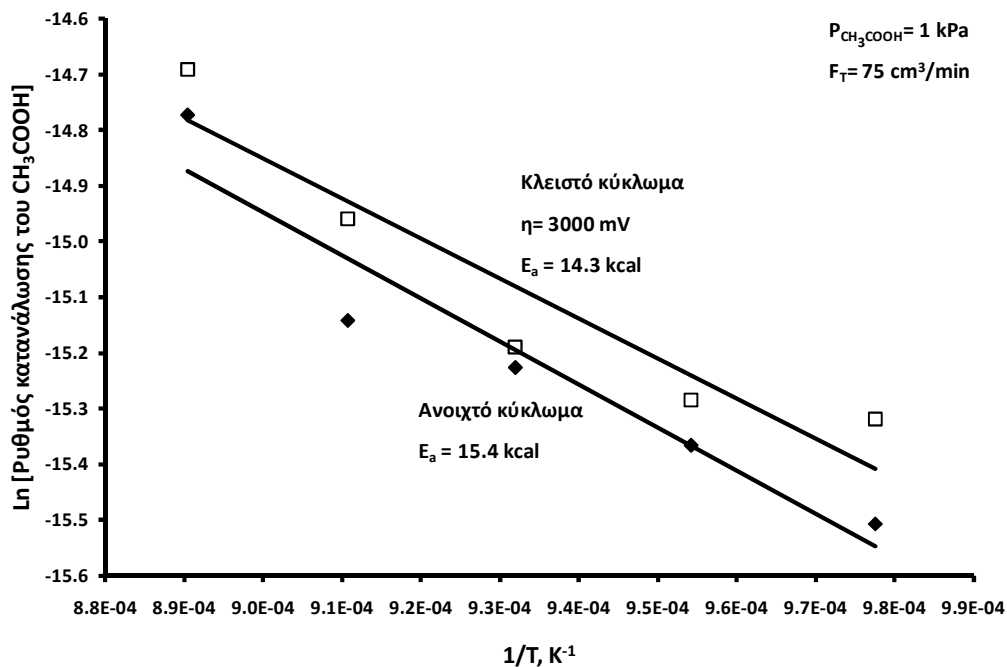
Βασίζόμενοι στα πειραματικά αποτελέσματα, τα οποία αφορούσαν στην μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας λειτουργίας και της μερικής πίεσης του οξικού οξέος τόσο σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος όσο και σε συνθήκες ανοδικής πόλωσης (ηλεκτροχημική άντληση των ιόντων οξυγόνου, O^{2-} , προς το ηλεκτρόδιο εργασίας) καθώς και στα φάσματα υπέρυθρης φασματοσκοπίας, διαπιστώνεται ότι το CH_3COOH διασπάται τόσο θερμικά όσο και καταλυτικά κυρίως προς C , H_2 , H_2O αλλά και σε μικρότερες ποσότητες προς CO , C_3H_8 , CO_2 και CH_4 . Οι υψηλές ποσότητες του παραγόμενου άνθρακα οφείλονται στις αντιδράσεις θερμικής/καταλυτικής διάσπασης του CH_3COOH (4.7), Boudouard (4.13) και στην αντίστροφη αντίδραση αεριοποίησης του άνθρακα (4.12) καθώς και στην περαιτέρω θερμική/καταλυτική διάσπαση των παραγόμενων C_xH_y . Οι συγκεκριμένες αντιδράσεις

φαίνεται ότι κυριαρχούν σε υψηλές θερμοκρασίες άνω των 800°C. Η παραγόμενη ποσότητα του H₂ είναι δυνατό να αποδοθεί κυρίως στην αντίδραση θερμικής διάσπασης του CH₃COOH (4.5) αλλά και στην πυρόλυση των παραγόμενων υδρογονανθράκων, ενώ οι αντιδράσεις (4.9) – (4.12), διαμορφώνουν τον καθαρό ρυθμό παραγωγής υδρογόνου. Το H₂O οφείλεται κυρίως στην αντίδραση κετονοποίησης μολονότι δεν παρατηρήθηκε στα τελικά προϊόντα ακετόνη αφού στις συγκεκριμένες υψηλές θερμοκρασίες η ακετόνη διασπάται ποσοτικά και τα θραύσματά της συμμετέχουν ως ενεργά ενδιάμεσα είδη στον συνολικό μηχανισμό της αντίδρασης, όπως διαπιστώθηκε και στα πειράματα FTIR [14]. Οι αντίστροφες αντιδράσεις μετατόπισης του υδραερίου (4.10) και αεριοποίησης του άνθρακα (4.12) καθώς και η αντίδραση μεθανοποίησης πιθανώς συμβάλλουν στην περαιτέρω αύξηση της ποσότητας του παραγόμενου H₂O. Το μονοξείδιο του άνθρακα, το οποίο όπως φαίνεται ξεκάθαρα και από το Σχ. 4.3β, αυξάνεται απότομα σε υψηλές μερικές πιέσεις του οξικού οξέος, αποδίδεται στην αντίδραση της διάσπασης του CH₃COOH προς CO και H₂ (4.5). Η ποσότητά του βέβαια διατηρείται χαμηλή λόγω της αντίδρασης Boudouard και της αντίστροφης αντίδρασης αεριοποίησης του άνθρακα. Το CH₄ και το CO₂ προκύπτουν από την αντίδραση διάσπασης του CH₃COOH (4.6), η οποία πιθανότατα εμφανίζει τον χαμηλότερο ρυθμό σε σχέση με τις υπόλοιπες αντιδράσεις που περιγράφουν την αποσύνθεση του CH₃COOH. Τελικά, ο καθαρός ρυθμός παραγωγής των προαναφερόμενων συστατικών επηρεάζεται και από τους σχετικούς ρυθμούς των αντιδράσεων (4.8) – (4.13).

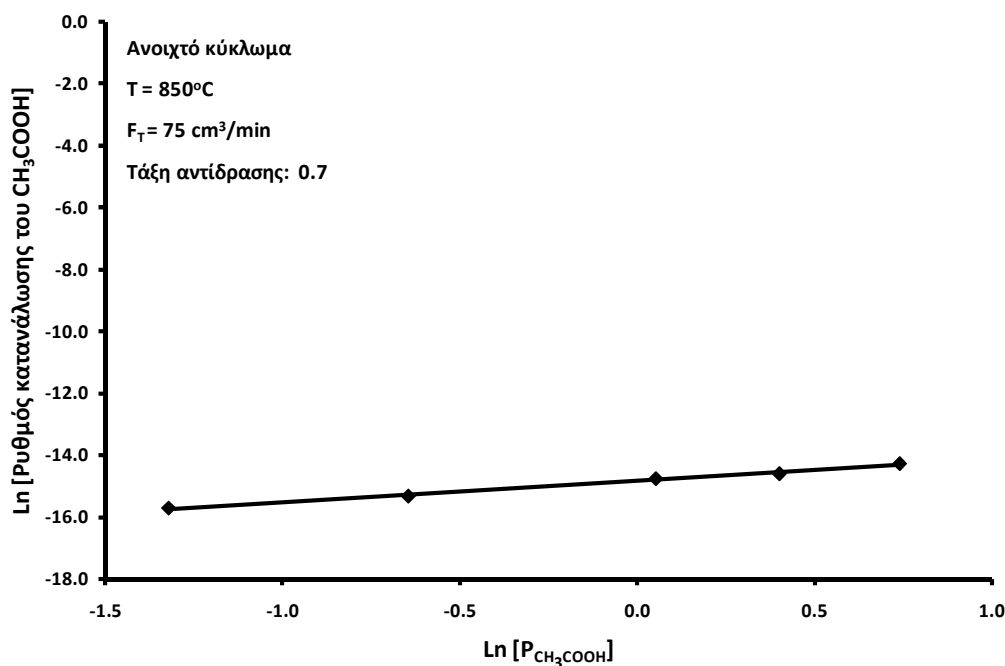
Κατά την επιβολή ανοδικής υπέρτασης (Σχ. 4.2β, 4.3β και 4.5), παρατηρήθηκε ότι τα είδη τα οποία μετείχαν κυρίως στις αντιδράσεις ηλεκτρο-οξειδωσης με τα ιόντα O²⁻, ήταν ο C, το H₂ και το CO. Συνεπώς, σε συνθήκες ανοδικής πόλωσης (Σχ. 4.5), οι ρυθμοί σχηματισμού του άνθρακα, του υδρογόνου και του μονοξειδίου του άνθρακα μειωνόταν θεαματικά με αύξηση της ηλεκτροχημικής άντλησης των O²⁻, ενώ αντίστοιχα οι ρυθμοί παραγωγής του CO₂ και του H₂O αυξανόταν υποδηλώνοντας την υψηλή ενεργότητα ηλεκτρο-οξειδωσης του ηλεκτροδίου Cu-CeO₂. Συγκεκριμένα, το H₂ ηλεκτρο-οξειδώνεται προς H₂O ενώ η περαιτέρω μείωσή του και η αντίστοιχη αύξηση της παραγόμενης ποσότητας του H₂O οφείλεται στην αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (4.10) και στην αντίδραση μεθανοποίησης (4.11). Λόγω επίσης της αντίδρασης μεθανοποίησης (4.11) αυξάνει σε μικρό βαθμό και ο ρυθμός παραγωγής του μεθανίου. Η δραματική μείωση του παραγόμενου άνθρακα οφείλεται κυρίως στην ηλεκτρο-οξειδωσή του προς CO και μετέπειτα σε CO₂ καθώς και στην μείωση του ρυθμού της αντίδρασης Boudouard και της αντίστροφης αντίδρασης αεριοποίησης του άνθρακα σε συνθήκες ανοδικής πόλωσης. Συνεπώς, από την παραπάνω

ανάλυση προκύπτει ότι τόσο το H_2 όσο και το CO δύνανται εξίσου να ηλεκτρο-οξειδωθούν στο ηλεκτρόδιο $Cu-CeO_2$. Επίσης, όσον αφορά στον άνθρακα που παράγεται, είναι δυνατό η εναπόθεση του να μειωθεί δραματικά σε συνθήκες ηλεκτροχημικής άντλησης, αντιμετωπίζοντας με αυτό τον τρόπο το πρόβλημα της απενεργοποίησης των ηλεκτροδίων σε κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες.

Όσον αφορά την ερμηνεία των αποτελεσμάτων της κινητικής προέκυψε ότι σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος η ενέργεια ενεργοποίησης είναι ίση με 15.4 ± 1.5 kcal/mol (Σχήμα 4.9), ενώ η μερική τάξη της αντίδρασης του οξικού οξέος ήταν ίση με 0.7 ± 0.1 (Σχήμα 4.10), υποδηλώνοντας ότι το ρυθμορυθμιστικό βήμα της αντίδρασης πιθανόν συμπεριλαμβάνει τη ρόφηση και συνεπώς την διάσπαση του οξικού οξέος στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Από την άλλη σε συνθήκες ανοδικής πόλωσης η μερική τάξη της αντίδρασης του οξικού οξέος παραμένει σχεδόν ανεπηρέαστη ενώ αντίθετα η ενέργεια ενεργοποίησης μειώνεται στα 14.3 ± 2 kcal/mol, μαρτυρώντας τον βελτιωτικό ρόλο των ανοδικών υπερτάσεων, διευκολύνοντας τη ρόφηση του οξικού οξέος και κατά συνέπεια τη διάσπαση/ηλεκτρο-οξείδωση του (Σχήμα 4.9).



Σχήμα 4.9: Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού της αντίδρασης κατανάλωσης του CH_3COOH σε λειτουργία ανοικτού και κλειστού (+3000 mV) κυκλώματος σε καταλύτη $Cu-CeO_2$.



Σχήμα 4.10: Επίδραση του λογαρίθμου της μερικής πίεσης του CH₃COOH στον λογάριθμο του ρυθμού της αντίδρασης κατανάλωσης του CH₃COOH, σε ανοικτό κύκλωμα, σε καταλύτη Cu-CeO₂.

4.3.2 Μελέτη φαινομένων πόλωσης της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου εργασίας/ηλεκτρολύτη κατά την τροφοδοσία αερίων προϊόντων πυρόλυσης και ατμών βιοελαίου

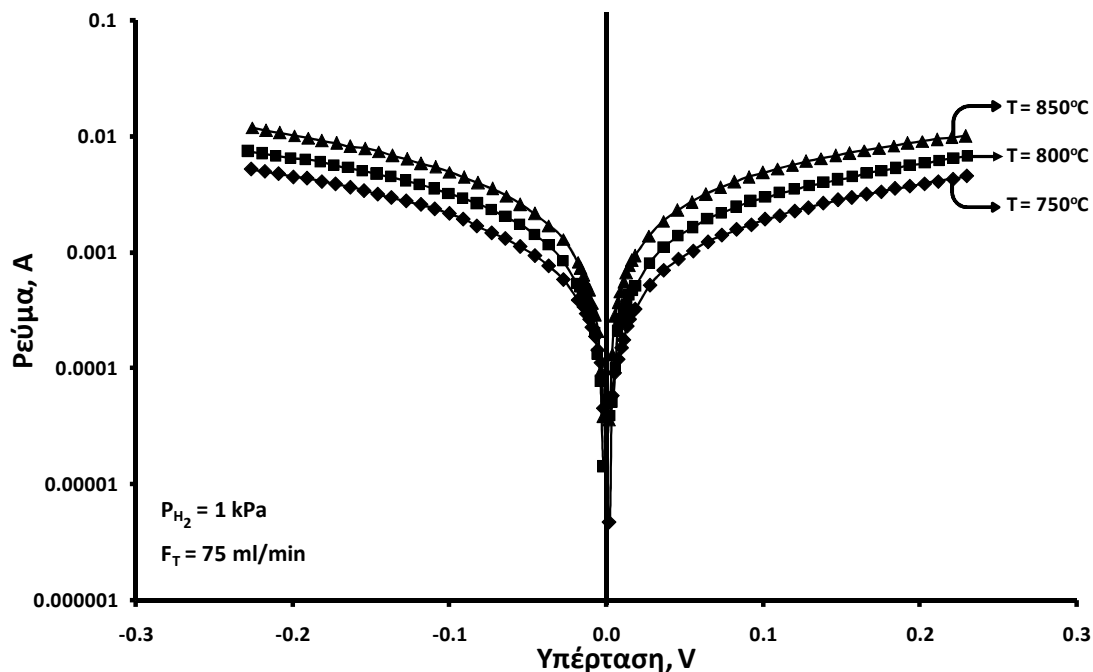
A. Υδρογόνο, H₂

Τα δύο σημαντικότερα συστατικά του αερίου μίγματος που προέρχεται από την ταχεία πυρόλυση της βιομάζας είναι το H₂ και το CO. Αρχικά, μελετήθηκε η περίπτωση του υδρογόνου, που αποτελεί το ιδανικό καύσιμο τροφοδοσίας για τις κυψέλες καυσίμου. Αν και βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες, δεν υπάρχει σε ελεύθερη μορφή, αλλά δεσμευμένο σε ενώσεις όπως το νερό και οι υδρογονάνθρακες. Το υδρογόνο έχει την υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα βάρους, αλλά λόγω της χαμηλής πυκνότητάς του, έχει χαμηλή ενεργειακή πυκνότητα ανά μονάδα όγκου. Επιπλέον, είναι πολύ ενεργό και επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πλήθος μορφών καύσης. Εάν δε παράγεται από την ηλεκτρόλυση του νερού με χρήση Α.Π.Ε., τότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή ενέργειας με μηδενικές εκπομπές ρύπων. Οι κυριότερες βιομηχανικές μέθοδοι παραγωγής υδρογόνου είναι:

- η αναμόρφωση υδρογονανθράκων με ατμό
- η μερική οξείδωση - αεριοποίηση βαρέων υδρογονανθράκων ή λιγνίτη
- η ηλεκτρόλυση του νερού.

Μέχρι σήμερα το υδρογόνο έχει κυρίως βιομηχανική χρήση ενώ η χρήση του για την παραγωγή ενέργειας καταλαμβάνει μικρό ποσοστό. Η βιομηχανία αμμωνίας καταναλώνει το 50% του παραγόμενου υδρογόνου και τα διυλιστήρια το 37% [9].

Στο Σχήμα 4.11 παριστάνονται οι απαλλαγμένες ωμικής πτώσης τάσης καμπύλες $\ln(I)$ -η της διεπιφάνειας Cu-CeO₂/YSZ. Οι τιμές της υπέρτασης η , οι οποίες παριστάνονται στον οριζόντιο άξονα προκύπτουν από τις αντίστοιχες τιμές των πειραματικών δεδομένων αφαιρώντας την ωμική πτώση τάσης του κελίου. Στις θερμοκρασίες διεξαγωγής των μετρήσεων, 750-850°C, και για $P_{H_2} = 1$ kPa, οι πειραματικές τιμές $\ln(I)$ -η παρουσιάζουν τη μορφή τυπικών διαγραμμάτων Tafel σε όλο το εύρος των εφαρμοζόμενων υπερτάσεων και δεν παρατηρείται αναστροφή της τάσης αυτής προς την εμφάνιση οριακών ρευμάτων.



Σχήμα 4.11: Διαγράμματα Tafel σε σταθερή μερική πίεση υδρογόνου ίση με $P_{H_2} = 1$ kPa.

Οι φαινόμενοι συντελεστές μεταφοράς φορτίου α_a και α_c υπολογίζονται από τις κλίσεις των τμημάτων Tafel ή την προσομοίωση της I - η καμπύλης από την εξίσωση Butler-Volmer ενώ οι τιμές του I_0 υπολογίζονται από την προεκβολή των τμημάτων Tafel σε $\eta = 0$ που παρουσιάζονται στον πίνακα 4.1. Σε αρκετές περιπτώσεις, ο προσδιορισμός των τμημάτων Tafel στην γραφική παράσταση $\ln I - \eta$ είναι δύσκολος με αποτέλεσμα πολλοί ερευνητές να καταφεύγουν στην προσομοίωση ολόκληρης ή μέρους της καμπύλης $I - \eta$ από τη γενική μορφή της εξίσωσης Butler - Volmer ή των οριακών της περιπτώσεων. Σε αρκετές περιπτώσεις, οι ανοδικές και οι καθοδικές καμπύλες $I - \eta$ είναι συμμετρικές μεταξύ τους,

γεγονός που σημαίνει ότι, ο ρυθμός της συνολικής ηλεκτροχημικής αντίδρασης δεν μεταβάλλεται κατά την ανοδική και καθοδική λειτουργία.

Από τη σύγκρισή της ανοδικής με την καθοδική λειτουργία φαίνεται ότι η πόλωση της διεπιφάνειας είναι ισχυρότερη σε θετικές υπερτάσεις με αποτέλεσμα το ρεύμα που αναπτύσσεται κατά την ανοδική πόλωση της διεπιφάνειας να είναι ελαφρώς χαμηλότερο από τις αντίστοιχες τιμές ρεύματος κατά την καθοδική πόλωση του συστήματος. Η ενέργεια ενεργοποίησης του ρεύματος ανταλλαγής ήταν ίση με 20.01 kcal/mol και 15.87 kcal/mol κατά την ανοδική και καθοδική λειτουργία αντίστοιχα στην περίπτωση που $P_{H_2} = 15$ kPa, ενώ βρέθηκε ίση με 16.83 kcal/mol και 21.38 kcal/mol κατά την ανοδική και καθοδική λειτουργία αντίστοιχα για $P_{H_2} = 1$ kPa.

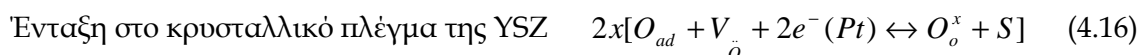
Πίνακας 4.1: Πειραματικά αποτελέσματα

T, °C	R, ohm	P_{H_2} , kPa	I_{oa} (mA/cm ²)	I_{oc} (mA/cm ²)	a_a	a_c
750	4.46	1	0.67	0.88	0.53	0.51
800	2.90	1	1.08	1.29	0.50	0.50
850	2.04	1	1.71	1.84	0.46	0.50
E_{act}			16.83	21.38		
750	4.34	15	1.33	1.48	0.53	0.52
800	2.92	15	2.23	2.04	0.50	0.51
850	2.17	15	3.19	2.97	0.49	0.49
E_{act}			20.01	15.87		

Αν θεωρηθεί ότι η συνολική ηλεκτροχημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην κάθοδο Pt είναι η εξής :



τότε αυτή μπορεί να αναλυθεί σε δύο επιμέρους βήματα [32, 33]:



όπου: S: Είναι μία ενεργή θέση Pt

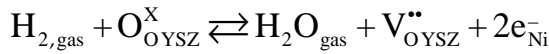
O_{ad} : Ροφημένο άτομο οξυγόνου σε μία ενεργή θέση Pt

$V_{\overset{\circ}{O}}$: Κενή θέση οξυγόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα της YSZ

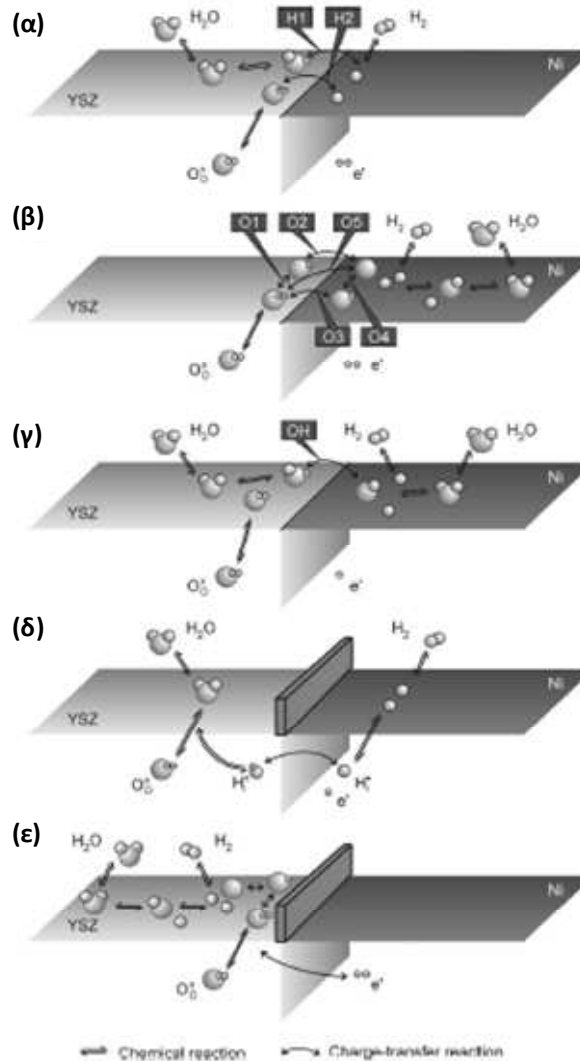
$2e^-(Pt)$: 2 ηλεκτρόνια στο ηλεκτρόδιο της καθόδου (Pt)

O_o^x : Πλεγματικό οξυγόνο στην YSZ

Όσον αφορά την ηλεκτροχημική οξείδωση του υδρογόνου στην άνοδο η συνολική αντίδραση μπορεί να παρασταθεί ως εξής:



Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία έχουν προταθεί διάφοροι πιθανοί μηχανισμοί για την παραπάνω αντίδραση, σε ηλεκτροδία Ni/YSZ, και μπορούν να παρασταθούν ως εξής [34, 35]:



Σχήμα 4.12: Χημικές και ηλεκτροχημικές δράσεις στην τριεπιφάνεια αέρια φάση, Ni/YSZ. Κάθε αντίδραση μεταφοράς φορτίου είναι μία αντιστρεπτή αντίδραση που δεσμεύει ή αποδεσμεύει φορτίο στη στιβάδα σθένους του ηλεκτροδίου Ni. α) Διάχυση υδρογόνου από την επιφάνεια του Ni σε ένα ιόν οξυγόνου ή ένα ιόν υδροξυλίου πάνω στην επιφάνεια της YSZ, β) αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου με ή χωρίς διάχυση ιόντων οξυγόνου από την επιφάνεια της YSZ στην επιφάνεια του Ni, γ) διάχυση ιόντος υδροξυλίου από την επιφάνεια της YSZ στην επιφάνεια του Ni, δ) μεταφορά φορτίου μέσω ενός πρωτονίου σε ενδόθετη θέση, ε) αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου και χημικές αντιδράσεις στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη.

Ενώ οι πιθανές φαρανταϊκές και μη-φαρανταϊκές αντιδράσεις που περιγράφουν τον μηχανισμό της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου είναι οι εξής [32-35]:

Πίνακας 4.2: Σύστημα αντιδράσεων κατά την αντίδραση μεταφοράς φορτίου.

Αντιδράσεις στην επιφάνεια της YSZ	
1	$H_2O_{gas} + \square_{YSZ} = H_2O_{YSZ}$
2	$H_2O_{YSZ} + O_{YSZ}^{2-} = 2 \cdot OH_{YSZ}^-$
3	$O_{YSZ}^{2-} + V_{O, YSZ}'' = O_{O, YSZ}^X + \square_{YSZ}$
Αντιδράσεις στην επιφάνεια του Ni	
4	$H_2O_{gas} + \square_{Ni} = H_2O_{Ni}$
5	$H_{2, gas} + 2 \cdot \square_{Ni} = 2 \cdot H_{Ni}$
6	$H_{Ni} + O_{Ni} = OH_{Ni} + \square_{Ni}$
7	$H_2O_{Ni} + O_{Ni} = 2 \cdot OH_{Ni}$
8	$OH_{Ni} + H_{Ni} = H_2O_{Ni} + \square_{Ni}$
Αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου	
H1	$H_{Ni} + OH_{YSZ}^- = H_2O_{YSZ} + e_{Ni}^- + \square_{Ni}$
H2	$H_{Ni} + O_{YSZ}^{2-} = OH_{YSZ}^- + e_{Ni}^- + \square_{Ni}$
O1	$O_{YSZ}^{2-} = O_{YSZ}^- + e_{Ni}^-$
O2	$O_{YSZ}^{2-} + \square_{Ni} = O_{Ni}^- + e_{Ni}^- + \square_{YSZ}$
O4	$O_{Ni} = O_{Ni} + e_{Ni}^-$
O5	$O_{YSZ}^{2-} + \square_{Ni} = O_{Ni} + 2 \cdot e_{Ni}^- + \square_{YSZ}$
OH	$OH_{YSZ}^- + \square_{Ni} = OH_{Ni} + e_{Ni}^- + \square_{YSZ}$

Δύο όμως είναι οι κυριότεροι μηχανισμοί που έχουν προταθεί για την ηλεκτροχημική οξείδωση του υδρογόνου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου Ni/YSZ. Ο πρώτος θεωρεί την μετακίνηση του πλεγματοκού οξυγόνου από την επιφάνεια της YSZ στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (Ni) και την αλληλεπίδραση του με υδροξυλιόντα προς σχηματισμό H₂O στην τριεπιφάνεια. Ο δεύτερος θεωρεί ότι τα ροφημένα άτομα του υδρογόνου στην επιφάνεια του Ni, μετακινούνται στα όρια της τριεπιφάνειας προς την YSZ, όπου αλληλεπιδρούν με το πλεγματοκού οξυγόνο προς παραγωγή H₂O [32-35].

Στην πρώτη περίπτωση το βραδύ στάδιο θεωρείται το βήμα (O2), όπου το μονο-φορτισμένο πλεγματοκού οξυγόνο μετακινείται προς το ηλεκτρόδιο του Ni προς σχηματισμό μη φορτισμένου ατομικά ροφημένου οξυγόνου, O_{Ni}, και απελευθέρωση ενός ηλεκτρονίου. Στην δεύτερη περίπτωση το στάδιο που καθορίζει τον ρυθμό της διεργασίας θεωρείται το βήμα (H1), όπου το ροφημένο ατομικά υδρογόνο αλληλεπιδρά με τα υδροξυλιόντα προς σχηματισμό H₂O και ταυτόχρονη απελευθέρωση ενός ηλεκτρονίου.

Τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν στην παρούσα διατριβή δείχνουν ότι $\alpha_a = 0.5$ και $\alpha_c = 0.5$. Συνεπώς, η μεταφορά φορτίου λαμβάνει χώρα μέσω δύο βημάτων (αφού τα συνολικά ηλεκτρόνια που μεταφέρονται είναι δύο, λόγω της γνωστής αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου που λαμβάνει χώρα στην κάθοδο: $\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$), εκ των οποίων η μία αποτελεί και το βραδύ στάδιο του μηχανισμού (αν θεωρηθεί ότι το βραδύ στάδιο του μηχανισμού περιλαμβάνει μία ηλεκτροχημική αντίδραση, δηλαδή την συμμετοχή ηλεκτρονίων). Οι καμπύλες δεν είναι εντελώς συμμετρικές, με $I_{0a} < I_{0c}$. Βέβαια οι διαφορές των τιμών μεταξύ των I_{0a} και I_{0c} , σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις δεν ξεπερνά το 10%. Οι τιμές των I_{0a} και I_{0c} αυξάνουν με αύξηση της θερμοκρασίας και της μερικής πίεσης του υδρογόνου. Από τις υπολογιζόμενες ενέργειες ενεργοποίησης φαίνεται ότι στην υψηλή μερική πίεση του υδρογόνου ($P_{H_2} = 15\text{kPa}$), η επίδραση της θερμοκρασίας είναι εντονότερη σε συνθήκες ανοδικές πόλωσης σε σύγκριση με την περίπτωση των καθοδικών υπερτάσεων. Το αντίθετο συμβαίνει στην περίπτωση της χαμηλής μερικής πίεσης του υδρογόνου ($P_{H_2} = 1\text{kPa}$). Όσον αφορά τους συντελεστές μεταφοράς φορτίου, ο ανοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ ο καθοδικός παραμένει σχετικά σταθερός.

Βάσει των προτεινόμενων μηχανισμών ηλεκτροχημικής οξείδωσης του υδρογόνου, των πειραματικών αποτελεσμάτων και του γεγονότος ότι ο καταλύτης αποτελείται από Cu-CeO₂, όπου το CeO₂ διευκολύνει τη διάχυση-μετακίνηση του οξυγόνου, προτείνεται ο παρακάτω μηχανισμός για την ηλεκτροχημική οξείδωση του υδρογόνου σε ηλεκτρόδια Cu-CeO₂:

Αρχικά το H₂ ροφάται διασπαστικά στις ενεργές επιφανειακές θέσεις του χαλκού (S), συνήθως Cu⁺:



Ταυτόχρονα, το πλεγματικό οξυγόνο μετακινείται σε μία επιφανειακή θέση της YSZ, (YSZ):

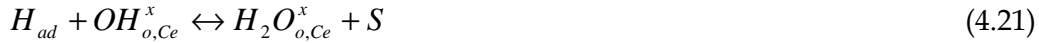


ενώ στην συνέχεια το επιφανειακά πλεγματικό οξυγόνο οξειδώνεται προς μονο-φορτισμένο άτομο οξυγόνο και αποδίδει ένα ηλεκτρόνιο στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου:



Παράλληλα με την παραπάνω διεργασία τα ροφημένα άτομα του υδρογόνου αλληλεπιδρούν με το CeO₂, προς σχηματισμό H₂O στις επιφανειακές θέσεις του CeO₂:





Στην συνέχεια το παραγόμενο H₂O εκροφάται από την επιφάνεια, δημιουργώντας κενή θέση οξυγόνου στην CeO₂:



Τέλος, η κενή θέση στο CeO₂, αναπληρώνεται με το μονο-φορτισμένο άτομο οξυγόνου απελευθερώνοντας ταυτόχρονα ένα ηλεκτρόνιο:



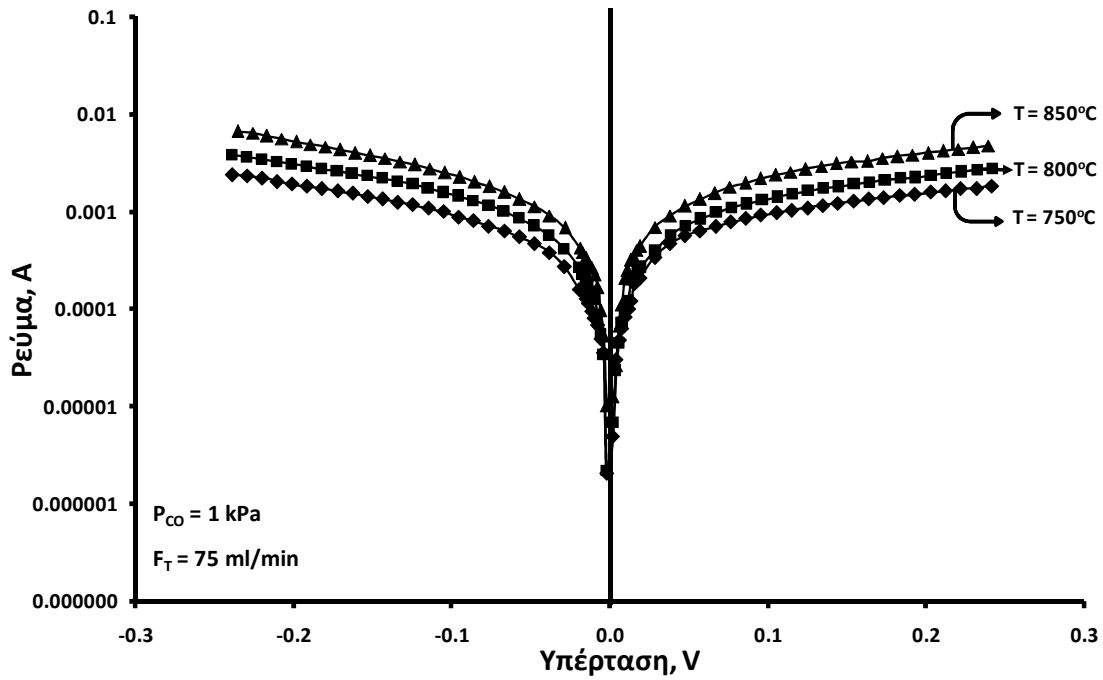
Δηλαδή στον παραπάνω μηχανισμό έχουμε την ταυτόχρονη μετακίνηση/διάχυση του πλεγματικού οξυγόνου από την YSZ στο CeO₂ και του ροφημένου υδρογόνου από τις ενεργές θέσεις του Cu στο CeO₂.

Από τα ηλεκτροχημικά στάδια (4.19) και (4.23), το βήμα (4.23) θεωρείται ότι πραγματοποιείται πιο δύσκολα, γιατί περιλαμβάνει την ταυτόχρονη μετακίνηση (back-spillover) του πλεγματικού οξυγόνου από την επιφάνεια της YSZ στην κενή πλεγματική θέση του CeO₂ με απελευθέρωση ενός ηλεκτρονίου προς το ηλεκτρικά αγωγίμο τμήμα του ηλεκτροδίου (Cu). Επίσης, και το βήμα (4.21) λόγω της ιδιαίτερης φύσης του θεωρείται ότι συμβάλει και αυτό σε σημαντικό βαθμό στον καθορισμό του ρυθμού της συνολικής διεργασίας.

B. Μονοξειδίο του άνθρακα, CO

Το μονοξειδίο του άνθρακα αποτελεί κι αυτό ένα δυνάμει καύσιμο των κυψελών καυσίμου τύπου SOFC. Από θερμοδυναμικής άποψης το CO θεωρείται αποδοτικότερο καύσιμο σε σύγκριση με το H₂ (ΔH καύσης CO = 283 kJ/mol, ΔH καύσης H₂ = 241 kJ/mol). Παρά το γεγονός ότι η ηλεκτροκαταλυτική καύση του CO σε κυψέλες καυσίμου τύπου SOFC παρουσιάζεται βραδύτερη σε σχέση με αυτή του υδρογόνου, η ανάπτυξη ηλεκτροδίων βασισμένα στο CeO₂ φαίνεται να ξεπερνά το πρόβλημα αυτό και προσδίδει αξία στο δυναμικό αυτό καύσιμο.

Στο Σχήμα 4.13 παριστάνονται οι απαλλαγμένες ωμικής πτώσης τάσης καμπύλες ln(I)-η της διεπιφάνειας Cu-CeO₂/YSZ. Στις θερμοκρασίες διεξαγωγής των μετρήσεων, 750-850°C, και για P_{CO}= 1 kPa οι πειραματικές τιμές ln(I)-η παρουσιάζουν τη μορφή τοπικών διαγραμμάτων Tafel σε όλο το εύρος των εφαρμοζόμενων υπερτάσεων.

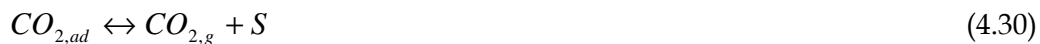


Σχήμα 4.13: Διαγράμματα Tafel σε σταθερή μερική πίεση του CO, ίση με $P_{CO} = 1 \text{ kPa}$.

Η συνολική ηλεκτροχημική αντίδραση του CO προς CO_2 , έχει ως εξής [36, 37]:



Στην βιβλιογραφία έχει προταθεί ο παρακάτω μηχανισμός σε ηλεκτρόδια Ni/YSZ [37]:



Το βραδύ στάδιο που προτάθηκε για την παραπάνω διεργασία είναι το βήμα (4.28), το οποίο περιλαμβάνει την μετακίνηση (back-spillover) του πλεγματικού οξυγόνου από την επιφάνεια της YSZ προς το ηλεκτρόδιο Ni/YSZ και την αποδέσμευση ενός ηλεκτρονίου στην ηλεκτρικά αγώγιμη φάση του ηλεκτροδίου.

Σύμφωνα με τις μετρήσεις που προέκυψαν από τα πειραματικά αποτελέσματα ο ανοδικός και καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου ήταν ίσοι με 0.5 (πίνακας 4.3). Το α_a μειωνόταν με την θερμοκρασία, ενώ το α_c δεν μεταβαλλόταν αισθητά, όπως παρατηρήθηκε και στην

περίπτωση του H₂. Επίσης και οι δύο συντελεστές μεταφοράς φορτίου δεν μεταβάλλονται με την P_{CO}. Οι διαφορές μεταξύ των I_{0a} και I_{0c}, σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις δεν ξεπερνούσε το 10%. Οι τιμές των I_{0a} και I_{0c} αυξάνουν με αύξηση της θερμοκρασίας και της μερικής πίεσης του CO. Γενικά οι τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης ήταν παραπλήσιες με την περίπτωση του H₂.

Πίνακας 4.3: Πειραματικά αποτελέσματα.

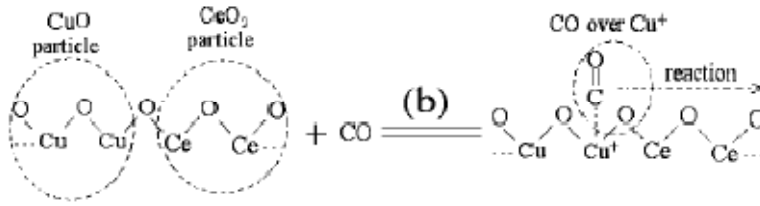
T, °C	R, ohm	P _{CO} , kPa	I _{0a} (mA)	I _{0c} (mA)	a _a	a _c
750	4.67	1	0.31	0.34	0.44	0.51
800	2.84	1	0.50	0.57	0.42	0.50
850	2.20	1	0.72	0.96	0.49	0.51
E_{act}			23.68	19.26		
750	4.80	15	0.69	0.80	0.54	0.51
800	2.88	15	1.15	1.45	0.49	0.52
850	2.23	15	1.71	1.94	0.48	0.50
E_{act}			20.31	20.74		
750	4.83	30	0.89	1.04	0.51	0.50
800	2.82	30	1.58	1.51	0.50	0.57
850	2.22	30	2.73	2.43	0.49	0.49
E_{act}			25.58	19.32		

Αν συγκρίνουμε τις τιμές των πυκνοτήτων ανταλλαγής ρεύματος στις περιπτώσεις του H₂ και CO, φαίνεται ότι ο ρυθμός της ηλεκτροχημικής οξείδωσης του H₂ είναι δύο φορές υψηλότερος σε σχέση με την περίπτωση τροφοδοσίας CO, ένα αποτέλεσμα που συμφωνεί με τα συμπεράσματα που έχουν προκύψει από συναφείς εργασίες [36], οι οποίες συγκεκριμένα τονίζουν ότι οι τιμές των πυκνοτήτων ανταλλαγής ρεύματος στις περιπτώσεις του H₂ είναι 2-3 φορές μεγαλύτερες από αυτές που επιτυγχάνονται με χρήση CO. Συνεπώς, οι παρατηρήσεις είναι οι ίδιες περίπου με την περίπτωση του H₂, άρα ο μηχανισμός στην περίπτωση του CO είναι δυνατό να προχωράει μέσω πάλι της διάχυσης του πλεγματικού οξυγόνου.

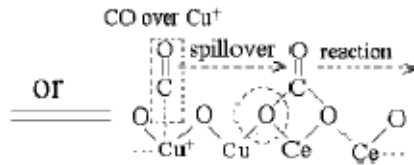
Αρχικά ο μηχανισμός ξεκινά με την ρόφηση του CO στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου:



Το CO είναι δυνατό να ροφηθεί είτε γραμμικά ως καρβονυλικό είδος στις ενεργές θέσεις Cu⁺ [38]:



ή ως γεφυρωμένο είδος στην διεπιφάνεια Cu-CeO₂:



Ταυτόχρονα, το πλεγματο οξυγόνο μετακινείται σε μία επιφανειακή θέση της YSZ, (YSZ):



ενώ στην συνέχεια το επιφανειακά πλεγματο οξυγόνο οξειδώνεται προς μονο-φορτισμένο άτομο οξυγόνο και αποδίδει ένα ηλεκτρόνιο στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου:



Τα ροφημένα είδη του CO αλληλεπιδρούν με το πλεγματο οξυγόνο του CeO₂ προς παραγωγή CO₂ και μία κενή πλεγματοική θέση οξυγόνου στο CeO₂:



Τέλος, η κενή θέση στο CeO₂, αναπληρώνεται με το μονο-φορτισμένο άτομο οξυγόνου απελευθερώνοντας ταυτόχρονα ένα ηλεκτρόνιο:



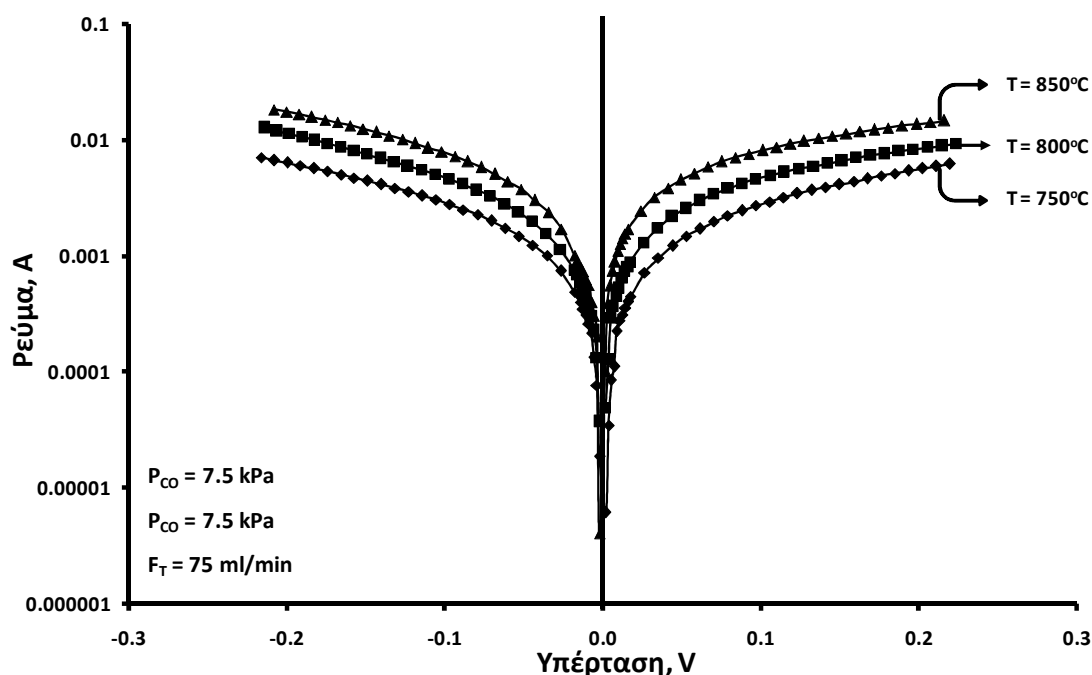
Στην συγκεκριμένη περίπτωση τα βήματα (4.31) και (4.33) θεωρούνται πιθανά στάδια που ίσως καθορίζουν τον ρυθμό της αντίδρασης ηλεκτροχημικής οξείδωσης του CO.

Γ. Μίγμα υδρογόνου-μονοξειδίου του άνθρακα

Το αέριο σύνθεσης αποτελείται από ένα μίγμα υδρογόνου (H₂) και μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και χρησιμοποιείται ως καύσιμο για παραγωγή ισχύος αλλά και ως πρώτη ύλη στη χημική βιομηχανία. Επίσης, τα συγκεκριμένα μίγματα H₂ και CO είναι δυνατό να προκύψουν, σε

διάφορες αναλογίες, από διεργασίες θερμοχημικής μετατροπής της βιομάζας (π.χ. αεριοποίηση, πυρόλυση). Για τους παραπάνω λόγους, εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα του ηλεκτροδίου Cu-CeO₂ για την ηλεκτρο-οξείδωση τόσο το H₂ όσο και το CO.

Στο Σχήμα 4.14 παριστάνονται οι απαλλαγμένες ωμικής πτώσης τάσης καμπύλες ln(I)-η της διεπιφάνειας CuCeO₂/YSZ. Στις θερμοκρασίες διεξαγωγής των μετρήσεων, 750-850°C, και για P_{H2}=P_{CO}=7.5 kPa, οι πειραματικές τιμές ln(I)-η παρουσιάζουν τη μορφή τυπικών διαγραμμάτων Tafel σε όλο το εύρος των εφαρμοζόμενων υπερτάσεων.



Σχήμα 4.14: Διαγράμματα Tafel σε σταθερή μερική πίεση των καυσίμων, για P_{H2}=P_{CO}= 7.5 kPa.

Στην περίπτωση της ταυτόχρονης παρουσίας των H₂ και CO έχει ειπωθεί ότι σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (water gas shift, WGS). Μάλιστα έχει επισημανθεί ότι η οξείδωση του υδρογόνου πραγματοποιείται στην τριεπιφάνεια, ενώ το CO οξειδώνεται εμμέσως μέσω της WGS, της οποίας η ισορροπία μετατοπίζεται λόγω του παραγόμενου H₂O από την ηλεκτρο-οξείδωση του H₂ [37]. Παρ' όλα αυτά παρουσία GDC (Gadolinia doped Ceria) και τα δύο χημικά είδη ηλεκτρο-οξειδώνονται προς H₂O και CO₂. Βέβαια και σε αυτή την περίπτωση ο ρυθμός της ηλεκτροχημικής οξείδωσης του υδρογόνου είναι πιο γρήγορος σε σχέση με το CO.

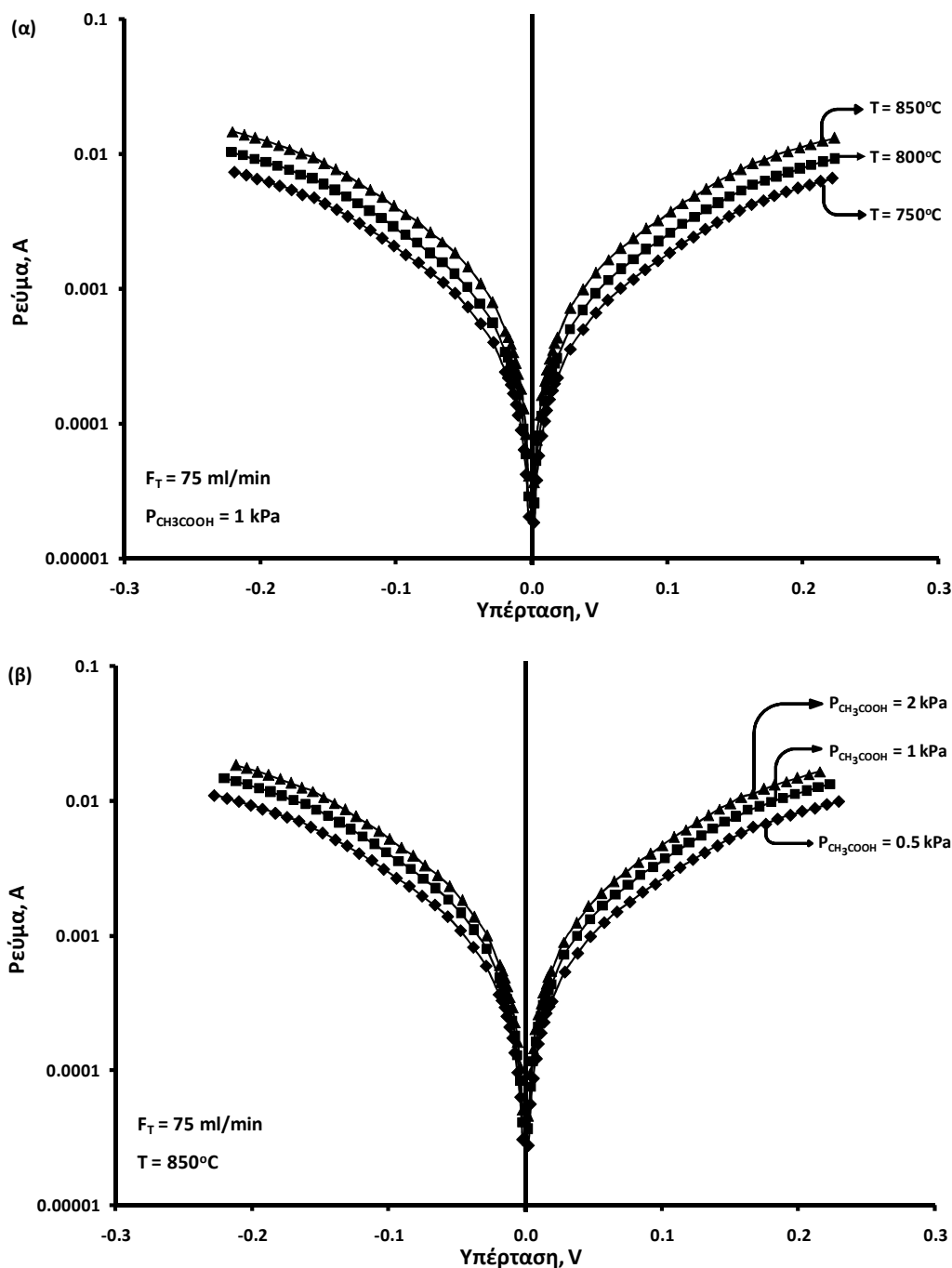
Πίνακας 4.4: Πειραματικά αποτελέσματα.

T, °C	R, ohm	P _{H2} /P _{CO} , kPa	I _{oa} (mA)	I _{oc} (mA)	a _a	a _c
750	4.84	7.5/7.5	1.06	1.36	0.54	0.53
800	2.82	7.5/7.5	1.72	2.62	0.49	0.51
850	2.30	7.5/7.5	2.57	3.31	0.19	0.50
E_{act}			20.44	20.23		

Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι ο ανοδικός και ο καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου ήταν και εδώ ίσος με 0.5 (πίνακας 4.4). Το a_a μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας ενώ η θερμοκρασία φαίνεται να μην επηρεάζει τις τιμές του a_c . Επίσης, οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης ήταν παρόμοιες με τις προηγούμενες περιπτώσεις. Και στην παρούσα περίπτωση, οι τιμές των καθοδικών πυκνοτήτων ρευμάτων ανταλλαγής ήταν γενικά μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες ανοδικές τιμές. Δηλαδή παρατηρείται η ίδια συμπεριφορά όπως στην περίπτωση όπου τροφοδοτήθηκαν ανεξάρτητα το H₂ και το CO. Τέλος, από τις επιτευχθείσες τιμές των πυκνοτήτων ρευμάτων ανταλλαγής, αποδεικνύεται ότι και τα δύο εν δυνάμει καύσιμα συνεισφέρουν στην παραγωγή ρεύματος, γιατί $I_{0(7.5\%H_2+7.5\%CO)} = I_{0(H_2, 15kPa)} + I_{0(CO, 15kPa)}$. Αυτή η παρατήρηση βρίσκεται σε αντίθεση με το τι έχει παρατηρηθεί γενικά σε ηλεκτρόδια Ni/YSZ, όπου στην περίπτωση ταυτόχρονης παρουσίας των H₂ και CO, η παραγόμενη ισχύ ουσιαστικά προέρχεται από την ηλεκτροχημική οξείδωση του H₂ και μόνο [36, 37].

Δ. Οξικό οξύ

Στο Σχήμα 4.15 παριστάνονται οι απαλλαγμένες ωμικής πτώσης τάσης καμπύλες ln(I)-η της διεπιφάνειας CuCeO₂/YSZ. Οι τιμές της υπέρτασης, η, οι οποίες παριστάνονται στον οριζόντιο άξονα προκύπτουν από τις αντίστοιχες τιμές των πειραματικών δεδομένων αφαιρώντας την ωμική πτώση τάσης του κελίου. Στις θερμοκρασίες διεξαγωγής των μετρήσεων, 750-850°C για P_{CH₃COOH} =1 kPa, (Σχήμα 4.15α) και 850°C για P_{CH₃COOH} =0.5-2 kPa (Σχήμα 4.15β) οι πειραματικές τιμές ln(I)-η παρουσιάζουν τη μορφή τυπικών διαγραμμάτων Tafel.

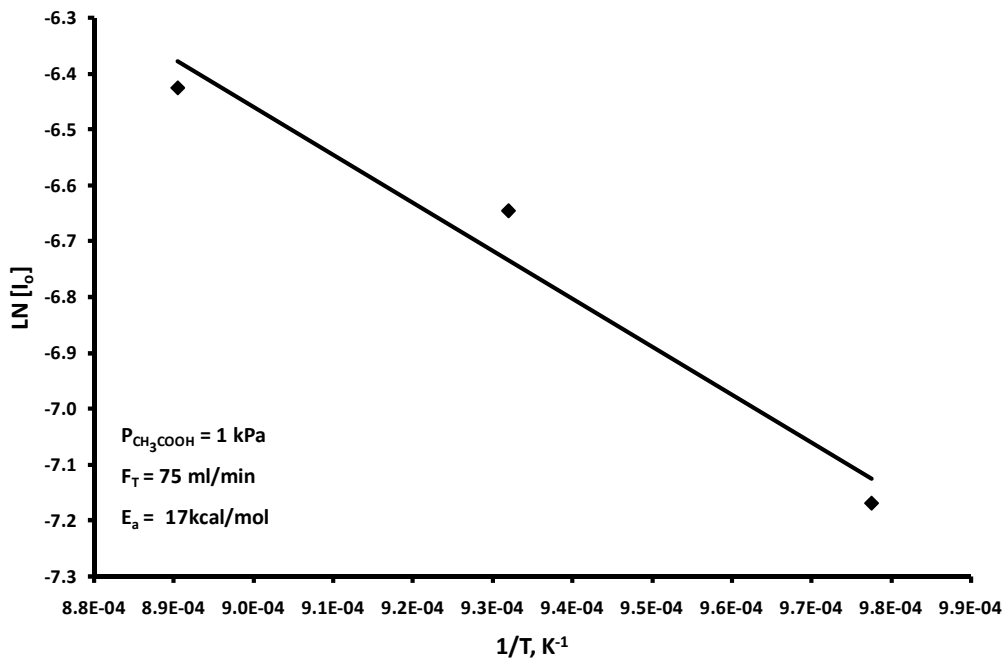


Σχήμα 4.15: Διαγράμματα Tafel α) σε σταθερή μερική πίεση οξικού οξέος για διάφορες θερμοκρασίες και β) σε σταθερή θερμοκρασία για διάφορες μερικές πιέσεις οξικού οξέος.

Οι φαινόμενοι συντελεστές μεταφοράς φορτίου α_a και α_c υπολογίζονται από τις κλίσεις των τμημάτων Tafel ή την προσομοίωση της I-η καμπύλης από την εξίσωση Butler-Volmer, ενώ οι τιμές του I_0 υπολογίζονται από την προεκβολή των τμημάτων Tafel για $\eta = 0$ και παρουσιάζονται στον πίνακα 4.5. Η ενέργεια ενεργοποίησης του ρεύματος ανταλλαγής κατά την τροφοδοσία του οξικού οξέος ήταν ίση με 17 kcal/mol (Σχήμα 4.16).

Πίνακας 4.5: Πειραματικά αποτελέσματα.

T, °C	R, ohm	P _{CH₃COOH} , kPa	I _{0a} (mA)	I _{0c} (mA)	a _a	a _c
750	4.27	1	0.77	1.08	0.89	0.80
800	2.84	1	1.30	1.47	0.89	0.85
850	2.03	1	1.62	2.11	0.89	0.89
850	2.05	0.5	1.26	1.60	0.91	0.85
850	2.08	2	2.30	2.60	0.92	0.93
E_{act}			17.07	15.26		



Σχήμα 4.16: Διάγραμμα Arrhenius των ανοδικών ρευμάτων ανταλλαγής, I_0 , ως προς το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας σε καταλύτη Cu-CeO₂.

Στην περίπτωση τροφοδοσίας οξικού οξέος, οι πειραματικές μετρήσεις έδειξαν ότι το $a_a = 0.9$ ενώ ο καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου αυξανόταν με την θερμοκρασία και την μερική πίεση του οξικού οξέος και κυμαινόταν από 0.8 έως 0.93. Συνεπώς στην συγκεκριμένη περίπτωση ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίου αλλάζει σε σχέση με τις περιπτώσεις τροφοδοσίας H₂, CO και ισομοριακού μίγματος H₂ και CO, όπου είχε βρεθεί ότι οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου ισούταν με $a_a = a_c = 0.5$. Στην συγκεκριμένη περίπτωση το άθροισμα των συντελεστών μεταφοράς φορτίου προσεγγίζει περίπου το 2. Συνεπώς είναι δυνατό να υποθεθεί, ότι η διεργασία μεταφοράς φορτίου αποτελείται από περισσότερα φαρανταϊκά βήματα. Επίσης, και εδώ ισχύει ότι $I_{0a} < I_{0c}$, ενώ οι αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης είναι παραπλήσιες. Οι τιμές των I_0 αυξάνουν με αύξηση της θερμοκρασίας και της P_{CH_3COOH} και

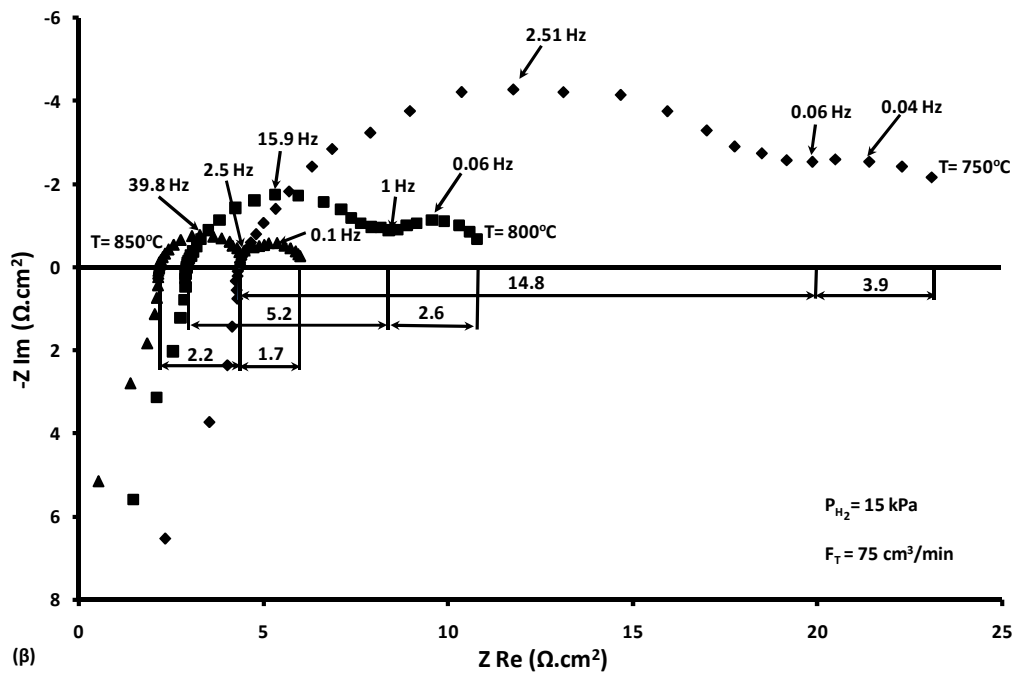
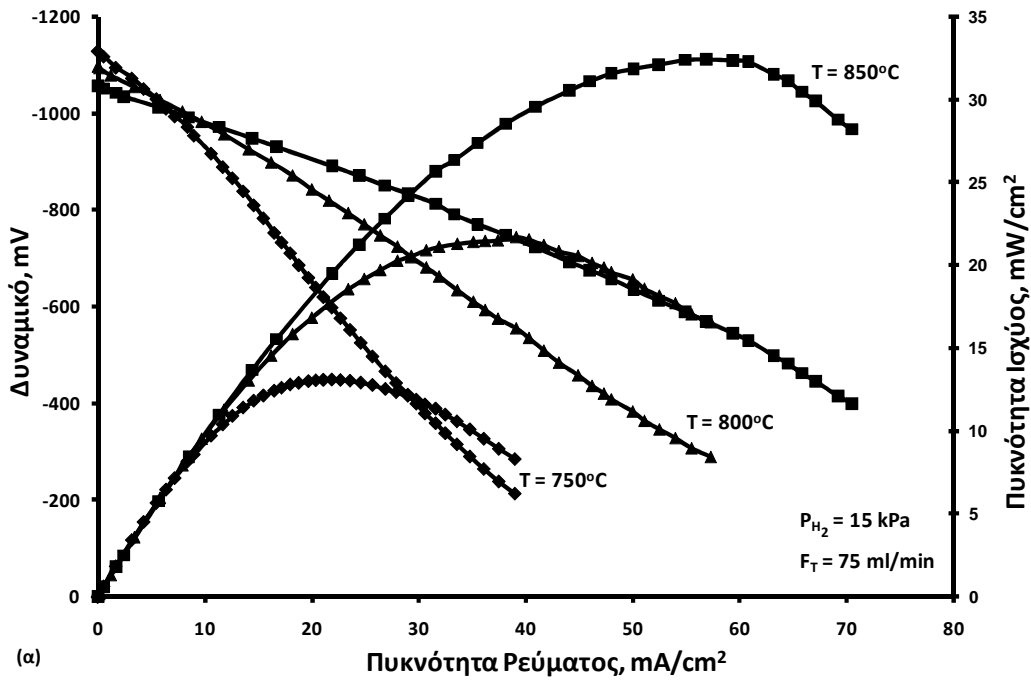
συγκρίνοντας τις τιμές για $P_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1 \text{ kPa}$, με τις αντίστοιχες περιπτώσεις της τροφοδοσίας H_2 και CO , φαίνεται ότι είναι σαφώς μεγαλύτερες από την περίπτωση του CO και προσεγγίζουν τις τιμές που επιτεύχθηκαν με χρήση H_2 .

Λαμβάνοντας υπόψη τις διεργασίες θερμικής και καταλυτικής διάσπασης του οξικού οξέος και τα προϊόντα της αντίδρασης (H_2 , CO , CH_4 , H_2O , CO_2 , C , C_3H_8), γίνεται φανερό ότι το σύστημα είναι πολυπλοκότερο σε σχέση με τις περιπτώσεις του υδρογόνου και του μονοξειδίου του άνθρακα. Στα προϊόντα υφίσταται άνθρακας, το οποίο έχει αποδειχθεί ότι συμμετέχει στις αντιδράσεις ηλεκτρο-οξειδωσης. Αυτό διαπιστώθηκε και στα πειράματα μελέτης της επίδρασης της υπέρτασης, όπου σε ανοδικές συνθήκες πόλωσης ο άνθρακας ξεκάθαρα μειωνόταν. Επίσης, το μεθάνιο σύμφωνα με τον Steele [39], προτάθηκε ότι σε ηλεκτρόδια GDC αλληλεπιδρά με το πλεγματοειδές οξυγόνο του GDC προς CO , H_2 και κενές πλεγματοειδείς θέσεις οξυγόνου. Συνεπώς, όλες αυτές οι φυσικές (διάχυση αντιδρώντων και ενδιάμεσων χημικών ειδών), χημικές (θερμική και καταλυτική διάσπαση, αναμόρφωση) και ηλεκτροχημικές (αντιδράσεις ηλεκτρο-οξειδωσης) διεργασίες, μεταβάλλουν τον μηχανισμό της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου σε σύγκριση με την περίπτωση των καυσίμων H_2 και CO , όπως αποδείχθηκε και από τους διαφορετικούς συντελεστές μεταφοράς φορτίου που υπολογίστηκαν στην παρούσα περίπτωση.

4.3.3 Λειτουργία κυψέλης καυσίμου

A. Υδρογόνο

Στην συνέχεια μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά δυναμικού-πυκνότητας ρεύματος και πυκνότητας ισχύος-πυκνότητας ρεύματος της κυψέλης τόσο συναρτήσει της θερμοκρασίας (Σχήμα 4.17α) για $P_{\text{H}_2} = 15 \text{ kPa}$ όσο και συναρτήσει της P_{H_2} σε σταθερή θερμοκρασία (Σχήμα 4.18α). Οι τιμές OCV φαίνεται να μειώνονται σε απόλυτες τιμές με αύξηση της θερμοκρασίας καθώς και με τη μείωση της P_{H_2} . Η συσχέτιση του δυναμικού της κυψέλης με την πυκνότητα ρεύματος είναι σε κάθε περίπτωση γραμμική και αποδίδεται στην ωμική υπέρταση. Η απουσία της υπέρτασης ενεργοποίησης δε σημαίνει ότι δεν υφίσταται, αλλά ότι είναι πολύ μικρή σε σχέση με την ωμική υπέρταση. Το γεγονός αυτό είναι θετικό, αφού αποδεικνύει ότι η ηλεκτροχημική οξείδωση του υδρογόνου σε ηλεκτρόδια Cu-CeO_2 πραγματοποιείται με πολύ γρήγορο ρυθμό. Γενικά, παρατηρήθηκε ότι τόσο με την αύξηση της θερμοκρασίας (Σχ. 4.17α) όσο και της P_{H_2} (Σχ. 4.18α), αυξανόταν και η παραγόμενη ισχύ στην κυψέλη καυσίμου.

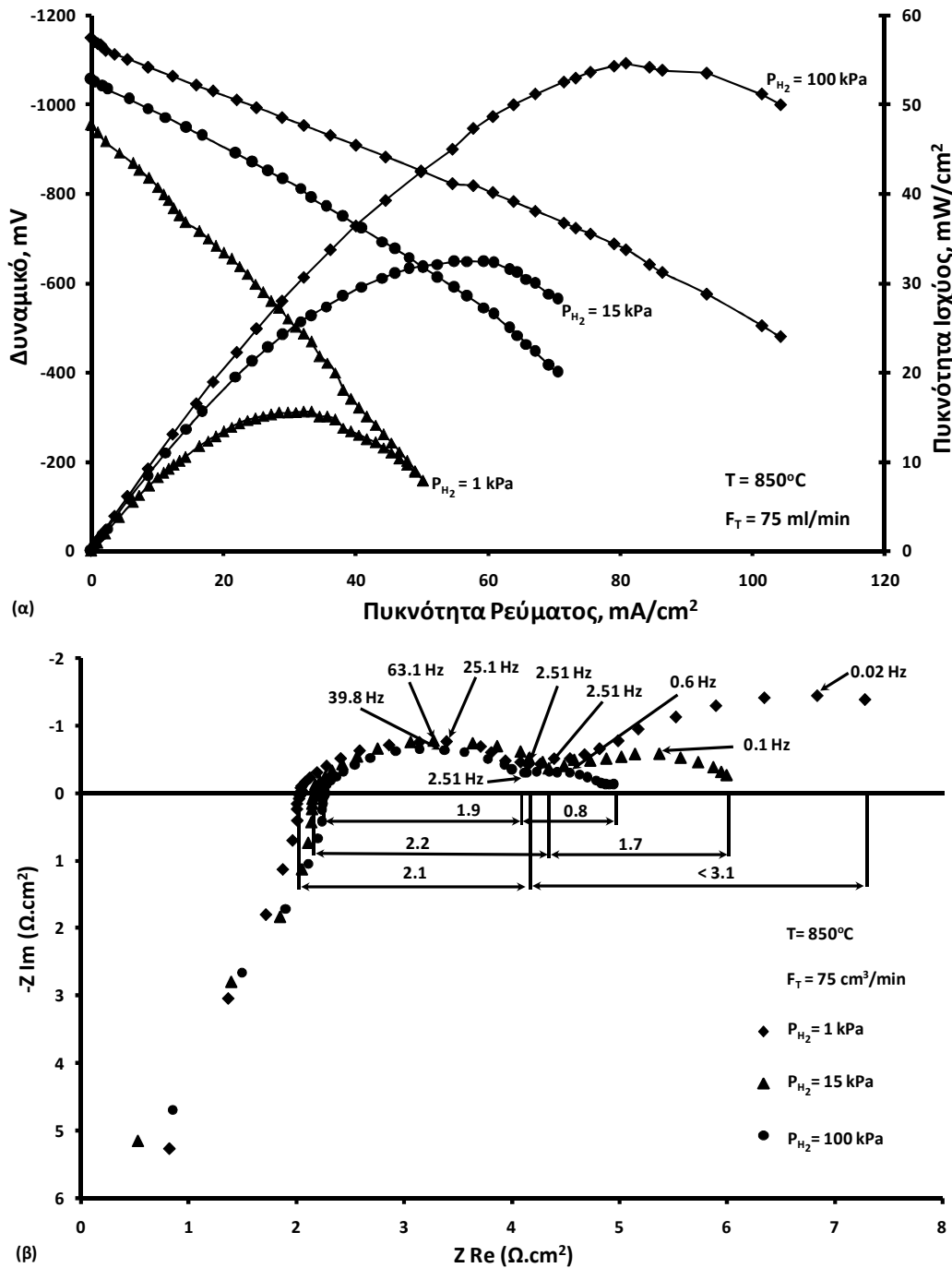


Σχήμα 4.17: Επίδραση της θερμοκρασίας α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.

Όσον αφορά στις μετρήσεις της φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης παρατηρείται πως με αύξηση της θερμοκρασίας η συνολική αντίσταση της κυψέλης (ASR) μειώνεται (Σχήμα 4.17β), από 4.3 Ω*cm² στους 750°C σε 2.2 Ω*cm² στους 850°C, ενώ δεν

επηρεάζεται σημαντικά από την αύξηση της P_{H_2} . Η καμπύλη παρουσιάζει δύο τόξα σε χαμηλές συχνότητες. Δεδομένου ότι η άνοδος, η κάθοδος και ο ηλεκτρολύτης ήταν ίδια σε όλες τις περιπτώσεις, οι αλλαγές στα φάσματα μπορούν να αποδοθούν μόνο στις διαφορετικές ηλεκτρο-χημικές διεργασίες (1^ο τόξο) και στα φαινόμενα διάχυσης (2^ο τόξο) που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο σε συνθήκες λειτουργίας κυψέλης καυσίμου. Όσο η θερμοκρασία μειώνεται και τα δύο τόξα μεγαλώνουν σε μέγεθος, υποδηλώνοντας ότι η διεπιφανειακή αντίσταση και τα προβλήματα διάχυσης αυξάνονται με μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψέλης, π.χ. για την περίπτωση των ηλεκτροχημικών δράσεων η αντίσταση από $14.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ στους 750°C μειώνεται σε $2.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ στους 850°C . Παρατηρείται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας, ενισχύεται η ενεργοποίηση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και περιορίζονται τα προβλήματα διάχυσης, ενώ δεν υφίστανται σημαντικές μεταβολές στην περίπτωση των διαφορετικών μερικών πιέσεων H_2 . Η ισχύς σχεδόν τριπλασιάζεται με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 750°C στους 850°C (Σχ. 4.17α). Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος, $32.4 \text{ mW}/\text{cm}^2$, επιτεύχθηκε στη θερμοκρασία των 850°C και αντιστοιχεί σε $I = 59.4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ και $V = -545 \text{ mV}$.

Κατή την επίδραση της μερικής πίεσης του H_2 τα φάσματα της σύνθετης αντίστασης αποτελούνται επίσης από δύο τόξα, τα οποία επικεντρώνονται σε χαμηλές επίσης συχνότητες (Σχ. 4.18β). Η διεπιφανειακή υπέρταση παραμένει σχεδόν ίδια ($2.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $2.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ και $1.9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ για P_{H_2} 1, 15 και 100 kPa, αντίστοιχα). Όσον αφορά την παραγόμενη πυκνότητα ισχύος (Σχ. 4.18α), αυξάνει με αύξηση της P_{H_2} , και για $P_{H_2} = 100 \text{ kPa}$ η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ήταν ίση με $54.6 \text{ mW}/\text{cm}^2$ για $I = 80.9 \text{ mA}/\text{cm}^2$ και $V = -675 \text{ mV}$.

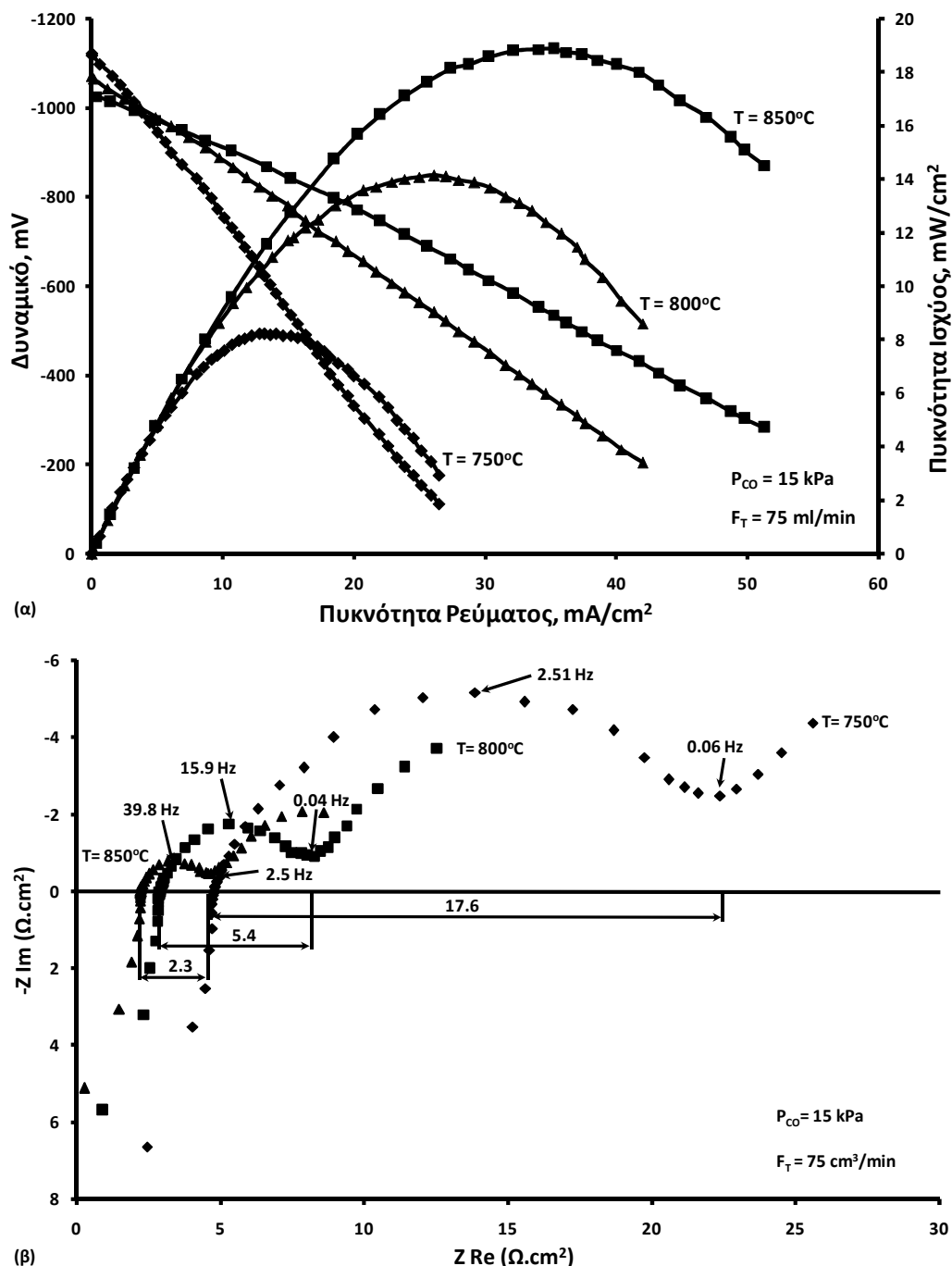


Σχήμα 4.18: Επίδραση της P_{H_2} α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.

Β. Μονοξείδιο του άνθρακα

Επιπλέον μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά δυναμικού-πυκνότητας ρεύματος και πυκνότητας ισχύος της κυψέλης καυσίμου συναρτήσει της θερμοκρασίας (Σχήμα 4.19α) για $P_{CO} = 15 \text{ kPa}$ και ως προς την P_{CO} σε σταθερή θερμοκρασία (Σχήμα 4.20α). Οι τιμές OCV

φαίνεται να μειώνονται σε απόλυτες τιμές με αύξηση της θερμοκρασίας καθώς και με τη μείωση της P_{CO} . Η συσχέτιση του δυναμικού της κυψέλης με την πυκνότητα ρεύματος είναι σε κάθε περίπτωση γραμμική και αποδίδεται στην ωμική υπέρταση. Γενικά, παρατηρήθηκε ότι τόσο με την αύξηση της θερμοκρασίας (Σχ. 4.19α) όσο και της P_{CO} (Σχ. 4.20α), αυξανόταν και η παραγόμενη ισχύ στην κυψέλη καυσίμου.

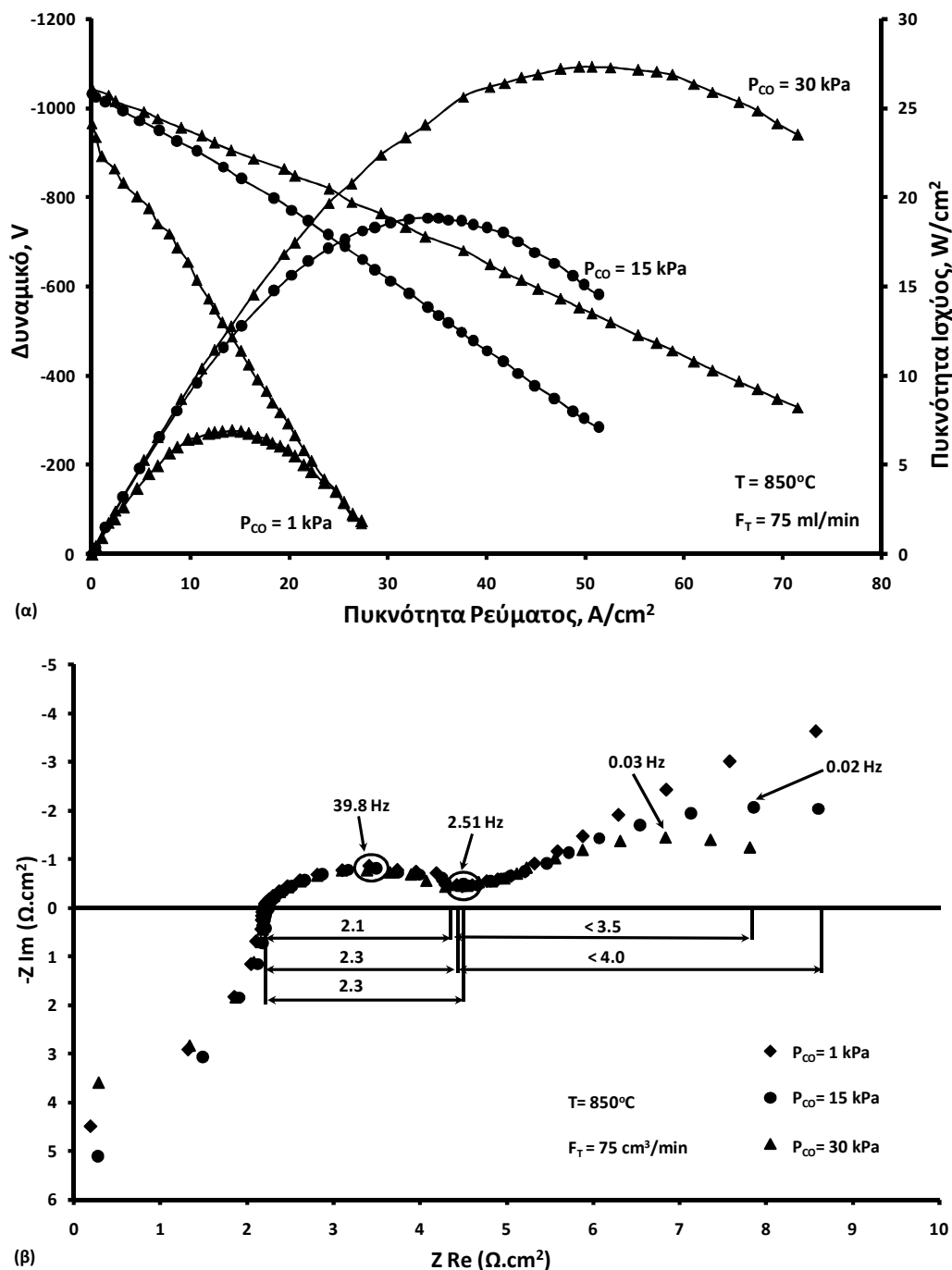


Σχήμα 4.19: Επίδραση της θερμοκρασίας α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.

Όσον αφορά στις μετρήσεις της φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης παρατηρείται πως με αύξηση της θερμοκρασίας η συνολική αντίσταση της κυψέλης (ASR) μειώνεται (Σχήμα 4.19β), από $4.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ στους 750°C σε $2.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ στους 850°C , ενώ δεν επηρεάζεται σημαντικά από την αύξηση της P_{CO} . Η καμπύλη παρουσιάζει ένα τόξο σε χαμηλές συχνότητες. Και στην παρούσα περίπτωση η άνοδος, η κάθοδος και ο στερεός ηλεκτρολύτης ήταν ίδια σε όλες τις περιπτώσεις, οπότε οι αλλαγές στα φάσματα μπορούν να αποδοθούν μόνο στις διαφορετικές ηλεκτρο-χημικές διεργασίες και στα φαινόμενα διάχυσης που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο. Όσο η θερμοκρασία αυξάνει τα τόξα γίνονται μικρότερα, υποδηλώνοντας ότι η διεπιφανειακή αντίσταση αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας. Παρατηρείται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας, ενισχύεται η ενεργοποίηση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και περιορίζονται τα προβλήματα διάχυσης, ενώ δεν υφίστανται σημαντικές μεταβολές στην περίπτωση των διαφορετικών μερικών πιέσεων CO . Επίσης παρατηρείται ότι τα φάσματα καταλήγουν σε μια τυπική μορφή Warburg, υποδεικνύοντας ότι υφίστανται προβλήματα διάχυσης (μεταφοράς μάζας), τα οποία γίνονται εντονότερα σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η ισχύς σχεδόν διπλασιάζεται με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 750°C στους 850°C (Σχ. 4.19α). Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος, $18.9 \text{ mW}/\text{cm}^2$, επιτεύχθηκε στη θερμοκρασία των 850°C και αντιστοιχεί σε $I = 35.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ και $V = -536 \text{ mV}$.

Κατή την επίδραση της μερικής πίεσης του CO τα φάσματα της σύνθετης αντίστασης αποτελούνται από ένα τόξο, το οποίο επικεντρώνεται σε χαμηλές επίσης συχνότητες (Σχ. 4.20β). Η υπέρταση της διεπιφανειακής αντίστασης παραμένει σχεδόν ίδια ($2.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $2.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ και $2.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ για P_{CO} 1, 15 και 30 kPa αντιστοίχα). Όσον αφορά την παραγόμενη πυκνότητα ισχύος (Σχ. 4.20α), αυξάνει με αύξηση της P_{CO} , και για $P_{\text{CO}} = 30 \text{ kPa}$ η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ήταν ίση με $27.3 \text{ mW}/\text{cm}^2$ για $I = 50.6 \text{ mA}/\text{cm}^2$ και $V = -540 \text{ mV}$.

Συγκριτικά για ίδιες συγκεντρώσεις H_2 και CO , η απόδοση της κυψέλης καυσίμου όταν η τροφοδοσία αποτελούνταν από CO προσέγγιζε περίπου το 60% της αντιστοιχης παραγόμενης ισχύος με τροφοδοσία H_2 .

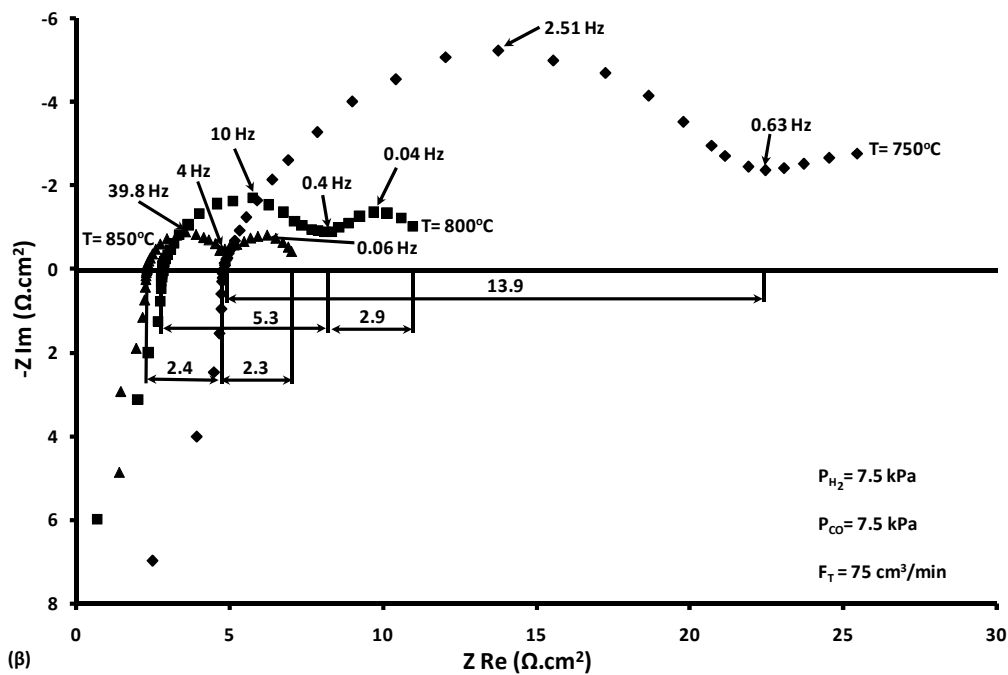
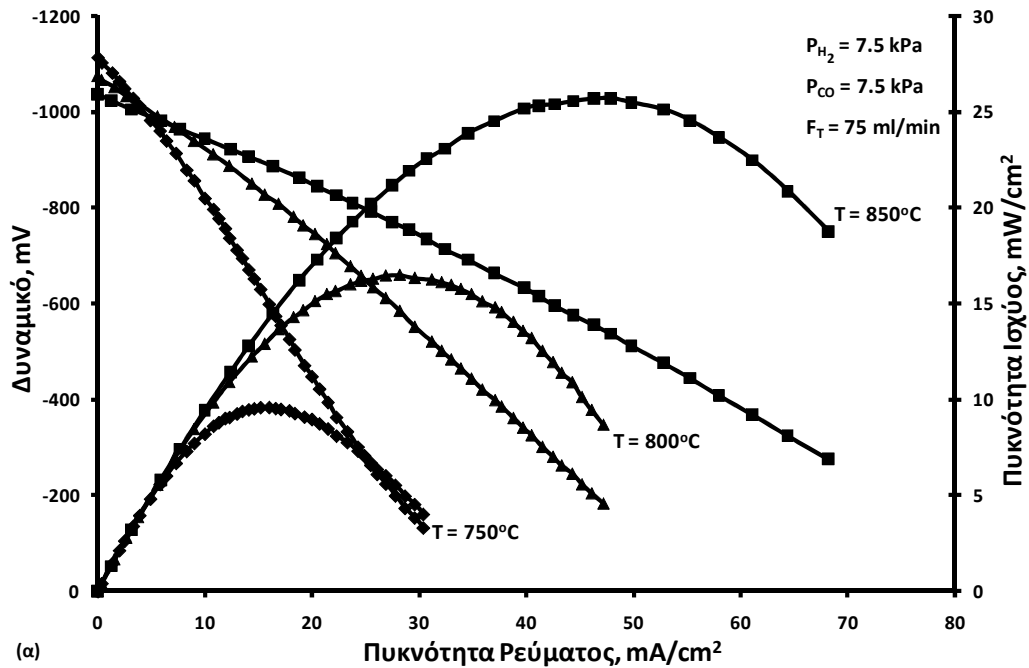


Σχήμα 4.20: Επίδραση της P_{CO} α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.

Γ. Μίγμα υδρογόνου-μονοξειδίου του άνθρακα

Επιπλέον, όπως και στην περίπτωση της μελέτης των φαινομένων πόλωσης της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, εξετάστηκαν τα χαρακτηριστικά της κυψέλης καυσίμου τόσο συναρτήσει της θερμοκρασίας (Σχήμα 4.21α) για $P_{H_2}=P_{CO}= 7.5$ kPa όσο και για διάφορα ισομοριακά μίγματα H_2 και CO , σε θερμοκρασία $850^\circ C$ (Σχήμα 4.22α). Οι τιμές OCV

φαίνεται να μειώνονται σε απόλυτες τιμές με αύξηση της θερμοκρασίας καθώς και με τη μείωση των P_{H_2} και P_{CO} .



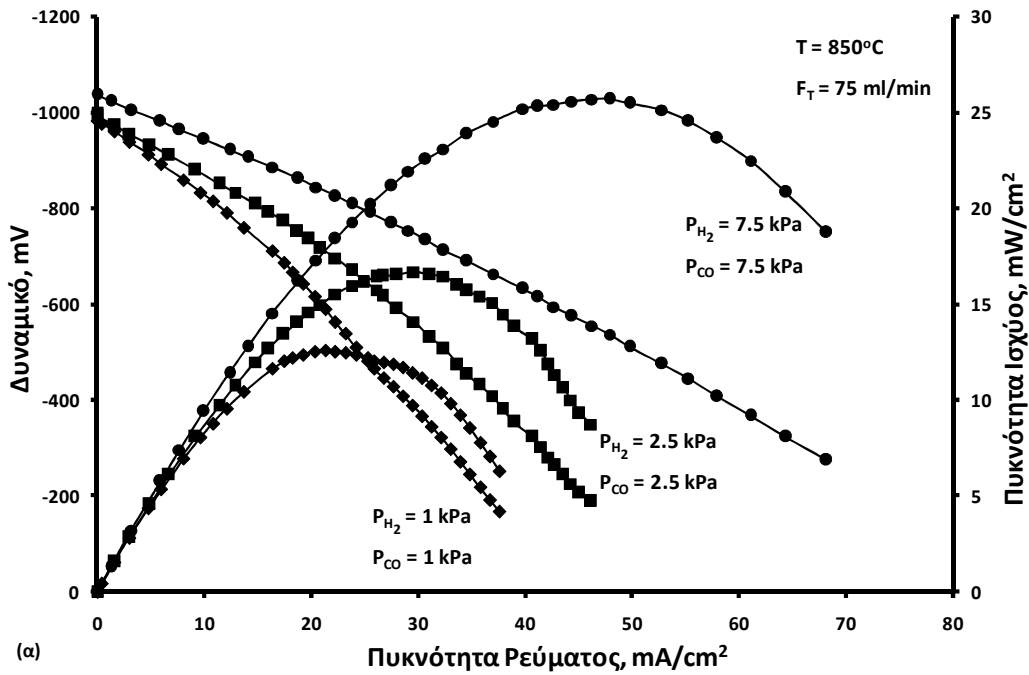
Σχήμα 4.21: Επίδραση της θερμοκρασίας α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.

Η συσχέτιση του δυναμικού της κυψέλης με την πυκνότητα ρεύματος είναι σε κάθε περίπτωση γραμμική και αποδίδεται στην ωμική υπέρταση, υποδηλώνοντας ότι η υπέρταση

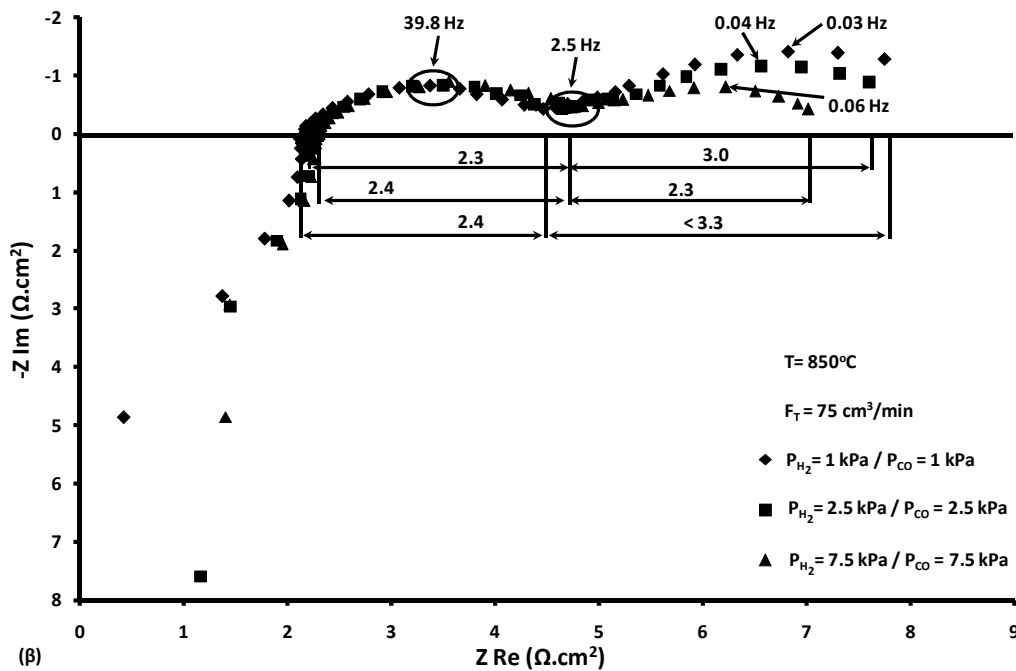
ενεργοποίησης είναι σχετικά χαμηλή, επιβεβαιώνοντας την ικανότητα των ηλεκτροδίων Cu-CeO₂ να ηλεκτρο-οξειδώνουν το συγκεκριμένο μίγμα καυσίμων. Γενικά, παρατηρήθηκε ότι τόσο με την αύξηση της θερμοκρασίας (Σχ. 4.21α) όσο και των P_{H₂} και P_{CO} (Σχ. 4.22α), αυξανόταν και η παραγόμενη ισχύ στην κυψέλη καυσίμου.

Όσον αφορά στις μετρήσεις της φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης παρατηρείται πως με αύξηση της θερμοκρασίας η συνολική αντίσταση της κυψέλης (ASR) μειώνεται (Σχήμα 4.21β), από 4.8 Ω*cm² στους 750°C σε 2.3 Ω*cm² στους 850°C, ενώ δεν επηρεάζεται σημαντικά από την αύξηση των μερικών πιέσεων. Η καμπύλη παρουσιάζει δύο τόξα σε χαμηλές συχνότητες. Δεδομένου ότι η άνοδος, η κάθοδος και ο ηλεκτρολύτης ήταν ίδια σε όλες τις περιπτώσεις, οι αλλαγές στα φάσματα μπορούν να αποδοθούν μόνο στις διαφορετικές ηλεκτρο-χημικές διεργασίες και στα φαινόμενα διάχυσης που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο σε λειτουργία κυψέλης καυσίμου. Παρατηρείται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας, ενισχύεται η ενεργοποίηση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και περιορίζονται τα προβλήματα διάχυσης, ενώ δεν υφίστανται σημαντικές μεταβολές στην περίπτωση των διαφορετικών μερικών πιέσεων. Η ισχύς σχεδόν διπλασιάζεται με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 750°C στους 850°C (Σχ. 4.21α). Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος, 25.7 mW/cm², επιτεύχθηκε στη θερμοκρασία των 850°C και αντιστοιχεί σε I= 47.9 mA/cm² και V= -537 mV.

Κατή την επίδραση των μερικών πιέσεων του H₂ και του CO τα φάσματα της σύνθετης αντίστασης αποτελούνται επίσης από δύο τόξα, τα οποία επικεντρώνονται σε χαμηλές επίσης συχνότητες (Σχ. 4.22β). Η διεπιφανειακή αντίσταση παραμένει σχεδόν σταθερή για όλα τα εξεταζόμενα μίγματα τροφοδοσίας (2.3 Ω*cm², 2.4 Ω*cm² και 2.4 Ω*cm² για P_{H₂}=P_{CO} 1, 2.5 και 7.5 kPa αντίστοιχα). Τέλος, η παραγόμενη πυκνότητα ισχύος (Σχ. 4.22α), αυξάνει με αύξηση της P_{H₂} και P_{CO}.



(α)

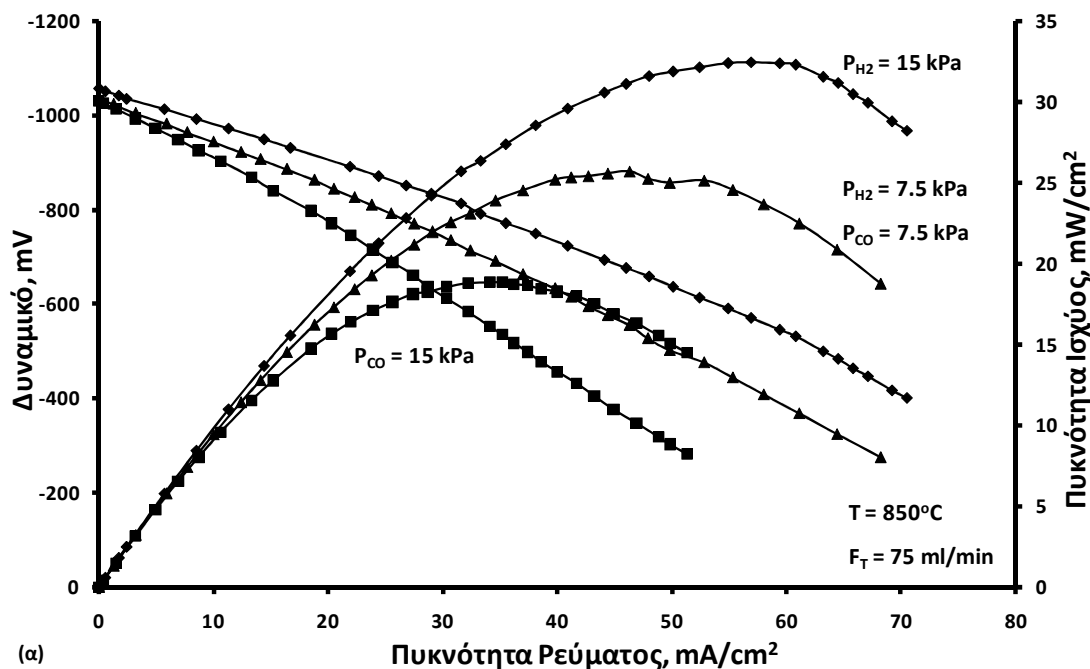


(β)

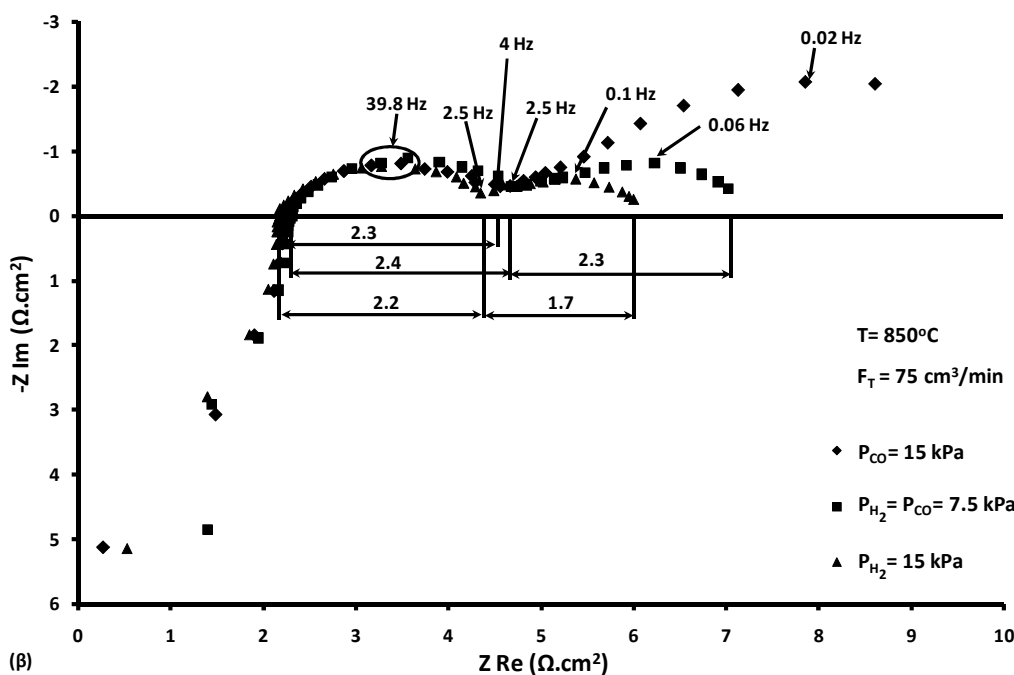
Σχήμα 4.22: Επίδραση της αναλογίας P_{H₂}/P_{CO} α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.23 η απόδοση της κυψέλης καυσίμου όταν αυτή λειτουργεί με μίγμα H₂ και CO βρίσκεται ανάμεσα στις αποδόσεις που επιτυγχάνονται με την αποκλειστική χρήση των δύο αυτών καυσίμων. Παρατηρείται λοιπόν ότι το αποδοτικότερο καύσιμο είναι το υδρογόνο, το μονοξείδιο του άνθρακα βρίσκεται περίπου στο 60% της απόδοσης του υδρογόνου

ενώ η απόδοση του ισομοριακού μίγματος βρίσκεται περίπου ανάμεσα στις αποδόσεις των άλλων δύο περιπτώσεων.



(α)



(β)

Σχήμα 4.23: Συγκριτικό διάγραμμα αερίων πυρόλυσης βιομάζας α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.

Δ. Οξικό οξύ

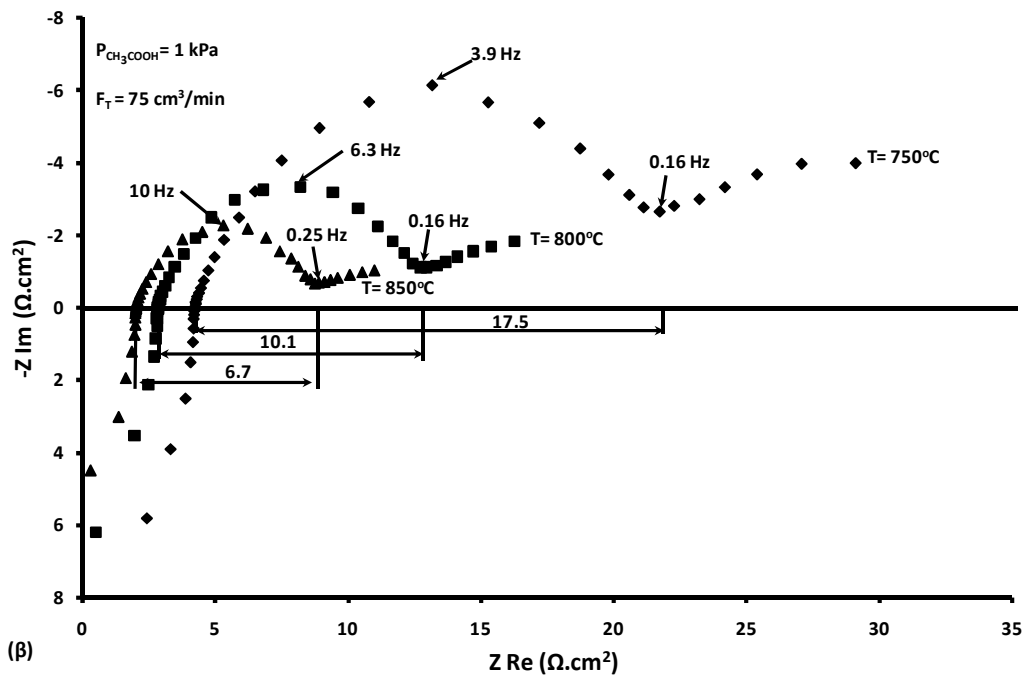
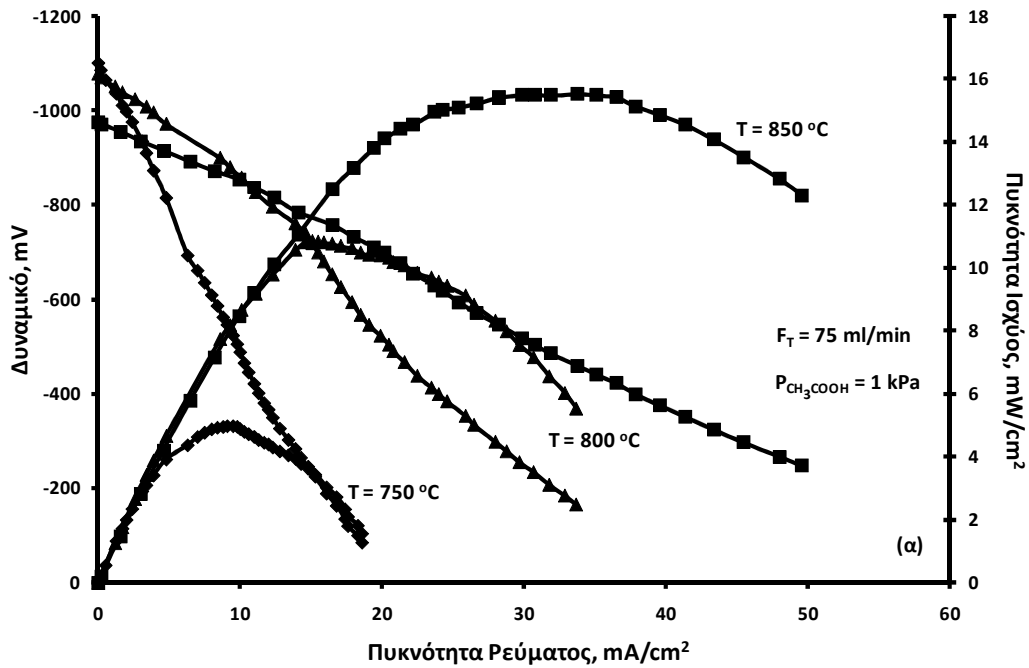
Στην παράγραφο 4.3.1 παρουσιάστηκε μία ξεκάθαρη εικόνα όσον αφορά τη μετατροπή του οξικού οξέος, το σχηματισμό του άνθρακα και την κατανομή των παραγόμενων προϊόντων,

κατά τη διάρκεια της άμεσης τροφοδοσίας αερίου μίγματος $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{He}$ τόσο σε συνθήκες ανοιχτού όσο και σε κλειστού κυκλώματος. Στην παρούσα παράγραφο θα παρουσιαστεί η δυνατότητα παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος με άμεση τροφοδοσία οξικού οξέος.

Στο Σχήμα 4.24α απεικονίζονται τα χαρακτηριστικά V-I-P της κυψέλης καυσίμου για $P_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1 \text{ kPa}$ σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας 750, 800 και 850°C. Η κυψέλη Cu-CeO₂/YSZ/Pt εμφάνισε δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCV) περίπου 1.1 V. Παρατηρείται ότι η συσχέτιση του δυναμικού της κυψέλης με την πυκνότητα ρεύματος είναι γραμμική, υποδηλώνοντας την επικράτηση της ωμικής υπέρτασης έναντι των υπερτάσεων ενεργοποίησης και συγκέντρωσης. Η ωμική υπέρταση οφείλεται κυρίως στην αντίσταση του στερεού ηλεκτρολύτη, των ηλεκτροδίων καθώς και όλων των υπολοίπων ηλεκτρικών συνδέσεων. Στο Σχήμα 4.24β απεικονίζονται τα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ίδιες με αυτές του Σχήματος 4.24α.

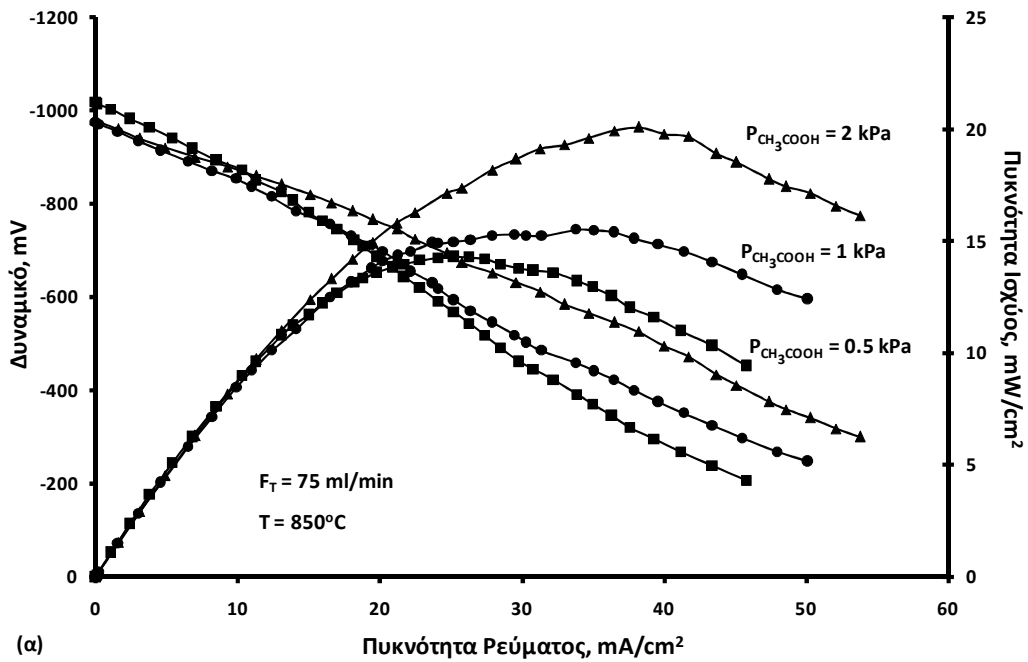
Παρατηρείται ξεκάθαρα ότι με αύξηση της θερμοκρασίας το σημείο τομής της καμπύλης με τον πραγματικό άξονα, που αντιστοιχεί στο ωμικό τμήμα της σύνθετης αντίστασης (ASR), μειώνεται από 4.3 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ στους 750°C σε 2.0 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ στους 850°C. Όπως φαίνεται για όλες τις θερμοκρασίες οι οποίες μελετήθηκαν τα φάσματα της σύνθετης αντίστασης αποτελούνται από ένα τόξο, το οποίο επικεντρώνεται σε διαφορετικές συχνότητες, π.χ. 3.9, 6.3 και 10.0 Hz για 750, 800 και 850°C αντίστοιχα, στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων. Εφόσον η κάθοδος και ο ηλεκτρολύτης παραμένουν ίδιοι σε όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν, οι αλλαγές στα φάσματα της σύνθετης αντίστασης μπορούν να αποδοθούν μόνο στις ανοδικές ηλεκτροχημικές διεργασίες, και πιο συγκεκριμένα στα συνολικά στάδια που συμπεριλαμβάνονται στην ηλεκτρο-οξείδωση του CH_3COOH και των παραγόμενων ειδών του. Όσο η θερμοκρασία μειώνεται τα τόξα γίνονται μεγαλύτερα, υποδηλώνοντας ότι η υπέρταση της διεπιφανειακής αντίστασης αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψέλης, π.χ. από 17.5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ στους 750°C σε 6.7 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ στους 850°C. Επιπλέον, σε χαμηλές θερμοκρασίες η υπέρταση της διεπιφανειακής αντίστασης καθορίζει την όλη διεργασία. Επίσης παρατηρείται ότι τα φάσματα καταλήγουν σε μία τυπική μορφή Warburg, υποδεικνύοντας ότι υπάρχουν προβλήματα διάχυσης, τα οποία γίνονται εντονότερα σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Παράλληλα αυξάνοντας τη θερμοκρασία παρατηρείται αύξηση της παραγόμενης ισχύος της κυψέλης. Η ισχύς σχεδόν τριπλασιάζεται με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 750°C στους 850°C (Σχ. 4.24α). Η μέγιστη πυκνότητα

ισχύος, 15.5 mW/cm^2 , επιτεύχθηκε στη θερμοκρασία των 850°C και αντιστοιχεί σε $I = 33.8 \text{ mA/cm}^2$ και $V = -459 \text{ mV}$.

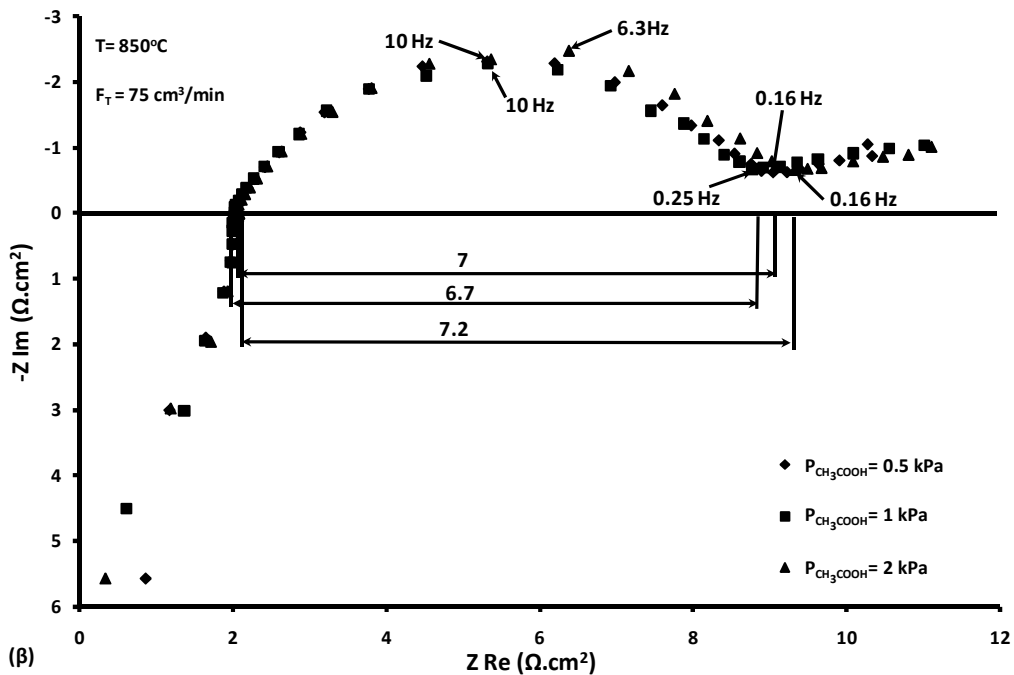


Σχήμα 4.24: Επίδραση της θερμοκρασίας α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.

Στο Σχήμα 4.25α απεικονίζεται η επίδραση της $P_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ (0.5, 1.0 και 2.0 kPa) στα χαρακτηριστικά V-I-P της κυψέλης καυσίμου σε σταθερή θερμοκρασία ίση με 850°C. Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος βρέθηκε ίσο με 1.0 V.



(α)

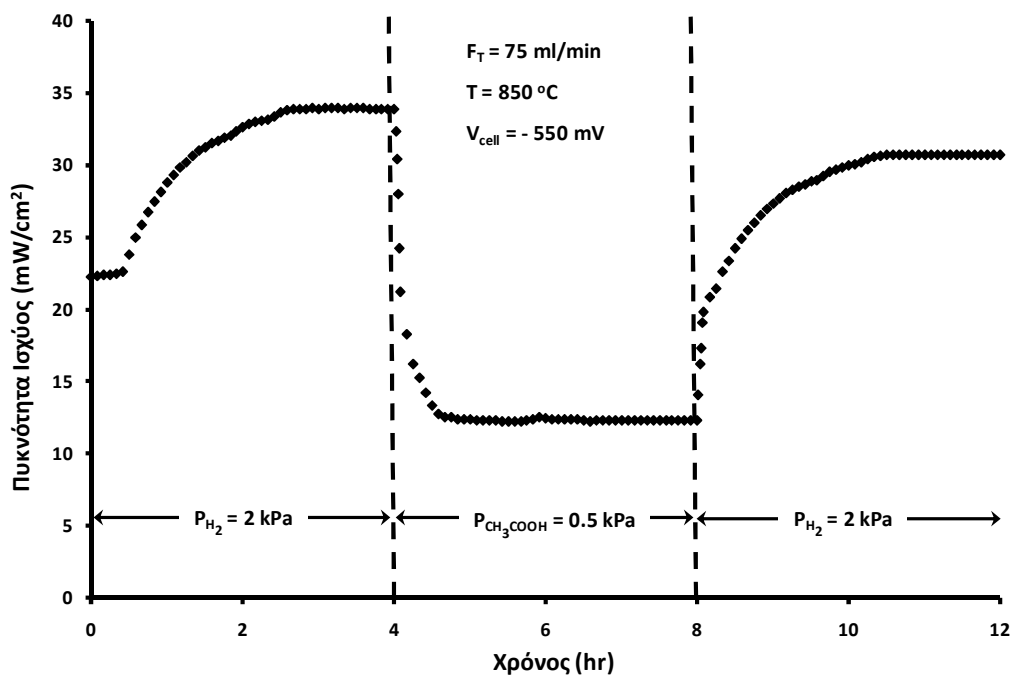


(β)

Σχήμα 4.25: Επίδραση της $P_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ και του υδρογόνου α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.

Σε κάθε περίπτωση η υπέρταση ενεργοποίησης θεωρείται αμελητέα υποδηλώνοντας ότι για $T=850^{\circ}\text{C}$ το βήμα της ηλεκτρο-οξειδωσης των καυσίμων σε ηλεκτρόδια Cu-CeO_2 είναι ταχύ. Τα ευθύγραμμα τμήματα της καμπύλης $V-I$ αντιστοιχούν στην ωμική υπέρταση, η οποία όπως διαπιστώνεται μειώνεται με αύξηση της $P_{\text{CH}_3\text{COOH}}$. Η παραγόμενη πυκνότητα ισχύος αυξάνει με αύξηση της $P_{\text{CH}_3\text{COOH}}$. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος, 20.1 mW/cm^2 , επιτεύχθηκε στη θερμοκρασία των 850°C και αντιστοιχεί σε $I=38.2 \text{ mA/cm}^2$ και $V=-526 \text{ mV}$. Τα αντίστοιχα φάσματα σύνθετης αντίστασης τα οποία ελήφθησαν στους 850°C για διάφορες τροφοδοσίες $P_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ (Σχήμα 4.25β) έδειξαν ότι η ωμική αντίσταση του ηλεκτρολύτη παραμένει σχεδόν ίδια για όλες τις περιπτώσεις. Και σ' αυτήν την περίπτωση τα φάσματα της σύνθετης αντίστασης αποτελούνται από ένα τόξο, το οποίο επικεντρώνεται σε διαφορετικές συχνότητες (10, 10 και 6.3 Hz για 0.5, 1.0 και 2.0 kPa αντίστοιχα). Η υπέρταση της διεπιφανειακής αντίστασης παρέμενε σχεδόν σταθερή σε όλες τις συγκεντρώσεις οξικού οξέος.

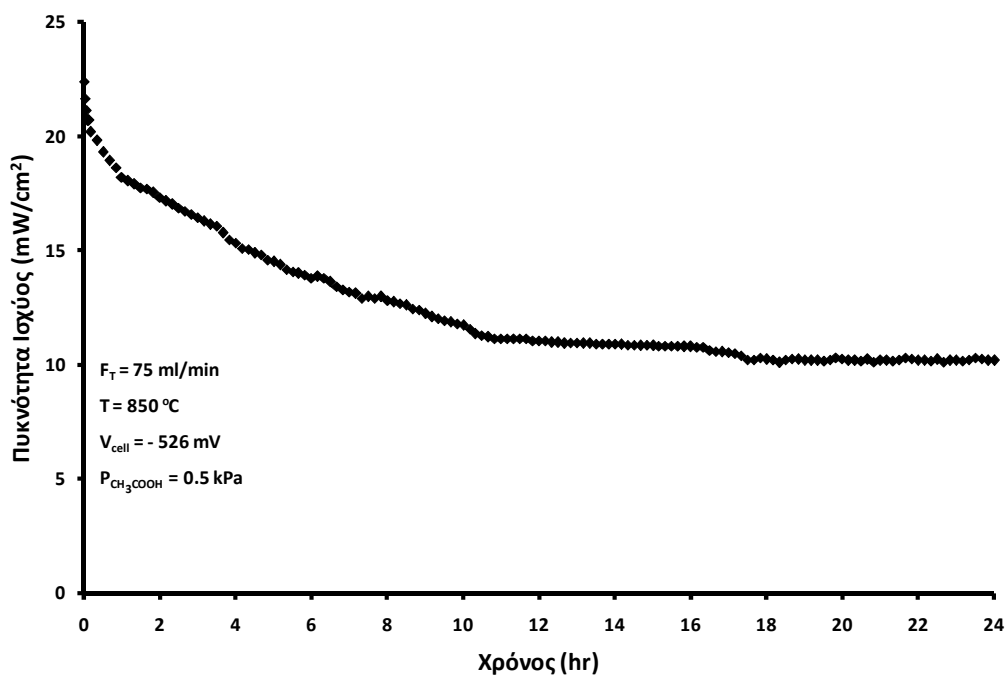
Προκειμένου να εξεταστεί η σταθερότητα της ανόδου Cu-CeO_2 πραγματοποιήθηκε ένας έλεγχος βηματικών μεταβολών, όπου καταγραφόταν συνεχώς η πυκνότητα ισχύος σε συνάρτηση με το χρόνο, αλλάζοντας διαδοχικά το μίγμα τροφοδοσίας. Στο Σχήμα 4.26 αποτυπώνεται η μεταβολή της πυκνότητας ισχύος, σε σταθερό δυναμικό ίσο με -0.55 V και θερμοκρασία 850°C .



Σχήμα 4.26: Έλεγχος βηματικών αλλαγών της τροφοδοσίας στην πυκνότητα ισχύος σε συνάρτηση με το χρόνο σε δυναμικό -0.55 V για διαφορετικό καύσιμο τροφοδοσίας (H_2 και CH_3COOH).

Αρχικά, η κυψέλη καυσίμου τροφοδοτήθηκε με 2% H₂ αραιωμένο σε He. Η επιτευχθείσα πυκνότητα ισχύος αυξανόταν σταδιακά κατά τη διάρκεια των δύο πρώτων ωρών ενώ για το υπόλοιπο χρονικό διάστημα παρέμενε σχεδόν σταθερή και ίση με 34 mW/cm². Μετά το πέρας της τέταρτης ώρας η τροφοδοσία του H₂ αντικαταστάθηκε με ένα μίγμα CH₃COOH αραιωμένο σε He ($P_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0.5 \text{ kPa}$) και όπως παρατηρείται και στο Σχήμα 4.26 η πυκνότητα ισχύος μειώθηκε ακαριαία στα 12.3 mW/cm² και παρέμεινε ανεπιπρόσβλητη για το υπόλοιπο χρονικό διάστημα. Στη συνέχεια και προκειμένου να ληφθεί μια πιο ξεκάθαρη εικόνα για μια πιθανή μείωση της απόδοσης της κυψέλης, τροφοδοτήθηκε και πάλι το αρχικό μίγμα του H₂. Η παραγόμενη ισχύς αυξήθηκε σταδιακά και μετά την πάροδο 2 ωρών έφτασε στα 30.7 mW/cm² πλησιάζοντας σχεδόν την αρχική της τιμή (μείωση κατά 9.7% σε σχέση με την αρχική τιμή).

Επιπλέον, όσον αφορά τον καταλύτη Cu-CeO₂ με αναλογία 70%/30% πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σταθερότητας στην κυψέλη καυσίμου. Τροφοδοτήθηκε CH₃COOH μερικής πίεσης 0.5 kPa για 24 ώρες σε θερμοκρασία 850°C σε συνθήκες μέγιστης ισχύος. Παρατηρήθηκε ότι η ισχύς της κυψέλης με το πέρασμα του χρόνου εμφάνιζε μία πτωτική τάση κατά τη διάρκεια των δέκα πρώτων ωρών (Σχήμα 4.27), ενώ στη συνέχεια άρχισε να παρατηρείται μία σχετική σταθεροποίηση του συστήματος για το υπόλοιπο χρονικό διάστημα. Το τελευταίο εξάωρο των μετρήσεων η ισχύς της κυψέλης παρέμενε σχεδόν σταθερή και περίπου ίση με 10.2 mW/cm².



Σχήμα 4.27: Έλεγχος σταθερότητας σε συνθήκες μέγιστης ισχύος.

4.4 Εσωτερική ατμο-αναμόρφωση του οξικού οξέος

4.4.1. Μελέτη της αντίδρασης ατμο-αναμόρφωση του οξικού οξέος

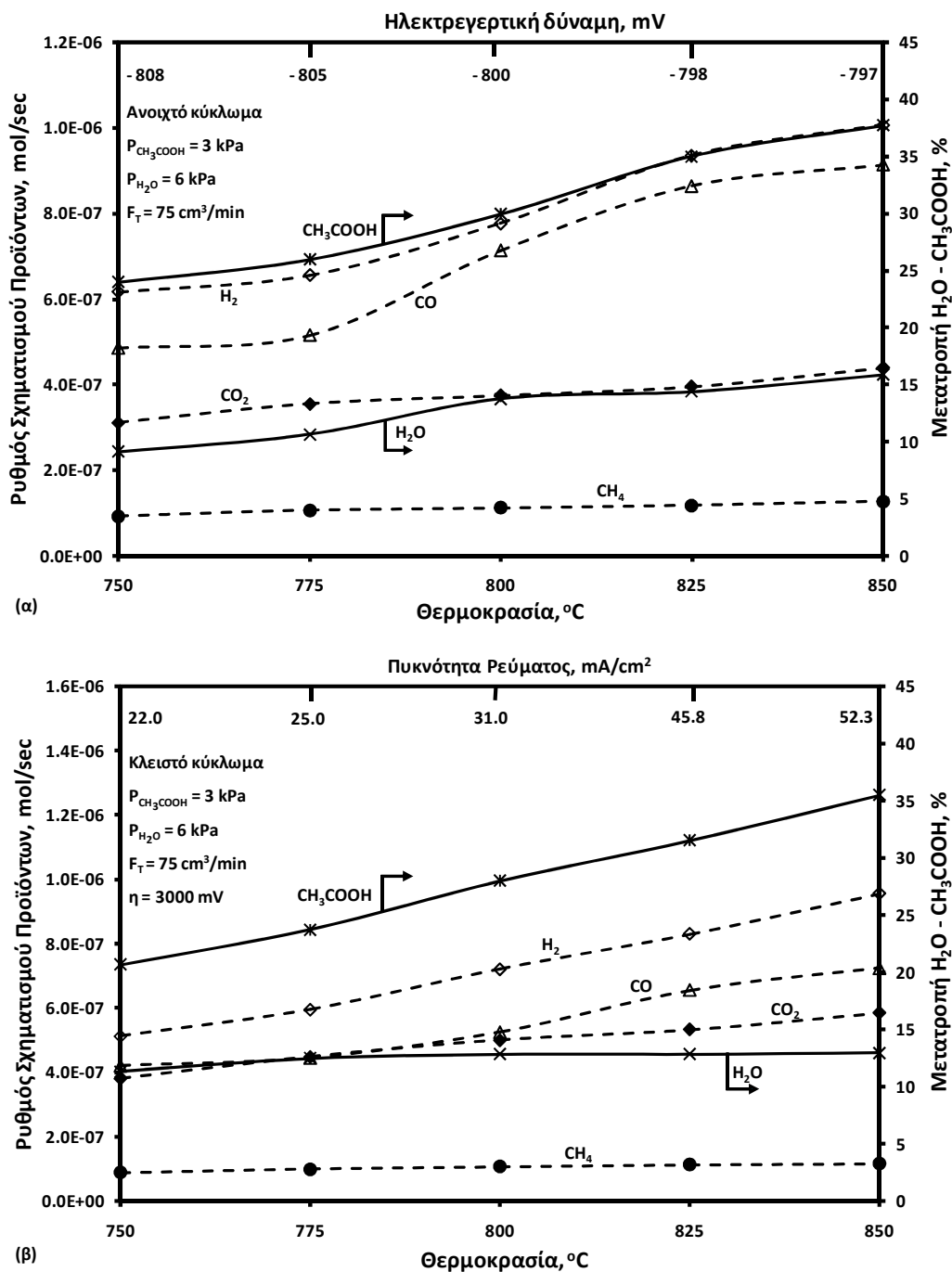
Η διεργασία της αναμόρφωσης του CH_3COOH με ατμό, περιγράφεται και αυτή από ένα πολύπλοκο σύστημα χημικών αντιδράσεων, το οποίο περιλαμβάνει κυρίως την θερμική διάσπαση και κετονοποίηση του οξικού οξέος καθώς και ορισμένες παράπλευρες αντιδράσεις. Το σύστημα αυτό αποτελείται από τις αντιδράσεις (4.5)-(4.13), όπως και στην περίπτωση της άμεσης ηλεκτρο-οξειδωσης, προσθέτοντας και την αντίδραση της αναμόρφωσης το οξικού οξέος με ατμό καθώς και την αντίδραση την αναμόρφωσης με ατμό του μεθανίου (αντιδράσεις 4.4 και 4.34) [14].



Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση των λειτουργικών συνθηκών (θερμοκρασία, $P_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}$) στην αντίδραση ατμο-αναμόρφωσης του CH_3COOH σε ΑΜΣΗ αγωγών O^2 . Στο Σχήμα 4.28 απεικονίζεται η επίδραση της θερμοκρασίας (750-850°C) στους ρυθμούς των προϊόντων, στην μετατροπή τόσο του CH_3COOH όσο και του H_2O και στην αναπτυσσόμενη ηλεκτρεγερτική δύναμη και πυκνότητα ρεύματος σε συνθήκες ανοιχτού και κλειστού κυκλώματος, αντίστοιχα, για $P_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \text{ kPa}$. Σε ανοιχτό κύκλωμα (Σχ. 4.28α) η μετατροπή τόσο του CH_3COOH όσο και του H_2O αύξανε σχεδόν γραμμικά με αύξηση της θερμοκρασίας (37.7% και 15.8% αντίστοιχα στους 850°C). Σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών, η μετατροπή του οξικού οξέος ήταν πάντοτε υψηλότερη από την αντίστοιχη μετατροπή του H_2O , υποδηλώνοντας ότι ο ρυθμός των αντιδράσεων θερμικής και καταλυτικής διάσπασης του οξικού οξέος είναι σημαντικός στις συγκεκριμένες συνθήκες αντίδρασης. Αυτό το συμπέρασμα επιβεβαιώνεται και από τον παρατηρούμενο λόγο H_2/CO_2 , ο οποίος σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 775°C, αυξάνεται σε τιμές μεγαλύτερες του 2. Επίσης, θα πρέπει να τονιστεί ότι όσον αφορά τους υδρατμούς, η μετατροπή τους είναι φαινόμενη, γιατί οι αντιδράσεις μεθανοποίησης και η αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου είναι δυνατό να συμβάλλει στην επιπλέον παραγωγή υδρατμών. Τα προϊόντα τα οποία ανιχνεύθηκαν είναι το CO , το CO_2 , το CH_4 , και το H_2 των οποίων οι ρυθμοί αυξάνονται με τη θερμοκρασία. Δηλαδή σε σχέση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα απουσίας υδρατμών δεν υφίσταται C_3H_8 , υποδεικνύοντας ότι η θερμική και καταλυτική διάσπαση του οξικού οξέος περιορίζεται από την παρουσία υδρατμών. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στην εργασία του Basagiannis και των συνεργατών του κατά την μελέτη της αντίδρασης ατμο-αναμόρφωσης του οξικού οξέος σε καταλύτη

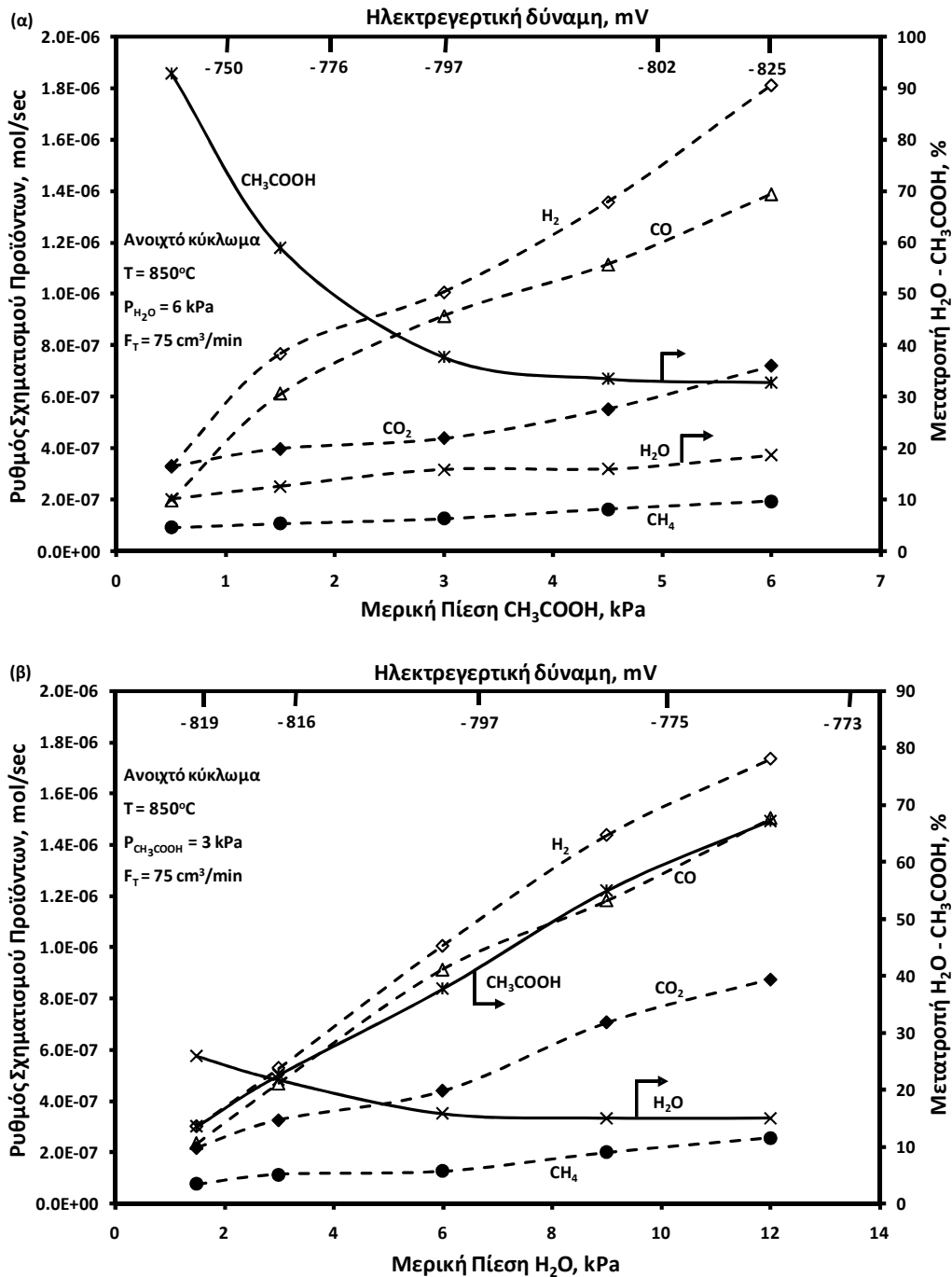
MgO/Al₂O₃ [30]. Παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου αυξάνεται απότομα με αύξηση της θερμοκρασίας. Η ποσότητα του παραγόμενου υδρογόνου αποδόθηκε κυρίως στην αντίδραση θερμικής διάσπασης του οξικού οξέος προς CO και H₂. Η ίδια ερευνητική ομάδα [31] παρατήρησε επίσης αυξημένη εκλεκτικότητα της αντίδρασης ατμο-αναμόρφωσης του CH₃COOH προς σχηματισμό CO και αντίστοιχα μειωμένη εκλεκτικότητα προς σχηματισμό CO₂ σε καταλύτες Rh, γεγονός που συμφωνεί και με τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε στην αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου που ενισχύεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Το μεθάνιο που παρατηρήθηκε στην ίδια μελέτη αποδόθηκε στην αντίδραση μεθανοποίησης. Ακόμη αξίζει να αναφερθεί ότι δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρονται και στην εργασία του Takanabe και των συνεργατών του [28] που μελέτησαν την αντίδραση σε καταλύτη Pt. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά αποδόθηκε στο γεγονός ότι το H₂O αεριοποιεί τον παραγόμενο άνθρακα από την πυρόλυση του οξικού οξέος προς σχηματισμό H₂ και CO₂ καθαρίζοντας μ' αυτό τον τρόπο την επιφάνεια του καταλύτη. Συνοψίζοντας είναι δυνατό να διαπιστωθεί ότι εφόσον τα κύρια προϊόντα είναι το H₂, το CO, CO₂ και το CH₄ η αντίδραση ατμο-αναμόρφωσης του CH₃COOH πραγματοποιείται ταυτόχρονα με τις αντιδράσεις θερμικής διάσπασης του CH₃COOH (4.5) και (4.6), ενώ η αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου διαμορφώνει την παρατηρούμενη κατανομή των προϊόντων.

Η επιβολή θετικής υπέρτασης (Σχ. 4.28β) οδήγησε σε μικρή σχετική μείωση των μετατροπών του οξικού οξέος και του H₂O. Συγκεκριμένα για την περίπτωση των υδρατμών, η μείωση της φαινόμενης μετατροπής οφείλεται επιπλέον σε σχέση με την περίπτωση του ανοικτού κυκλώματος, στην ηλεκτρο-οξειδωση του H₂. Επιπλέον, η ανοδική υπέρταση οδήγησε σε αύξηση του ρυθμού σχηματισμού του CO₂ και μείωση στους ρυθμούς παραγωγής των CO, H₂ και CH₄, λόγω των σχετικών αντιδράσεων ηλεκτρο-οξειδωσης.



Σχήμα 4.28: Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς των προϊόντων, στην μετατροπή του CH₃COOH και του H₂O σε ανοικτό (α) και σε κλειστό (β) κύκλωμα.

Η επίδραση τόσο της P_{CH₃COOH} (0.5-6 kPa) όσο και της P_{H₂O} (1.5-12 kPa) στην κατανομή των προϊόντων, στην μετατροπή του CH₃COOH, του H₂O και στην αναπυσομένη ηλεκτρεγερτική δύναμη σε σταθερή θερμοκρασία, T = 850°C, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, απεικονίζεται στο Σχήμα 4.29.

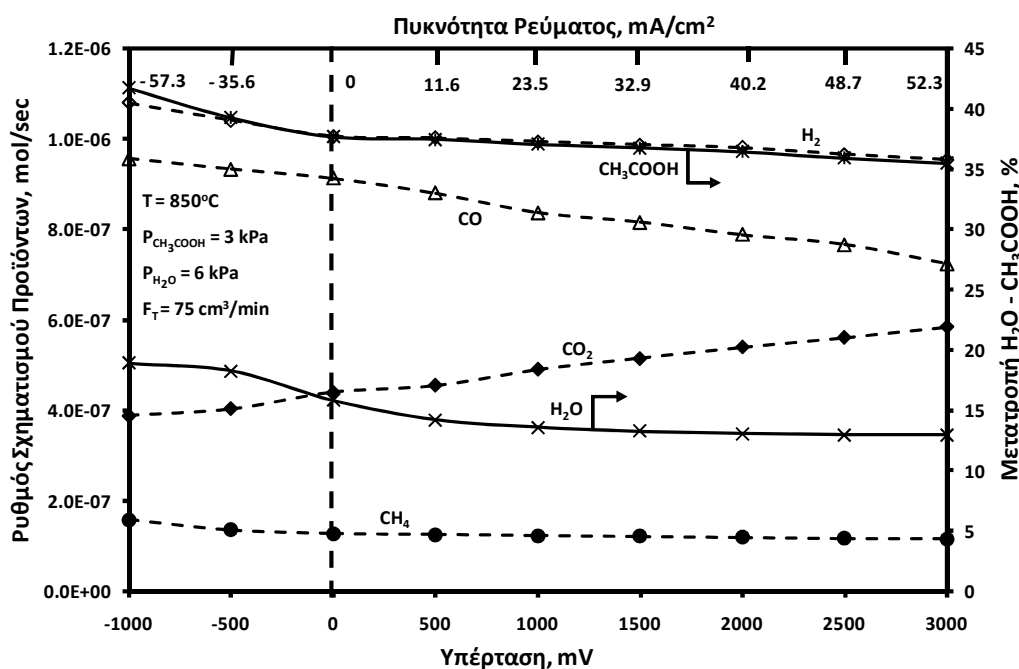


Σχήμα 4.29: Επίδραση (α) της P_{CH_3COOH} και (β) της P_{H_2O} στον ρυθμό των προϊόντων, στην μετατροπή του CH_3COOH και του H_2O και στην αναπτυσσόμενη ηλεκτρεγερτική δύναμη σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος.

Γενικά η αύξηση της P_{CH_3COOH} (Σχήμα 4.29α) αύξησε τους ρυθμούς των προϊόντων, μεγαλώνοντας την σχετική αναλογία προς προϊόντα θερμικής/καταλυτική διάσπασης ειδικότερα σε υψηλούς λόγους CH_3COOH/H_2O . Αντίθετα η μετατροπή του CH_3COOH , μειωνόταν με αύξηση της P_{CH_3COOH} από 92.9% σε 32.9% για P_{CH_3COOH} από 0.5-6 kPa ενώ η

μετατροπή του H_2O αυξανόταν με αύξηση της $P_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ από 10.1% σε 18.7%. Ακόμη παρατηρείται ότι η αναπτυσσόμενη ηλεκτρεγερτική δύναμη μειώνεται με αύξηση της μερικής πίεσης υποδηλώνοντας ότι το οξικό οξύ συμπεριφέρεται ως δότης ηλεκτρονίων. Όσον αφορά στην επίδραση της $P_{\text{H}_2\text{O}}$ (Σχήμα 4.29β) γενικά παρατηρήθηκε παρόμοια συμπεριφορά όπως και στην περίπτωση της μεταβολής της $P_{\text{CH}_3\text{COOH}}$. Οι ρυθμοί των παραγόμενων προϊόντων αύξαναν με αύξηση της $P_{\text{H}_2\text{O}}$. Η μετατροπή του CH_3COOH , αυξανόταν με αύξηση της $P_{\text{H}_2\text{O}}$ από 13.6% σε 67.2% για $P_{\text{H}_2\text{O}}$ από 1.5-12 kPa ενώ αντίθετα η μετατροπή του H_2O μειωνόταν με αύξηση της $P_{\text{H}_2\text{O}}$ από 25.9% σε 15%.

Στο Σχήμα 4.30 παριστάνεται η επίδραση της επιβολής υπέρτασης (από -1000 έως και 3000 mV) στο ρυθμό παραγωγής των προϊόντων, στη μετατροπή του CH_3COOH , του H_2O και στις αναπτυσσόμενες πυκνότητες ρεύματος, για $T=850^\circ\text{C}$, $P_{\text{CH}_3\text{COOH}}=3\text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=6\text{ kPa}$. Παρατηρείται λοιπόν, ότι σχηματίζονται τα ίδια προϊόντα με αυτά που παρατηρήθηκαν σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.

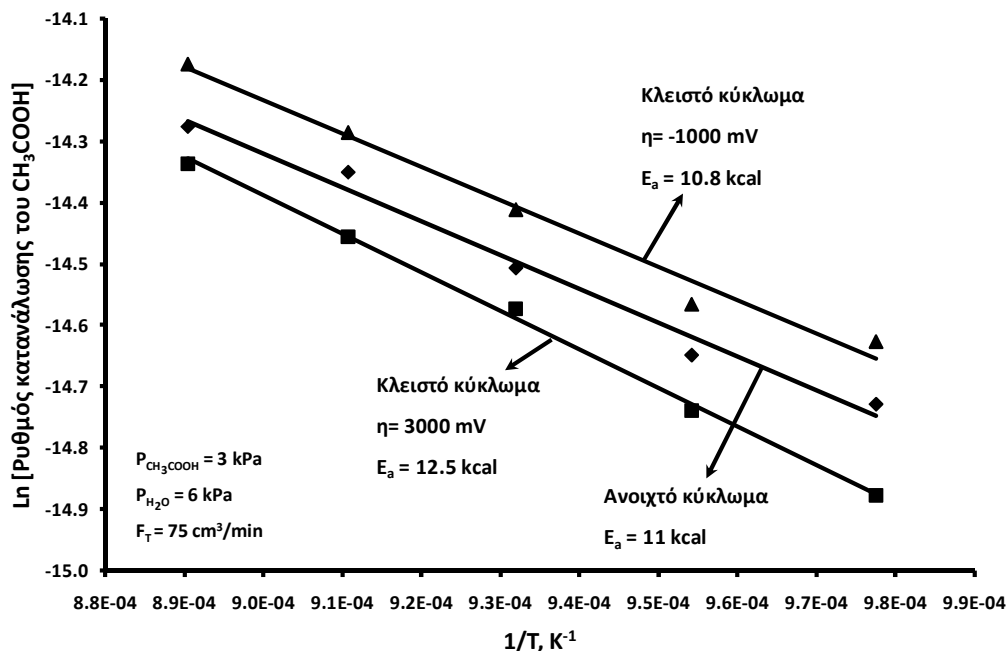


Σχήμα 4.30: Επίδραση της επιβολής υπέρτασης στο ρυθμό παραγωγής των προϊόντων, στη μετατροπή του CH_3COOH και του H_2O και στις αναπτυσσόμενες πυκνότητες ρεύματος.

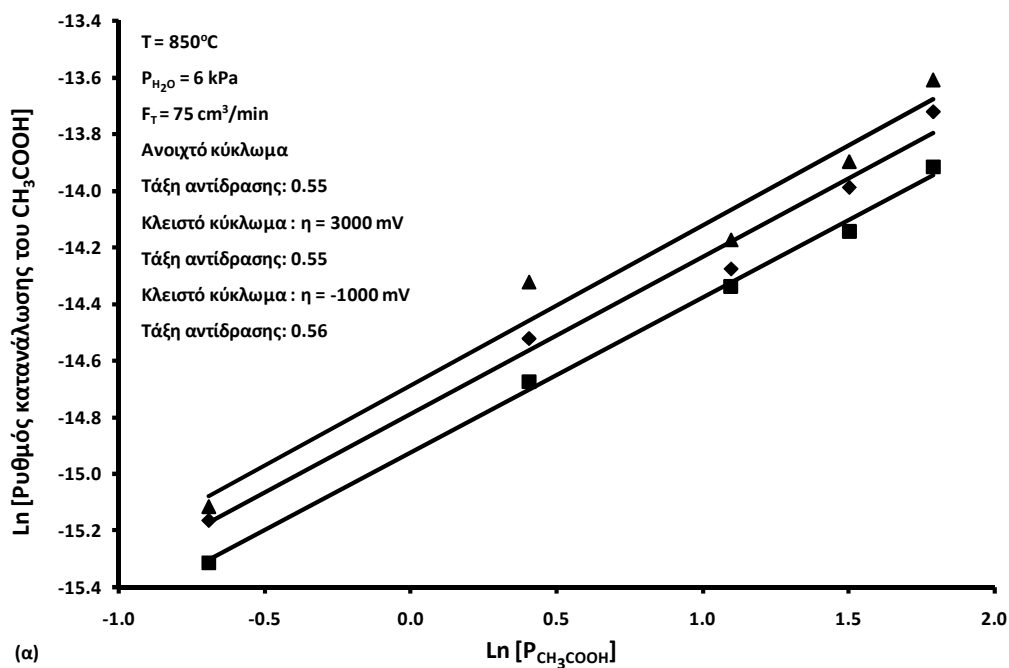
Καθώς αυξάνεται η υπέρταση τόσο η μετατροπή του CH_3COOH όσο και η μετατροπή του H_2O μειώνονται. Αντίστοιχα παρατηρείται μια αύξηση στην παραγωγή των CO_2 , ενώ μειώνεται ο αντίστοιχος ρυθμός του H_2 , CH_4 και CO . Συγκεκριμένα, κατά την επιβολή θετικών υπερτάσεων, δηλαδή κατά την ηλεκτροχημική τροφοδοσία O^{2-} προς την επιφάνεια

του ηλεκτροδίου εργασίας, μειώνεται ο ρυθμός παραγωγής όλων των καυσίμων χημικών ειδών, ήτοι H₂, CO και CH₄, λόγω της ηλεκτρο-οξειδωσης τους, ενώ παράλληλα αυξάνεται η παραγωγή του CO₂ και μειώνεται η φαινόμενη μετατροπή του H₂O. Στην περίπτωση επιβολής αρνητικών ρευμάτων, δηλαδή κατά την ηλεκτροχημική απομάκρυνση ιόντων οξυγόνου, O²⁻, παρατηρείται μία εκ διαμέτρου αντίθετη συμπεριφορά.

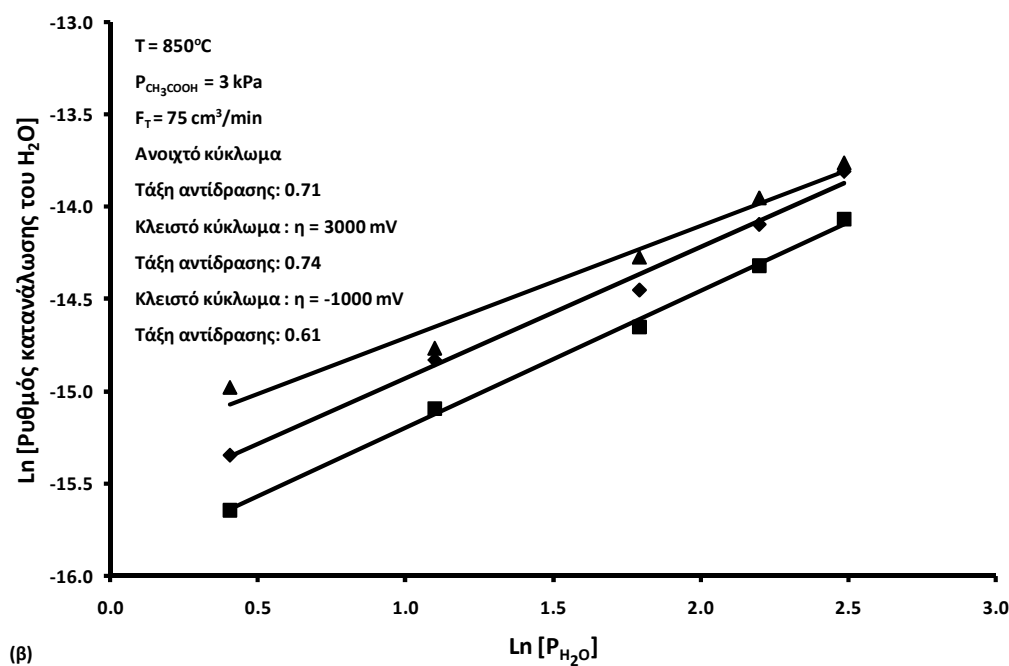
Όσον αφορά την ερμηνεία των αποτελεσμάτων της κινητικής προέκυψε ότι σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος η ενέργεια ενεργοποίησης είναι ίση με 11 ± 1.5 kcal/mol (Σχήμα 4.31). Η τιμή αυτή είναι παρόμοια με την αντίστοιχη, 13.2 kcal/mol, που υπολογίστηκε από τον Basagiannis και τους συνεργάτες του σε καταλύτη Ru/La₂O₃/Al₂O₃ [31]. Η μερική τάξη της αντίδρασης ως προς το οξικό οξύ ήταν ίση με 0.55 ± 0.1 (Σχήμα 4.32α). Όσον αφορά στη μερική τάξη της αντίδρασης ως προς το νερό αυτή είναι ίση με 0.7. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να τονιστεί, ότι τα κινητικά δεδομένα (π.χ. ενέργεια ενεργοποίησης και μερικές τάξεις της αντίδρασης) δεν μεταβάλλονται σημαντικά στην περίπτωση κλειστού κυκλώματος, υποδεικνύοντας ότι το βραδύ στάδιο που καθορίζει τον ρυθμό της αντίδρασης είναι κοινό σε όλες τις περιπτώσεις.



Σχήμα 4.31: Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού της αντίδρασης ατμο-αναμόρφωσης του CH₃COOH σε λειτουργία ανοικτού και κλειστού (+3000, -1000 mV) κυκλώματος σε καταλύτη Cu-CeO₂.



(α)

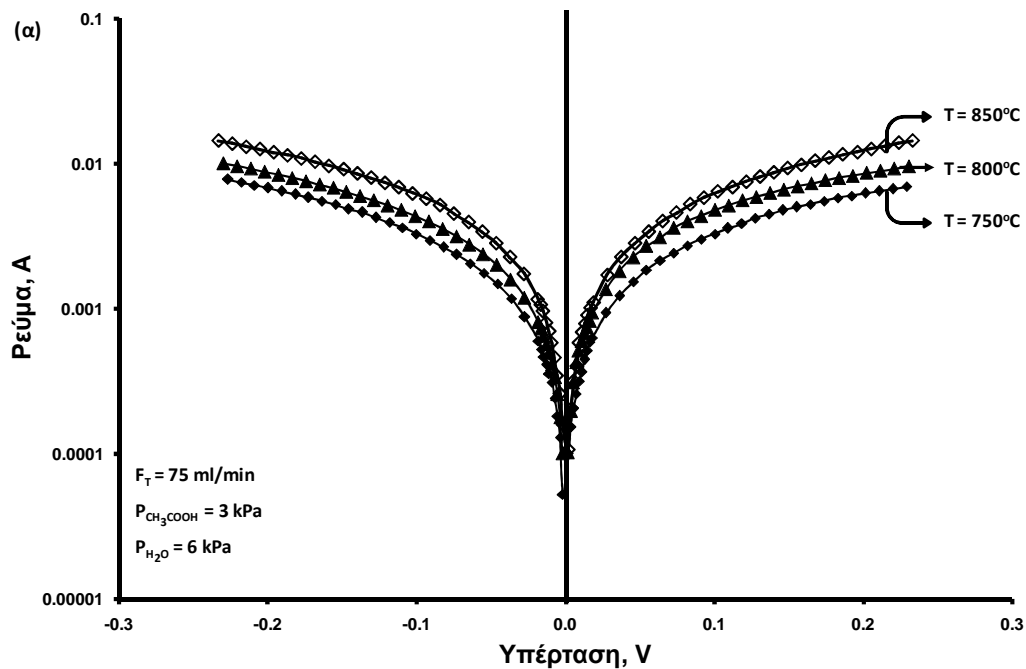


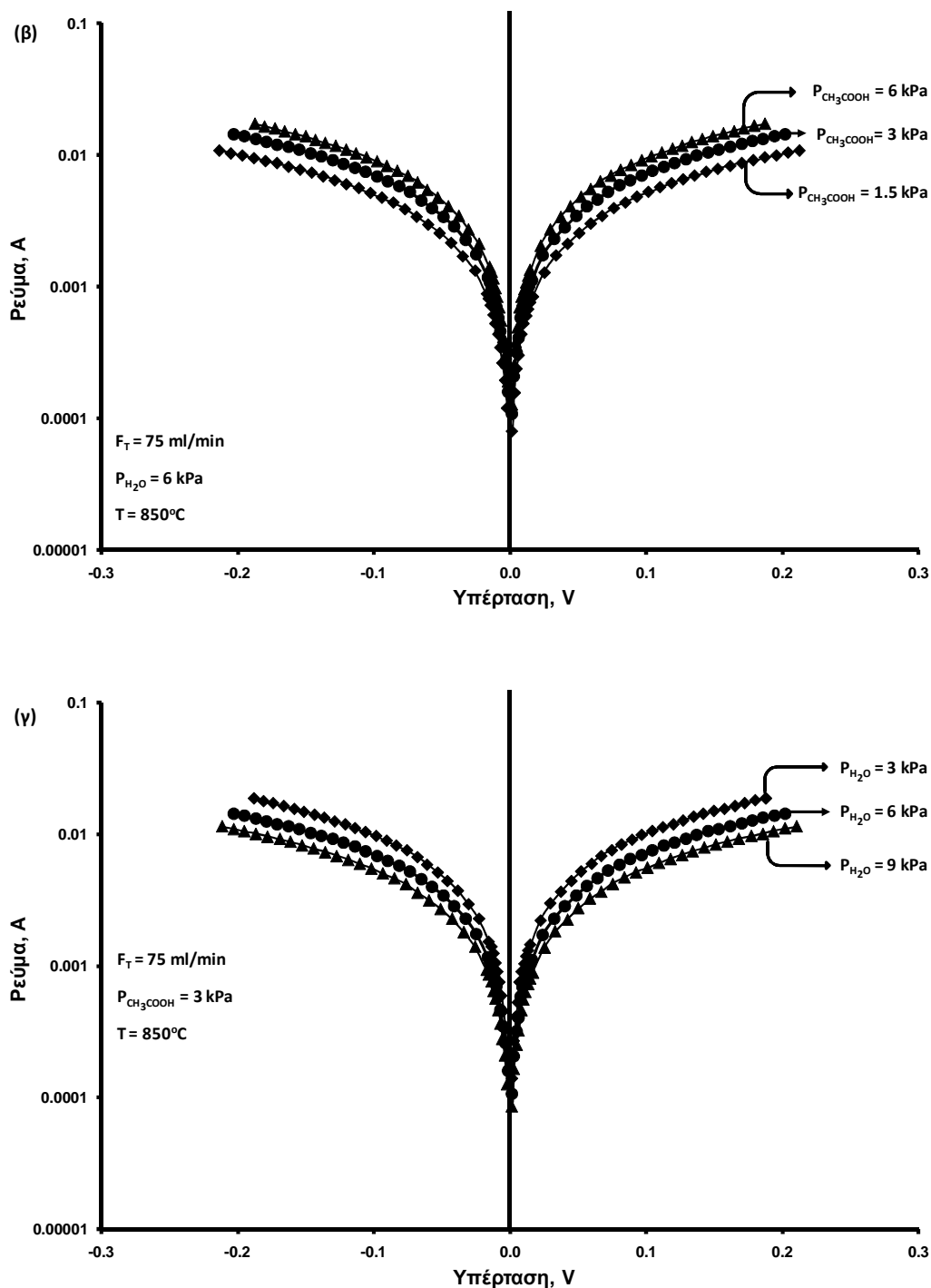
(β)

Σχήμα 4.32: Επίδραση του λογαρίθμου α) της μερικής πίεσης του CH_3COOH στον λογάριθμο του ρυθμού της αντίδρασης κατανάλωσης του CH_3COOH και α) της μερικής πίεσης του H_2O στον λογάριθμο του ρυθμού της αντίδρασης κατανάλωσης του H_2O , σε ανοιχτό κύκλωμα, σε καταλύτη Cu-CeO₂.

4.4.2 Μελέτη φαινομένων πόλωσης της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου εργασίας/ηλεκτρολύτη κατά την αναμόρφωση του CH_3COOH με υδρατμούς

Στο Σχήμα 4.33 απεικονίζονται οι απαλλαγμένες ωμικής πτώσης τάσης καμπύλες $\ln(I)$ - η της διεπιφάνειας $\text{Cu-CeO}_2/\text{YSZ}$. Οι τιμές της υπέρτασης, η , οι οποίες παριστάνονται στον οριζόντιο άξονα προκύπτουν από τις αντίστοιχες τιμές των πειραματικών δεδομένων αφαιρώντας την ωμική πτώση τάσης του κελίου, οι οποίες προέκυψαν από τα αντίστοιχα πειράματα φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης. Στις θερμοκρασίες διεξαγωγής των μετρήσεων, $750\text{-}850^\circ\text{C}$, και για $P_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3$ και kPa $P_{\text{H}_2\text{O}} = 6$ kPa , οι πειραματικές τιμές $\ln(I)$ - η παρουσιάζουν τη μορφή τυπικών διαγραμμάτων Tafel (Σχ. 4.33α). Η ίδια ακριβώς συμπεριφορά παρατηρείται και στις περιπτώσεις όπου μελετάται η επίδραση της μερικής πίεσης του οξικού οξέος (Σχ. 4.33β) και του νερού (Σχ. 4.33γ). Γενικά διαπιστώνεται ότι οι ανοδικές και οι καθοδικές καμπύλες $\ln(I)$ - η είναι συμμετρικές μεταξύ τους, γεγονός που σημαίνει ότι, ο ρυθμός της συνολικής ηλεκτροχημικής αντίδρασης δεν μεταβάλλεται κατά την ανοδική και καθοδική λειτουργία.





Σχήμα 4.33: Διαγράμματα Tafel σε α) σταθερή μερική πίεση οξικού οξέος και νερού για διάφορες θερμοκρασίες, β) σταθερή θερμοκρασία και μερική πίεση νερού για διάφορες μερικές πιέσεις οξικού οξέος και γ) σταθερή θερμοκρασία και μερική πίεση οξικού οξέος για διάφορες μερικές πιέσεις νερού.

Οι φαινόμενοι συντελεστές μεταφοράς φορτίου α_a και α_c υπολογίζονται από τις κλίσεις των τμημάτων Tafel ή την προσομοίωση της $\ln(I) - \eta$ καμπύλης από την εξίσωση Butler-Volmer, ενώ οι τιμές του I_0 υπολογίζονται από την προεκβολή των τμημάτων Tafel για $\eta = 0$ και παρουσιάζονται στον πίνακα 4.6.

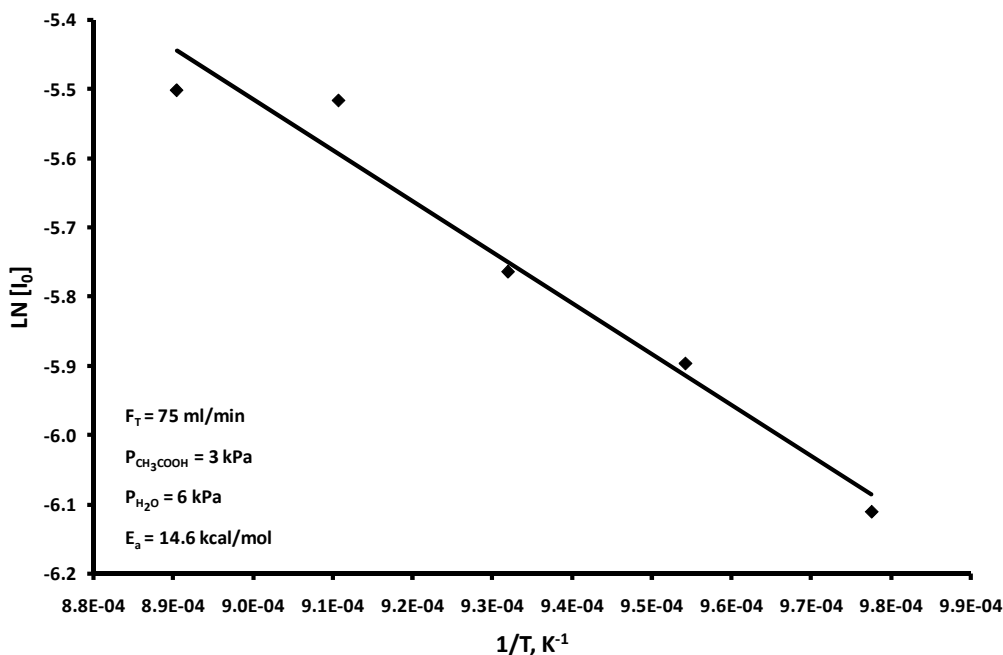
Πίνακας 4.6: Πειραματικά αποτελέσματα.

T, °C	R, ohm	P _{CH₃COOH} /P _{H₂O} , kPa	I _{0a} (mA)	I _{0c} (mA)	a _a	a _c
750	3	3 / 6	2.22	2.00	0.46	0.54
775	2.41	3 / 6	2.75	2.34	0.46	0.57
800	2.06	3 / 6	3.14	2.69	0.47	0.55
825	1.59	3 / 6	4.02	3.28	0.45	0.55
850	1.18	3 / 6	4.08	3.93	0.54	0.56
E_{act}			14.60	15.39		
850	3.4	1.5 / 6	3.46	3.15	0.54	0.58
850	3.64	6 / 6	5.57	5.41	0.61	0.62
850	3.31	3 / 3	5.99	5.71	0.61	0.63
850	3.37	3 / 9	3.44	3.40	0.57	0.58

Στην περίπτωση της αναμόρφωσης του οξικού οξέος, παρατηρείται ότι και οι δύο συντελεστές μεταφοράς φορτίου είναι ίσοι με περίπου 0.5. Συγκεκριμένα το a_a κυμαίνεται από 0.46-0.54, ενώ το a_c είναι πιο σταθερό και είναι ίσο με 0.55. Και οι δυο συντελεστές μεταφοράς φορτίου φαίνεται ότι δεν μεταβάλλονται με την θερμοκρασία ενώ δεν υπάρχει μία σαφή συσχέτιση με τον λόγο P_{CH_3COOH}/P_{H_2O} . Στην συγκεκριμένη περίπτωση, εν αντιθέσει με ότι έχει παρατηρηθεί μέχρι τώρα, οι τιμές της ανοδικής πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τιμές σε καθοδική λειτουργία, οι οποίες αυξάνουν με αύξηση της θερμοκρασίας και του λόγου P_{CH_3COOH}/P_{H_2O} . Οι αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης είναι παραπλήσιες μεταξύ τους και σχετικά συναφείς με τις τιμές που υπολογίστηκαν απουσία H_2O .

Ενώ η αύξηση της μερικής πίεσης του H_2O μειώνει τις I_0 , αν συγκρίνουμε τις τιμές των I_0 στους 850°C για την περίπτωση του μίγματος $P_{CH_3COOH}= 1.5$ kPa και $P_{H_2O}= 6$ kPa ($I_{0a}= 3.46$ mA/cm²) με την περίπτωση απουσίας H_2O και για $P_{CH_3COOH}= 2$ kPa ($I_{0a}= 2.3$ mA/cm²) είναι φανερό ότι η παρουσία του H_2O αυξάνει τον ρυθμό της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι κατά την παρουσία H_2O , ο άνθρακας απομακρύνεται μέσω της αεριοποίησης του στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, όπως παρατηρήθηκε και στα πειράματα ενεργότητας, και το μίγμα των προϊόντων γίνεται πλουσιότερο σε H_2 και CO . Αυτό το γεγονός οδηγεί το σύστημα να συμπεριφερθεί ανάλογα με την περίπτωση παρουσίας μίγματος H_2 και CO και να περιγράφεται από ένα παρόμοιο μηχανισμό. Η παρουσία μικρών ποσοτήτων μεθανίου ίσως επιδρά στις μικρές μεταβολές των

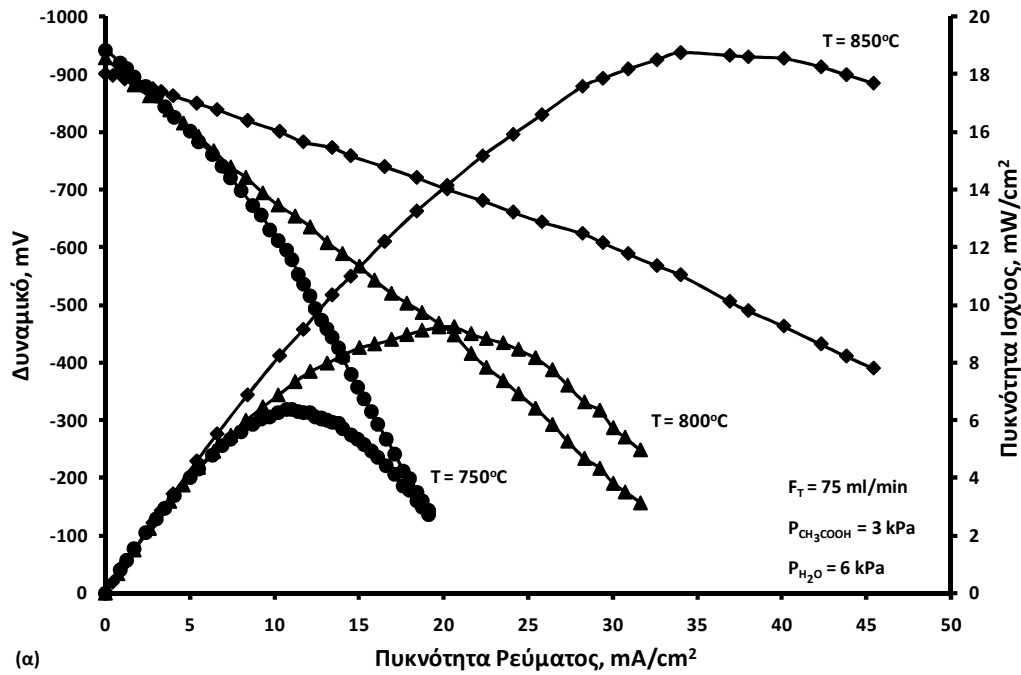
παρατηρούμενων τιμών των συντελεστών μεταφοράς φορτίου σε σχέση με την περίπτωση του μίγματος υδρογόνου-μονοξειδίου του άνθρακα.



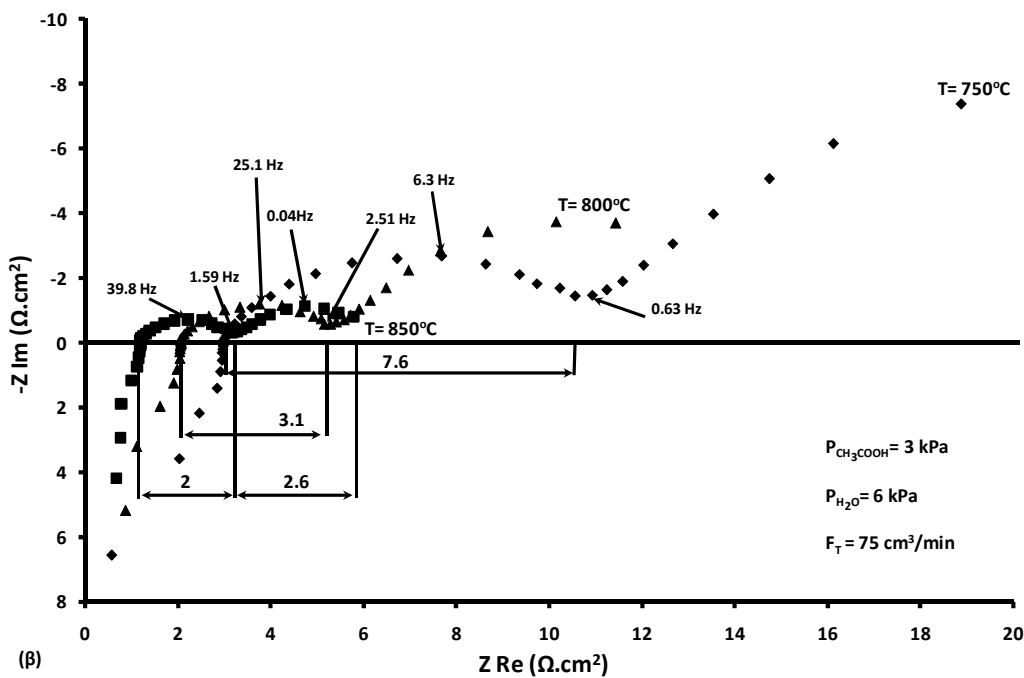
Σχήμα 4.34: Διάγραμμα Arrhenius των ανοδικών ρευμάτων ανταλλαγής, I_0 , ως προς το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας σε καταλύτη Cu-CeO₂.

4.4.3 Λειτουργία κυψέλης καυσίμου

Στο Σχήμα 4.35α απεικονίζονται τα χαρακτηριστικά λειτουργίας V-I-P της κυψέλης καυσίμου για $P_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \text{ kPa}$ σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας 750, 800 και 850°C. Η κυψέλη Cu-CeO₂/YSZ/Pt εμφάνισε δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCV) περίπου 0.92 V. Παρατηρείται ότι η συσχέτιση του δυναμικού της κυψέλης με την πυκνότητα ρεύματος είναι γραμμική, υποδηλώνοντας την επικράτηση της ωμικής υπέρτασης έναντι των υπερτάσεων ενεργοποίησης και συγκέντρωσης. Η ωμική υπέρταση οφείλεται κυρίως στην αντίσταση του στερεού ηλεκτρολύτη, των ηλεκτροδίων καθώς και όλων των υπολοίπων ηλεκτρικών συνδέσεων. Στο Σχήμα 4.35β απεικονίζονται τα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ίδιες με αυτές του Σχήματος 4.35α.



(α)



(β)

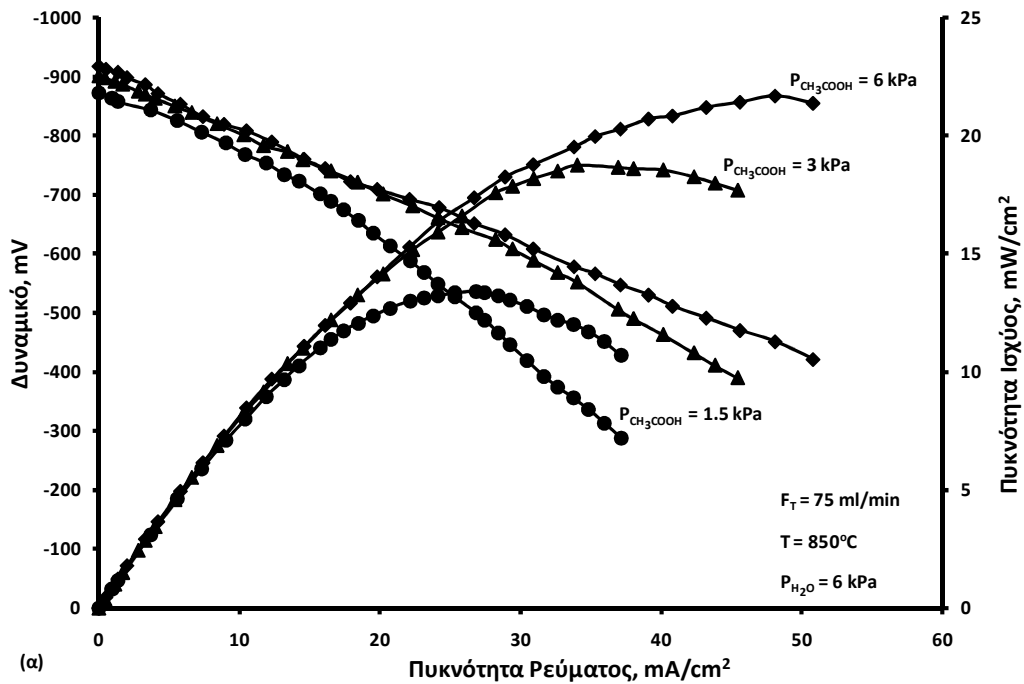
Σχήμα 4.35: Επίδραση της θερμοκρασίας α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.

Παρατηρείται ξεκάθαρα ότι με αύξηση της θερμοκρασίας το σημείο τομής της καμπύλης με τον πραγματικό άξονα, που αντιστοιχεί στο ωμικό τμήμα της σύνθετης αντίστασης (ASR), μειώνεται από 3 Ω*cm² στους 750°C σε 1.2 Ω*cm² στους 850°C. Όπως φαίνεται στους 750 και

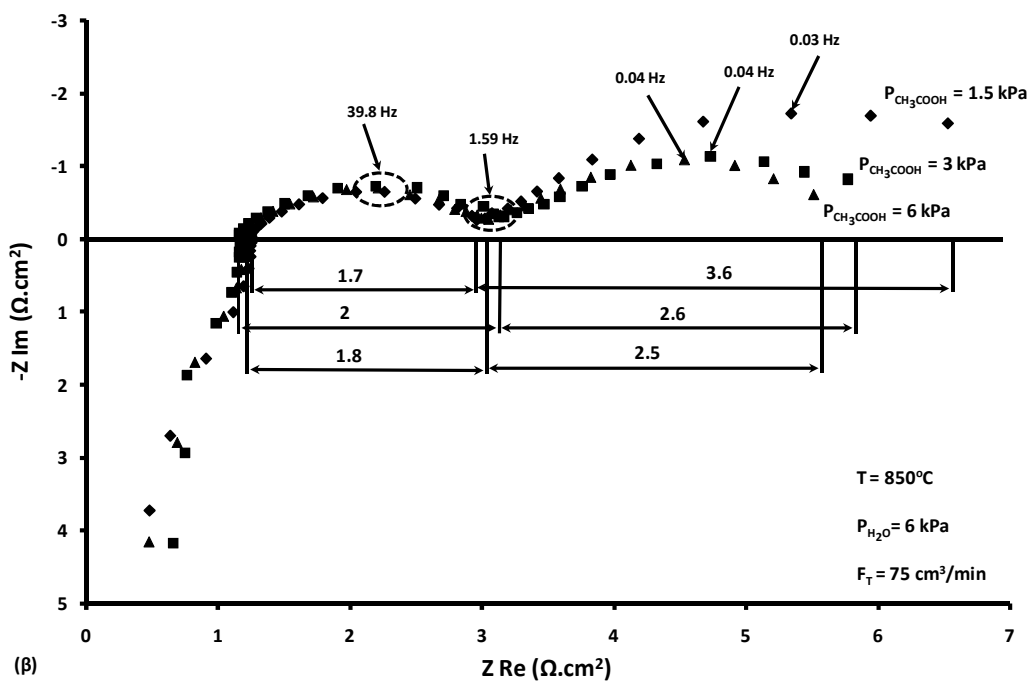
800°C τα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης αποτελούνται από ένα τόξο, το οποίο επικεντρώνεται σε διαφορετικές συχνότητες, π.χ. 6.3 και 25.1 Hz για 750 και 800°C αντίστοιχα, στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων, ενώ αντίθετα στους 850°C το φάσμα της σύνθετης αντίστασης αποτελείται από δύο τόξα τα οποία επικεντρώνονται και αυτά με τη σειρά τους στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων. Εφόσον η κάθοδος και ο ηλεκτρολύτης παραμένουν ίδιοι σε όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν, οι αλλαγές στα φάσματα της σύνθετης αντίστασης μπορούν να αποδοθούν μόνο στις ανοδικές ηλεκτροχημικές διεργασίες, και πιο συγκεκριμένα στα συνολικά στάδια που συμπεριλαμβάνονται στην ατμο-αναμόρφωση του CH_3COOH και των παραγόμενων καυσίμων χημικών ειδών. Όσο η θερμοκρασία μειώνεται τα τόξα γίνονται μεγαλύτερα, υποδηλώνοντας ότι η διεπιφανειακή αντίσταση αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου, π.χ. από $7.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ στους 750°C σε $2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ στους 850°C. Επιπλέον, σε χαμηλές θερμοκρασίες η διεπιφανειακή υπέρταση καθορίζει την όλη διεργασία. Επίσης, παρατηρείται ότι τα φάσματα στους 750 και 800°C καταλήγουν σε μία τυπική μορφή *Warburg*, υποδεικνύοντας ότι υπάρχουν προβλήματα διάχυσης, τα οποία γίνονται έντονα σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Παράλληλα αυξάνοντας τη θερμοκρασία παρατηρείται αύξηση της παραγόμενης ισχύος της κυψέλης. Η ισχύς σχεδόν τριπλασιάζεται με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 750°C στους 850°C (Σχ. 4.35α). Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος, 18.8 mW/cm^2 , επιτεύχθηκε στη θερμοκρασία των 850°C και αντιστοιχεί σε $I = 34 \text{ mA/cm}^2$ και $V = -552 \text{ mV}$.

Στο Σχήμα 4.36α απεικονίζεται η επίδραση της $P_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ (1.5, 3 και 6 kPa) στα χαρακτηριστικά V-I-P της κυψέλης καυσίμου σε σταθερή θερμοκρασία ίση με 850°C και σταθερή $P_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \text{ kPa}$. Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος βρέθηκε περίπου ίσο με 0.9 V. Παρατηρείται και σε αυτή την περίπτωση ότι η συσχέτιση του δυναμικού της κυψέλης με την πυκνότητα ρεύματος είναι γραμμική, υποδηλώνοντας την επικράτηση της ωμικής υπέρτασης έναντι των υπερτάσεων ενεργοποίησης και συγκέντρωσης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα η ωμική υπέρταση μειώνεται με αύξηση της $P_{\text{CH}_3\text{COOH}}$. Τα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης τα οποία ελήφθησαν στους 850°C για την ίδια τροφοδοσία οξικού οξέος και νερού (Σχήμα 4.36β) έδειξαν ότι η ωμική αντίσταση του ηλεκτρολύτη παραμένει σχεδόν ίδια και στις τρεις περιπτώσεις. Σ' αυτήν την περίπτωση τα φάσματα της σύνθετης αντίστασης αποτελούνται από δύο τόξα, τα οποία επικεντρώνονται σε χαμηλές συχνότητες ($39.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ και για τις τρεις συγκεντρώσεις οξικού οξέος). Η υπέρταση της διεπιφανειακής αντίστασης παρέμεινε σχεδόν ανεπηρέαστη όταν η συγκέντρωση του οξικού οξέος άλλαξε από 1.5 σε 6

kPa αντίστοιχα. Όσον αφορά την παραγόμενη πυκνότητα ισχύος, αυξάνει με αύξηση της $P_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, και για $P_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 6 \text{ kPa}$ η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ήταν ίση με 21.7 mW/cm^2 για $I = 48.1 \text{ mA/cm}^2$ και $V = -451 \text{ mV}$.



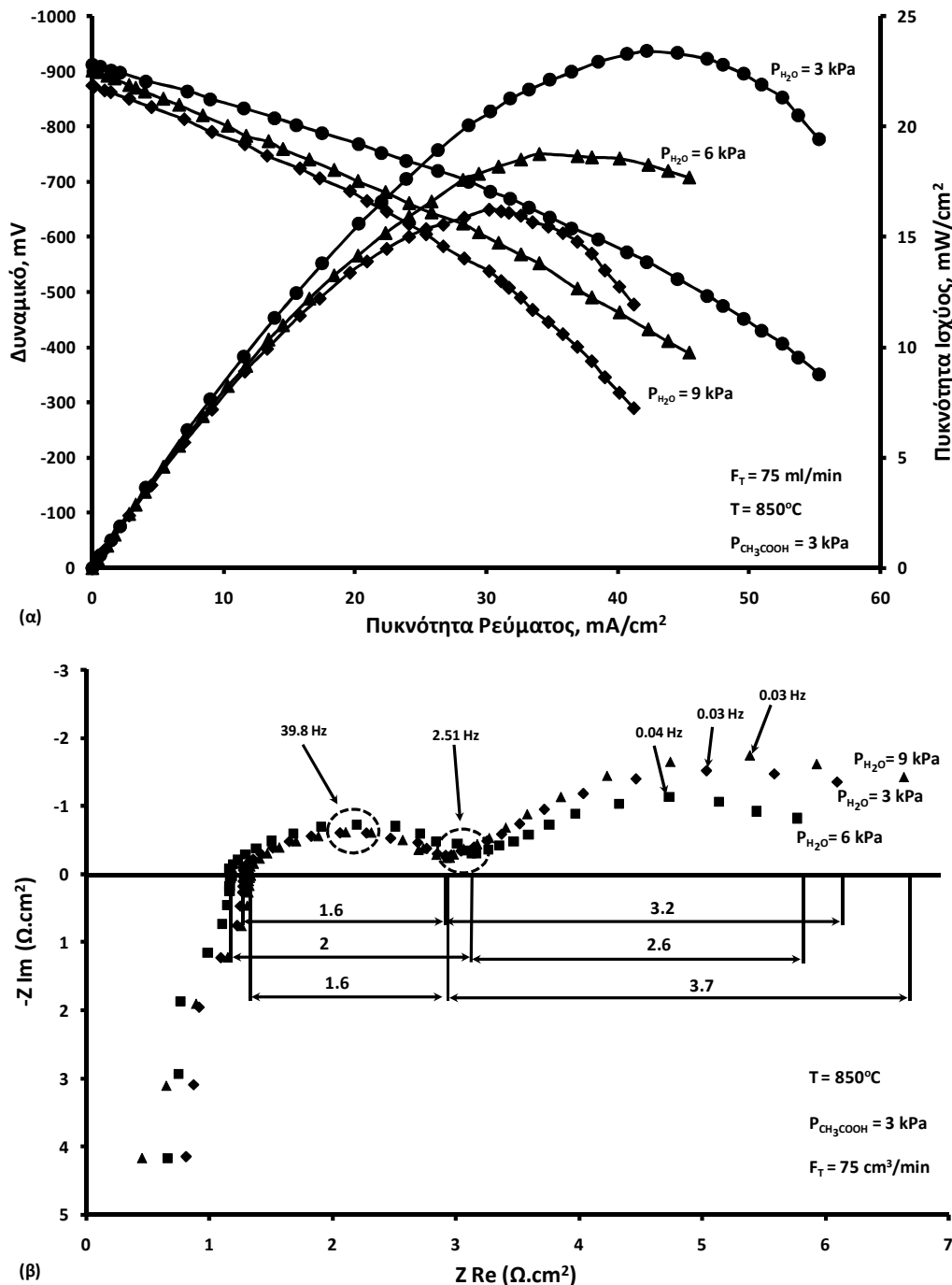
(α)



(β)

Σχήμα 4.36: Επίδραση της $P_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.

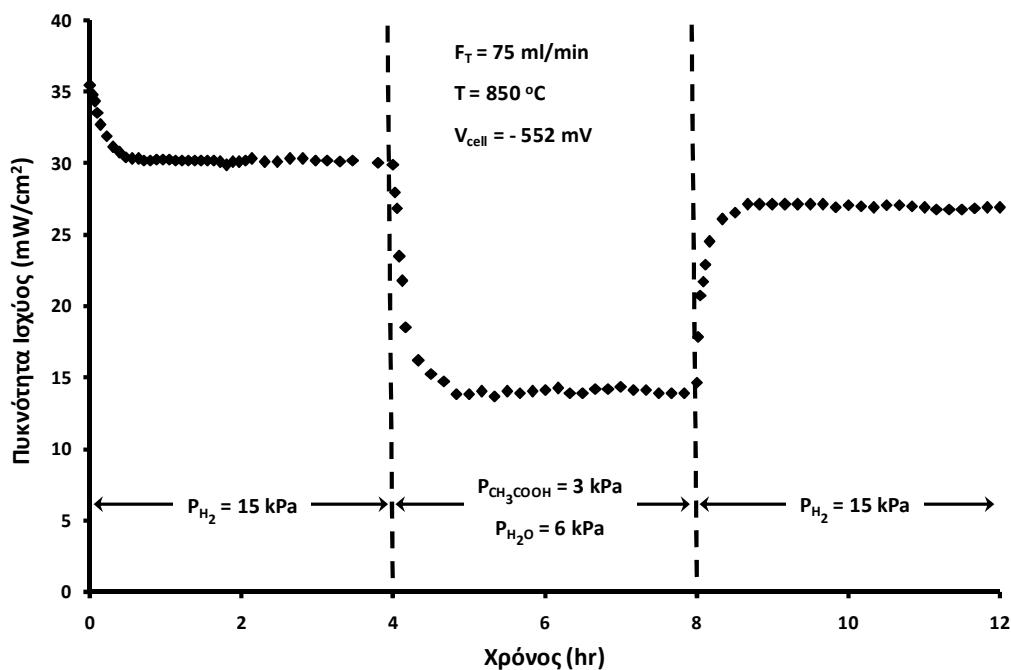
Στο Σχήμα 4.37α απεικονίζεται η επίδραση της P_{H_2O} (3, 6 και 9 kPa) στα χαρακτηριστικά δυναμικού-πυκνότητας ρεύματος-πυκνότητας ισχύος της κυψέλης καυσίμου σε σταθερή θερμοκρασία ίση με 850°C και $P_{CH_3COOH} = 3$ kPa. Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος βρέθηκε περίπου ίσο με 0.9 V.



Σχήμα 4.37: Επίδραση της P_{H_2O} α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.

Παρατηρείται και σε αυτή την περίπτωση ότι η συσχέτιση του δυναμικού της κυψέλης με την πυκνότητα ρεύματος είναι γραμμική. Όπως φαίνεται στο σχήμα η ωμική υπέρταση μειώνεται με μείωση της P_{H_2O} . Τα αντίστοιχα φάσματα σύνθετης αντίστασης τα οποία ελήφθησαν στους 850°C για την ίδια τροφοδοσία οξικού οξέος και νερού (Σχήμα 4.37β) έδειξαν ότι η ωμική αντίσταση του ηλεκτρολύτη παραμένει σχεδόν ίδια και στις τρεις περιπτώσεις (περίπου $1.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Και σ' αυτήν την περίπτωση τα φάσματα της σύνθετης αντίστασης αποτελούνται από δύο τόξα, τα οποία επικεντρώνονται σε χαμηλές συχνότητες ($39.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Η υπέρταση της διεπιφανειακής αντίστασης παρέμεινε σχεδόν ίδια όταν η συγκέντρωση του νερού στην τροφοδοσία μεταβλήθηκε από 3 σε 9 kPa. Όσον αφορά την παραγόμενη πυκνότητα ισχύος, αυξάνει με μείωση της P_{H_2O} , και για $P_{H_2O} = 3 \text{ kPa}$ η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ήταν ίση με 23.4 mW/cm^2 για $I = 42.2 \text{ mA/cm}^2$ και $V = -555 \text{ mV}$.

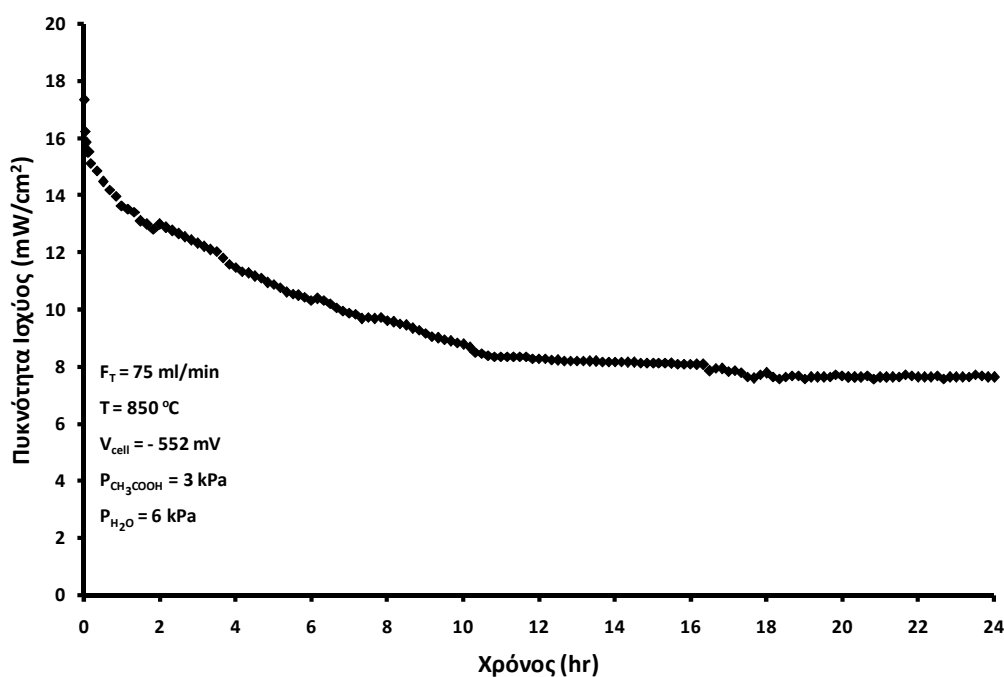
Προκειμένου να εξεταστεί η ανθεκτικότητα της ανόδου Cu-CeO₂ πραγματοποιήθηκε ένας έλεγχος βηματικών αλλαγών όπου καταγραφόταν συνεχώς η πυκνότητα ισχύος σε συνάρτηση με το χρόνο, αλλάζοντας διαδοχικά το μίγμα τροφοδοσίας. Στο Σχήμα 4.38 αποτυπώνεται η μεταβολή της πυκνότητας ισχύος, σε σταθερό δυναμικό ίσο με 0.552 V και θερμοκρασία 850°C.



Σχήμα 4.38: Έλεγχος βηματικών αλλαγών της τροφοδοσίας στην πυκνότητα ισχύος σε συνάρτηση με το χρόνο σε δυναμικό -0.552 V για διαφορετικά καύσιμα (H_2 και CH_3COOH/H_2O).

Αρχικά, η κυψέλη καυσίμου τροφοδοτήθηκε με 15% H₂ αραιωμένο σε He. Η επιτευχθείσα πυκνότητα ισχύος μειωνόταν σταδιακά κατά τη διάρκεια της μισής πρώτης ώρας ενώ για το υπόλοιπο χρονικό διάστημα παρέμενε σχεδόν σταθερή και ίση με 30 mW/cm². Μετά το πέρας της τέταρτης ώρας η τροφοδοσία του H₂ αντικαταστάθηκε με ένα μίγμα CH₃COOH και H₂O αραιωμένο σε He (P_{CH₃COOH}=3 kPa και P_{H₂O}=6 kPa) και όπως παρατηρείται και στο Σχήμα 4.38 η πυκνότητα ισχύος μειώθηκε ακαριαία στα 14 mW/cm² και παρέμεινε σχεδόν ανεπηρέαστη για το υπόλοιπο χρονικό διάστημα. Στη συνέχεια και προκειμένου να ληφθεί μια πιο ξεκάθαρη εικόνα για μια πιθανή μείωση της απόδοσης της κυψέλης εξαιτίας της εναπόθεσης άνθρακα, τροφοδοτήθηκε και πάλι το αρχικό μίγμα του H₂. Η παραγόμενη ισχύς αυξήθηκε σταδιακά και μετά την πάροδο περίπου 40 λεπτών έφτασε στα 27 mW/cm² πλησιάζοντας σχεδόν την αρχική της τιμή (μείωση 10% σε σχέση με την τιμή της ισχύος που επιτεύχθηκε στο πρώτο βήμα).

Επιπλέον, όσον αφορά τον καταλύτη Cu-CeO₂ με αναλογία 70%-30% πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σταθερότητας στην κυψέλη καυσίμου. Στην κυψέλη καυσίμου, τροφοδοτήθηκε CH₃COOH μερικής πίεσης 3 kPa και H₂O μερικής πίεσης 6 kPa για 24 ώρες σε θερμοκρασία 850°C σε συνθήκες μέγιστης ισχύος. Παρατηρήθηκε ότι η ισχύς της κυψέλης με το πέρασμα του χρόνου εμφάνιζε μία πτωτική τάση κατά τη διάρκεια των δεκαέξι πρώτων ωρών (Σχήμα 4.39), ενώ για το υπόλοιπο χρονικό διάστημα παρατηρήθηκε μια σταθερότητα στην ισχύ της κυψέλης.



Σχήμα 4.39: Έλεγχος σταθερότητας σε συνθήκες μέγιστης ισχύος.

4.5 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο μελετήθηκε η άμεση τροφοδοσία αερίων πυρόλυσης βιομάζας και των ατμών του παραγόμενου βιοελαίου (CH_3COOH) καθώς επίσης και η ατμο-αναμόρφωση του CH_3COOH σε αντιδραστήρες κυψελών καυσίμου τύπου SOFC ($\text{Cu-CeO}_2/\text{YSZ}/\text{Pt}$) με σκοπό την παραγωγή “πράσινης” ενέργειας. Αρχικά, και με σκοπό να διερευνηθεί η επικρατούσα κατάσταση σε συνθήκες λειτουργίας κυψέλης καυσίμου, εξετάστηκε συστηματικά η επίδραση της θερμοκρασίας, της μερικής πίεσης του οξικού οξέος και της επιβολής ανοδικής υπέρτασης στην άμεση ηλεκτρο-οξειδωση και ατμο-αναμόρφωση του CH_3COOH σε ανοδικά ηλεκτρόδια Cu-CeO_2 στην κατανομή των προϊόντων και στην μετατροπή του CH_3COOH και του H_2O .

Όσον αφορά την άμεση ηλεκτρο-οξειδωση του CH_3COOH , σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, διαπιστώθηκε ότι το CH_3COOH διασπάται τόσο θερμικά όσο και καταλυτικά κυρίως προς C , H_2 , H_2O αλλά και σε μικρότερες ποσότητες προς CO , C_3H_8 , CO_2 και CH_4 . Κατά την επιβολή ανοδικής πόλωσης, παρατηρήθηκε ότι τα είδη τα οποία μετείχαν κυρίως στις αντιδράσεις ηλεκτρο-οξειδωσης, ήταν ο C , το H_2 και το CO προς παραγωγή CO_2 και H_2O . Το ηλεκτρόδιο Cu-CeO_2 εμφάνισε υψηλή ενεργότητα ηλεκτρο-οξειδωσης τόσο ως προς το H_2 όσο και ως προς το CO . Επίσης, ο ρυθμός εναπόθεσης του άνθρακα μειώθηκε αισθητά, αντιμετωπίζοντας με αυτό τον τρόπο το πρόβλημα της απενεργοποίησης των ηλεκτροδίων σε κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες. Κατά τη λειτουργία κυψέλης καυσίμου, οι επιτευχθείσες πυκνότητες ισχύος αυξάνονται με αύξηση της θερμοκρασίας και της μερικής πίεσης του οξικού οξέος (μέγιστη πυκνότητα ισχύος 20.1 mW/cm^2 στους 850°C και $P_{\text{CH}_3\text{COOH}}=2 \text{ kPa}$).

Κατά τη διάρκεια της μελέτης των φαινομένων πόλωσης της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου εργασίας/ηλεκτρολύτη και λαμβάνοντας υπόψη τις διεργασίες θερμικής και καταλυτικής διάσπασης του οξικού οξέος και τα προϊόντα της αντίδρασης (H_2 , CO , CH_4 , H_2O , CO_2 , C , C_3H_8), εξήχθη το συμπέρασμα ότι το σύστημα είναι πολυπλοκότερο σε σχέση με τις περιπτώσεις του υδρογόνου και του μονοξειδίου του άνθρακα. Στα προϊόντα υφίσταται άνθρακας, το οποίο έχει αποδειχθεί ότι συμμετέχει στις αντιδράσεις ηλεκτρο-οξειδωσης. Αυτό διαπιστώθηκε και στα πειράματα μελέτης της επίδρασης της υπέρτασης, όπου σε ανοδικές συνθήκες πόλωσης ο άνθρακας ξεκάθαρα μειωνόταν. Συνεπώς, όλες αυτές οι φυσικές (διάχυση αντιδρώντων και ενδιάμεσων χημικών ειδών), χημικές (θερμική και καταλυτική διάσπαση, αναμόρφωση) και ηλεκτροχημικές (αντιδράσεις ηλεκτρο-οξειδωσης)

διεργασίες, μεταβάλουν τον μηχανισμό της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου σε σύγκριση με την περίπτωση των καυσίμων H_2 και CO , όπως αποδείχθηκε και από τους διαφορετικούς συντελεστές μεταφοράς φορτίου που υπολογίστηκαν στην παρούσα περίπτωση. Οι μετρήσεις κυψέλης καυσίμου και σύνθετης αντίστασης έδειξαν ότι οι ωμικές απώλειες είναι η κυρίαρχη πηγή πόλωσης, το μεγαλύτερο μέρος αποδίδεται κυρίως στην υπέρταση της διεπιφανειακής αντίστασης, η οποία κυρίως επηρεάζεται από τη θερμοκρασία της κυψέλης και τον τύπο του καυσίμου. Τέλος, δεν παρατηρήθηκε καμία σημαντική μείωση στην απόδοση της κυψέλης κατά τη διάρκεια του ελέγχου βηματικών αλλαγών.

Κατά την αναμόρφωση του CH_3COOH με H_2O σε ανοδικά ηλεκτρόδια $Cu-CeO_2$, παρήχθησαν μίγματα πλούσια σε H_2 , CO , CO_2 και CH_4 . Σημαντικό ρόλο στην διαμόρφωση του μίγματος των προϊόντων διαδραματίζουν οι διεργασίες θερμικής και καταλυτικής διάσπασης του CH_3COOH , οι οποίες ενισχύονται με αύξηση της θερμοκρασίας και του λόγου CH_3COOH/H_2O . Σε όλες τις συνθήκες λειτουργίας που εξετάστηκαν δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός άνθρακα, λόγω της παρουσίας του H_2O στο μίγμα τροφοδοσίας. Η επιβολή υπέρτασης επέδρασε ουσιαστικά στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις των διαφόρων χημικών ειδών που παρίστανται στην ενεργή τριεπιφάνεια του ηλεκτροδίου χωρίς να μεταβάλλει τους ρυθμούς των χημικών δράσεων, επιβεβαιώνοντας την ικανότητα των ηλεκτροδίων $Cu-CeO_2$ να ηλεκτρο-οξειδώνουν οποιοδήποτε καύσιμο χημικό είδος.

Στην περίπτωση της αναμόρφωσης του οξικού οξέος, παρατηρείται ότι και οι δύο συντελεστές μεταφοράς φορτίου είναι ίσοι με περίπου 0.5. Και οι δυο συντελεστές μεταφοράς φορτίου φαίνεται ότι δεν μεταβάλλονται με την θερμοκρασία ενώ δεν υπάρχει μία σαφή συσχέτιση με τον λόγο P_{CH_3COOH}/P_{H_2O} . Στην συγκεκριμένη περίπτωση, εν αντιθέσει με ότι έχει παρατηρηθεί στα προηγούμενα αντίστοιχα πειράματα φαινομένων πόλωσης, οι τιμές της ανοδικής πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τιμές σε καθοδική λειτουργία, οι οποίες αυξάνουν με αύξηση της θερμοκρασίας και του λόγου P_{CH_3COOH}/P_{H_2O} . Οι αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης είναι παραπλήσιες μεταξύ τους και σχετικά συναφείς με τις τιμές που υπολογίστηκαν απουσία H_2O . Η παρουσία μικρών ποσοτήτων μεθανίου ίσως επιδρά στις μικρές μεταβολές των παρατηρούμενων τιμών των συντελεστών μεταφοράς φορτίου σε σχέση με την περίπτωση του μίγματος υδρογόνου-μονοξειδίου του άνθρακα. Τέλος οι πειραματικές μετρήσεις κυψέλης καυσίμου έδειξαν ότι η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς μεγιστοποιούταν με αύξηση της θερμοκρασίας και του λόγου

$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}$, όπου όπως φάνηκε από τις μετρήσεις φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, η υπέρταση της διεπιφανειακής αντίστασης μειωνόταν.

Βιβλιογραφία

- [1] Bridgwater A.V., "Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass", *Chem. Eng. J.*, 91 (2003) 87.
- [2] Yaman S., "Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks", *Energy Conversion and Management*, 45 (2004) 651.
- [3] Sun C. and Stimming U., "Recent anode advances in solid oxide fuel cells", *J. Power Sources*, 171 (2007) 247.
- [4] Matsuzaki Y. and Yasuda I., "The poisoning effect of sulfur-containing impurity gas on a SOFC anode: Part I. Dependence on temperature, time, and impurity concentration", *Sol. St. Ionics*, 132 (2000) 261.
- [5] Singhal S.C., Kendall K., "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design, and Applications", Elsevier, (2003).
- [6] Atkinson A., Barnett S., Gorte R.J., Irvine J.T.S., Mcevoy A.J., Mogensen M., Singhal S.C., Vohs J., "Advanced anodes for high-temperature fuel cells", *Nat. Mater.*, 3 (2004) 17.
- [7] Park S., Vohs J.M., Gorte R.J., "Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell", *Nature* 404 (2000) 265.
- [8] Mcintosh S., Vohs J.M., Gorte R.J., "An examination of lanthanide additives on the performance of Cu-YSZ cermet anodes", *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3815.
- [9] Marnellos G., Zisekas S., Kungolos A., "Catalytic and electrocatalytic oxidation of carbon monoxide on a Fe electrode in a solid electrolyte cell", *Appl. Catal. B*, 42(3) (2003) 225.
- [10] Marechal Y., *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 6344.
- [11] Haurie M., Novak A., *Spectrochim. Acta*, 21 (1965) 1217.
- [12] Rachmady W., Vannice M.A., "Acetic Acid Reduction to Acetaldehyde over Iron Catalysts: II. Characterization by Mössbauer Spectroscopy, DRIFTS, TPD, and TPR", *J. Catal.*, 208 (2002) 170.
- [13] Pei Z.F., Ponec V., "On the intermediates of the acetic acid reactions on oxides: an IR study", *Applied Surface Science*, 103 (1996) 171.
- [14] Basagiannis A.C., Verykios X.E., "Reforming reactions of acetic acid on nickel catalysts over a wide temperature range", *Apl. Catal. A: General*, 308 (2006) 182.

- [15] A.N. Fatsikostas, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, "Steam reforming of biomass-derived ethanol for the production of hydrogen for fuel cell applications", *Chem. Comm.* 9 (2001) 851.
- [16] A.N. Fatsikostas, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, "Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol", *Catal. Today*, 75 (2002) 145.
- [17] A. Effendi, Z.G. Zhang, K. Hellgardt, K. Honda, "Steam reforming of a clean model biogas over Ni/Al₂O₃ in fluidized- and fixed-bed reactors", T. Yoshida, *Catal. Today*, 77 (2002) 181.
- [18] G.A. Deluga, J.R. Salge, L.D. Schmidt, X.E. Verykios, "Renewable Hydrogen from Ethanol by Autothermal Reforming", *Science* 303 (2004) 993.
- [19] D. Wang, S. Czernik, D. Montane, M. Mann, E. Chornet, "Biomass to Hydrogen via Fast Pyrolysis and Catalytic Steam Reforming of the Pyrolysis Oil or Its Fractions", *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 1507.
- [20] L. Garcia, R. French, S. Czernik, E. Chornet, "Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: Effects of catalyst composition", *Appl. Catal. A* 201 (2000) 225.
- [21] D.Wang, D.Montane, E. Chornet, "Catalytic steam reforming of biomass-derived oxygenates: Acetic acid and hydroxyacetaldehyde", *Appl.Catal.A* 143 (1996) 245.
- [22] S. Czernik, R. French, C. Feik, E. Chornet, "Hydrogen by catalytic steam reforming of liquid byproducts from biomass thermoconversion processes", *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 4209.
- [23] C. Branca, P. Giudicianni, C. Di Blasi, "GC/MS characterization of liquids generated from low-temperature pyrolysis of wood", *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 3190.
- [24] D. Wang, S. Czernik and E. Chornet, "Production of hydrogen from biomass by catalytic steam reforming of fast pyrolysis oils", *Energy & Fuels* 12 (1998) 19.
- [25] M. Marquovich, S. Czernik, E. Chornet, D. Montane, "Hydrogen from biomass: Steam reforming of model compounds of fast-pyrolysis oil", *Energy&Fuels* 13 (1999) 1160.
- [26] K. Takanabe, K. Aika, K. Seshan, L. Lefferts, "Sustainable hydrogen from bio-oil - Steam reforming of acetic acid as a model oxygenate", *J. Catal.* 227 (2004) 101.
- [27] K. Takanabe, K. Aika, K. Seshan, L. Lefferts, "Catalyst deactivation during steam reforming of acetic acid over Pt/ZrO₂", *Chem. Eng. J.* 120 (2006) 133.
- [28] K. Takanabe, K. Aika, K. Inazu, T. Baba, K. Seshan, L. Lefferts, "Steam reforming of acetic acid as a biomass derived oxygenate: Bifunctional pathway for hydrogen formation over Pt/ZrO₂ catalysts", *J. Catal.* 243 (2006) 263.

- [29] C. Rioche, S. Kulkarni, F.C. Meunier, J.P. Breen, R. Burch, "Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts", *Appl. Catal. B* 61 (2005) 144.
- [30] Aristides C. Basagiannis, Xenophon E. Verykios, "Influence of the carrier on steam reforming of acetic acid over Ru-based catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, 82 (2008) 77-88.
- [31] Aristides C. Basagiannis, Xenophon E. Verykios, "Catalytic steam reforming of acetic acid for hydrogen production", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 3343-3355.
- [32] H. Zhu, R.J. Kee, V.M. Janardhanan, O. Deutchmann, D.G. Goodwin, "Modeling elementary heterogeneous chemistry and electrochemistry in solid oxide fuel cells", *Journal of Electrochemical Society*, 152 (2005) A2427-A2440.
- [33] Won Yong Lee, DaehyunWee, Ahmed F. Ghoniem, "An improved one-dimensional membrane-electrode assembly model to predict the performance of solid oxide fuel cell including the limiting current density", *Journal of Power Sources* 186 (2009) 417-427.
- [34] D.G. Goodwin, H. Zhu, A.M. Colclasure, R.J. Kee, "Modeling electrochemical oxidation of hydrogen on Ni-YSZ pattern anodes", *Journal of the Electrochemical Society* 156 (2009) B1004-B1021.
- [35] M. Vogler, A. Bieberle-Hütter, L. Gauckler, J. Warnatz, W.G. Bessler, "Modelling study of surface reactions, diffusion, and spillover at a Ni/YSZ patterned anode", *Journal of the Electrochemical Society*, 156 (2009) B663-B672.
- [36] B. Habibzadeh, B.P. Becker, A.M. Sukeshini, G.S. Jackson, "CO electrochemical oxidation on Ni patterned anodes for assessing SOFC kinetics, *ECS Transactions*, 11 (2008) 53-61.
- [37] C.J. Moyer, N.P. Sullivan, H. Zhu, R.J. Kee, "Polarization characteristics and chemistry in reversible tubular solid-oxide cells operating on mixtures of H₂, CO, H₂O, and CO₂", *Journal of the Electrochemical Society*, 158 (2011) B117-B131.
- [38] J.-Y. Luo, M. Meng, Y.-Q. Zha, L.-H. Guo, "Identification of the active sites for CO and C₃H₈ total oxidation over nano-structured CuO-CeO₂ and Co₃O₄-CeO₂ catalysts", *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 8694-8701.
- [39] N.P. Brandon, S. Skinner, B.C.H. Steele, "Recent advances in materials for fuel cells", *Annual Review of Materials Research*, 33 (2003) 183-213.

- [40] Vagia, E.Ch., Lemonidou, A.A., "Investigations on the properties of ceria-zirconia-supported Ni and Rh catalysts and their performance in acetic acid steam reforming", *Journal of Catalysis*, 269 (2) (2010) 388-396.
- [41] Vagia, E.Ch., Lemonidou, A.A., "Hydrogen production via steam reforming of bio-oil components over calcium aluminate supported nickel and noble metal catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 351 (1) (2008) 111-121.
- [42] Vagia, E.Ch., Lemonidou, A.A., "Thermodynamic analysis of hydrogen production via autothermal steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction", *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (10) (2008) 2489-2500
- [43] Vagia, E.Ch., Lemonidou, A.A., "Thermodynamic analysis of hydrogen production via steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2) (2007) 212-223.

Κεφάλαιο 5^ο

Τροφοδοσία Βιο-αερίου

5.1 Εισαγωγή

Η ξηρή αναμόρφωση του CH_4 με CO_2 συνδυάζει την αξιοποίηση δύο από τους σημαντικότερους αέριους ρύπους του θερμοκηπίου, τόσο για την παραγωγή H_2 , όσο και για την απευθείας παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε κυψέλη καυσίμου τύπου SOFC. Καθώς οι δύο αυτοί ρύποι αποτελούν κύρια συστατικά του βιοαερίου, που παράγεται από τη διεργασία αναερόβιας χώνευσης της βιομάζας, στο παρόν κεφάλαιο μελετάται η προοπτική της απευθείας χρήσης μιγμάτων βιοαερίου σε SOFC, για την παραγωγή ενέργειας, φιλικής προς το περιβάλλον.

Το CO₂ και το CH₄ συμβάλλουν σημαντικά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η προοπτική αξιοποίησης των αερίων αυτών για την παραγωγή H₂, μέσω της ξηρής αναμόρφωσης του CH₄ [1-5], ή την απευθείας παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας κατά τη διεξαγωγή της ίδιας αντίδρασης σε κυψέλη καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) [6-9], είναι δυνατό να ελαττώσει την συγκεκριμένη περιβαλλοντική απειλή και να συμβάλλει στην παραγωγή “πράσινης” ενέργειας, με υψηλές αποδόσεις.

Κατά την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ (5.1)

παράγεται ισομοριακό μίγμα H₂/CO, ιδανικό για παραγωγή υγρών καυσίμων μέσω της διεργασίας Fischer-Tropsch. Επίσης, το CO₂ και το CH₄ αποτελούν τα κύρια συστατικά του βιοαερίου που παράγεται από την αναερόβια χώνευση αστικών και αγροτικών αποβλήτων. Η απευθείας τροφοδοσία βιοαερίου σε SOFC και η παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος κατά την αναμόρφωση του βιοαερίου και την ηλεκτροοξείδωση των προϊόντων της αντίδρασης 5.1, αυξάνει την απόδοση σε ηλεκτρική ενέργεια και αναβαθμίζει το συγκεκριμένο βιοκαύσιμο [9-12]. Η εσωτερική ξηρή αναμόρφωση σε SOFC παρουσιάζει τα πλεονεκτήματα της ταυτόχρονης παραγωγής και κατανάλωσης H₂ και CO στην ίδια διάταξη, του περιορισμού της εναπόθεσης άνθρακα και της μετατόπισης της ισορροπίας προς τα επιθυμητά προϊόντα.

Στο παρόν κεφάλαιο, μελετάται η ξηρή αναμόρφωση του CH₄ σε SOFC τύπου Cu-CeO₂/YSZ/Pt. Εξετάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας, των μερικών πιέσεων του CH₄ και CO₂ καθώς και της επιβολής ρεύματος στους ρυθμούς σχηματισμού των προϊόντων και γενικά των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις δυναμικού-πυκνότητας ρεύματος και πυκνότητας ισχύος- πυκνότητας ρεύματος στην υπό μελέτη κυψέλη καυσίμου.

5.2 Εσωτερική ξηρή αναμόρφωση του CH₄ σε SOFCs

Τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον γύρω από το υδρογόνο έχει αυξηθεί κατακόρυφα λόγω της διαγραφόμενης προοπτικής ανάπτυξης ενός ενεργειακού δικτύου, που θα παρέχει καθαρές και βιώσιμες ενεργειακές λύσεις. Η επερχόμενη οικονομία του υδρογόνου, εντούτοις, προϋποθέτει την εντατική έρευνα σε διάφορους επιστημονικούς τομείς μεταξύ των οποίων και αυτός της παραγωγής υδρογόνου [26-29].

Στις μέρες μας, το 96% της παγκόσμιας παραγωγής υδρογόνου προέρχεται από την καταλυτική αναμόρφωση ορυκτών καυσίμων (φυσικό αέριο, αέρια κλάσματα του

πετρελαίου). Επί του παρόντος, η αναμόρφωση με ατμό του φυσικού αερίου (60-90% CH₄), αποτελεί την πιο οικονομική μέθοδο για την βιομηχανική παραγωγή του υδρογόνου. Αν και το κόστος του υδρογόνου εξαρτάται από την τιμή των καυσίμων και το κόστος προεπεξεργασίας τους, θεωρείται ότι η αναμόρφωση με ατμό του φυσικού αερίου αποτελεί την φθηνότερη πηγή υδρογόνου για τα επόμενα 15 με 20 χρόνια [30]. Η διεργασία της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου, η μετατροπή του δηλαδή σε CO και H₂ το αποκαλούμενο αέριο σύνθεσης, αποτελεί τη βάση της πετροχημικής βιομηχανίας για την παραγωγή μιας εκτεταμένης γκάμας προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας μέσω των αντιδράσεων Fischer-Tropsch [14]. Από την άλλη πλευρά το CO και κυρίως το H₂ αποτελούν τα κυριότερα εν δυνάμει καύσιμα για τις κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, SOFC.

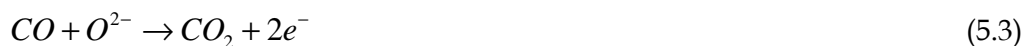
Μία από τις διεργασίες μετατροπής του φυσικού αερίου σε αέριο σύνθεσης περιλαμβάνει την αναμόρφωσή του με διοξείδιο του άνθρακα (ξηρή αναμόρφωση). Ένα πολύ σημαντικό κίνητρο για την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών και καταλυτών για τη συγκεκριμένη διεργασία, προέρχεται από την δυνατότητα εφαρμογής της για την προστασία του περιβάλλοντος, καθώς το CO₂, το οποίο αποτελεί το έτερο αντιδρών συστατικό, συνεισφέρει σημαντικά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, όπως επίσης και το μεθάνιο.

Το CO₂ παράγεται στη φύση κατά τη φωτοσύνθεση των φυτών αλλά και από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, π.χ. από την καύση των ορυκτών καυσίμων. Το μεθάνιο εκλύεται στη φύση από την αναερόβια αποδόμηση της οργανικής ύλης. Επίσης, τόσο το μεθάνιο όσο και το διοξείδιο του άνθρακα, αποτελούν τα κύρια συστατικά του βιοαερίου (CH₄ = 50-70%, CO₂ = 25-50%, H₂ = 1-5% και N₂ = 0.3-3%). Το βιοαέριο παράγεται κατά την αποδόμηση βακτηρίων σε αναερόβιες συνθήκες. Αυτή η διαδικασία αναφέρεται ως αναερόβια ζύμωση. Η αναερόβια ζύμωση είναι μια τεχνολογία που χρησιμοποιείται για την αποτελεσματική εκμετάλλευση των οργανικών αποβλήτων. Η εκμετάλλευση των αποβλήτων μέσω της αναερόβιας ζύμωσης έχει πολλά πλεονεκτήματα. Οδηγεί σε ένα καθαρότερο και πιο υγιεινό περιβάλλον και παράγει επίσης, μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, το μεθάνιο.

Το CO₂ αποτελεί αέριο του θερμοκηπίου και η ελάττωση των εκπομπών του έχει τεράστιο ενδιαφέρον από περιβαλλοντική σκοπιά. Μία από τις μεθόδους μείωσης του είναι η χρήση του για την ξηρή αναμόρφωση του CH₄ [13], το οποίο επίσης αποτελεί αέριο του θερμοκηπίου. Τόσο το CH₄ όσο και το CO₂ είναι φθηνά αντιδρώντα τα οποία βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στα απαέρια διεργασιών καύσης. Το CO₂ παράγεται στη φύση κατά τη

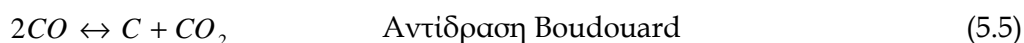
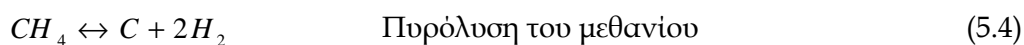
φωτοσύνθεση των φυτών αλλά και από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, π.χ. από την καύση των ορυκτών καυσίμων. Το μεθάνιο εκλύεται στη φύση από την αναερόβια αποδόμηση της οργανικής ύλης. Επίσης, τόσο το μεθάνιο όσο και το διοξείδιο του άνθρακα, αποτελούν τα κύρια συστατικά του βιοαερίου ($CH_4 = 50-70\%$, $CO_2 = 25-50\%$, $H_2 = 1-5\%$ και $N_2 = 0.3-3\%$). Το βιοαέριο παράγεται κατά την αποδόμηση της οργανικής ύλης σε αναερόβιες συνθήκες. Αυτή η διαδικασία αναφέρεται ως αναερόβια χώνευση. Η αναερόβια χώνευση είναι μια τεχνολογία που χρησιμοποιείται για την αποτελεσματική και οικονομικά βέλτιστη διαχείριση των οργανικών αποβλήτων. Η εκμετάλλευση των αποβλήτων μέσω της αναερόβιας χώνευσης έχει πολλά πλεονεκτήματα. Οδηγεί σε ένα καθαρότερο και πιο υγιεινό περιβάλλον και παράγει επίσης, μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, το βιοαέριο.

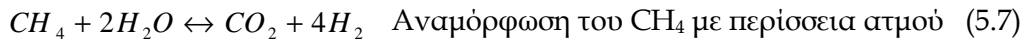
Η απευθείας τροφοδοσία βιοαερίου σε SOFC και η παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος κατά την αναμόρφωση του βιοαερίου και την ηλεκτροοξειδωση των προϊόντων της αντίδρασης (5.1), αυξάνει την απόδοση σε ηλεκτρική ενέργεια και αναβαθμίζει το συγκεκριμένο βιοκαύσιμο [9-12]. Σε αυτή την πλεονεκτική χρήση των κυψελών καυσίμου, η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου θα πραγματοποιείται εσωτερικά στο ανοδικό ηλεκτρόδιο του κελίου, χωρίς την ανάγκη ενός εξωτερικού αναμορφωτή. Ταυτόχρονα θα πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις:



οι οποίες οδηγούν στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Ο εξώθερμος χαρακτήρας των αντιδράσεων (5.2) και (5.3) αντισταθμίζει τις θερμικές απαιτήσεις της ενδόθερμης αντίδρασης (5.1). Η εσωτερική ξηρή αναμόρφωση σε SOFC, παρουσιάζει λοιπόν, τα πλεονεκτήματα της ταυτόχρονης παραγωγής και κατανάλωσης H_2 και CO στην ίδια διάταξη, του περιορισμού της εναπόθεσης άνθρακα, της μετατόπισης της ισορροπίας προς τα επιθυμητά προϊόντα και της αυτόθερμης λειτουργίας.

Η κυρίως αντίδραση (5.1) συνοδεύεται από κάποιες δευτερεύουσες αντιδράσεις (5.4 -5.7), από τις οποίες η αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (5.6-RWGS) είναι η πλέον σημαντική, λόγω της εξάρτησής της από το προϊόν υδρογόνο της αντίδρασης (5.1) [3].





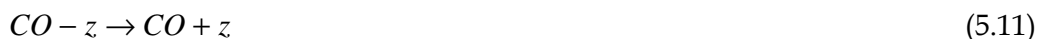
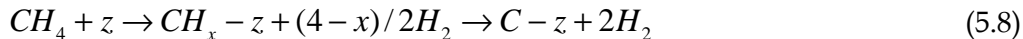
Ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης και τη σύσταση του αερίου μίγματος, παρατηρείται σταδιακή αύξηση της εναπόθεσης του άνθρακα εξαιτίας των αντιδράσεων Boudouard (5.5) και της πυρόλυσης του μεθανίου (5.4) [15]. Η συσσώρευση του άνθρακα μπορεί να αποφευχθεί με την χρήση καταλυτών, οι οποίοι δεν καταλύουν τις αντιδράσεις σχηματισμού του, έτσι ώστε να αποτραπεί με τον τρόπο αυτό η εναπόθεση του άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη. Για το λόγο αυτό στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε μίγμα Cu-CeO₂, το οποίο παρουσιάζει εξαιρετική ανθεκτικότητα στις εναποθέσεις άνθρακα, η ηλεκτρονιακή και ιοντική αγωγιμότητα του είναι ιδιαίτερα υψηλή, ενώ τέλος εμφανίζει υψηλή ενεργότητα για την απ' ευθείας ηλεκτρο-αναμόρφωση των υδρογονανθράκων.

Η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης παρουσιάζει δύο σοβαρά μειονεκτήματα. Το πρώτο είναι ότι είναι μία ισχυρά ενδόθερμη αντίδραση ($\Delta H_{298}^0 = 247 \text{ kJ/mol}$) και κατά συνέπεια καταναλώνει μεγάλα ποσά ενέργειας και το δεύτερο είναι ότι οι χρησιμοποιούμενοι καταλύτες απενεργοποιούνται ταχύτατα από την εναπόθεση άνθρακα. Είναι γενικά γνωστό ότι η απενεργοποίηση του καταλύτη οφείλεται στην εναπόθεση του άνθρακα μέσα στους πόρους του, με αποτέλεσμα την τελική του δηλητηρίαση. Επομένως, προκειμένου να εφαρμοστεί η ξηρή αναμόρφωση για εμπορικούς σκοπούς, είναι επιτακτική η ανάγκη, αντιμετώπισης των προβλημάτων αυτών.

Οι Bodron και Apfelbaum [15] είχαν γνωστοποιήσει από το 1966, ότι η εναπόθεση του άνθρακα είναι η αντίδραση που κυριαρχεί σε συνθήκες περίσσειας μεθανίου και για τον λόγο αυτό, για την μελέτη της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης, συνέστησαν τη χρήση αναλογιών $CO_2/CH_4 > 1$. Στις θερμοκρασίες αναμόρφωσης, το μεθάνιο διασπάται αρκετά εύκολα. Ο Solymosi [16] παρατήρησε τον σχηματισμό τριών διαφορετικών ειδών άνθρακα, εξαρτώμενων από τις θερμοκρασίες και τα διάφορα ευγενή μέταλλα που χρησιμοποιούνται ως καταλύτες. Το ίδιο παρατηρήθηκε και από τους Zhang και Verykios [17] σε καταλύτες Ni/Al₂O₃. Έχει αναφερθεί ότι η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου σε συνθήκες περίσσειας μεθανίου, πραγματοποιείται απουσία εναπόθεσης άνθρακα, μόνο σε ειδικά διαμορφωμένους καταλύτες Rh και Ir. Η περίσσεια του CO₂ στην τροφοδοσία φαίνεται να οδηγεί σε μια αύξηση του σχηματισμού του CO και υψηλές μετατροπές του μεθανίου [18].

Η μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας σε στοιχειομετρικό μίγμα CO₂ και CH₄, με βάση τους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς, έδειξε ότι σε θερμοκρασία περίπου 600°C, παρατηρήθηκε 50% μετατροπή και ένα μέγιστο περιεχόμενο σε νερό περίπου 10% [19]. Σύμφωνα με τις παραπάνω παράπλευρες αντιδράσεις (5.4 - 5.7), ο λόγος H₂/CO, στο θερμοκρασιακό εύρος 400-800°C, είναι πάντα αρκετά μικρότερος της μονάδας. Για να επιτευχθεί μετατροπή μεθανίου μεγαλύτερη του 90%, απαιτούνται θερμοκρασίες αντίδρασης άνω των 750°C, όπου ο λόγος H₂/CO είναι ίσος με 0.9. Για να παραχθεί αναλογία H₂/CO ίση με την μονάδα, θα πρέπει η αντίδραση να λάβει χώρα μόνο σε θερμοκρασίες άνω των 1000°C. Στους υπολογισμούς αυτών, δεν λήφθηκε υπόψη η εναπόθεση του άνθρακα.

Ο μηχανισμός της αντίδρασης αναμόρφωσης του μεθανίου με CO₂, δεν είναι πλήρως διευκρινισμένος. Ο Erdohelyi [20] και οι Rostrup-Nielsen και Bak-Hansen [21] πρότειναν έναν μηχανισμό που βασίζεται στη διασπαστική ρόφηση του μεθανίου και του CO₂, η οποία ακολουθείται από την επιφανειακή αντίδραση των προσροφημένων προϊόντων διάσπασης, που αποτελεί και το βραδύ στάδιο της αντίδρασης. Η διάσπαση του μεθανίου θεωρείται ότι σχηματίζει μερικώς αφυδρογονωμένα CH_x και επιφανειακά χημικά είδη C, ενώ το CO₂ διασπάται σε CO και ατομικό οξυγόνο.



Το z υποδηλώνει μια καταλυτικά ενεργή θέση. Σύμφωνα με τους τελευταίους [21], η διάσπαση του CO₂ ενισχύεται από την ταυτόχρονη διάσπαση του μεθανίου σε CH_x-z.

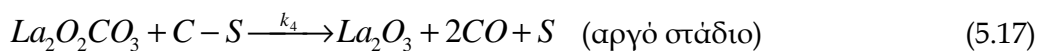
Οι Mark και Maier [22] απέδειξαν ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης μεταξύ του μεθανίου και του CO₂ σε καταλύτες Rh/Al₂O₃, σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης, στους 700°C, περιγράφεται ικανοποιητικά από μια διεργασία πολλών σταδίων. Στο πρώτο, αργό στάδιο, το οποίο είναι και εκείνο που καθορίζει τον ρυθμό της αντίδρασης, παράγεται ενεργός άνθρακας και ελεύθερο υδρογόνο από την διασπαστική ρόφηση του CH₄ στα ενεργά κέντρα. Στο δεύτερο, πιο γρήγορο στάδιο, ο ενεργός άνθρακας αντιδρά με το CO₂ για να σχηματίσει δυο μόρια CO. Ο μηχανισμός αυτός, επιβεβαιώθηκε και σε καταλύτες Ru και Ir/Al₂O₃.



Ο Υ. Cui και οι συνεργάτες του [23], μελέτησαν την κινητική της καταλυτικής αναμόρφωσης του μεθανίου με CO₂, σε καταλύτη Ni/α-Al₂O₃. Η έρευνα τους πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασιακό εύρος 550-750°C. Μετά την εξάλειψη των επιδράσεων των δευτερευόντων αντιδράσεων, επικράτησε ο κινητικός έλεγχος της αντίδρασης αναμόρφωσης. Οι ενέργειες ενεργοποίησης της αντίδρασης και οι τάξεις της αντίδρασης ως προς το CH₄, το CO₂, το H₂ και το CO, έδειξαν ότι η αντίδραση της αναμόρφωσης μπορεί να διαχωριστεί σε τρεις διαφορετικές περιοχές: 550-575°C, 575-650°C και 650-750°C. Ο ρυθμός της αντίδρασης ήταν σταθερός στις χαμηλές και υψηλές θερμοκρασιακές περιοχές, αλλά μεταβαλλόταν με την θερμοκρασία στη μεσαία περιοχή. Η διάσπαση του μεθανίου έφτασε σε ισορροπία με τα χημικά είδη Ni-H, σε θερμοκρασία πάνω από τους 650°C. Τα επιφανειακά οξυγόνα, τα οποία προέρχονταν από το CO₂, μετακινούνταν και αντιδρούσαν με τα CH_x, σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 575°C. Η αντίδραση των CH_x με τα άτομα του CO₂ ήταν πιο αργή σε σχέση με τη διάσπαση του μεθανίου πάνω από τους 650°C, με αποτέλεσμα τη συνεχή εναπόθεση άνθρακα στον καταλύτη. Υπήρξε ανταγωνιστική ρόφηση των μορίων του CO και του CH₄ σε ενεργά κέντρα του Ni κάτω από τους 650°C, τα οποία όμως εκροφούνταν γρήγορα σε θερμοκρασίες πάνω από τους 650°C. Ο σχηματισμός του υδρογόνου αποτελεί ένα γρήγορο στάδιο ή στάδιο σε ισορροπία στην αντίδραση αναμόρφωσης. Η διάσπαση του μεθανίου αποτελεί το αργό στάδιο, ενώ η εκρόφηση του CO λειτουργούσε παρεμποδιστικά ως προς την ξηρή αναμόρφωση στους 550-575°C. Η αντίδραση μεταξύ των CH_x και CO₂ αποτέλεσε το αργό στάδιο στην περιοχή των 650-750°C.

Ο J. Múnera [24] και οι συνεργάτες του παρατήρησαν ότι οι καταλύτες Rh/La₂O₃ εμφάνισαν ιδιαίτερη σταθερότητα για την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου. Για τον χαρακτηρισμό του συστήματος χρησιμοποιήθηκαν διάφορες τεχνικές. Η μελέτη του μηχανισμού της αντίδρασης, έδειξε ότι τα βήματα του μηχανισμού που ελέγχουν το ρυθμό της αντίδρασης, είναι τόσο η αποσύνθεση του μεθανίου (C+2H₂) όσο και η αντίδραση των ανθρακούχων χημικών ειδών, που έχουν απομείνει στην καταλυτική επιφάνεια με τα οξυκαρβονυλικά άλατα. Τα κινητικά δεδομένα ελήφθησαν μεταβάλλοντας τις μερικές πιέσεις των αντιδρώντων μεταξύ 2.5 και 40 kPa στο θερμοκρασιακό εύρος 823-903 K. Σύμφωνα με τα παραπάνω, ο Múnera και οι συνεργάτες του [24] πρότειναν τον εξής μηχανισμό για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης:





Με βάση τον προτεινόμενο μηχανισμό της αντίδρασης και θεωρώντας ότι η επιφανειακή κάλυψη σε H₂ και CO είναι αμελητέα, προέκυψε η παρακάτω κινητική εξίσωση που προσομοιάζει ικανοποιητικά τα πειραματικά κινητικά δεδομένα. Οι σταθερές ταχύτητας των αντιδράσεων (5.14 - 5.17) υπολογίζονταν κάθε φορά από κατάλληλες εξισώσεις, συναρτήσει της θερμοκρασίας.

$$r_{CH_4} = \frac{K_1 k_2 K_3 k_4 [CH_4][CO_2]}{K_1 K_3 k_4 [CH_4][CO_2] + K_1 k_2 [CH_4] + K_3 k_4 [CO_2]} \quad (5.18)$$

Εκτός από τις καταλυτικές, πραγματοποιήθηκαν και ηλεκτροκαταλυτικές μελέτες της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Ο Kim και οι συνεργάτες του [6] μελέτησαν τη συγκεκριμένη αντίδραση σε ηλεκτρόδιο Ni-YSZ-CeO₂ στους 800°C. Η παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος του ηλεκτροχημικού κελίου κατά την τροφοδοσία CH₄/CO₂ ήταν αντίστοιχη με αυτή του παραγόμενου υδρογόνου. Σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, ο καταλύτης απενεργοποιήθηκε από εναπόθεση άνθρακα. Αντίθετα, σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος παρουσίασε αξιοσημείωτη σταθερότητα και η εκλεκτικότητα σε CO αυξανόταν, εξαιτίας της αντίδρασης του ηλεκτροχημικά αντλούμενου O²⁻ με τον επιφανειακό άνθρακα. Με προσθήκη CeO₂ ελαττώθηκε η αντίσταση του κελίου και αυξήθηκε τόσο η απόδοσή του όσο και η ανθεκτικότητά του στην εναπόθεση άνθρακα. Σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, ο ρυθμός της αντίδρασης αυξανόταν γραμμικά με τη θερμοκρασία, ενώ ο ρυθμός σχηματισμού του άνθρακα μειωνόταν ελαφρώς. Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης Boudouard, μειωνόταν με την αύξηση της θερμοκρασίας ενώ η σταθερά ισορροπίας διάσπασης του μεθανίου αυξανόταν με την αύξηση της θερμοκρασίας. Έτσι, η εναπόθεση άνθρακα ήταν δυνατόν να αποφευχθεί σε υψηλές θερμοκρασίες και υψηλούς λόγους CO₂/CH₄. Σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος ο ρυθμός της αντίδρασης μειωνόταν με το χρόνο σε χαμηλά ανοδικά ρεύματα, γιατί δεν είναι δυνατό να αποφευχθεί η εναπόθεση άνθρακα. Με την αύξηση των ανοδικών ρευμάτων, το CO αυξανόταν και ο άνθρακας ελαττώνονταν ενώ ο ρυθμός της συνολικής αντίδρασης δεν επηρεαζόταν, υποδηλώνοντας ότι τα ιόντα οξυγόνου αντιδρούν με τον εναποτιθέμενο άνθρακα προς τον σχηματισμό CO. Στα σωματίδια Ni, το CH₄ και το CO₂ αποσυντίθενται σε CH_x (0 ≤ x ≤ 3) και CO+O, αντίστοιχα. Στη συνέχεια, ο επιφανειακός

άνθρακας οξειδώνεται είτε από το ατομικό οξυγόνο, που προέρχεται από τη διάσπαση του CO_2 , είτε στην τριεπιφάνεια από το ηλεκτροχημικό O^{2-} .

Οι Moon και Ryu [7] μελέτησαν την αναμόρφωση του CH_4 με CO_2 σε ηλεκτρόδια NiO-MgO εναποτεθειμένα σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ. Ο ρυθμός αντίδρασης, σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος, ήταν σταθερότερος και ενισχυμένος σε σχέση με τον αντίστοιχο ρυθμό ανοικτού κυκλώματος, λόγω της αντίδρασης του ηλεκτροχημικού οξυγόνου με τον επιφανειακό άνθρακα. Ο καταλύτης NiO-MgO εμφάνισε υψηλότερους ρυθμούς αντίδρασης και μεγαλύτερη σταθερότητα από τον καταλύτη NiO . Οι αντιδράσεις του CO , του H_2 και του επιφανειακού άνθρακα με το ηλεκτροχημικό οξυγόνο, οδήγησε στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Το 2006, η Goula και οι συνεργάτες της [9] μελέτησαν την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου σε ένα YSZ-SOFC του τύπου $\text{CH}_4+\text{CO}_2/\text{Ni-YSZ/YSZ}/\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$, αέρας τροφοδοτώντας στο κελίο διάφορα μίγματα CH_4 και CO_2 , στην προσπάθειά τους να προσομοιάσουν το βιοαέριο. Κατά τη μελέτη της επίδρασης της μερικής πίεσης του μεθανίου, σε σταθερή μερική πίεση διοξειδίου του άνθρακα, βρέθηκε ότι οι καμπύλες του ρυθμού κατανάλωσης του CH_4 ως προς τη μερική του πίεση, ήταν ηφαιστειακού τύπου (παρουσιάζουν μέγιστο). Η συμπεριφορά αυτή, υποδηλώνει την ανταγωνιστική προσρόφηση του CH_4 και CO_2 στην επιφάνεια του καταλύτη, ενώ η κινητική της αντίδρασης μπορεί να αποτυπωθεί μέσω της κινητικής Langmuir-Hinshelwood. Ο μέγιστος ρυθμός παρατηρείται σε ισομοριακά μίγματα αντιδρώντων, σε όλες τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες, γεγονός που υποδεικνύει ότι και τα δύο αντιδρώντα, στις θερμοκρασίες 700-900°C, προσροφώνται το ίδιο ισχυρά. Ωστόσο, βρέθηκε ότι το κελίο παρουσίασε καλή και σταθερή λειτουργία για ένα μεγάλο εύρος αναλογιών CO_2/CH_4 , συμπεριλαμβανομένου και του βιοαερίου χαμηλής ποιότητας. Σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος δεν παρατηρήθηκε συσσώρευση άνθρακα στην επιφάνεια της ανόδου, ενώ το κελίο παρουσίασε εξαιρετική σταθερότητα κατά την λειτουργία του για χρονικό διάστημα τριών ημερών.

5.3 Πειραματικό μέρος

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από το σύστημα τροφοδοσίας των αντιδρώντων, την κυψέλη καυσίμου-αντιδραστήρα και το σύστημα ανάλυσης [6]. Η κυψέλη καυσίμου-αντιδραστήρα αποτελούνταν από ένα σωλήνα YSZ, κλειστό στο ένα του άκρο. Για το ηλεκτρόδιο της ανόδου, χρησιμοποιήθηκε μίγμα Cu-CeO_2 σε αναλογία 70%-30%. Για την παρασκευή του καταλύτη/ηλεκτροδίου χρησιμοποιήθηκαν κονιορτοποιημένες σκόνες από

CeO₂ (Alpha Aesar) και Cu (Alpha Aesar). Στοιχειομετρικές ποσότητες των δύο υλικών διαλύθηκαν σε 20 ml αιθυλενογλυκόλης (MERCK). Το παραγόμενο διάλυμα τοποθετήθηκε σε αναδευτήρα στους 200°C και αναδεύτηκε στις 500 rpm για μισή ώρα. Αφού εξατμίστηκε η μεγαλύτερη ποσότητα του διαλύτη, το αιώρημα που δημιουργήθηκε εναποτέθηκε με τη χρήση πινέλου στον εσωτερικό πυθμένα του σωλήνα YSZ. Το εναποτιθέμενο υμένιο ηλεκτροδίου κατεργάστηκε στους 900°C για 4 hr. Για τα ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς χρησιμοποιήθηκε αιώρημα Pt (Metalor), ενώ για την θερμική κατεργασία τους ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία όπως και στην περίπτωση του Cu-CeO₂.

Η ανάλυση των αερίων μιγμάτων πραγματοποιήθηκε με on-line χρήση αέριου χρωματογράφου (SHIMADZU 14B), καθώς και τριών αναλυτών αερίων (CH₄, CO, CO₂). Για την περαιτέρω διερεύνηση του μηχανισμού της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις υπέρυθρης φασματοσκοπίας (FTIR). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο NICOLET 6700 το οποίο ήταν εφοδιασμένο με ένα ειδικό κελί υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης. Τα φάσματα ελήφθησαν με ανάλυση 4 cm⁻¹ σε 64 σαρώσεις. Το δείγμα (≈50mg καταλύτη) τοποθετείται στο κελί υπέρυθρου και η επιφάνεια του ομαλοποιείται ώστε να βελτιστοποιηθεί η ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας. Πριν από τη λήψη φασμάτων το δείγμα υπόκειται διαδοχικά στους 850°C: καθαρισμό με Ar (30min), αναγωγή (60min) και τελικά καθαρισμό με Ar (30min). Τα φάσματα αναφοράς λαμβάνονται υπό ροή Ar στην επιθυμητή θερμοκρασία.

Για την εφαρμογή της τεχνικής της ηλεκτροχημικής άντλησης O²⁻ καθώς και για τις μετρήσεις των χαρακτηριστικών της κυψέλης καυσίμου, χρησιμοποιήθηκε ένας γαλβανοστάτης-ποτενσιοστάτης (AMEL 2053), μία μεταβλητή αντίσταση (RESISTANCE BOX 1051) και δύο πολύμετρα για την επιβολή σταθερών δυναμικών και τη μέτρηση του αναπτυσσόμενου ρεύματος στην κυψέλη καυσίμου. Τέλος, η τεχνική της φασματοσκοπίας εμπέδησης εφαρμόστηκε σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος με επιβολή συχνοτήτων από 0.01Hz - 1MHz με τη βοήθεια ενός φασματοσκόπιου σύνθετης αντίστασης (IVIUM).

5.4 Αποτελέσματα και συζήτηση

5.4.1 Μελέτη της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου

Η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου:



συνοδεύεται από πλήθος παραπλευρών αντιδράσεων. Για την ερμηνεία της κινητικής συμπεριφοράς της ξηρής αναμόρφωσης, από το πλήθος των επιμέρους αντιδράσεων επιλέχθηκαν οι παρακάτω [7]:



Κατά τις μετρήσεις ανοικτού κυκλώματος θεωρήθηκε ότι υπάρχουν τρεις γραμμικώς ανεξάρτητες αντιδράσεις π.χ. οι αντιδράσεις (5.1), (5.4), (5.6) που περιγράφουν συνολικά το σύστημα. Επιλέγουμε να τις επιλύσουμε ως προς τους ρυθμούς των αντιδρώντων CO_2 και CH_4 και του προϊόντος CO , δηλαδή r_{CO_2} , r_{CH_4} και r_{CO} αντίστοιχα. Έτσι από τις παραπάνω αντιδράσεις προκύπτουν:

$$r_{\text{CO}_2} = -r_1 - r_4 \quad (5.19)$$

$$r_{\text{CO}} = 2r_1 + r_4 \quad (5.20)$$

$$r_{\text{CH}_4} = -r_1 - r_2 \quad (5.21)$$

Με την εφαρμογή των παραπάνω εξισώσεων (5.19-5.21) στο Mathematica, γίνεται η επίλυση τους ως προς τα r_1 , r_2 , r_4 . Δηλαδή:

$$r_1 = r_{\text{CO}} + r_{\text{CO}_2} \quad (5.22)$$

$$r_2 = -r_{\text{CH}_4} - r_{\text{CO}_2} - r_{\text{CO}} \quad (5.23)$$

$$r_4 = -r_{\text{CO}} - 2r_{\text{CO}_2} \quad (5.24)$$

Οι ρυθμοί r_3 και r_5 υπολογίζονται συνδυάζοντας και τις υπόλοιπες αντιδράσεις. Έτσι:

$$r_3 = r_2 - r_1 \quad (5.25)$$

$$r_5 = r_1 - 2r_4 \quad (5.26)$$

Με δοκιμές διαφόρων τέτοιων συνδυασμών τριών γραμμικώς ανεξάρτητων αντιδράσεων και ακολουθώντας ακριβώς την ίδια διαδικασία, τα αποτελέσματα που προκύπτουν για τους ρυθμούς των αντιδράσεων είναι ακριβώς τα ίδια. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι η επιλογή του συνδυασμού των τριών αντιδράσεων δεν είναι τυχαία. Σε κάθε τέτοιο συνδυασμό πρέπει οπωσδήποτε να περιλαμβάνονται όλα τα χημικά είδη του υπό εξέταση συστήματος χημικών αντιδράσεων που ακολουθείται στην περίπτωση του ανοικτού κυκλώματος.

Στην περίπτωση του κλειστού κυκλώματος η διαδικασία είναι ίδια, με τη μόνη διαφορά ότι στην περίπτωση αυτή συμμετέχουν 6 συνολικά αντιδράσεις, οι 5 που συμμετείχαν στην λειτουργία του ανοικτού κυκλώματος συν την αντίδραση που αντιστοιχεί κάθε φορά στην επιβολή θετικού ή αρνητικού ρεύματος. Από τις 5 πρώτες αντιδράσεις επιλέγονται με τον

ίδιο τρόπο, τρεις γραμμικώς ανεξάρτητες και σ' αυτές προστίθεται και η αντίδραση που αντιστοιχεί στο κλειστό κύκλωμα. Έτσι στην περίπτωση π.χ. της επιβολής θετικής υπέρτασης, επιλέγονται οι αντιδράσεις (5.1), (5.4), (5.6) (όπως και πριν), και η αντίδραση:



που αντιστοιχεί σε ανοδική λειτουργία (θετική υπέρταση). Οι παραπάνω αντιδράσεις επιλύονται ως προς τους ρυθμούς των χημικών ειδών CO_2 , CH_4 , CO και H_2O , δηλαδή r_{CO_2} , r_{CH_4} , r_{CO} και $r_{\text{H}_2\text{O}}$ αντίστοιχα. Έτσι από τις παραπάνω αντιδράσεις προκύπτει:

$$r_{\text{CO}_2} = -r_1 - r_4 \quad (5.19)$$

$$r_{\text{CO}} = 2r_1 + r_4 \quad (5.20)$$

$$r_{\text{CH}_4} = -r_1 - r_2 \quad (5.21)$$

$$r_{\text{H}_2\text{O}} = r_4 + r_{7-2} \quad (5.27)$$

Με την εφαρμογή των εξισώσεων (5.19-5.21, 5.27) στο Mathematica, γίνεται η επίλυση τους ως προς τους ρυθμούς r_1 , r_2 , r_4 , r_6 . Δηλαδή:

$$r_1 = r_{\text{CO}} + r_{\text{CO}_2} \quad (5.22)$$

$$r_2 = -r_{\text{CH}_4} - r_{\text{CO}} - r_{\text{CO}_2} \quad (5.23)$$

$$r_4 = -r_{\text{CO}} - 2r_{\text{CO}_2} \quad (5.24)$$

$$r_6 = r_{\text{CO}} + 2r_{\text{CO}_2} + r_{\text{H}_2\text{O}} \quad (5.28)$$

Οι ρυθμοί r_3 και r_5 υπολογίζονται συνδυάζοντας και τις υπόλοιπες αντιδράσεις. Έτσι:

$$r_3 = r_2 - r_1 \quad (5.25)$$

$$r_5 = r_1 - 2r_4 \quad (5.26)$$

Στην περίπτωση της επιβολής αρνητικής υπέρτασης, επιλέγονται οι αντιδράσεις (5.1), (5.4), (5.6) (όπως και πριν), και η αντίδραση



που αντιστοιχεί στην αρνητική υπέρταση. Οι παραπάνω επιλύονται ως προς τους ρυθμούς των χημικών στοιχείων CO_2 , CO , CH_4 και H_2 , δηλαδή r_{CO_2} , r_{CO} , r_{CH_4} και r_{H_2} αντίστοιχα. Έτσι από τις παραπάνω αντιδράσεις προκύπτει:

$$r_{\text{CO}_2} = -r_1 - r_4 - r_{6-2} \quad (5.30)$$

$$r_{\text{CO}} = 2r_1 + r_4 + r_{6-2} \quad (5.31)$$

$$r_{\text{CH}_4} = -r_1 - r_2 \quad (5.21)$$

$$r_{\text{H}_2} = 2r_1 + 2r_2 - r_4 \quad (5.32)$$

Με την εφαρμογή των εξισώσεων (5.21, 5.30-5.32) στο Mathematica, γίνεται η επίλυση τους ως προς τους ρυθμούς r_1 , r_2 , r_4 , r_7 . Δηλαδή:

$$r_1 = r_{\text{CO}} + r_{\text{CO}_2} \quad (5.22)$$

$$r_2 = -r_{\text{CH}_4} - r_{\text{CO}_2} - r_{\text{CO}} \quad (5.23)$$

$$r_4 = -r_{H_2} - 2r_{CH_4} \quad (5.33)$$

$$r_7 = -r_{CO} - r_{CO_2} + 2r_{CH_4} + 2r_{H_2} \quad (5.34)$$

Οι ρυθμοί r_3 και r_5 υπολογίζονται συνδυάζοντας και τις υπόλοιπες αντιδράσεις. Έτσι:

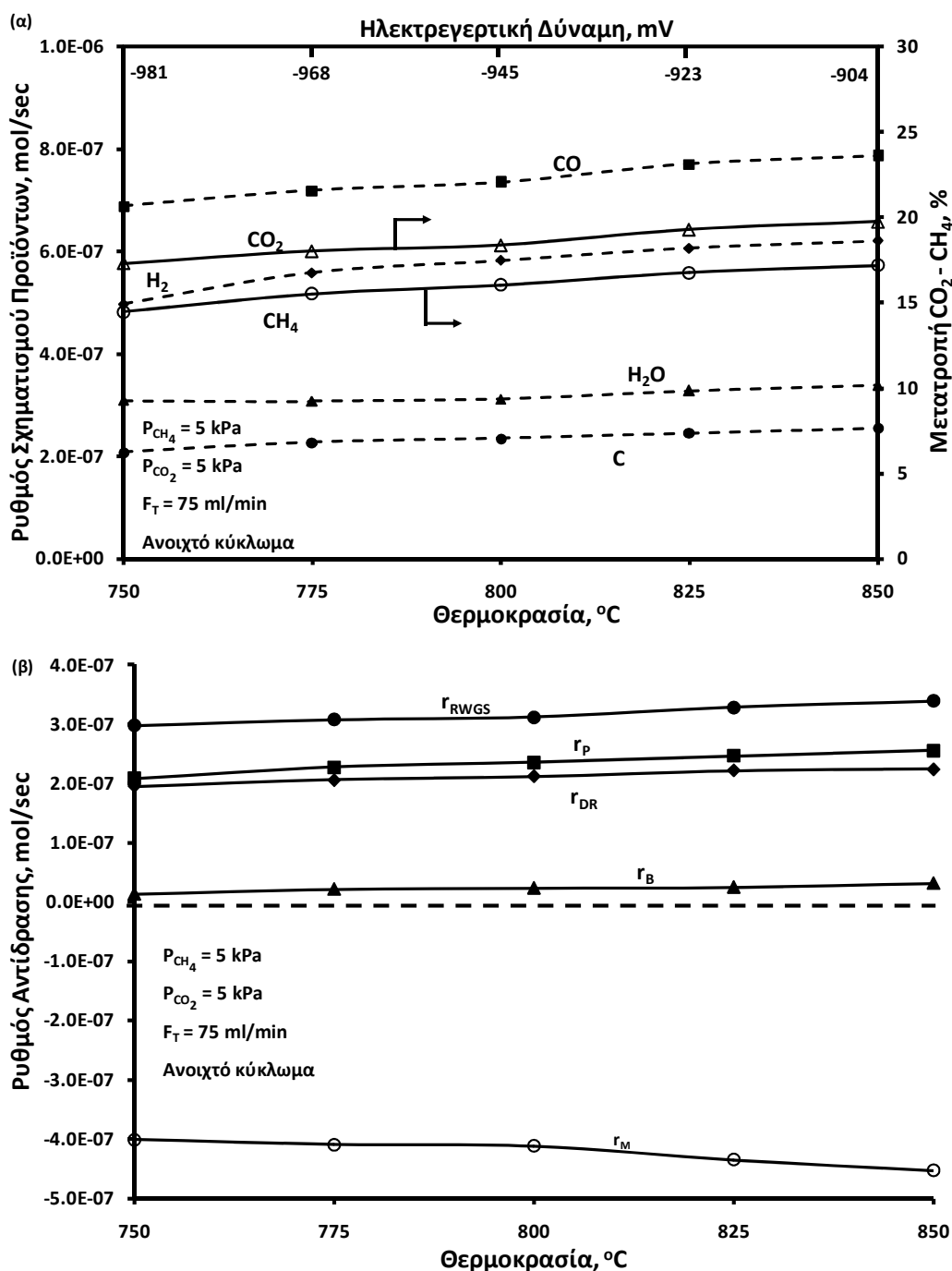
$$r_3 = r_2 - r_1 \quad (5.25)$$

$$r_5 = r_1 - 2r_4 \quad (5.26)$$

Όπως και στην λειτουργία ανοικτού κυκλώματος έτσι και στην λειτουργία κλειστού κυκλώματος η επιλογή των συνδυασμών των αντιδράσεων έγινε με τον ίδιο ακριβώς τρόπο. Δοκιμάστηκαν όλοι οι πιθανοί συνδυασμοί αντιδράσεων (σε κάθε πείραμα) και τα αποτελέσματα που ελήφθησαν βρίσκονταν σε πλήρη συμφωνία μεταξύ τους.

Στο Σχήμα 5.1 απεικονίζεται η επίδραση της θερμοκρασίας τόσο στους ρυθμούς σχηματισμού των προϊόντων (Σχ. 5.1α) όσο και στους ρυθμούς των αντιδράσεων (5.1), (5.4)–(5.6) (Σχ. 5.1β) σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, για ισομοριακό μίγμα CH_4 και CO_2 . Τα προϊόντα τα οποία ανιχνεύθηκαν είναι ο C, το H_2O , το H_2 και το CO. Παρατηρείται πως με αύξηση της θερμοκρασίας η μετατροπή των CH_4 και CO_2 αυξάνεται. Παρόμοια αυξητική τάση παρουσιάζουν και οι ρυθμοί σχηματισμού των H_2 και CO με το λόγο τους (CO/H_2) να κυμαίνεται περίπου στο 1.3, υποδηλώνοντας την σημαντική συμβολή της RWGS. Παρόμοιες αναλογίες CO/H_2 αναφέρονται και στις εργασίες των Wisniewski [31] και Laosirirojana [32] σε καταλύτες $Ir/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x}$ και CeO_2 αντίστοιχα. Ηπιότερη αυξητική τάση εμφανίζουν οι ρυθμοί σχηματισμού των C και H_2O .

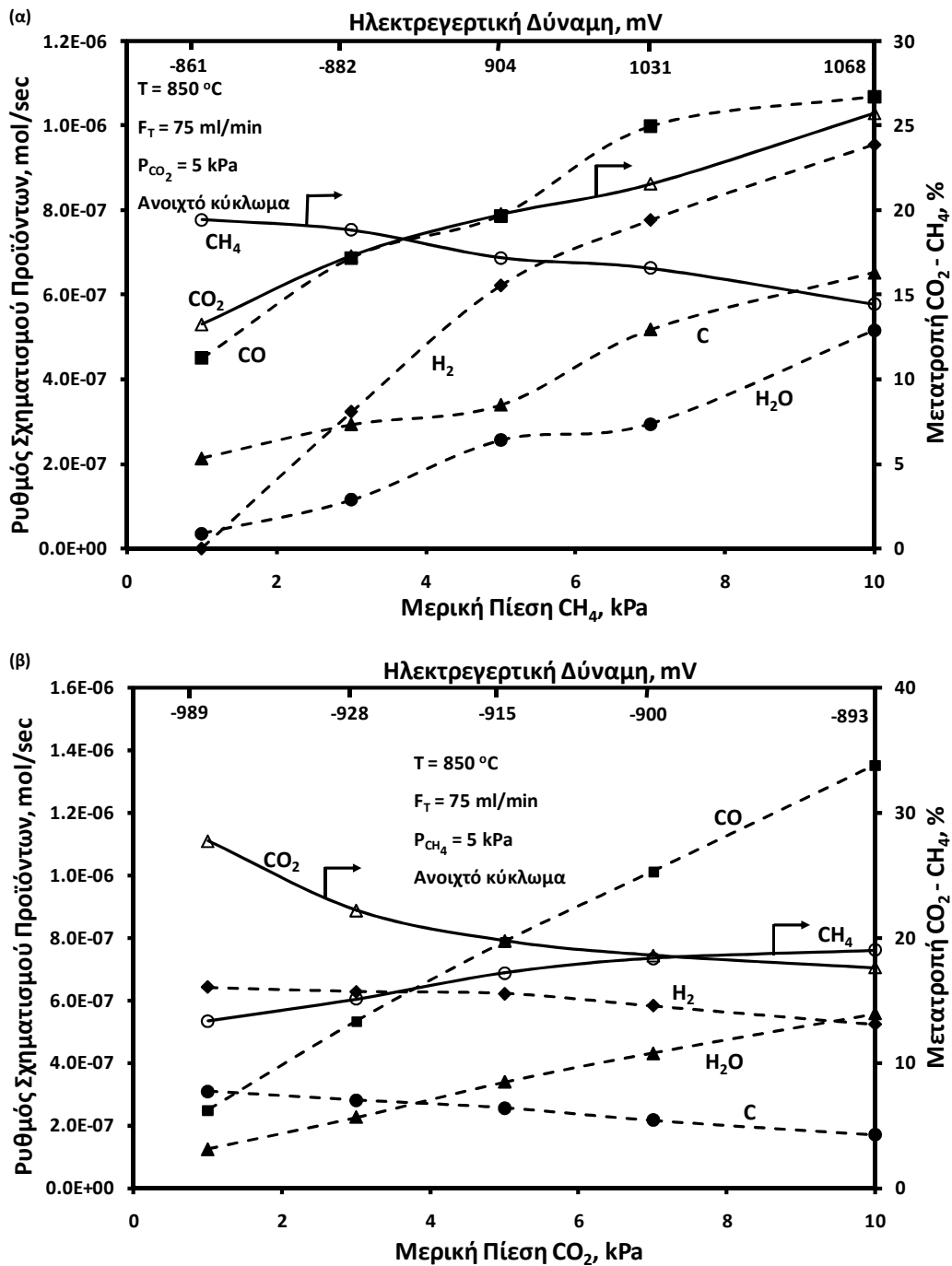
Συσχετίζοντας τα Σχ. 5.1α και 5.1β, διαπιστώνεται ότι η αύξηση του ρυθμού παραγωγής H_2 αποδίδεται εξίσου στις αντιδράσεις ξηρής αναμόρφωσης (DR) και πυρόλυσης (P), ενώ καταναλώνεται στην αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (RWGS). Αντίστοιχα, η αύξηση του CO μπορεί να αποδοθεί κυρίως στην αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης (DR) και εν μέρει στην αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (RWGS). Η αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης πυρόλυσης (P) κατά κύριο λόγο και λιγότερο της αντίδρασης Boudouard (B), οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού εναπόθεσης άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη, με αύξηση της θερμοκρασίας. Το H_2O όπως διαπιστώνεται παράγεται από την αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (RWGS). Τέλος ο αρνητικός ρυθμός που παρατηρείται στην αντίδραση αναμόρφωσης του CH_4 με περίσσεια ατμού σημαίνει ότι η αντίδραση πραγματοποιείται κατά την αντίθετη φορά, δηλαδή προς σχηματισμό CH_4 και H_2O .



Σχήμα 5.1: Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς (α) των προϊόντων και (β) των διεξαγόμενων αντιδράσεων.

Η επίδραση της P_{CH_4} (1-10 kPa) και της P_{CO_2} (1-10 kPa) στον ρυθμό των προϊόντων και στην μετατροπή των αντιδρώντων για $T = 850^\circ C$, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, απεικονίζεται στο Σχήμα 5.2. Γενικά η αύξηση της P_{CH_4} (Σχ. 5.2α) οδήγησε σε αύξηση των ρυθμών σχηματισμού των παρατηρούμενων προϊόντων (H_2 , CO , C , H_2O) και της μετατροπής του CO_2 , ενώ η μετατροπή του CH_4 μειωνόταν γραμμικά. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η P_{CH_4}

ενισχύει τις αντιδράσεις ξηρής αναμόρφωσης (DR) και πυρόλυσης (P), ενώ για $P_{CH_4} < 8$ kPa δεν επηρεάζει τις υπόλοιπες αντιδράσεις (μοναδιαία μερική τάξη αντίδρασης). Στις υψηλές P_{CH_4} σημαντική είναι η συνεισφορά των αντιδράσεων Boudouard (B), αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου (RWGS) και της αντίστροφης αντίδρασης αναμόρφωσης του μεθανίου με περίσσεια ατμού (M) συμβάλλοντας στους υψηλούς ρυθμούς παραγωγής των C, H₂O και του περιορισμού της αυξητικής τάσης των H₂ και CO.

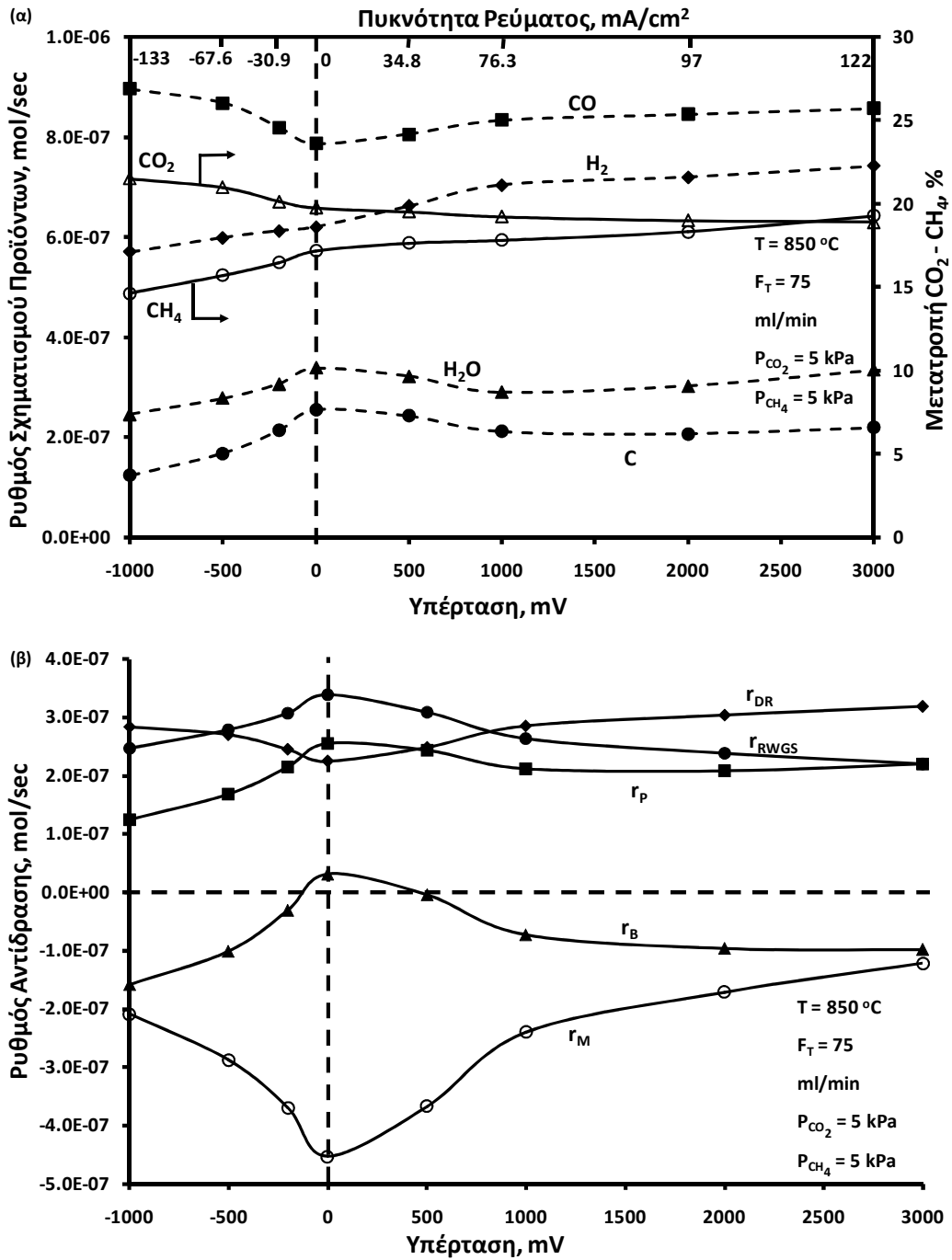


Σχήμα 5.2: (α) Επίδραση της μερικής πίεσης του CH₄ και (β) της μερικής πίεσης του CO₂, στους ρυθμούς των προϊόντων.

Αντίστοιχα, η P_{CO_2} (Σχήμα 5.2β) συνέβαλε στην ενίσχυση των ρυθμών σχηματισμού των CO και H_2O καθώς και της μετατροπής του CH_4 , ενώ αντίθετα μειώνει τους αντίστοιχους ρυθμούς των C και H_2 και την μετατροπή του CO_2 . Επίσης, η αύξηση της συγκέντρωσης του CO_2 επιδρά θετικά στις αντιδράσεις ξηρής αναμόρφωσης (DR) και αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου (RWGS) (η μερική τάξη της αντίδρασης ως προς το CO_2 ήταν ίση με 1) και επιβραδύνει τους ρυθμούς των αντιδράσεων πυρόλυσης (P) και Boudouard (B) (σε υψηλές P_{CO_2} εννοείται ο σχηματισμός CO). Συγκεκριμένα το CO παράγεται εξίσου από τις αντιδράσεις DR και RWGS, ενώ καταναλώνεται από την B για χαμηλές P_{CO_2} . Το H_2 παράγεται ουσιαστικά από τις αντιδράσεις DR (υψηλές P_{CO_2}) και P (χαμηλές P_{CO_2}), ενώ ο ρυθμός του τελικά μειώνεται λόγω της αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου (RWGS). Τέλος, η εναπόθεση του άνθρακα οφείλεται σχεδόν εξίσου στις αντιδράσεις πυρόλυσης (P) και Boudouard (B), ενώ τείνει να εξαλειφθεί σε υψηλές P_{CO_2} , όπου ο ρυθμός της αντίδρασης πυρόλυσης (P) είναι πολύ χαμηλός και εννοείται η αντίστροφη αντίδραση Boudouard (B).

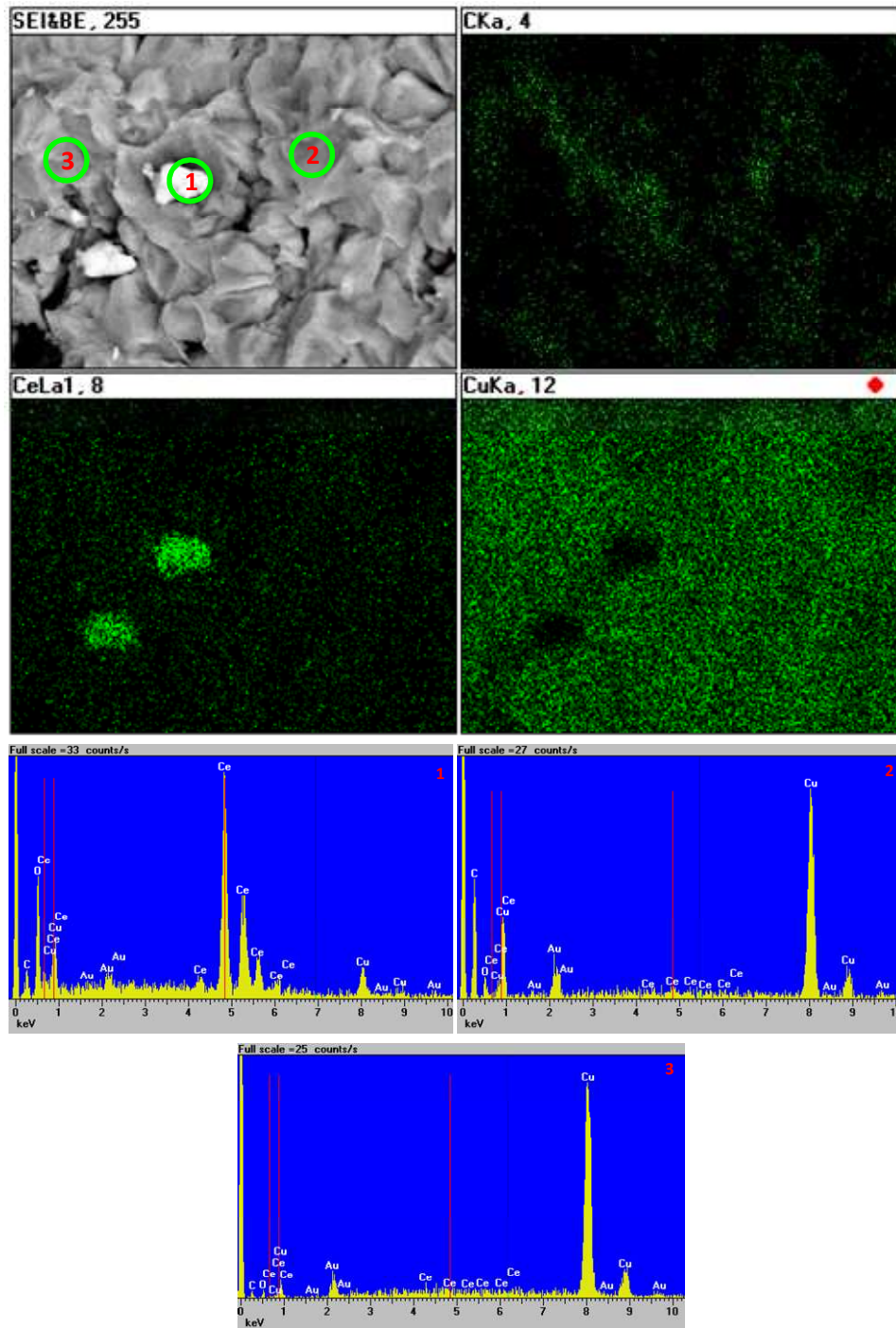
Στο Σχήμα 5.3 απεικονίζεται η επίδραση της υπέρτασης στους ρυθμούς σχηματισμού των παραγόμενων προϊόντων και στους ρυθμούς των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο. Παρατηρείται (Σχ. 5.3α) ότι οι αντιδράσεις RWGS, P και B είναι ηφαιστειακού τύπου, ενώ η αντίδραση DR παρουσιάζει συμπεριφορά αντιστρόφου ηφαιστειού. Τόσο σε ανοδικές όσο και σε καθοδικές συνθήκες λειτουργίας, η παραγωγή του CO αυξάνεται λόγω κυρίως της ενίσχυσης της DR και δευτερευόντως εξαιτίας της αντίστροφης B και της RWGS, ενώ σαφώς περιορίζεται από την ηλεκτρο-οξειδωση του σε θετικές υπερτάσεις.

Ο αυξητικός ρυθμός του H_2 κατά την ανοδική πόλωση αποδίδεται κυρίως στις DR και P, ενώ περιορίζεται από την RWGS και την οξείδωση του από τα O^2 . Η ηλεκτροχημική τροφοδοσία/απομάκρυνση του οξυγόνου περιόρισε το πρόβλημα των εναποθέσεων άνθρακα, λόγω της ενίσχυσης της αντίστροφης B, της πτωτικής τάσης που εμφανίζει ο ρυθμός της P και της ηλεκτροχημικής οξείδωσης του εναποτιθέμενου άνθρακα. Τέλος, το H_2O και στις δύο περιπτώσεις ανοδικής και καθοδικής λειτουργίας ακολούθησε ουσιαστικά την συμπεριφορά της RWGS επηρεαζόμενο σε μικρό ποσοστό από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που διεξάγονται στην άνοδο.



Σχήμα 5.3: Επίδραση της ανοδικής υπέρτασης στους ρυθμούς (α) των προϊόντων και (β) των διεξαγόμενων αντιδράσεων.

Στο Σχήμα 5.4 φαίνεται η εικόνα SEM της μικροδομής του καταλύτη Cu-CeO₂ σε ενίσχυση 5000 (κατεργασία για 8 hr στους 850°C με 5 kPa CH₄ και 5 kPa CO₂ αραιωμένα σε He) καθώς και η αντίστοιχη στοιχειακή χαρτογράφηση σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.

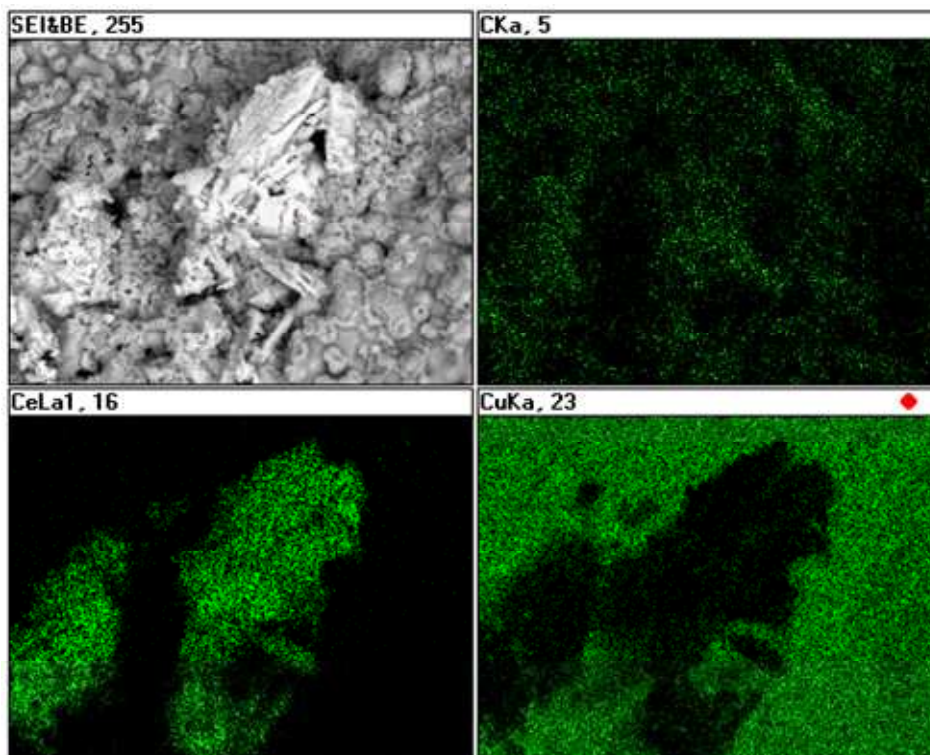


Σχήμα 5.4: Ανάλυση SEM του ηλεκτροδίου Cu-CeO₂ και οι αντίστοιχες αναλύσεις EDAX. Το δείγμα κατεργάστηκε με ισομοριακό μίγμα CH₄ και CO₂ αραιωμένο σε He για 8 hr στους 850°C σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος. Σημείο 1: φάση του CeO₂, Σημεία 2 και 3: φάση του Cu. Προκατεργασία δειγματος: καθαρό H₂ στους 850°C για 12hr.

Η στοιχειακή ανάλυση της μικροδομής του δείγματος δείχνει ότι η μικροχημεία χαρακτηρίζεται από πολυφασικότητα, άρα το υλικό είναι μη ομογενοποιημένο. Ενδεικτικά η ανοιχτόχρωμη περιοχή αποδίδεται στη φάση του CeO₂ (σημείο 1) και η γκριζα

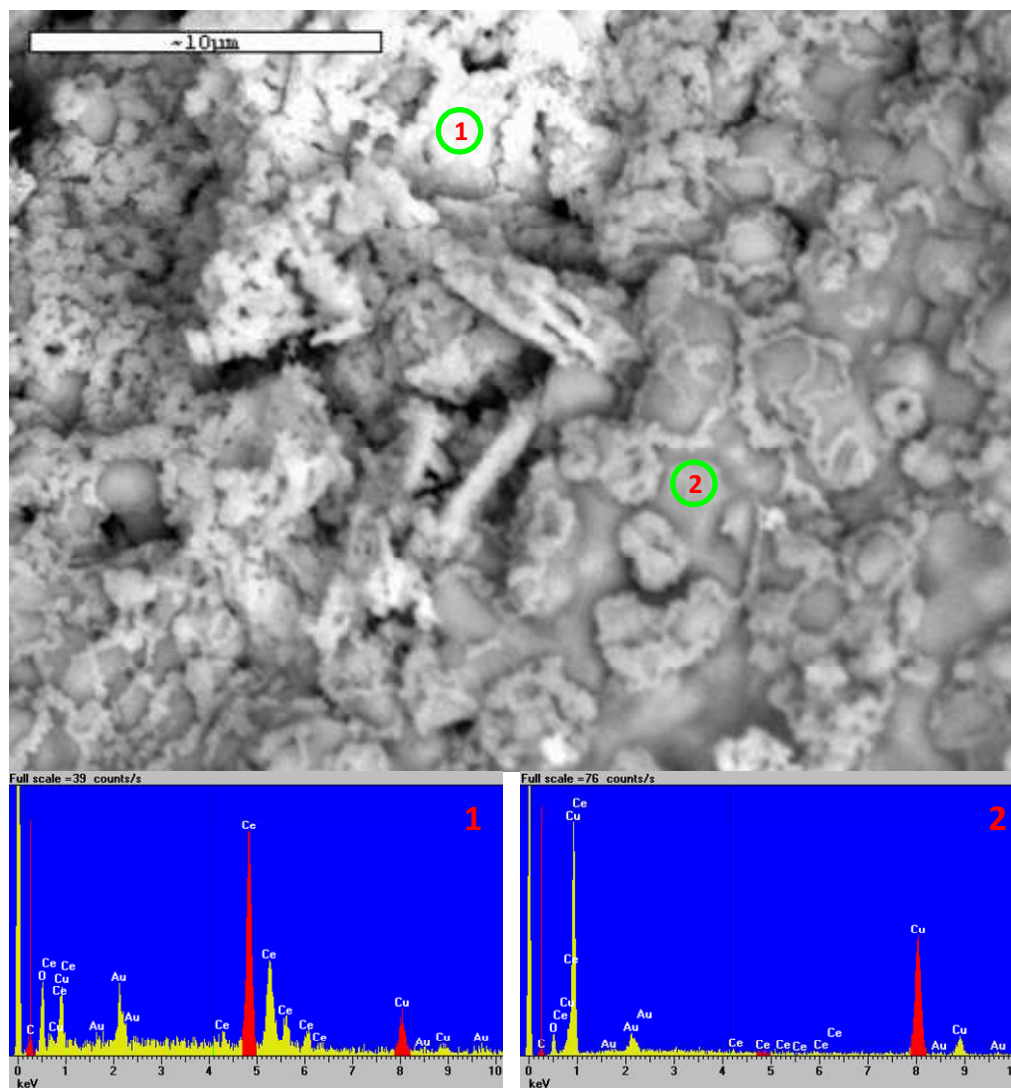
περιοχή αποδίδεται στη φάση του Cu (σημεία 2, 3) με τυχαία κατανομή. Παρατηρείται ότι ο άνθρακας εναποτίθεται σε όλη την επιφάνεια αλλά κυρίως στο CeO_2 , που είναι ενεργός για την εναπόθεση του άνθρακα σε σχέση με το Cu. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνεται από την αντίστοιχη ανάλυση της ενεργειακής διασποράς των ακτίνων X (EDAX) που παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.4. Από την ανάλυση EDAX και των τριών σημείων φαίνεται ότι ο άνθρακας εναποτίθεται στη φάση του CeO_2 (σημείο 1) ενώ υπάρχουν και περιοχές του Cu με πολύ (σημείο 2) και καθόλου (σημείο 3) άνθρακα.

Στην περίπτωση του κλειστού κυκλώματος σε ενίσχυση 4000 μm παρατηρούνται και πάλι μία σκούρα (φάση Cu) και μία ανοιχτόχρωμη (φάση CeO_2) περιοχή, σημείο 1 και 2 αντίστοιχα (Σχήμα 5.6). Από την ανάλυση EDAX φαίνεται ότι ο άνθρακας εναποτίθεται και πάλι κυρίως στο CeO_2 , ενώ σε σύγκριση με το ανοιχτό κύκλωμα παρατηρείται πως η ποσότητα αυτή μειώνεται



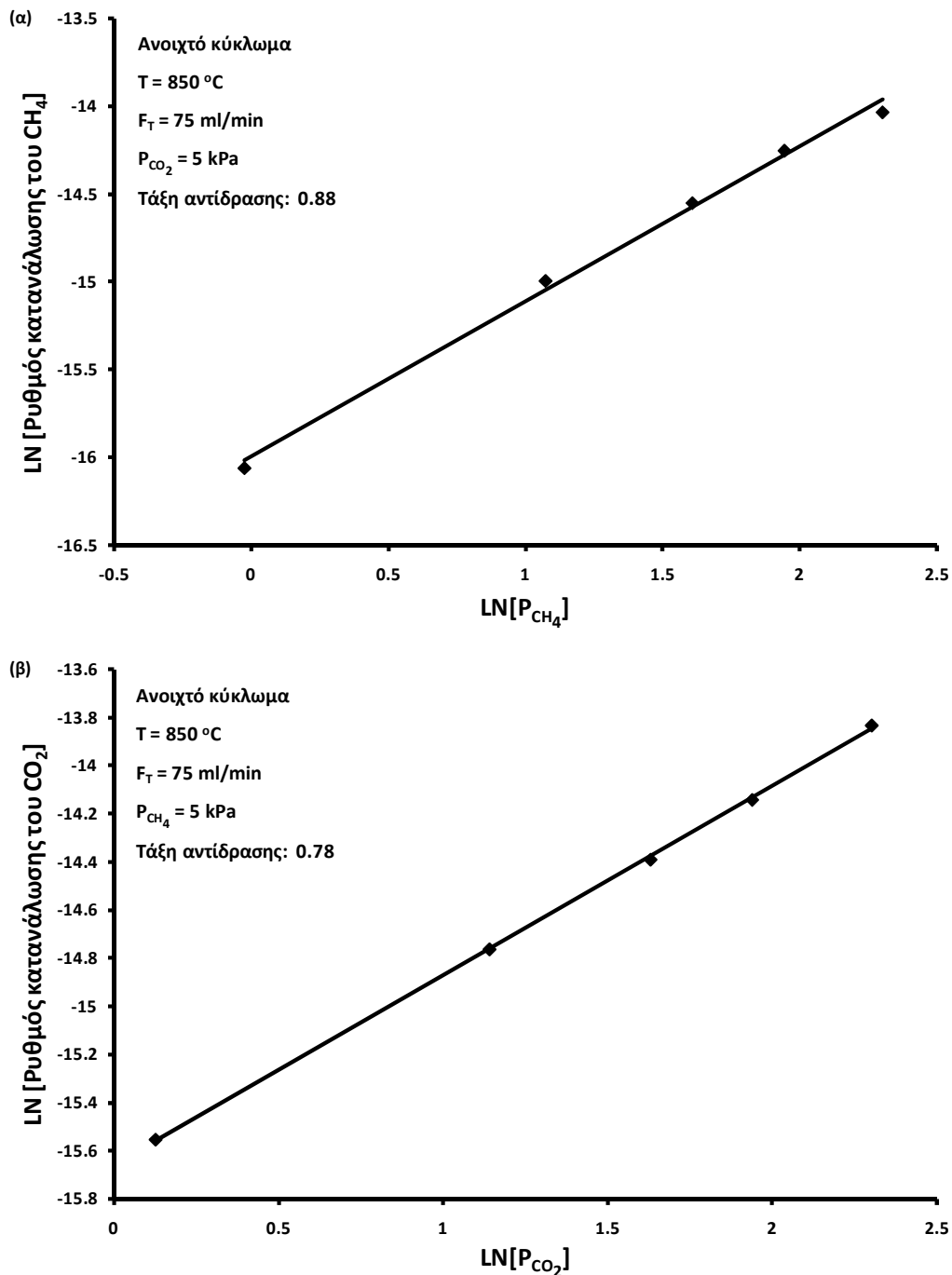
Σχήμα 5.5: Ανάλυση SEM του ηλεκτροδίου Cu- CeO_2 . Το δείγμα κατεργάστηκε με ισομοριακό μίγμα CH_4 και CO_2 αραιωμένο σε He για 8 hr στους 850°C σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος (3000 mV). Σημείο 1: φάση του CeO_2 , Σημείο 2: φάση του Cu. Προκατεργασία δείγματος: καθαρό H_2 στους 850°C για 12hr.

Εστιάζοντας στο σημείο 2 παρατηρείται μια ιδιαίτερη μικροδομή στο χώρο του Cu με εμφανή διαφορετική μορφολογία στα όρια των κόκκων. Ωστόσο η διαφορετική αυτή μορφολογία δε φαίνεται να επιδρά στη διασπορά του άνθρακα.



Σχήμα 5.6: Ανάλυση SEM του ηλεκτροδίου Cu-CeO₂ και οι αντίστοιχες αναλύσεις EDAX. Το δείγμα κατεργάστηκε με ισομοριακό μίγμα CH₄ και CO₂ αραιωμένο σε He για 8 hr στους 850°C σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος (3000 mV). Σημείο 1: φάση του CeO₂, Σημείο 2: φάση του Cu. Προκατεργασία δείγματος: καθαρό H₂ στους 850°C για 12hr.

Όσον αφορά την ερμηνεία των αποτελεσμάτων της κινητικής προέκυψε ότι σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος η ενέργεια ενεργοποίησης είναι ίση με 3.89 ± 1.5 kcal/mol. Σχεδόν διπλάσια ενέργεια ενεργοποίησης (9.8 kcal/mol) αναφέρεται στην εργασία του Pichas και των συνεργατών του [25]. Η μερική τάξη της αντίδρασης ως προς το μεθάνιο ήταν ίση με 0.88 ± 0.1 (Σχήμα 5.7α). Αντίστοιχα η μερική τάξη της αντίδρασης ως προς το διοξείδιο του άνθρακα ήταν ίση με 0.78 ± 0.1 (Σχήμα 5.7β). Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και στην εργασία του Pichas και των συνεργατών του [25], όπου διαπιστώθηκε ότι η μετατροπή του μεθανίου δε σχετίζεται αποκλειστικά με την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης με CO₂ αλλά ένα σημαντικό ποσοστό οφείλεται στην πυρόλυσή του.

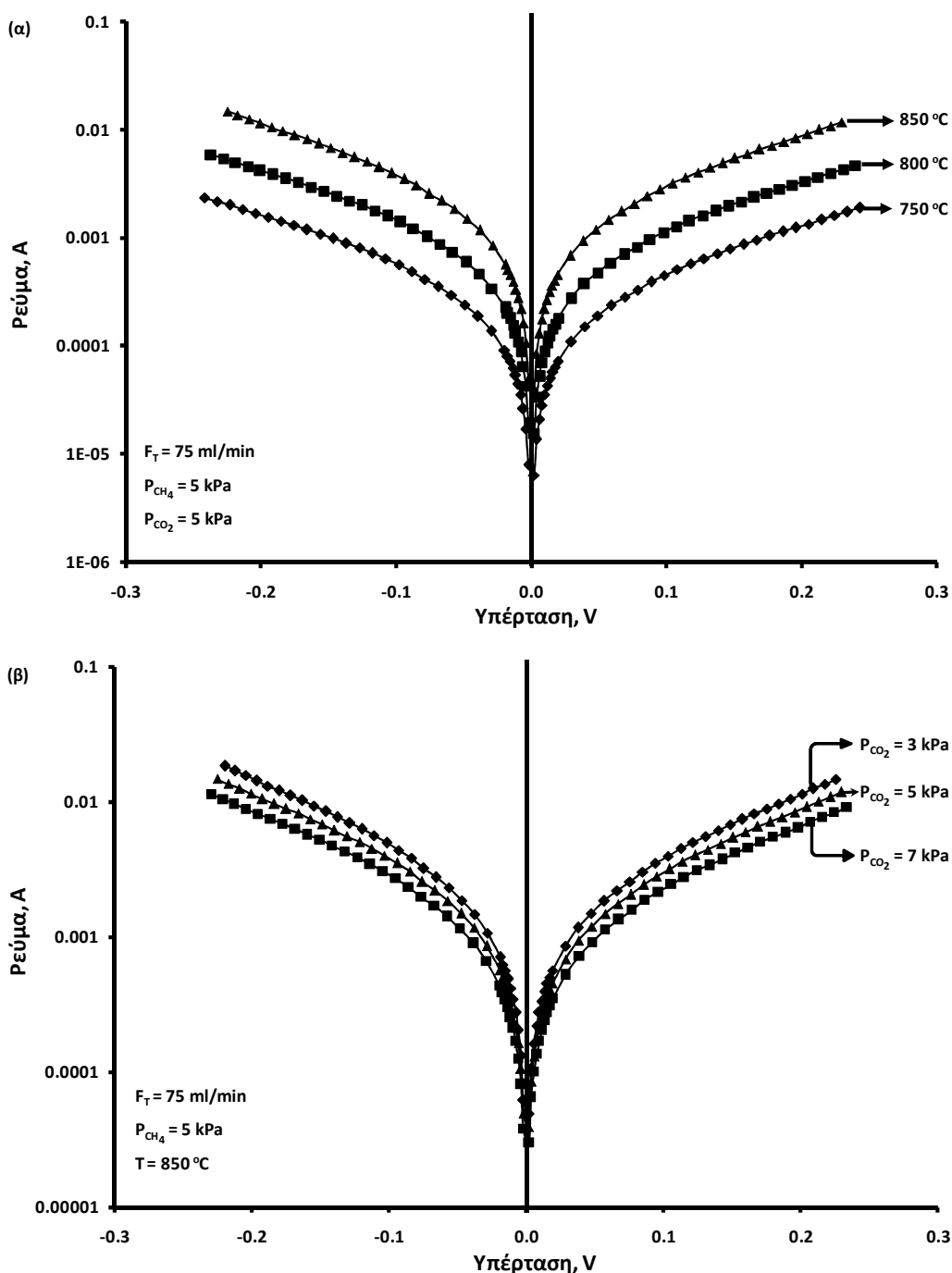


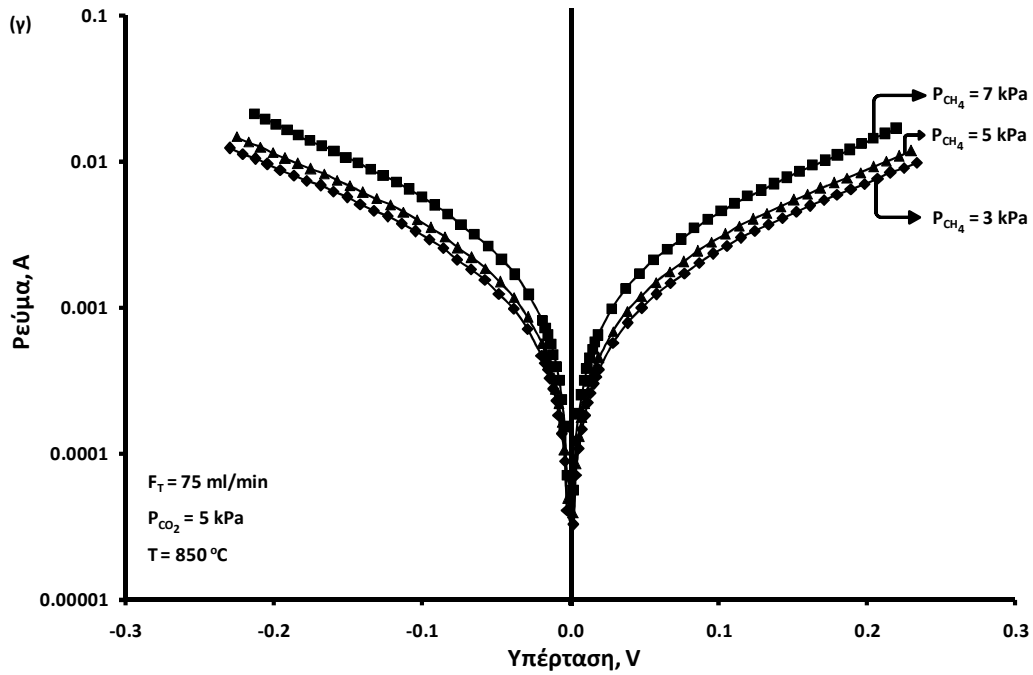
Σχήμα 5.7: Επίδραση του λογαρίθμου α) της μερικής πίεσης του CH_4 στον λογάριθμο του ρυθμού της αντίδρασης καταναλώσεως του CH_4 και β) της μερικής πίεσης του CO_2 στον λογάριθμο του ρυθμού της αντίδρασης καταναλώσεως του CO_2 , σε ανοικτό κύκλωμα, σε καταλύτη Cu-CeO_2 .

5.4.2 Μετρήσεις φαινομένων πόλωσης της διεπιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας/ηλεκτρολύτη κατά την τροφοδοσία μιγμάτων βιοαερίου

Στο Σχήμα 5.8 παριστάνονται οι απαλλαγμένες ωμικής πτώσης τάσης καμπύλες $\ln(I)$ -η της διεπιφάνειας $\text{CuCeO}_2/\text{YSZ}$. Οι τιμές της υπέρτασης, η , οι οποίες παριστάνονται στον

οριζόντιο άξονα προκύπτουν από τις αντίστοιχες τιμές των πειραματικών δεδομένων αφαιρώντας την ωμική πτώση τάσης του κελίου. Στις θερμοκρασίες διεξαγωγής των μετρήσεων, 750-850°C, και για $P_{CH_4} = P_{CO_2} = 5$ kPa, οι πειραματικές τιμές $\ln(I)$ -η παρουσιάζουν τη μορφή τοπικών διαγραμμάτων Tafel σε όλο το εύρος των εφαρμοζόμενων υπερτάσεων και δεν παρατηρείται αναστροφή της τάσης αυτής προς την εμφάνιση οριακών ρευμάτων (Σχ. 5.8α). Η ίδια ακριβώς συμπεριφορά παρατηρείται και στις περιπτώσεις όπου μελετάται η επίδραση της μερικής πίεσης του μεθανίου (Σχ. 5.8β) και του διοξειδίου του άνθρακα (Σχ. 5.8γ).



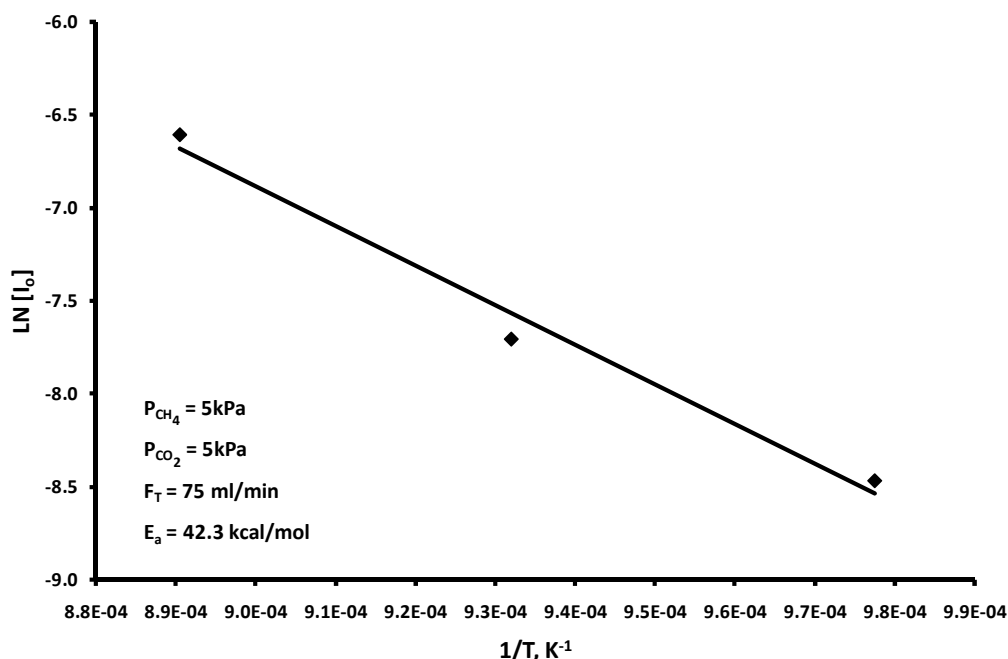


Σχήμα 5.8: Διάγραμμα Tafel σε α) σταθερή μερική πίεση μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα για διάφορες θερμοκρασίες, β) σταθερή θερμοκρασία και μερική πίεση μεθανίου για διάφορες μερικές πιέσεις διοξειδίου του άνθρακα και γ) σταθερή θερμοκρασία και μερική πίεση διοξειδίου του άνθρακα για διάφορες μερικές πιέσεις μεθανίου.

Οι φαινόμενοι συντελεστές μεταφοράς φορτίου α_a και α_c υπολογίζονται από τις κλίσεις των τμημάτων Tafel ή την προσομοίωση της I-η καμπύλης από την εξίσωση Butler-Volmer, ενώ οι τιμές του I_0 υπολογίζονται από την προεκβολή των τμημάτων Tafel για $\eta = 0$ και παρουσιάζονται στον πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1: Πειραματικά αποτελέσματα.

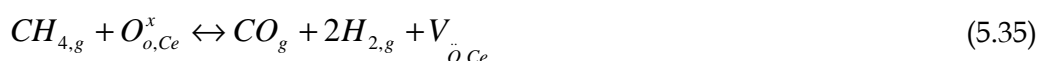
$T, ^\circ\text{C}$	R, ohm	$P_{\text{CH}_4}/P_{\text{CO}_2}, \text{kPa}$	$I_{\text{oa}} (\text{mA})$	$I_{\text{oc}} (\text{mA})$	α_a	α_c
750	3.5	5 / 5	0.21	0.27	0.80	0.80
800	2.2	5 / 5	0.45	0.65	0.93	0.87
850	1.7	5 / 5	1.35	1.67	0.92	0.94
E_{act}			42.33	41.54		
850	1.67	5 / 3	1.64	2.01	0.95	0.98
850	1.84	5 / 7	1.06	1.20	0.89	0.95
850	1.69	3 / 5	1.18	1.39	0.89	0.92
850	1.79	7 / 5	1.88	2.23	0.97	1.03



Σχήμα 5.9: Διάγραμμα Arrhenius των ανοδικών ρευμάτων ανταλλαγής, I_0 , ως προς το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας σε καταλύτη Cu-CeO₂.

Στην περίπτωση του μίγματος βιοαερίου, οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου λαμβάνουν τιμές $\alpha_a = 0.8-0.95$ και $\alpha_c = 0.8-1.03$. Στην παρούσα περίπτωση, οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου αυξάνουν με αύξηση της θερμοκρασίας και της μερικής πίεσης του μεθανίου, ενώ μειώνονται με αύξηση της P_{CO_2} . Οι τιμές των I_{0a} και I_{0c} διαφέρουν μεταξύ τους, και γενικότερα οι τιμές του I_{0a} είναι μικρότερες του I_{0c} . Οι τιμές των πυκνοτήτων ρεύματος ανταλλαγής αυξάνουν με αύξηση της θερμοκρασίας και με αύξηση του λόγου P_{CH_4}/P_{CO_2} . Οι ενέργειες ενεργοποίησης είναι παραπλήσιες και πολύ υψηλές τόσο για την ανοδική όσο και την καθοδική λειτουργία, συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης που υπολογίστηκαν στα υπόλοιπα τμήματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής με χρήση διαφορετικών μιγμάτων τροφοδοσίας. Βασιζόμενοι στα πειραματικά αποτελέσματα και στον μηχανισμό που έχει προτείνει ο Steele και οι συνεργάτες του [33] για την περίπτωση του μίγματος βιοαερίου σε ηλεκτρόδια CeO₂ είναι δυνατό να προταθεί ο παρακάτω μηχανισμός

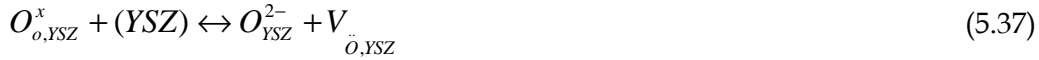
Αρχικά το μεθάνιο αλληλεπιδρά με το πλεγματικό οξυγόνο της CeO₂ προς παραγωγή CO και H₂, δημιουργώντας ταυτόχρονα και μία κενή πλεγματική θέση οξυγόνου στη CeO₂.



Στη συνέχεια το CO₂ είναι δυνατό να αναχθεί από την κενή πλεγματική θέση του οξυγόνου στη CeO₂ προς CO, βάσει της παρακάτω αντίδρασης:



Παράλληλα, το πλεγματικό οξυγόνο της YSZ μετακινείται σε μία επιφανειακή θέση της YSZ, (YSZ):



ενώ στην συνέχεια οξειδώνεται προς μονο-φορτισμένο άτομο οξυγόνο και αποδίδει ένα ηλεκτρόνιο στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (στο Cu που είναι αγωγός ηλεκτρονίων):



Επιπλέον, η κενή πλεγματική θέση του οξυγόνου στην CeO₂ μπορεί να αναπληρωθεί από το πλεγματικό οξυγόνο της YSZ.

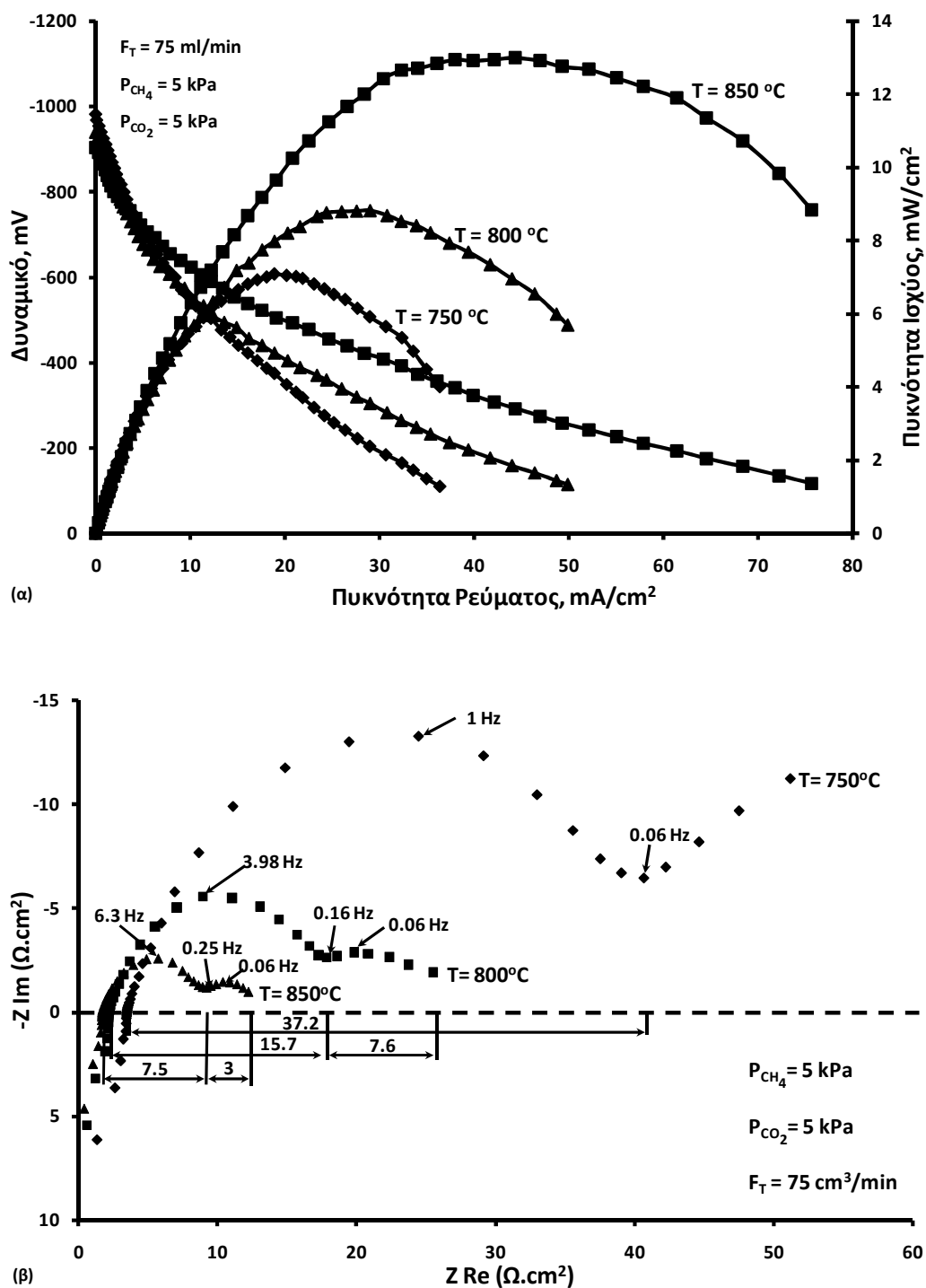


Τέλος, τόσο το H₂ όσο και το CO είναι δυνατό να οξειδωθούν από το φορτισμένο πλεγματικό οξυγόνο είτε της YSZ ή της CeO₂, προς H₂O και CO₂, αντίστοιχα:



5.4.3 Λειτουργία κυψέλης καυσίμου

Στην συνέχεια μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά δυναμικού-πυκνότητας ρεύματος και πυκνότητας ισχύος-πυκνότητας ρεύματος της κυψέλης τόσο συναρτήσει της θερμοκρασίας (Σχήμα 5.10α) όσο και συναρτήσει του λόγου CH₄/CO₂ (Σχήμα 5.11α). Οι τιμές OCV φαίνεται να μειώνονται σε απόλυτες τιμές με αύξηση της θερμοκρασίας και με χρήση λιγότερο αναγωγικών μιγμάτων τροφοδοσίας. Σε μικρές πυκνότητες ρεύματος η καμπύλη V-I μειώνεται εκθετικά καθώς παρατηρείται το φαινόμενο της υπέρτασης ενεργοποίησης, ενώ σε μεγαλύτερες πυκνότητες ρεύματος η συσχέτιση του δυναμικού της κυψέλης με την πυκνότητα ρεύματος είναι γραμμική και αποδίδεται στην ωμική υπέρταση. Γενικά, παρατηρήθηκε ότι τόσο με την αύξηση της θερμοκρασίας (Σχ. 5.10α) όσο και του λόγου CH₄/CO₂ (Σχ. 5.11α), αυξανόταν και η παραγόμενη ισχύ στην κυψέλη καυσίμου. Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι το μέγεθος της παραγόμενης ισχύος ήταν συγκρίσιμο (χαμηλότερο) με αντίστοιχα αποτελέσματα που προέκυψαν με χρήση μίγματος τροφοδοσίας 5% H₂.



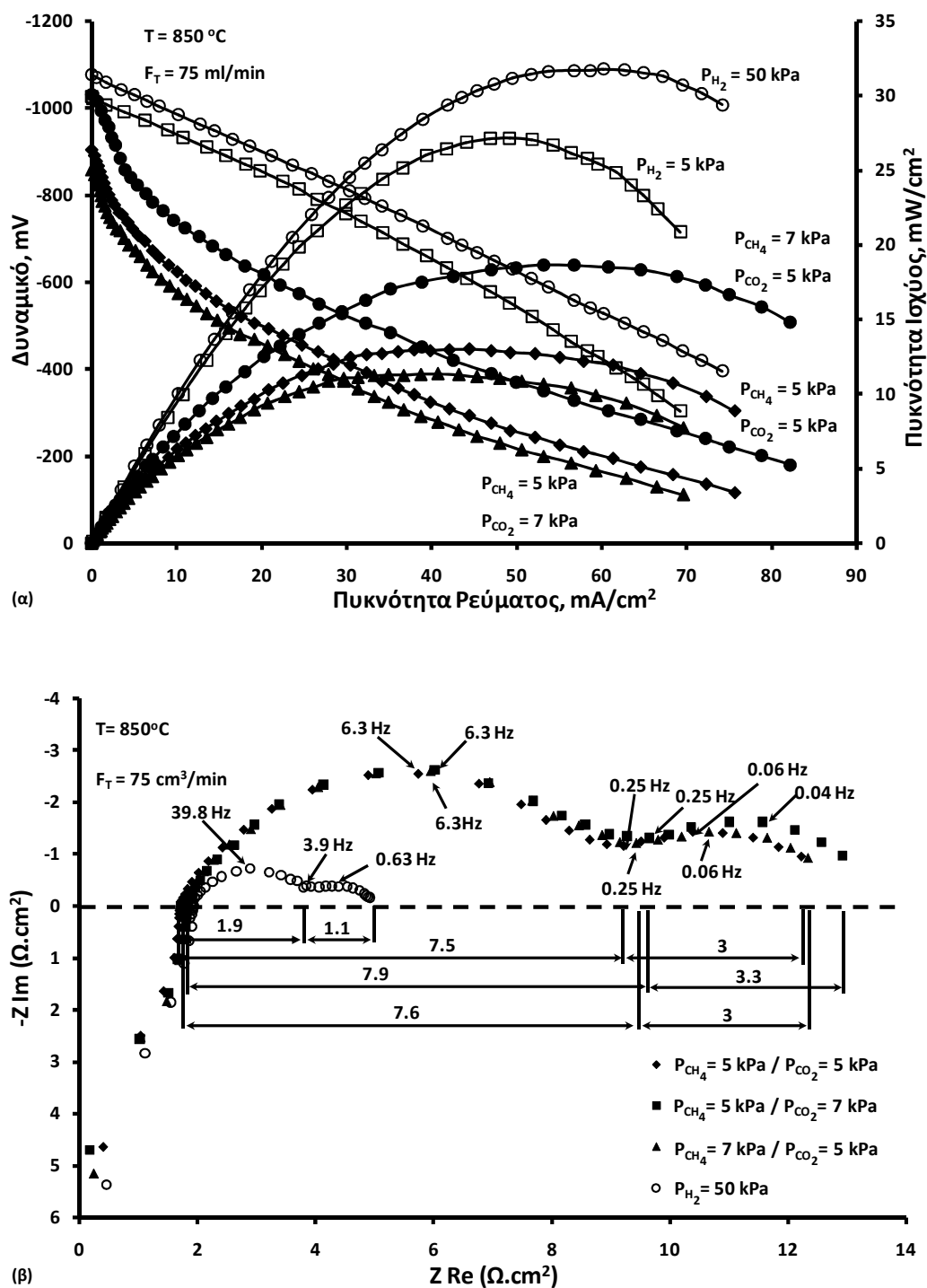
Σχήμα 5.10: (α) Διάγραμμα V-I-P και (β) φάσμα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, επίδραση της θερμοκρασίας.

Όσον αφορά στις μετρήσεις της φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης παρατηρείται πως με αύξηση της θερμοκρασίας η συνολική αντίσταση της κυψέλης (ASR) μειώνεται (Σχήμα 5.10β), από 3.4 Ω·cm² στους 750°C σε 1.7 Ω·cm² στους 850°C, ενώ δεν επηρεάζεται σημαντικά από την αναλογία CH₄/CO₂. Η καμπύλη παρουσιάζει δύο τόξα σε

χαμηλές συχνότητες. Δεδομένου ότι η άνοδος, η κάθοδος και ο ηλεκτρολύτης ήταν ίδια σε όλες τις περιπτώσεις, οι αλλαγές στα φάσματα μπορούν να αποδοθούν μόνο στις διαφορετικές ηλεκτρο-χημικές διεργασίες και στα φαινόμενα διάχυσης που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο σε συνθήκες ανοδικής υπέρτασης. Όσο η θερμοκρασία μειώνεται τα τόξα γίνονται μεγαλύτερα, υποδηλώνοντας ότι η υπέρταση της διεπιφανειακής αντίστασης αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψέλης, π.χ. από $37.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ στους 750°C σε $7.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ στους 850°C . Παρατηρείται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας, ενισχύεται η ενεργοποίηση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και περιορίζονται τα προβλήματα διάχυσης, ενώ δεν υφίστανται σημαντικές μεταβολές στην περίπτωση των διαφορετικών μιγμάτων βιοαερίου. Η ισχύς σχεδόν διπλασιάζεται με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 750°C στους 850°C (Σχ. 5.10α). Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος, $13 \text{ mW}/\text{cm}^2$, επιτεύχθηκε στη θερμοκρασία των 850°C και αντιστοιχεί σε $I = 44.4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ και $V = -293 \text{ mV}$.

Στο Σχήμα 5.11α απεικονίζεται η επίδραση της αναλογίας CH_4/CO_2 στα χαρακτηριστικά V-I-P της κυψέλης καυσίμου σε σταθερή θερμοκρασία ίση με 850°C . Για σύγκριση παρατίθενται τα αντίστοιχα αποτελέσματα για την περίπτωση τροφοδοσίας με μίγμα H_2/He ($P_{\text{H}_2} = 50 \text{ kPa}$). Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος μειώνεται με μείωση της αναλογίας CH_4/CO_2 . Σε μικρές πυκνότητες ρεύματος η καμπύλη V-I μειώνεται εκθετικά καθώς παρατηρείται το φαινόμενο της υπέρτασης ενεργοποίησης, ενώ για την περίπτωση των μιγμάτων τροφοδοσίας υδρογόνου, η υπέρταση ενεργοποίησης θεωρείται αμελητέα. Στην συνέχεια τα ευθύγραμμα τμήματα της καμπύλης V-I αντιστοιχούν στην ωμική υπέρταση, η οποία όπως διαπιστώνεται μειώνεται με μείωση της αναλογίας CH_4/CO_2 .

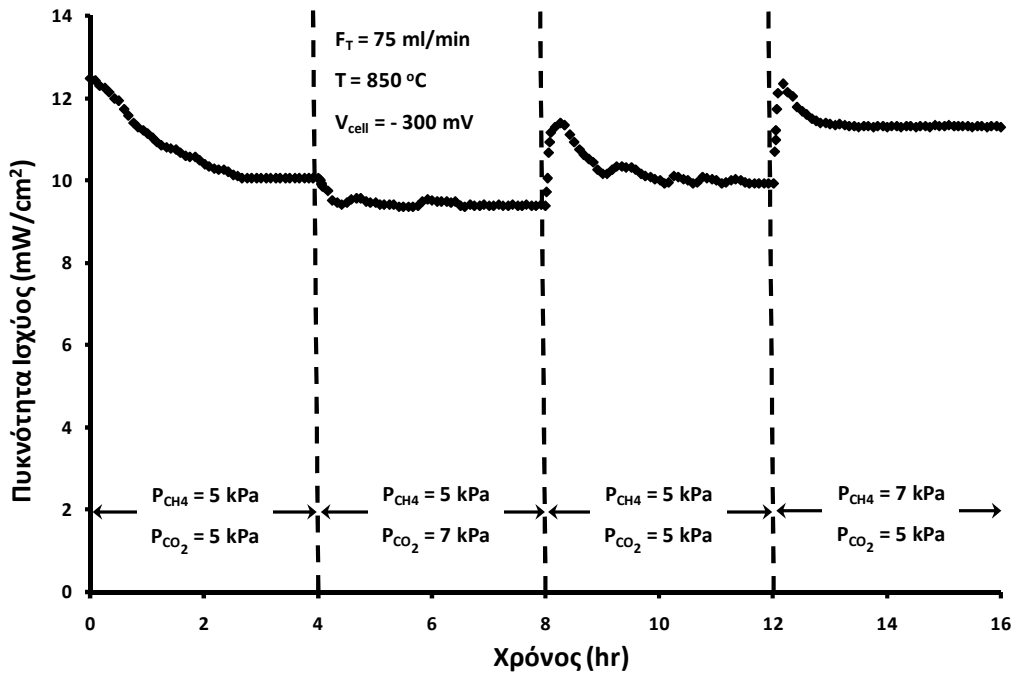
Και σ' αυτήν την περίπτωση τα φάσματα της σύνθετης αντίστασης αποτελούνται από δύο τόξα, τα οποία επικεντρώνονται στην ίδια περιοχή συχνοτήτων. Η υπέρταση της διεπιφανειακής αντίστασης είναι σχεδόν η ίδια, περίπου στα $1.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ όταν η αναλογία CH_4/CO_2 μεταβάλλεται. Όσον αφορά την παραγόμενη πυκνότητα ισχύος, αυξάνει με αύξηση της αναλογίας CH_4/CO_2 , και για $P_{\text{CH}_4} = 7 \text{ kPa}$ και $P_{\text{CO}_2} = 5 \text{ kPa}$ η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ήταν ίση με $18.7 \text{ mW}/\text{cm}^2$ για $I = 53.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ και $V = -351 \text{ mV}$. Η αντίστοιχη μέγιστη πυκνότητα ισχύος για την περίπτωση του υδρογόνου ήταν ίση με $31.8 \text{ mW}/\text{cm}^2$ για $I = 60.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ και $V = -528 \text{ mV}$.



Σχήμα 5.11: (α) Διάγραμμα V-I-P και (β) φάσμα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, επίδραση του λόγου CH₄/CO₂.

Στη συνέχεια και προκειμένου να εξεταστεί η ανθεκτικότητα της ανόδου Cu-CeO₂ πραγματοποιήθηκε ένας έλεγχος βηματικών αλλαγών όπου καταγραφόταν συνεχώς η πυκνότητα ισχύος σε συνάρτηση με το χρόνο, αλλάζοντας διαδοχικά το μίγμα τροφοδοσίας.

Στο Σχήμα 5.12 αποτυπώνεται η μεταβολή της πυκνότητας ισχύος, σε σταθερό δυναμικό ίσο με 0.45 V και θερμοκρασία 850°C.

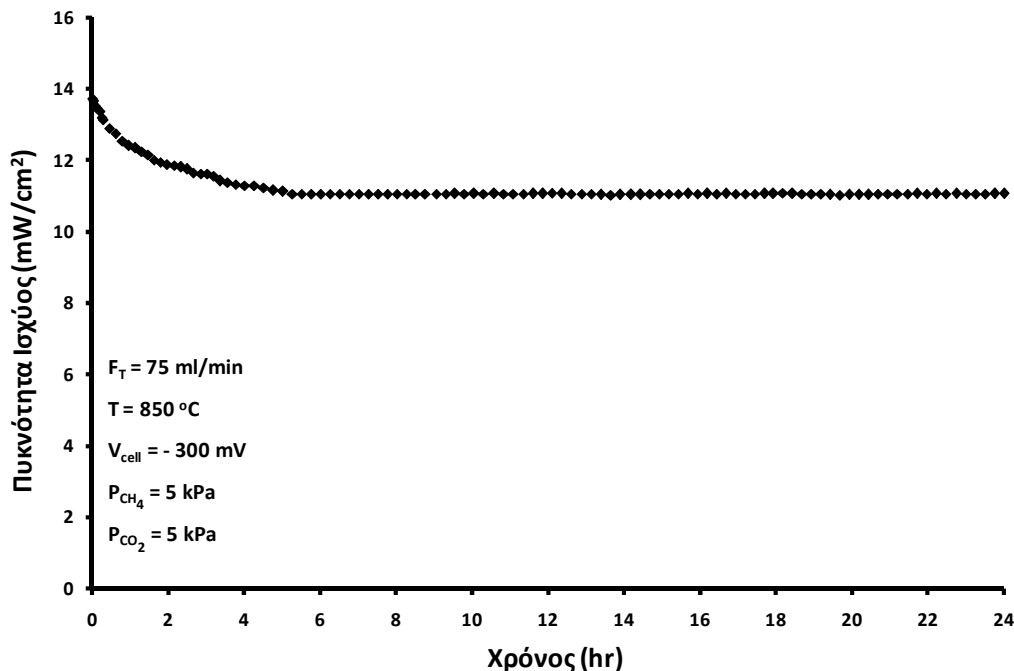


Σχήμα 5.12: Έλεγχος βηματικών μεταβολών της τροφοδοσίας στην πυκνότητα ισχύος σε συνάρτηση με το χρόνο σε δυναμικό -0.3 V για διαφορετικές αναλογίες CH₄/CO₂.

Αρχικά, η κυψέλη καυσίμου τροφοδοτήθηκε με ισομοριακό μίγμα CH₄ και CO₂ στα 5 kPa. Η επιτευχθείσα πυκνότητα ισχύος μειωνόταν σταδιακά κατά τη διάρκεια των τριών πρώτων ωρών ενώ για το υπόλοιπο χρονικό διάστημα παρέμενε σχεδόν σταθερή και ίση με 10 mW/cm². Στη συνέχεια τροφοδοτήθηκε μίγμα βιοαερίου με P_{CH₄}=5 kPa και P_{CO₂}=7kPa και όπως παρατηρείται και στο Σχήμα 5.12 η πυκνότητα ισχύος μειώθηκε ακαριαία στα 9.4 mW/cm² και εμφανίζοντας κάποιες αυξομειώσεις τελικά παρέμεινε σ' αυτήν την τιμή. Μετά το τέλος και αυτού του βήματος τροφοδοτήθηκε στοιχειομετρικό μίγμα CH₄-CO₂ και η ισχύς της κυψέλης καυσίμου αυξήθηκε αμέσως στα 11.4 mW/cm², ενώ στη συνέχεια μειώθηκε σταδιακά για να σταθεροποιηθεί τελικά στα 9.9 mW/cm², τιμή κοντά σ' αυτήν όταν τροφοδοτήθηκε αρχικά το ισομοριακό μίγμα. Τέλος, τροφοδοτήθηκε μίγμα με P_{CH₄}=7 kPa και P_{CO₂}=5 kPa. Παρατηρήθηκε και πάλι μια απότομη αύξηση, ενώ σε αντίθεση με τις άλλες περιπτώσεις η πυκνότητα ισχύος σταθεροποιείται σχεδόν αμέσως και λαμβάνει την τιμή 11.3 mW/cm².

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σταθερότητας στην κυψέλη καυσίμου, η οποία τροφοδοτήθηκε με ισομοριακό μίγμα CH₄ και CO₂ στα 5 kPa για 24 ώρες, σε θερμοκρασία

850°C και σε συνθήκες μέγιστης ισχύος. Παρατηρήθηκε ότι η ισχύς της κυψέλης με το πέρασμα του χρόνου εμφάνιζε μία πτωτική τάση κατά τη διάρκεια των τριών πρώτων ωρών (Σχήμα 5.13), ενώ στη συνέχεια άρχισε να παρατηρείται μία σταθερότητα για το υπόλοιπο χρονικό διάστημα λαμβάνοντας μία τιμή ίση με 11 mW/cm².



Σχήμα 5.13: Έλεγχος σταθερότητας σε συνθήκες μέγιστης ισχύος.

5.5 Συμπεράσματα

Σε ανοικτό κύκλωμα, οι αντιδράσεις ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου, πυρόλυσης του μεθανίου και η αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου συμβάλλουν σημαντικά στην παραγωγή αερίου σύνθεσης. Η εναπόθεση άνθρακα ελέγχεται κυρίως από την αντίδραση πυρόλυσης του μεθανίου, ενώ η αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου συνεισφέρει στην παραγωγή H₂O και καθορίζει τον τελικό λόγο CO/H₂. Επιπλέον σε υψηλές P_{CH₄}, ενισχύεται ο ρόλος των αντιδράσεων Boudouard και αναμόρφωσης του μεθανίου με περίσσεια ατμού, ενώ αντίστοιχα σε υψηλές P_{CO₂} τείνει να εξαλειφθεί ο παραγόμενος άνθρακας. Σε συνθήκες ανοδικής πόλωσης, η παραγωγή αερίου σύνθεσης ενισχύθηκε σημαντικά, ενώ περιορίστηκε η εναπόθεση άνθρακα. Κατά τη λειτουργία κυψέλης καυσίμου η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς αυξανόταν με αύξηση της θερμοκρασίας και του λόγου CH₄/CO₂, αποδεικνύοντας ότι το βιοαέριο δύναται να αξιοποιηθεί ως καύσιμο τροφοδοσίας σε κυψέλες καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών τύπου SOFC.

Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων φαινομένων πόλωσης της διεπιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας/ηλεκτρολύτη κατά την τροφοδοσία μιγμάτων βιοαερίου παρατηρήθηκε ότι οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου αυξάνουν με αύξηση της θερμοκρασίας και με αύξηση του λόγου P_{CH_4}/P_{CO_2} . Αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσίαζαν και οι τιμές των πυκνοτήτων ρεύματος ανταλλαγής, ενώ οι ενέργειες ενεργοποίησης είναι παραπλήσιες και πολύ υψηλές. Οι πειραματικές μετρήσεις κυψέλης καυσίμου και σύνθετης αντίστασης έδειξαν ότι οι ωμικές απώλειες είναι η κυρίαρχη πηγή πόλωσης, αν και σε χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος εμφανίζεται και η υπέρταση ενεργοποίησης, η οποία επηρεάζεται κυρίως από τη θερμοκρασία της κυψέλης καυσίμου και σχεδόν καθόλου από την αναλογία CH_4/CO_2 . Τέλος, καμία σημαντική μείωση της απόδοσης της κυψέλης καυσίμου δεν παρατηρήθηκε τόσο κατά τη διάρκεια του ελέγχου βηματικών μεταβολών της τροφοδοσίας όσο και στα πειράματα μακράς διάρκειας.

Βιβλιογραφία

- [1] X. Verykios, "Mechanistic aspects of the reaction of CO_2 reforming of methane over Rh/ Al_2O_3 catalyst", *Applied Catalysis A: General* 255 (2003) 101.
- [2] Z. L. Zhang, V. A. Tsipouriari, A. M. Efstathiou, and X. E. Verykios, "Reforming of Methane with Carbon Dioxide to Synthesis Gas over Supported Rhodium Catalysts: I. Effects of Support and Metal Crystallite Size on Reaction Activity and Deactivation Characteristics", *J. Catal.* 158 (1996) 51.
- [3] M.F. Mark, W.F. Maier, "CO₂-Reforming of Methane on Supported Rh and Ir Catalysts", *J. Catal.* 164 (1996) 122.
- [4] S.M. Stagg, E. Romeo, C. Padro, D.E. Resasco, "Effect of Promotion with Sn on Supported Pt Catalysts for CO_2 Reforming of CH_4 ", *J. Catal.* 178 (1998) 137.
- [5] P. Ferreira-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, "Comparative study at low and medium reaction temperatures of syngas production by methane reforming with carbon dioxide over silica and alumina supported catalysts", *Appl. Catal. A* 170 (1998) 177.
- [6] T. Kim, S. Moon, S. Hong, "Internal carbon dioxide reforming by methane over Ni-YSZ-CeO₂ catalyst electrode in electrochemical cell", *Appl. Catal. A* 224 (2002) 111.
- [7] D. Moon, J. Ryu, "Electrocatalytic reforming of carbon dioxide by methane in SOFC system", *Catalysis Today* 87 (2003) 255.

- [8] C. Athanassiou, G. Pekridis, N. Kaklidis, K. Kalimeri, S. Vartzoka, G. Marnellos, "Hydrogen production in solid electrolyte membrane reactors (SEMRs)", *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2006) 38.
- [9] G. Goula, V. Kioussis, L. Nalbadian, I. Yentekakis, "Catalytic and electrocatalytic behavior of Ni-based cermet anodes under internal dry reforming of CH₄ + CO₂ mixtures in SOFCs", *Solid State Ionics* 117(19-25) (2006) 2119.
- [10] J. Staniforth, K. Kendall, "Biogas powering a small tubular solid oxide fuel cell", *J. Power Sources* 71 (1998) 275.
- [11] J. Van herle, Y. Membrez, O. Bucheli, "Biogas as a fuel source for SOFC co-generators" *J. Power Sources* 127 (2004) 300.
- [12] J. Van Herle, F. Marechal, S. Leuenberger, D. Favrat, "Energy balance model of a SOFC cogenerator operated with biogas", *J. Power Sources* 118 (2003) 375.
- [13] L. Carrette, K.A. Friedrich, "Preparation of a Pt-Ru/C catalyst from carbonyl complexes for fuel cell applications", *U. Stimming, Fuel Cells* 1 (2001) 1.
- [14] Ι. Β. Γεντεκάκης, Ατμοσφαιρική ρύπανση, Επιπτώσεις, Έλεγχος & Εναλλακτικές Τεχνολογίες, Εκδόσεις Τζιόλα.
- [15] I.M. Bodrov and L.O. Apelbaum, "Kinetics of the reaction of methane with CO₂ over nickel", *Kinet. Catal.* 8, 379 (1967).
- [16] Solymosi F., Erdohelyi A., and Cserenyi J., "A comparative study on the activation and reactions of CH₄ on supported metals", *Catal. Lett.* 16 (1992) 399-405.
- [17] Zhang, Z. L., and Verykios, X. E., "Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts", *Catal. Today* 21 (1994) 589.
- [18] A.T. Ashcroft, A.K. Cheetham, M.L. H. Green, and P.D.F. Vernon, "Partial oxidation of methane to synthesis gas using carbon dioxide", *Nature* 352 (1991) 225.
- [19] PC-program Equitherm 3.0, Verlag Chemie, Weinheim, 1994.
- [20] A. Erdohelyi, J. Cserenyi, E. Papp and F. Solymosi, "Catalytic reaction of methane with carbon dioxide over supported palladium", *Appl. Catal.* 108 (1994) 205.
- [21] J.-R. Rostrup-Nielsen and J.-H. Bak-Hansen, *J. Catal.* 38 (1993) 144.
- [22] M.F. Mark, and W.F. Maier, "Active surface carbon - A reactive intermediate in the production of synthesis gas from methane and carbon dioxide", *Angew. Chem. Int. Ed.* 33 (1994) 1657.
- [23] Y. Cui, H. Zhang, H. Xu, W. Li, "The CO₂ reforming of CH₄ over Ni/La₂O₃/α-Al₂O₃ catalysts: The effect of La₂O₃ contents on the kinetic performance", *Applied Catalysis* 318 (2007) 79-88.

- [24] J.F. Múnera, S. Irusta, L.M. Cornaglia, E.A. Lombardo, D.V. Cesar, M. Schmal, "Kinetics and reaction pathway of the CO₂ reforming of methane on Rh supported on lanthanum-based solid", *Journal of Catalysis* 245 (2007) 25-34.
- [25] Ch. Pichas, P. Pomonis, D. Petrakis, A. Ladavos, "Kinetic study of the catalytic dry reforming of CH₄ with CO₂ over La_{2-x}Sr_xNiO₄ perovskite-type oxides", *Applied Catalysis A: General*, 386 (2010) 116-123
- [26] S. Dunn, "Hydrogen futures: toward a sustainable energy system", *International Journal of Hydrogen Energy*, 27 (2002) 235-264
- [27] J. O'M. Bockris, "The origin of ideas on a Hydrogen Economy and its solution to the decay of the environment", *International Journal of Hydrogen Energy*, 27 (2002) 731-740.
- [28] L. Barreto, A. Makihira and K. Riahi, "The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario", *International Journal of Hydrogen Energy*, 28 (2003) 267-284.
- [29] M. Conte, A. Iacobazzi, M. Ronchetti and R. Velone, "Hydrogen economy for a sustainable development: State-of-the-art and technological perspectives", *J. Power Sources*, 100 (2001) 171-187.
- [30] A.L. Dicks, "Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow". *J. Power Sources*, 61 (1996) 113-124.
- [31] M. Wisniewski, A. Boréave, P. Gélin, "Catalytic CO₂ reforming of methane over Ir/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x}", *Catalysis Communications*, 6 (2005) 596-600.
- [32] N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, "Catalytic dry reforming of methane over high surface area ceria", *Applied Catalysis B: Environmental*, 60 (2005) 107-116.
- [33] Brandon N.P., Skinner S., Steele B.C.H., "Recent Advances in Materials for Fuel Cells", *Annual Review of Materials Research*, 33 (2003) 183-213.

Κεφάλαιο 6^ο

Τροφοδοσία Ισο-οκτανίου

6.1 Εισαγωγή

Οι κυψέλες καυσίμου θεωρούνται από άποψη λειτουργικότητας-απόδοσης, ότι δύνανται να αντικαταστήσουν στο μέλλον τις συμβατικές θερμικές μηχανές για την παραγωγή περιβαλλοντικά φιλικής και σε υψηλές αποδόσεις (40-50%) ηλεκτρικής ισχύος [1, 2]. Όμως, το υψηλό κόστος αυτών των συστημάτων έχει παρεμποδίσει, προσωρινά, την εμπορευματοποίηση τους [3]. Ένας από τους κύριους παράγοντες είναι η έλλειψη ευελιξίας που διακρίνει τις κυψέλες καυσίμου, όσον αφορά στην επιλογή του καυσίμου τροφοδοσίας [3, 4]. Οι κυψέλες καυσίμου συνήθως λειτουργούν με καύσιμο H_2 , το οποίο αφενός δεν είναι εύκολα διαθέσιμο (επιπλέον το κόστος τόσο για την προ-επεξεργασία του “μητρικού” καυσίμου όσο και για την αυξημένη πολυπλοκότητα του συστήματος) αφετέρου η αποθήκευσή και μεταφορά του δεν θεωρείται, με τα σημερινά δεδομένα, οικονομικά ελκυστική [3, 5, 6].

Τόσο η αναμόρφωση όσο και η ανακύκλωση των καυσαερίων (για την παραγωγή του ατμού) αυξάνουν την πολυπλοκότητα αλλά και τον όγκο του όλου συστήματος και κατά συνέπεια και το κόστος του [7]. Από την άλλη όμως πλευρά οι κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας τους μπορούν να λειτουργήσουν αποτελεσματικά με εμπορικά διαθέσιμα καύσιμα όπως το φυσικό αέριο και η βενζίνη [6-12] για τα οποία υπάρχει η απαραίτητη υποδομή παραγωγής, μεταφοράς και αποθήκευσης τους [5].

Επιπλέον στις κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, οποιοδήποτε καύσιμο υλικό, κατά γενική παραδοχή, μπορεί να παράγει ηλεκτρόνια από την αντίδραση ηλεκτρο-οξειδωσης με τα ανιόντα του οξυγόνου (O^{2-}). Ωστόσο, η επιλογή του καυσίμου περιορίζεται από την τάση που έχει να απενεργοποιεί την άνοδο [8]. Τα πλέον διαδεδομένα ηλεκτρόδια ανόδου για SOFCs, αποτελούνται από κεραμο-μεταλλικά μίγματα (cermets), τα οποία βασίζονται στο Ni [3, 6, 13, 14]. Το Ni διακρίνεται από την υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητά του τόσο για αντιδράσεις οξειδωσης όσο και αναμόρφωσης [13]. Η χαμηλή σταθερότητα οξειδοαναγωγής και ανθεκτικότητα σε θειούχες ενώσεις και στις εναποθέσεις άνθρακα και η αυξημένη τάση για συσσωμάτωση των σωματιδίων του Ni σε συνθήκες παρατεταμένης λειτουργίας, αποτελούν τα κυριότερα μειονεκτήματα για την χρήση του ως ανοδικό ηλεκτρόδιο σε SOFCs άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες [7, 13-16]. Το πρόβλημα των εναποθέσεων C είναι δυνατό να αντιμετωπιστεί είτε μειώνοντας την θερμοκρασία της κυψέλης καυσίμου -το οποίο όμως σημαίνει αφενός μείωση της ιοντικής αγωγιμότητας του στερεού ηλεκτρολύτη (αύξηση της ωμικής υπέρτασης) και αφετέρου αύξηση της υπέρτασης ενεργοποίησης- είτε με τη χρήση νέων ανοδικών ηλεκτροδίων υψηλής ανθεκτικότητας στις εναποθέσεις C. Πρόσφατα, η ερευνητική ομάδα του Gorte [6, 13] πρότεινε την αντικατάσταση του Ni με έναν άλλο εξίσου καλό ηλεκτρονιακό αγωγό, ο οποίος περιορίζει το σχηματισμό άνθρακα, όπως ο χαλκός [8, 20, 21] ή άλλα αγωγίμα οξειδία [22-24]. Το μίγμα Cu-CeO₂, έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι παρουσιάζει εξαιρετική ανθεκτικότητα στις εναποθέσεις C, η ηλεκτρονιακή και ιοντική αγωγιμότητα του είναι ιδιαίτερα υψηλή, ενώ τέλος εμφανίζει υψηλή ενεργότητα για την απ' ευθείας ηλεκτρο-οξειδωση των υδρογονανθράκων [20-22].

Η ατμο-αναμόρφωση, η αυτόθερμη αναμόρφωση και η μερική οξειδωση των υδρογονανθράκων (ορυκτών καυσίμων και βιοκαυσίμων) αποτελούν τους κυριότερους μεθόδους για παραγωγή υδρογόνου, προκειμένου αυτό με τη σειρά του να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε εφαρμογές κυψελών καυσίμου για παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος. Από τις παραπάνω επιλογές η πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι η ενδόθερμη ατμο-

αναμόρφωση, καθώς αφενός παράγεται μεγαλύτερη ποσότητα υδρογόνου σε σχέση με την μερική οξειδωση και την αυτόθερμη αναμόρφωση αφετέρου το προτεινόμενο σύστημα είναι απλούστερο σχεδιαστικά [40, 41].

Η ατμο-αναμόρφωση των υγρών υδρογονανθράκων έχει μελετηθεί κατά κύριο λόγο σε καταλύτες βασισμένους στο Ni [42]. Έχει βρεθεί ότι οι συγκεκριμένοι καταλύτες εμφανίζουν υψηλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, αλλά η σταθερότητά τους φαίνεται να υφίσταται δραστική μείωση εξαιτίας της πυροσυσσωμάτωσης των σωματιδίων του Ni μέσω της αλληλεπίδρασής τους με το H₂O και λόγω της υψηλής εναπόθεσης ινών άνθρακα.

Στο παρόν κεφάλαιο εξετάζεται η άμεση τροφοδοσία i-C₈H₁₈ (προσομοιάζει το μίγμα υδρογονανθράκων στην βενζίνη) καθώς και η εσωτερική του ατμοαναμόρφωση σε μία κυψέλη καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη του τύπου Cu-CeO₂/YSZ/Pt. Η επιλογή του ισο-οκτανίου ως καύσιμο αντί άλλων εμπορικών καυσίμων όπως η κηροζίνη ή το πετρέλαιο έγινε λόγω της διευρυμένης δυνατότητας χρήσης του τόσο σε σταθερές όσο και σε κινητές εφαρμογές και στη χαμηλή τάση που παρουσιάζει στο σχηματισμό και την εναπόθεση του άνθρακα σε σχέση με άλλους ανώτερους υδρογονάνθρακες [25]. Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, της μερικής πίεσης του i-C₈H₁₈, του H₂O και του επιβαλλόμενου ρεύματος στους ρυθμούς σχηματισμού των προϊόντων (σε συνθήκες ανοιχτού και κλειστού κυκλώματος). Επίσης, με χρήση της υπέρυθρης φασματοσκοπίας FTIR προέκυψαν συμπεράσματα για τα ενδιάμεσα προϊόντα και συνεπώς για τον μηχανισμό της αντίδρασης. Στην συνέχεια μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά λειτουργίας δυναμικού-ποκνότητας ρεύματος-ποκνότητας ισχύος (V-I-P) της κυψέλης καυσίμου, ενώ χρησιμοποιήθηκε και η τεχνική της φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης για τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό της κυψέλης.

6.2 Πειραματικό μέρος

6.2.1 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις ηλεκτρο-καταλυτικές μετρήσεις και τις μετρήσεις κυψέλης καυσίμου αποτελούνταν από το σύστημα τροφοδοσίας των αντιδρώντων, την κυψέλη καυσίμου-αντιδραστήρα και το σύστημα ανάλυσης. Για την τροφοδοσία του αντιδραστήρα με ατμούς i-C₈H₁₈ και H₂O, ροή καθαρού He διερχόταν διαμέσου δύο κορεστών που περιείχαν i-C₈H₁₈ καθαρότητας 99.5% και απιονισμένο H₂O, οι οποίοι διατηρούνταν σε σταθερή θερμοκρασία, με αποτέλεσμα να συμπαρασύρει ατμούς i-C₈H₁₈ και H₂O. Η κυψέλη καυσίμου-αντιδραστήρα αποτελούνταν από ένα σωλήνα YSZ (15 cm μήκος

και 1 mm πάχος), κλειστό στο ένα του άκρο, ο οποίος προμηθεύτηκε από την ΕΚΕΠΥ. Το ανοιχτό άκρο του σωλήνα YSZ προσαρμόστηκε σε μία κεφαλή από ανοξείδωτο χάλυβα, η οποία διέθετε ειδικές διαμορφώσεις για την είσοδο και την έξοδο των αερίων.

Η ανάλυση των αερίων μιγμάτων (αντιδρώντων και προϊόντων) πραγματοποιήθηκε με on-line χρήση αέριου χρωματογράφου (SHIMADZU 14B) ο οποίος ήταν εξοπλισμένος με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD), καθώς και τριών αναλυτών αερίων (CH_4 , CO , CO_2). Ο χρωματογράφος διέθετε μία στήλη Molecular Sieve 13x (10 ft x 1/8 in.) για το διαχωρισμό του H_2 , του CO και του CH_4 , καθώς επίσης και μια στήλη Porapak QS (10 ft x 1/8 in.) για το διαχωρισμό του CO_2 , των C_2s , των C_3s , του H_2O και του $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$. Για τον υπολογισμό του παραγόμενου άνθρακα καθώς και του νερού χρησιμοποιήθηκαν ισοζύγια μάζας για τον άνθρακα, το υδρογόνο και το οξυγόνο αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, για την περίπτωση του άνθρακα το εναποτιθέμενο ποσοστό επιβεβαιώθηκε και με πειράματα με την τεχνική της θερμοπρογραμματιζόμενης οξείδωσης (TPO) σε σταθερές συνθήκες ($T = 800\text{ }^\circ\text{C}$, τροφοδοσία 5% O_2/He). Σε όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν η διαφορά ανάμεσα στην ποσότητα του άνθρακα που υπολογιζόταν από το ισοζύγιο μάζας και σε αυτήν που μετρούνταν από τα πειράματα TPO διέφερε το πολύ κατά 5%.

6.2.2 Προετοιμασία υλικών

Το ηλεκτρόδιο εργασίας, το οποίο διαδραμάτιζε και το ρόλο του καταλύτη για την αντίδραση ηλεκτρο-οξείδωσης του $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$, αποτελούνταν από ένα μίγμα Cu-CeO_2 (70%-30%). Για την παρασκευή του καταλύτη/ηλεκτροδίου χρησιμοποιήθηκαν κονιορτοποιημένες σκόνες μέσης κοκκομετρίας 1 μm και καθαρότητας 99.9% από CeO_2 (Alpha Aesar) και Cu (Alpha Aesar). Στοιχειομετρικές ποσότητες των δύο υλικών διαλύθηκαν σε 20 ml αιθυλενογλυκόλης (MERCK) καθαρότητας 99%. Το παραγόμενο διάλυμα τοποθετήθηκε σε αναδευτήρα στους 200°C και αναδεύτηκε στις 500 στροφές το λεπτό (rpm) για μισή ώρα. Αφού εξατμίστηκε η μεγαλύτερη ποσότητα του διαλύτη, το αιώρημα που δημιουργήθηκε εναποτέθηκε με τη χρήση πινέλου στον εσωτερικό πυθμένα του σωλήνα YSZ. Δημιουργήθηκαν τρεις επικαλύψεις, οι οποίες κατεργάστηκαν στους 900°C για 4 hr η κάθε μία. Το ηλεκτρόδιο Cu-CeO_2 που σχηματίστηκε καταλάμβανε 2 cm^2 . Τέλος για τα ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς που εναποτέθηκαν στο εξωτερικό τοίχωμα του σωλήνα YSZ χρησιμοποιήθηκε αιώρημα Pt (Metalor), ενώ για την θερμική κατεργασία τους ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία όπως και στην περίπτωση του Cu-CeO_2 . Η επιφάνεια που κατέλαβαν τα ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς ήταν 2 και 0.2 cm^2 αντίστοιχα.

6.2.3 Ποτενοιστατικές, σύνθετης αντίστασης και μετρήσεις κυψέλης καυσίμου

Η ποτενοιστατική λειτουργία της κυψέλης καυσίμου πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή ανοδικών υπερτάσεων που κυμαίνονταν από 0 έως 3000 mV. Χρησιμοποιήθηκαν λοιπόν ένας γαλβανοστάτης-ποτενοιστάτης AMEL 2053 και δύο πολύμετρα (Digital multimeter DT9205A) για την επιβολή των υπερτάσεων και την μέτρηση των αναπτυσσόμενων ρευμάτων. Για τις μετρήσεις κυψέλης καυσίμου χρησιμοποιήθηκε μια μεταβλητή αντίσταση (RESISTANCE BOX 1051 από την Time Electronics), ενώ οι μετρήσεις σύνθετης αντίστασης πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος σε ένα εύρος συχνοτήτων από 0.01 Hz - 1MHz, χρησιμοποιώντας ένα φασματοσκόπιο σύνθετης αντίστασης (IVIUM) και το αντίστοιχο λογισμικό (IVIUMSOFT). Σε όλα τα πειράματα η συνολική ογκομετρική παροχή του αερίου ήταν 75 cm³/min. Πρέπει να αναφερθεί ακόμη ότι πριν από οποιαδήποτε πειραματική μέτρηση το ανοδικό ηλεκτρόδιο προκατεργαζόταν με καθαρό H₂ στους 850°C για 3 hr.

6.2.4. Φάσματα FTIR

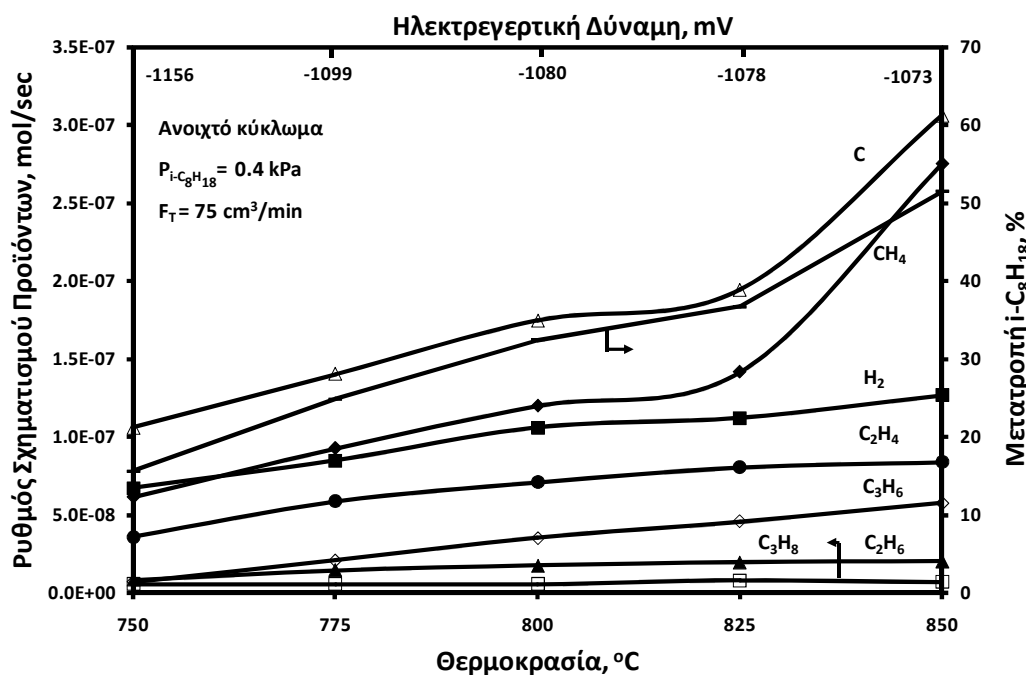
Η λήψη των φασμάτων IR πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ενός φασματοφωτόμετρου NICOLET 6700 το οποίο ήταν εφοδιασμένο με ένα ειδικό κελί υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης, το οποίο ψύχονταν με υγρό άζωτο. Τα φάσματα ελήφθησαν με ανάλυση 4 cm⁻¹ σε 64 σαρώσεις. Το δείγμα (≈50mg καταλύτη) τοποθετούνταν στο κελί υπερύθρου και η επιφάνεια του ομαλοποιούνταν ώστε να βελτιστοποιηθεί η ένταση της ανακλώμενης ακτινοβολίας. Η συνολική ογκομετρική παροχή του αερίου ήταν 40 cm³/min. Πριν από τη λήψη φασμάτων το δείγμα υπόκειται διαδοχικά στους 850°C: καθαρισμό με Ar (30min), αναγωγή (60min) και τελικά καθαρισμό με Ar (30min). Τα φάσματα αναφοράς λαμβάνονται υπό ροή Ar στην επιθυμητή θερμοκρασία. Η λήψη των φασμάτων IR πραγματοποιήθηκε υπό σταθερή συγκέντρωση i-C₈H₁₈ (0.4 kPa αραιωμένο σε Ar) σε θερμοκρασιακό εύρος 25-850°C, μετά την πάροδο 30 min προκειμένου να επιτευχθούν συνθήκες μόνιμης κατάστασης.

6.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

A. Άμεση τροφοδοσία i-C₈H₁₈

6.3.1 Τροφοδοσία ισο-οκτανίου σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος

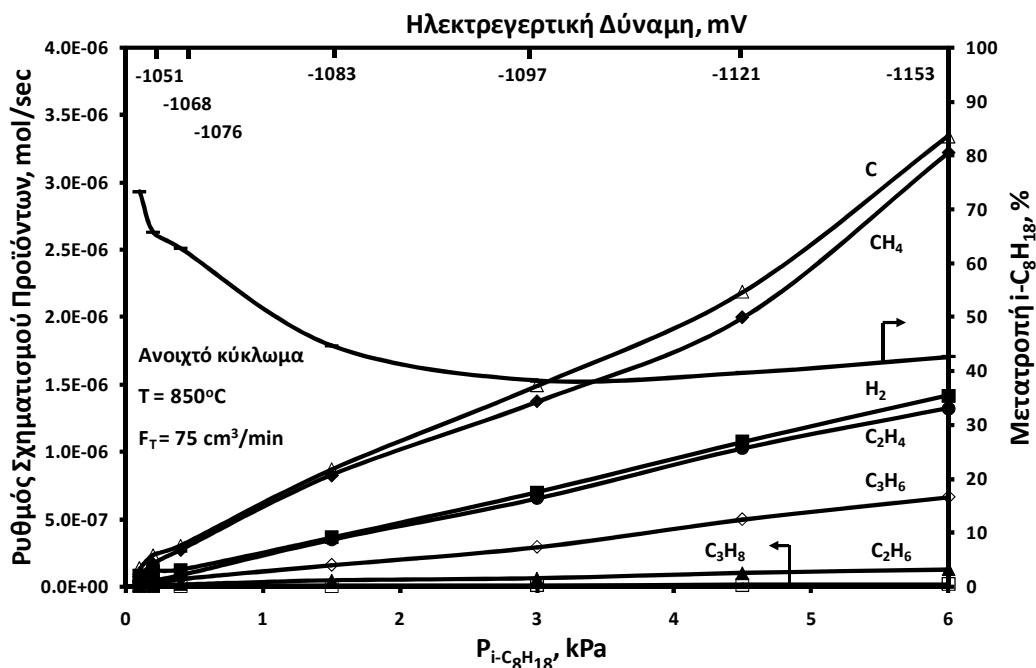
Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση των λειτουργικών συνθηκών (θερμοκρασία, P_{i-C₈H₁₈}) στην αντίδραση της διάσπασης του i-C₈H₁₈ σε ΑΜΣΗ αγωγών O₂. Στο Σχήμα 6.1 απεικονίζεται η επίδραση της θερμοκρασίας (750-850°C) στους ρυθμούς των προϊόντων, στην μετατροπή του i-C₈H₁₈ και στην αναπτυσσόμενη ηλεκτρεγερτική δύναμη σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος και για P_{i-C₈H₁₈}= 0.4 kPa.



Σχήμα 6.1: Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς των προϊόντων, στην μετατροπή του $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ και στην αναπτυσσόμενη ηλεκτρεγερτική δύναμη.

Η μετατροπή του $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ αύξανε σχεδόν γραμμικά με αύξηση της θερμοκρασίας (57% στους 850°C). Τα προϊόντα τα οποία ανιχνεύθηκαν είναι ο C, το CH₄, το H₂, οι ολεφίνες (C₂H₄, C₃H₆) και τα αλκάνια (C₂H₆, C₃H₈), των οποίων οι ρυθμοί αυξάνονται με τη θερμοκρασία. Συγκεκριμένα μέχρι και τους 825°C η κατανομή των παραγόμενων προϊόντων δεν μεταβάλλεται, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες αυξάνει απότομα η εκλεκτικότητα του C και του CH₄, καθώς τόσο οι αντιδράσεις αποσύνθεσης όσο και οι αντιδράσεις αφυδρογόνωσης ενισχύονται θερμικά και κινητικά [7].

Επίσης, όσον αφορά τους ανώτερους υδρογονάνθρακες (C₂'s, C₃'s) πρέπει να τονιστεί ότι το Cu-CeO₂ ενόησε περισσότερο την παραγωγή των ολεφινών σε σύγκριση με τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες. Ωστόσο, πρέπει να τονιστεί ότι ήταν επίσης τα κύρια προϊόντα που παρατηρήθηκαν σε πειράματα θερμικής διάσπασης του $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ απουσία καταλύτη. Περίπου παρόμοια αποτελέσματα παρουσιάστηκαν και στην εργασία των Saunders και Kendal σε ηλεκτρόδια Ni/YSZ χρησιμοποιώντας κανονικό οκτάνιο ως καύσιμο [7]. Αντί όμως για το σχηματισμό C₃'s αλκανίων/αλκενίων παρατηρήθηκε ο σχηματισμός C₄'s προτείνοντας τον ταυτόχρονο πολυμερισμό και τη διάσπαση των ενδιάμεσων αλκενίων [7], κάτι που δεν παρατηρήθηκε στην παρούσα μελέτη.

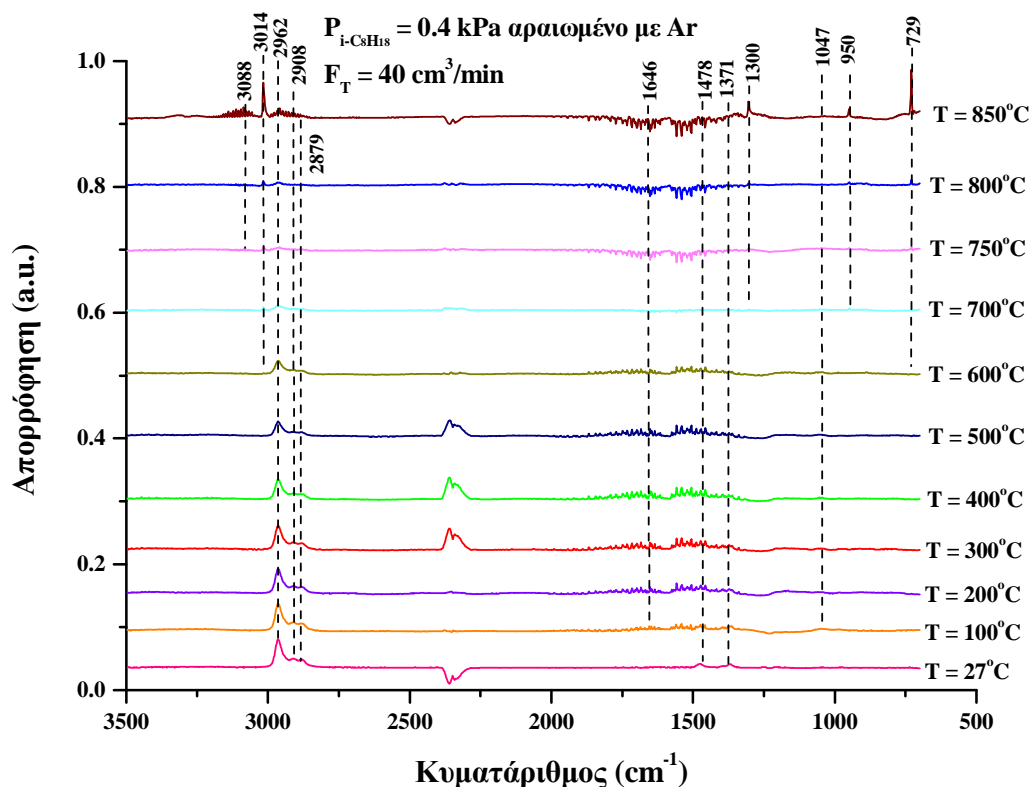


Σχήμα 6.2: Επίδραση της $P_{i-C_8H_{18}}$ στον ρυθμό των προϊόντων, στην μετατροπή του $i-C_8H_{18}$ και στην αναπτυσσόμενη ηλεκτρεγερτική δύναμη σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος.

Η επίδραση της $P_{i-C_8H_{18}}$ (0.1-6 kPa) στον ρυθμό των προϊόντων, στην μετατροπή του $i-C_8H_{18}$ και στην αναπτυσσόμενη ηλεκτρεγερτική δύναμη σε σταθερή θερμοκρασία, $T = 850^\circ C$, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, απεικονίζεται στο Σχήμα 6.2. Γενικά η αύξηση της $P_{i-C_8H_{18}}$ αύξησε σχεδόν γραμμικά τους ρυθμούς των προϊόντων διατηρώντας την ίδια αναλογία μεταξύ τους. Αντίθετα η μετατροπή του $i-C_8H_{18}$, μειωνόταν με αύξηση της $P_{i-C_8H_{18}}$ από 74% σε 43% για $P_{i-C_8H_{18}}$ από 0.1-6 kPa ενώ για μερικές πιέσεις μεγαλύτερες από 3 kPa παρέμενε σχεδόν σταθερή. Ακόμη παρατηρείται ότι η αναπτυσσόμενη ηλεκτρεγερτική δύναμη μειώνεται με αύξηση της μερικής πίεσης υποδηλώνοντας ότι τόσο το ισο-οκτάνιο όσο και τα παραγόμενα από αυτό υδρογονανθρακικά κλάσματα λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων.

Στο Σχήμα 6.3 απεικονίζεται ένα φάσμα υπερύθρου από ενεργά ενδιάμεσα είδη, τα οποία σχηματίστηκαν στην επιφάνεια του καταλυτικού συστήματος Cu-CeO₂ κατά την θερμική διάσπαση του $i-C_8H_{18}$ ($P_{i-C_8H_{18}} = 0.4$ kPa αραιωμένο σε Ar). Τα φάσματα ελήφθησαν σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης σε θερμοκρασίες μεταξύ 27-850°C. Εξετάζοντας τα φάσματα στους 27°C, παρατηρούνται πέντε κορυφές στους κυματαριθμούς 1371, 1478, 2879, 2908 και 2968 cm⁻¹ οι οποίες αποδίδονται στην αέρια φάση του $i-C_8H_{18}$. Ακόμη, στους 100°C αρχίζουν να αναπτύσσονται οι κορυφές στους κυματαριθμούς 1047 και 1646 cm⁻¹ που μπορούν να αποδοθούν στην δόνηση κάμψης του δεσμού C-H και στη δόνηση έκτασης του δεσμού C=C,

αντίστοιχα, οι οποίες υποδηλώνουν την ύπαρξη ενεργών ενδιάμεσων ειδών του ισο-οκτανίου λόγω της αλληλεπίδρασης του με την επιφάνεια του καταλύτη Cu-CeO₂.



Σχήμα 6.3: Φάσματα FTIR σε διάφορες θερμοκρασίες, σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης.

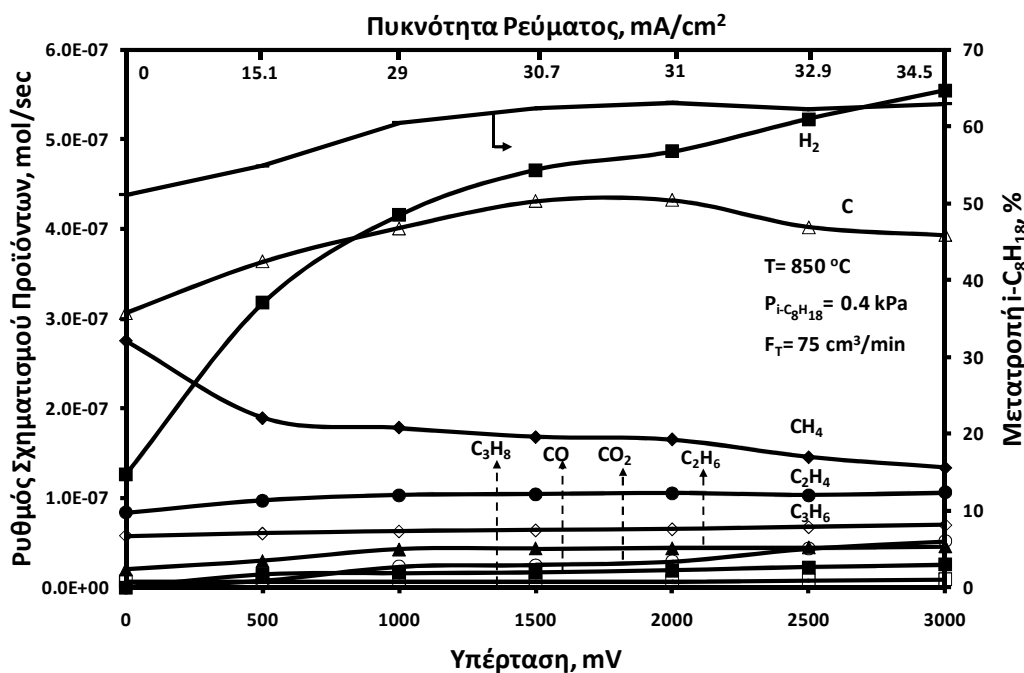
Όλες οι παραπάνω κορυφές παραμένουν σχεδόν ανειπηρέαστες μέχρι την θερμοκρασία των 600°C, ενώ πάνω από αυτή τη θερμοκρασία η ένταση τους αρχίζει να εξασθενεί υποδεικνύοντας ότι το ισο-οκτάνιο και κατά συνέπεια τα ενδιάμεσα είδη του αρχίζουν να διασπώνται. Η παρατήρηση αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με τη σχετικά χαμηλή μετατροπή (15.6%) που παρατηρήθηκε στους 750°C (Σχ. 6.1). Την ίδια χρονική στιγμή αρχίζουν να εμφανίζονται νέες κορυφές στους κυματαριθμούς 729, 950, 1300, 3014 και 3088 cm⁻¹ η ένταση των οποίων αυξάνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας. Οι κορυφές στα 729 και 1300 cm⁻¹ αποδίδονται στις δονήσεις κάμψης των δεσμών C-H, ενώ οι κορυφές στα 950 και 3088 cm⁻¹ είναι χαρακτηριστικές της δόνησης έκτασης του δεσμού C-H, επιβεβαιώνοντας με αυτό τον τρόπο το σχηματισμό κορεσμένων (C₂H₆, C₃H₈) και ακόρεστων (C₂H₄, C₃H₆) υδρογονανθράκων, όπως παρατηρήθηκε στα Σχήματα 6.1 και 6.2 [26]. Επιπροσθέτως, οι κορυφές στα 1371 και 1478 cm⁻¹ αποδίδονται στη συμμετρική και ασύμμετρη κάμψη των -CH₂ και -CH₃ ομάδων [27], οι οποίες θεωρούνται ως ενεργά είδη των υδρογονανθράκων [28]. Τέλος, η κορυφή στα 3014 cm⁻¹, της οποίας η ένταση μεγιστοποιείται στους 850°C, είναι

χαρακτηριστική για την αέρια φάση του μεθανίου, επιβεβαιώνοντας τον υψηλό ρυθμό σχηματισμού του, ο οποίος παρατηρήθηκε στα Σχ. 6.1 και 6.2.

Βασίζομενοι στα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος και λαμβάνοντας υπόψη τα φάσματα υπερέθρου που παρουσιάστηκαν στο Σχ. 6.3, διαπιστώνεται ότι στις συγκεκριμένες υψηλές θερμοκρασίες (750-850°C), το $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ πυρολύεται τόσο θερμικά όσο και καταλυτικά προς H_2 , C, CH_4 , C_2 's και C_3 's. Το CH_4 , τα C_2 's και C_3 's είναι δυνατό να θεωρηθούν άμεσα προϊόντα της πυρόλυσης του ισο-οκτανίου. Ωστόσο σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τους 800°C, το CH_4 μπορεί να προέρχεται και από την περαιτέρω διάσπαση των ανώτερων υδρογονανθράκων που σχηματίζονται (ενδιάμεσα είδη) κατά την διάρκεια της αντίδρασης, επιβεβαιώνοντας με αυτόν τον τρόπο την παρατηρούμενη αυξημένη εκλεκτικότητα σε CH_4 σ' αυτές τις υψηλές θερμοκρασίες. Τέλος, η σχετικά υψηλή παραγωγή του C και του H_2 , μπορεί να οφείλεται στην αφυδρογόνωση τόσο του $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ όσο και των υπολοίπων παραγόμενων C_xH_y .

6.3.2 Άμεση (ηλεκτρο-) οξείδωση του ισο-οκτανίου

Στο Σχήμα 6.4 παριστάνεται η επίδραση της επιβολής ανοδικής υπέρτασης (0-3000 mV) στο ρυθμό παραγωγής των προϊόντων, στη μετατροπή του $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ και στις αναπτυσσόμενες πυκνότητες ρεύματος, για $T=850^\circ\text{C}$ και $P_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}}=0.4$ kPa.



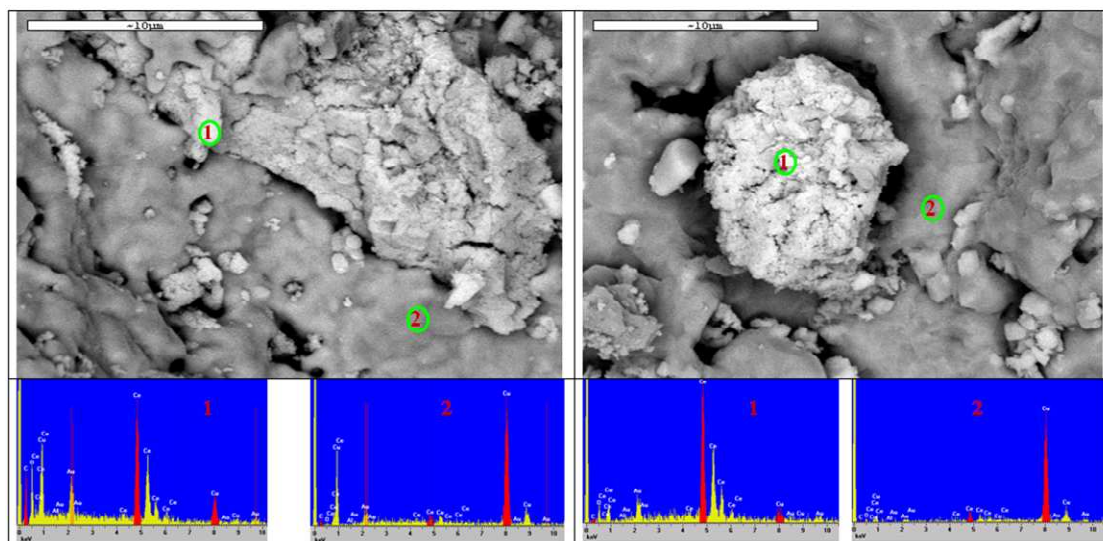
Σχήμα 6.4: Επίδραση της επιβολής ανοδικής υπέρτασης στο ρυθμό παραγωγής των προϊόντων, στη μετατροπή του $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ και στις αναπτυσσόμενες πυκνότητες ρεύματος.

Παρατηρείται λοιπόν, ότι σε συνθήκες ανοδικής πόλωσης, όταν ανιόντα οξυγόνου τροφοδοτούνται ηλεκτροχημικά προς το ηλεκτρόδιο εργασίας/ καταλύτη, σχηματίζονται τα ίδια προϊόντα με αυτά που παρατηρήθηκαν σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος. Επιπλέον, λόγω της (ηλεκτρο-) οξειδωσης κυρίως του άνθρακα αλλά και λόγω της μερικής (ηλεκτρο-) οξειδωσης των παραγόμενων υδρογονανθράκων, παρατηρήθηκε σχηματισμός CO_x σε μια αναλογία CO_2/CO ίση με 2, υποδεικνύοντας ότι σε συνθήκες ανοδικής πόλωσης ενισχύεται η αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου. Καθώς αυξάνεται η υπέρταση αυξάνεται η μετατροπή του $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ και η παραγωγή των H_2 , $\text{C}_2\text{'s}$, $\text{C}_3\text{'s}$, CO και CO_2 , ενώ μειώνεται ο αντίστοιχος ρυθμός του CH_4 . Όσον αφορά το ρυθμό σχηματισμού του C, αυτός εξαρτάται από τους σχετικούς ρυθμούς εναπόθεσης και (ηλεκτρο-) οξειδωσης του. Φαίνεται λοιπόν ότι σε υψηλούς ρυθμούς ηλεκτροχημικής τροφοδοσίας O^{2-} ($\eta=3000$ mV, $I=34.5$ mA), όπου ο ρυθμός ηλεκτρο-οξειδωσης του C επικρατεί έναντι του ρυθμού εναπόθεσης του, ο καθαρός ρυθμός του C μειώνεται.

Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνεται ακόμη στις χαρακτηριστικές εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) και στην αντίστοιχη ανάλυση ακτίνων X ενεργειακής διασποράς (EDAX) των δύο διαφορετικά προκατεργασμένων δειγμάτων που παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.5. Αρχικά τα δείγματα προκατεργάστηκαν με καθαρό H_2 για 12 hr. Στη συνέχεια το δείγμα στα αριστερά του Σχ. 6.5 κατεργάστηκε με ένα μίγμα ισο-οκτανίου ($P_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}}=0.4$ kPa) αραιωμένο σε He σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος για 9 hr, ενώ στη δεξιά πλευρά η εικόνα SEM αντιστοιχεί σε ένα διαφορετικό δείγμα του καταλύτη Cu-CeO₂ που κατεργάστηκε με το ίδιο αέριο μίγμα για 9 hr, αλλά σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος εφαρμόζοντας μία σταθερή ανοδική υπέρταση ίση με $\eta = 3000$ mV. Σε συμφωνία με την εργασία του Kim και των συνεργατών του η αναμενόμενη εναπόθεση του άνθρακα δεν προκάλεσε καμία φυσική αλλαγή στη μορφολογία και τη σύσταση του καταλύτη Cu-CeO₂ [29]. Σε αντίθεση, στην ίδια πάλι εργασία, ο σχηματισμός ινών άνθρακα σε ηλεκτρόδια βασισμένα στο Ni είχε ως αποτέλεσμα ακόμη και την απομάκρυνση των σωματιδίων του Ni [29]. Οι εικόνες SEM των δύο δειγμάτων που παρουσιάζονται αποτυπώνουν ξεκάθαρα τις δύο διαφορετικές φάσεις του CeO₂ (σημείο 1) και του Cu (σημείο 2).

Από την ανάλυση EDAX και των δύο σημείων φαίνεται ότι ο άνθρακας εναποτίθεται μόνο στη φάση του CeO₂ υποδηλώνοντας μ' αυτόν τον τρόπο ότι ο χαλκός δεν είναι αρκετά ενεργός προκειμένου να καταλύσει το σχηματισμό του άνθρακα. Από την άλλη, επιβάλλοντας μία συγκεκριμένη ανοδική υπέρταση, όπου O^{2-} παρέχονται ηλεκτροχημικά στο ηλεκτρόδιο με ένα

ρυθμό που υπολογίζεται από το νόμο του Faraday ($I/2F$), η αντίστοιχη ποσότητα του άνθρακα μειώνεται δραματικά.

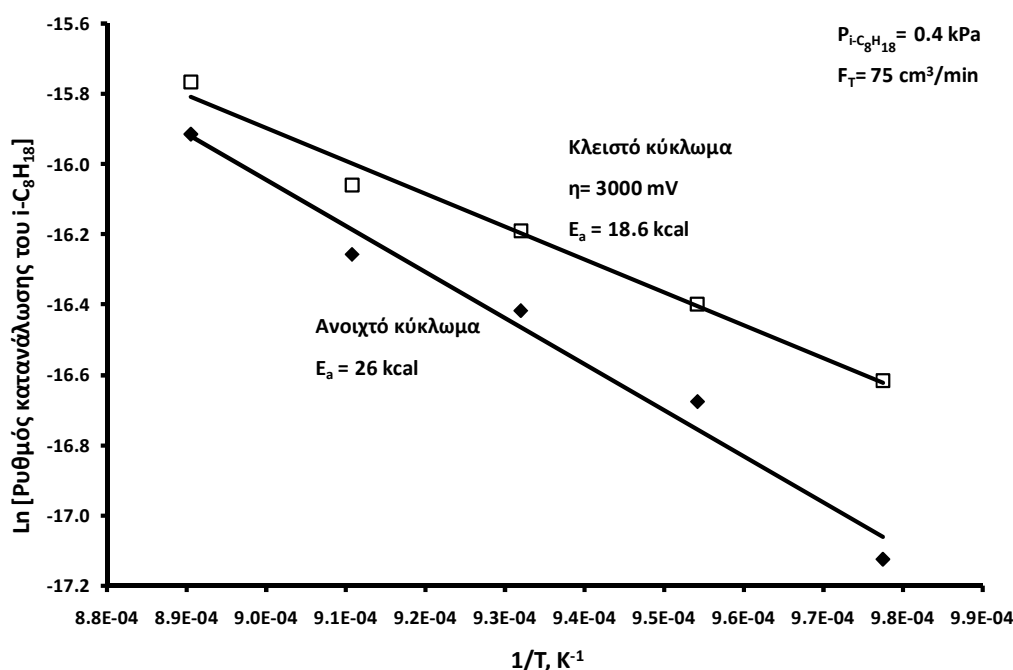


Σχήμα 6.5: Ανάλυση SEM του ηλεκτροδίου Cu-CeO₂ και οι αντίστοιχες αναλύσεις EDAX. Στην αριστερή εικόνα το δείγμα κατεργάστηκε με $P_{i-C_8H_{18}} = 0.4$ kPa αραιωμένο σε He για 9 hr στους 850°C. Στη δεξιά εικόνα το δείγμα κατεργάστηκε με $P_{i-C_8H_{18}} = 0.4$ kPa αραιωμένο σε He για 9 hr στους 850°C με εφαρμοζόμενη υπέρταση $\eta = 3000$ mV. Σημείο 1: φάση του CeO₂, Σημείο 2: φάση του Cu. Προκατεργασία δείγματος: καθαρό H₂ στους 850°C για 12hr.

Συνοψίζοντας, κατά την επιβολή ανοδικών υπερτάσεων, παρατηρήθηκε αύξηση στην μετατροπή του $i-C_8H_{18}$ και κατά συνέπεια αύξηση στους ρυθμούς παραγωγής των προϊόντων πυρόλυσης, η οποία αποδίδεται στην ενίσχυση της ρόφησης του $i-C_8H_{18}$ (δότης ηλεκτρονίων) λόγω της παράλληλης αύξησης του έργου εξόδου του Cu-CeO₂ κατά την ηλεκτροχημική τροφοδοσία O²⁻. Η μείωση του ρυθμού παραγωγής του C σε υψηλές ανοδικές υπερτάσεις (Σχ. 6.4) οφείλεται στον υψηλότερο ρυθμό ηλεκτρο-οξειδωσης του προς CO_x έναντι του ρυθμού εναπόθεσής του, γεγονός ιδιαίτερα σημαντικό αφού κατά τη λειτουργία κυψέλης καυσίμου, σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος, το πρόβλημα των εναποθέσεων C είναι δυνατό να εξαλειφθεί [7, 13-16]. Το CH₄ επίσης μειώνεται σημαντικά λόγω της μερικής οξειδωσης και οξειδωτικής σύζευξης του με τα O²⁻ προς παραγωγή CO_x, C₂'s, C₃'s και H₂. Επιπλέον, οι παραγόμενοι υδρατμοί μέσω των αντιδράσεων ηλεκτρο-οξειδωσης των C_xH_y και του H₂, συμμετέχουν εξ' ολοκλήρου (δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός H₂O) σε αντιδράσεις ατμο-αναμόρφωσης των C_xH_y προς παραγωγή CO και H₂ και στην αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου, η οποία και τελικά καθορίζει την αναλογία CO₂/CO. Η παραπάνω παρατήρηση επαληθεύεται και στην εργασία των Zhan και Barnett όπου χρησιμοποίησαν θεωρητικούς υπολογισμούς βασιζόμενους στη θερμοδυναμική (ΔG_{min})

προκειμένου να εκτιμήσουν την κατανομή των προϊόντων της αντίδρασης προς την αναλογία οξυγόνου/ισο-οκτανίου στους 750°C. Από τη διαδικασία αυτή προέκυψε ότι παράγονται πολύ μικρές ποσότητες H₂O οι οποίες μάλιστα σχεδόν εξαφανίζονταν μειώνοντας την αντίστοιχη αναλογία στο μίγμα τροφοδοσίας και αυξάνοντας την θερμοκρασία της κυψέλης [9]. Τέλος, η αλληλεπίδραση του ηλεκτροχημικά τροφοδοτούμενου O²⁻ με τα αλκάνια οδηγεί σε αντιδράσεις αφυδρογόνωσης αυξάνοντας σημαντικά την παραγωγή των ολεφινών συνεισφέροντας παράλληλα στην παρατηρούμενη αύξηση του υδρογόνου.

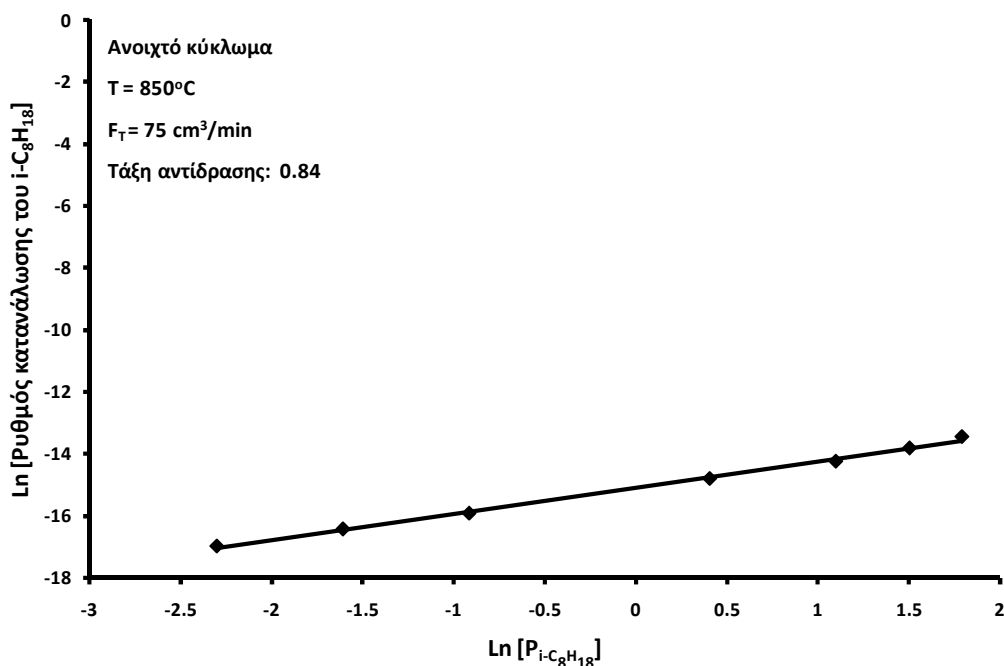
Όσον αφορά την ερμηνεία των αποτελεσμάτων της κινητικής προέκυψε ότι σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος η ενέργεια ενεργοποίησης είναι ίση με 26 ± 1.5 kcal/mol (Σχήμα 6.6), ενώ η μερική τάξη της αντίδρασης του ισο-οκτανίου ήταν ίση με 0.9 ± 0.1 (Σχήμα 6.7), υποδηλώνοντας ότι το ρυθμορυθμιστικό βήμα της αντίδρασης πιθανόν συμπεριλαμβάνει τη ρόφηση και συνεπώς την διάσπαση του ισο-οκτανίου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.



Σχήμα 6.6: Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού της αντίδρασης κατανάλωσης του i-C₈H₁₈ σε λειτουργία ανοικτού και κλειστού (+3000 mV) κυκλώματος σε καταλύτη Cu-CeO₂.

Από την άλλη σε συνθήκες ανοδικής πόλωσης η μερική τάξη της αντίδρασης του ισο-οκτανίου παραμένει σχεδόν ανεπηρέαστη ενώ αντίθετα η ενέργεια ενεργοποίησης μειώνεται στα 18.6 ± 2 kcal/mol, υποδηλώνοντας τον ευεργετικό ρόλο των ανοδικών υπερτάσεων, διευκολύνοντας τη ρόφηση του ισο-οκτανίου και κατά συνέπεια τη διάσπαση/ηλεκτρο-

οξειδωση του (Σχήμα 6.6). Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από την παρόμοια ενέργεια ενεργοποίησης (20.5 ± 2.5) που υπολογίστηκε για τη διεργασία μεταφοράς φορτίου, από τις μετρήσεις πόλωσης της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/στερεού ηλεκτρολύτη.

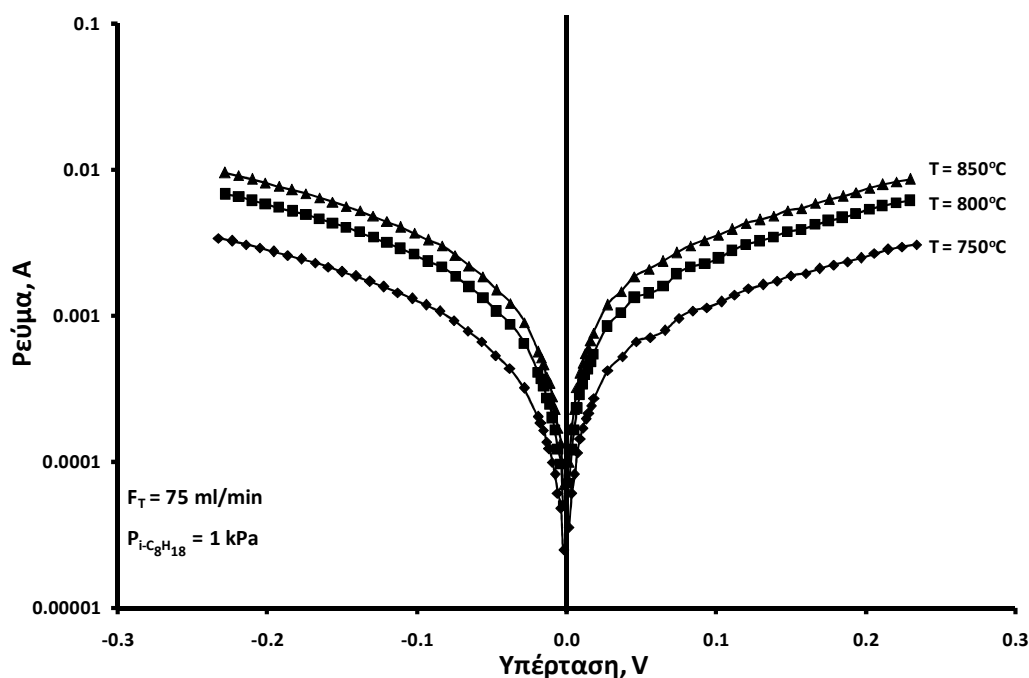


Σχήμα 6.7: Επίδραση του λογαρίθμου της μερικής πίεσης του $i-C_8H_{18}$ στον λογάριθμο του ρυθμού της αντίδρασης κατανάλωσης του $i-C_8H_{18}$, σε ανοικτό κύκλωμα, σε καταλύτη Cu-CeO₂.

6.3.3 Μελέτη φαινομένων πόλωσης της διεπιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας/ηλεκτρολύτη κατά την τροφοδοσία ισο-οκτανίου

Στο Σχήμα 6.8 παριστάνονται οι απαλλαγμένες ωμικής πτώσης τάσης καμπύλες $\ln(I)$ - η της διεπιφάνειας CuCeO₂/YSZ. Οι τιμές της υπέρτασης, η , οι οποίες παριστάνονται στον οριζόντιο άξονα προκύπτουν από τις αντίστοιχες τιμές των πειραματικών δεδομένων αφαιρώντας την ωμική πτώση τάσης του κελίου. Στις θερμοκρασίες διεξαγωγής των μετρήσεων, 750-850°C, και για $P_{i-C_8H_{18}} = 1$ kPa, οι πειραματικές τιμές $\ln(I)$ - η παρουσιάζουν τη μορφή τυπικών διαγραμμάτων Tafel σε όλο το εύρος των εφαρμοζόμενων υπερτάσεων και δεν παρατηρείται αναστροφή της τάσης αυτής προς την εμφάνιση οριακών ρευμάτων.

Οι φαινόμενοι συντελεστές μεταφοράς φορτίου α_a και α_c υπολογίζονται από τις κλίσεις των τμημάτων Tafel ή την προσομοίωση της I - η καμπύλης από την εξίσωση Butler-Volmer, ενώ οι τιμές του I_0 υπολογίζονται από την προεκβολή των τμημάτων Tafel για $\eta = 0$ και παρουσιάζονται στον πίνακα 6.1.



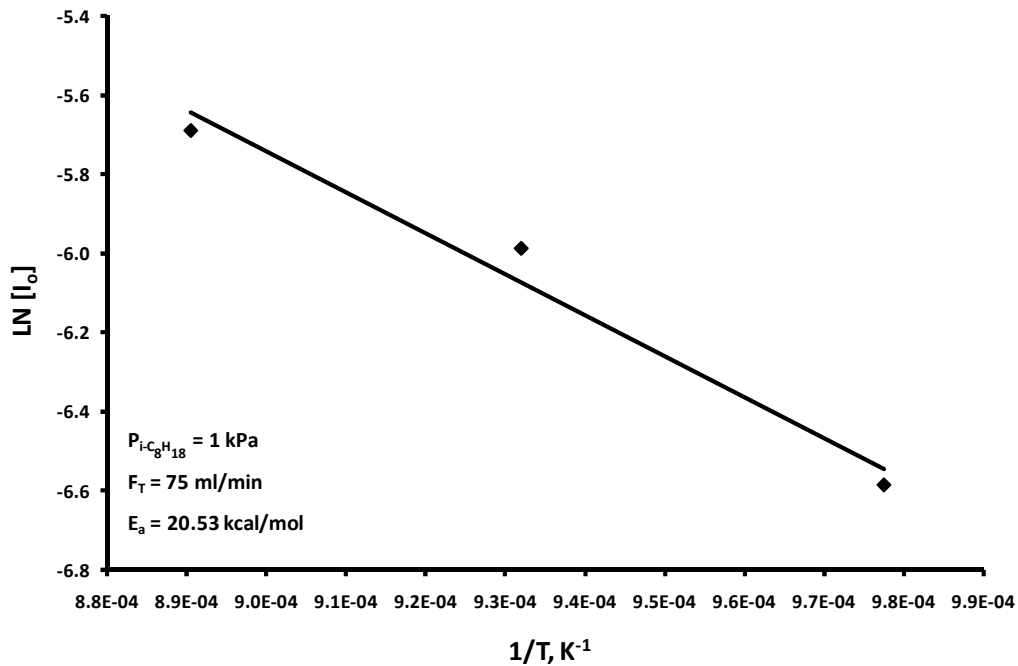
Σχήμα 6.8: Διάγραμμα Tafel σε σταθερή μερική πίεση ισο-οκτανίου για διάφορες θερμοκρασίες.

Πίνακας 6.1: Πειραματικά αποτελέσματα.

T, °C	R, ohm	P, kPa	I _{0a} (mA)	I _{0c} (mA)	a _a	a _c
750	5.18	1	1.38	1.03	0.44	0.49
800	3.25	1	2.51	1.28	0.47	0.49
850	2.30	1	3.38	1.75	0.46	0.48
		E _{act}	20.53	12.06		

Στην περίπτωση άμεσης τροφοδοσίας με ισο-οκτάνιο, οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου βρέθηκαν ίσοι με 0.5 και φαίνεται ότι δεν επηρεάζονται από τη θερμοκρασία. Οι καμπύλες είναι μη-συμμετρικές, όπου $I_{0a} > I_{0c}$. Οι τιμές μάλιστα του I_{0a} είναι σχεδόν διπλάσιες από τις αντίστοιχες τιμές σε καθοδική λειτουργία. Από αυτή τη μεγάλη διαφορά, αλλά και από το πλήθος των παραγόμενων προϊόντων αποδεικνύεται ότι οι διεργασίες μεταφοράς φορτίου περιγράφονται από ένα πολύπλοκο σύστημα φυσικοχημικών και ηλεκτροχημικών διεργασιών. Μολονότι, οι τιμές των συντελεστών μεταφοράς φορτίου είναι ίσες με 0.5, δεν μπορούμε να αποφανθούμε ότι ο μηχανισμός είναι ο ίδιος με την περίπτωση της τροφοδοσίας ισομοριακού μίγματος CO και H₂. Συγκρίνοντας τα I_0 που υπολογίστηκαν στην παρούσα περίπτωση με τις αντίστοιχες τιμές των I_0 σε τροφοδοσία $P_{H_2} = 1 \text{ kPa}$ και $P_{CO} = 1 \text{ kPa}$, φαίνεται ότι είναι μεγαλύτερα. Αυτό οφείλεται κυρίως στους υψηλούς ρυθμούς παραγωγής H₂ και CO καθώς και των υπολοίπων καυσίμων χημικών ειδών (κυρίως

άνθρακας και μεθάνιο), τα οποία και αυτά συμβάλουν στις υψηλές επιτευχθείσες τιμές των I_0 . Η ενέργεια ενεργοποίησης του ρεύματος ανταλλαγής κατά τη θερμική διάσπαση του ισο-οκτανίου ήταν της τάξης των 20.53 kcal/mol (Σχήμα 6.9).



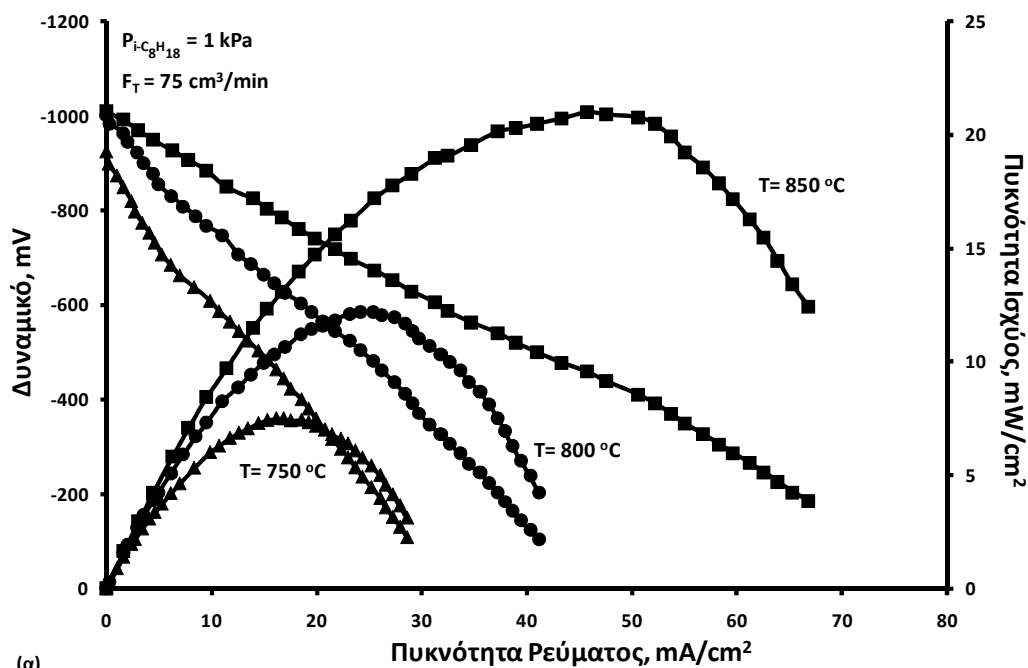
Σχήμα 6.9: Διάγραμμα Arrhenius των ανοδικών ρευμάτων ανταλλαγής, I_0 , ως προς το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας σε καταλύτη Cu-CeO₂.

6.3.4 Λειτουργία κυψέλης καυσίμου

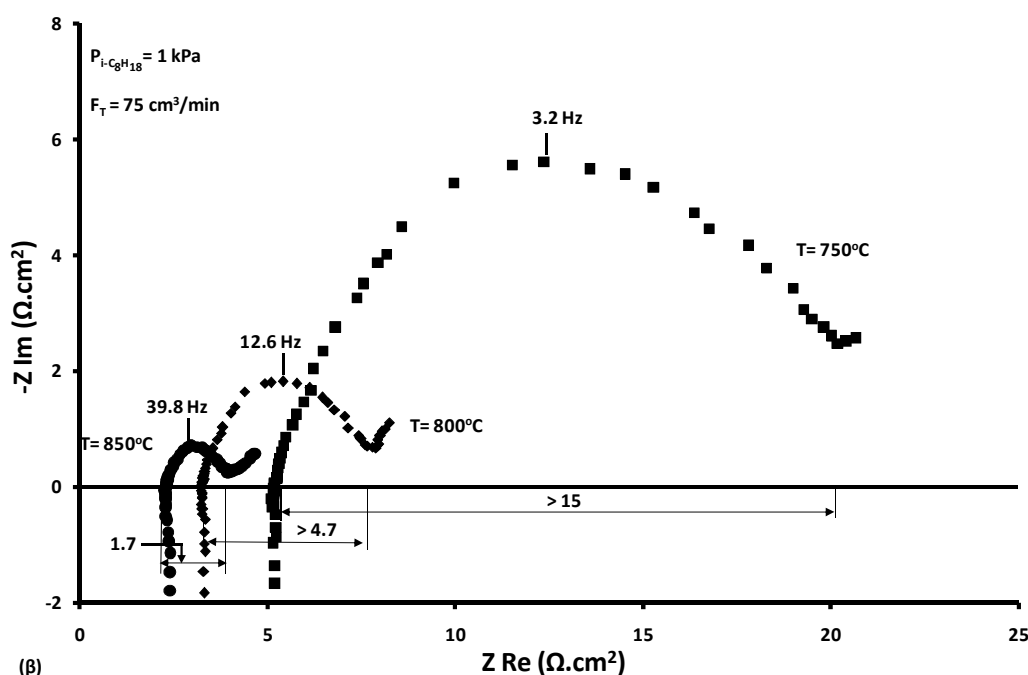
Στις παραγράφους 6.3.1 και 6.3.2 παρουσιάστηκε μία ξεκάθαρη εικόνα όσον αφορά τη μετατροπή του ισο-οκτανίου, το σχηματισμό του άνθρακα και την κατανομή των παραγόμενων προϊόντων, κατά τη διάρκεια άμεσης τροφοδοσίας αερίου μίγματος $i\text{-C}_8\text{H}_{18}/\text{He}$ τόσο σε συνθήκες ανοιχτού όσο και σε κλειστού κυκλώματος. Στην παρούσα παράγραφο θα παρουσιαστεί η δυνατότητα παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος με άμεση τροφοδοσία ισο-οκτανίου.

Στο Σχήμα 6.10α απεικονίζονται τα χαρακτηριστικά V-I-P της κυψέλης καυσίμου για $P_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}} = 1$ kPa σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας 750, 800 και 850°C. Η κυψέλη Cu-CeO₂/YSZ/Pt εμφάνισε δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCV) περίπου 1.0 V. Παρατηρείται ότι η συσχέτιση του δυναμικού της κυψέλης με την πυκνότητα ρεύματος είναι γραμμική, υποδηλώνοντας την επικράτηση της ωμικής υπέρτασης έναντι των υπερτάσεων ενεργοποίησης και συγκέντρωσης. Η ωμική υπέρταση οφείλεται κυρίως στην αντίσταση του στερεού ηλεκτρολύτη, των ηλεκτροδίων καθώς και όλων των υπολοίπων ηλεκτρικών

συνδέσεων. Στο Σχήμα 6.10β απεικονίζονται τα φάσματα σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ίδιες με αυτές του Σχήματος 6.10α.



(α)



(β)

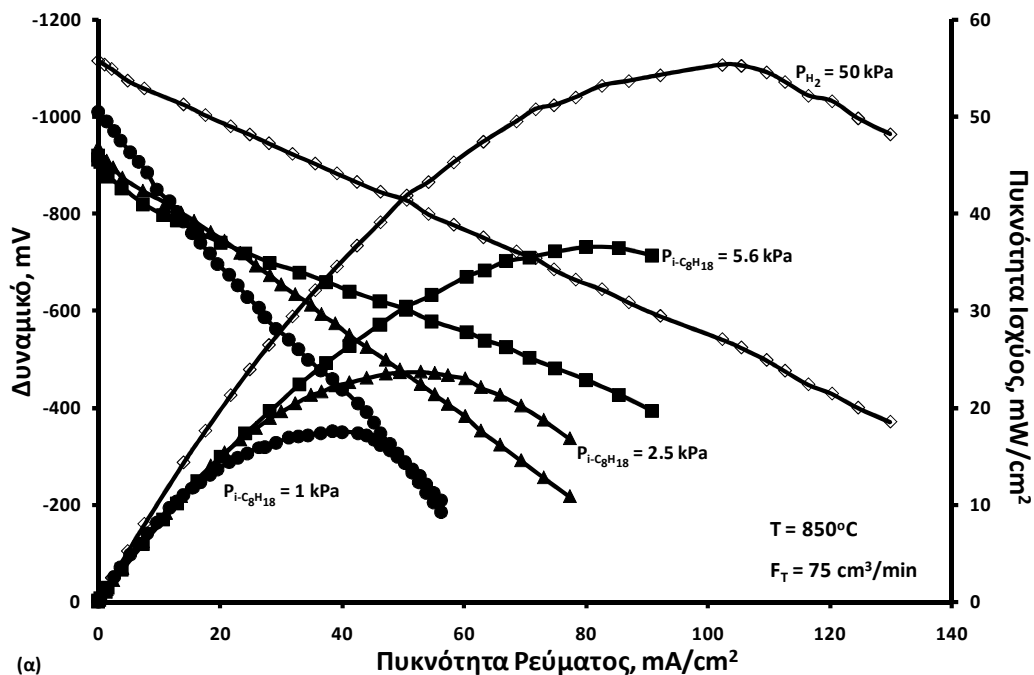
Σχήμα 6.10: Επίδραση της θερμοκρασίας α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.

Παρατηρείται ξεκάθαρα ότι με αύξηση της θερμοκρασίας το σημείο τομής της καμπύλης με τον πραγματικό άξονα, που αντιστοιχεί στο ωμικό τμήμα της σύνθετης αντίστασης (ASR),

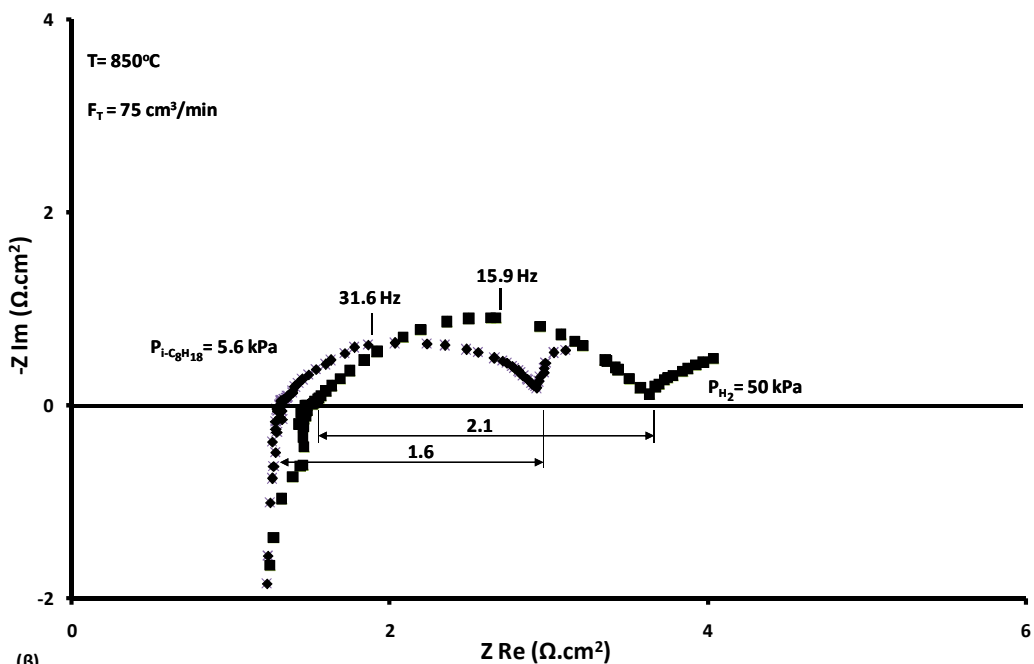
μειώνεται από $5.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ στους 750°C σε $2.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ στους 850°C . Όπως φαίνεται για όλες τις θερμοκρασίες οι οποίες μελετήθηκαν τα φάσματα της σύνθετης αντίστασης αποτελούνται από ένα τόξο, το οποίο επικεντρώνεται σε διαφορετικές συχνότητες, π.χ. 3.2, 12.6 και 39.8 Hz για 750 , 800 και 850°C αντίστοιχα, στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων. Εφόσον η κάθοδος και ο ηλεκτρολύτης παραμένουν ίδιοι σε όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν, οι αλλαγές στα φάσματα της σύνθετης αντίστασης μπορούν να αποδοθούν μόνο στις ανοδικές ηλεκτροχημικές διεργασίες, και πιο συγκεκριμένα στα συνολικά στάδια που συμπεριλαμβάνονται στην ηλεκτρο-οξείδωση του $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ και των παραγόμενων ειδών του. Όσο η θερμοκρασία μειώνεται τα τόξα γίνονται μεγαλύτερα, υποδηλώνοντας ότι η υπέρταση της διεπιφανειακής αντίστασης αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψέλης, π.χ. από $>15.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ στους 750°C σε $1.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ στους 850°C .

Επιπλέον, σε χαμηλές θερμοκρασίες η υπέρταση της διεπιφανειακής αντίστασης καθορίζει την όλη διεργασία. Ωστόσο στους 850°C η συνεισφορά της μειώνεται αποτελώντας ουσιαστικά το 42% της συνολικής αντίστασης της κυψέλης. Επίσης παρατηρείται ότι τα φάσματα καταλήγουν σε μία τυπική μορφή Warburg, υποδεικνύοντας ότι υφίστανται προβλήματα διάχυσης (μεταφοράς μάζας), τα οποία γίνονται έντονα σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Παράλληλα αυξάνοντας τη θερμοκρασία παρατηρείται αύξηση της παραγόμενης ισχύος της κυψέλης. Η ισχύς σχεδόν τριπλασιάζεται με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 750°C στους 850°C (Σχ. 6.10α). Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος, $17.6 \text{ mW}/\text{cm}^2$, επιτεύχθηκε στη θερμοκρασία των 850°C και αντιστοιχεί σε $I = 38.4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ και $V = -459 \text{ mV}$.

Στο Σχήμα 6.11α απεικονίζεται η επίδραση της $P_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}}$ (1, 2.5 και 5.6 kPa) στα χαρακτηριστικά V-I-P της κυψέλης καυσίμου σε σταθερή θερμοκρασία ίση με 850°C . Για σύγκριση παρατίθενται τα αντίστοιχα αποτελέσματα για την περίπτωση τροφοδοσίας με μίγμα H_2/He ($P_{\text{H}_2} = 50 \text{ kPa}$). Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος βρέθηκε ίσο με 1.12 V στην περίπτωση του υδρογόνου, ενώ παρουσιάστηκε μείωση στην περίπτωση που τροφοδοτήθηκε $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ στην κυψέλη (0.92 V στα $P_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}} = 5.6 \text{ kPa}$). Στην περίπτωση των υψηλών $P_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}}$ (2.5 και 5.6 kPa) και σε μικρές πυκνότητες ρεύματος η καμπύλη V-I μειώνεται εκθετικά καθώς παρατηρείται σε μικρό βαθμό το φαινόμενο της υπέρτασης ενεργοποίησης, ενώ για την περίπτωση της $P_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}} = 1 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2} = 50 \text{ kPa}$, η υπέρταση ενεργοποίησης θεωρείται αμελητέα υποδηλώνοντας ότι για $T = 850^\circ\text{C}$ το βήμα της ηλεκτρο-οξείδωσης των καυσίμων σε ηλεκτρόδια Cu-CeO_2 είναι ταχύ. Στην συνέχεια τα ευθύγραμμα τμήματα της καμπύλης V-I αντιστοιχούν στην ωμική υπέρταση, η οποία όπως διαπιστώνεται μειώνεται με αύξηση της $P_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}}$.



(α)



(β)

Σχήμα 6.11: Επίδραση της $P_{i-C_8H_{18}}$ και του υδρογόνου α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.

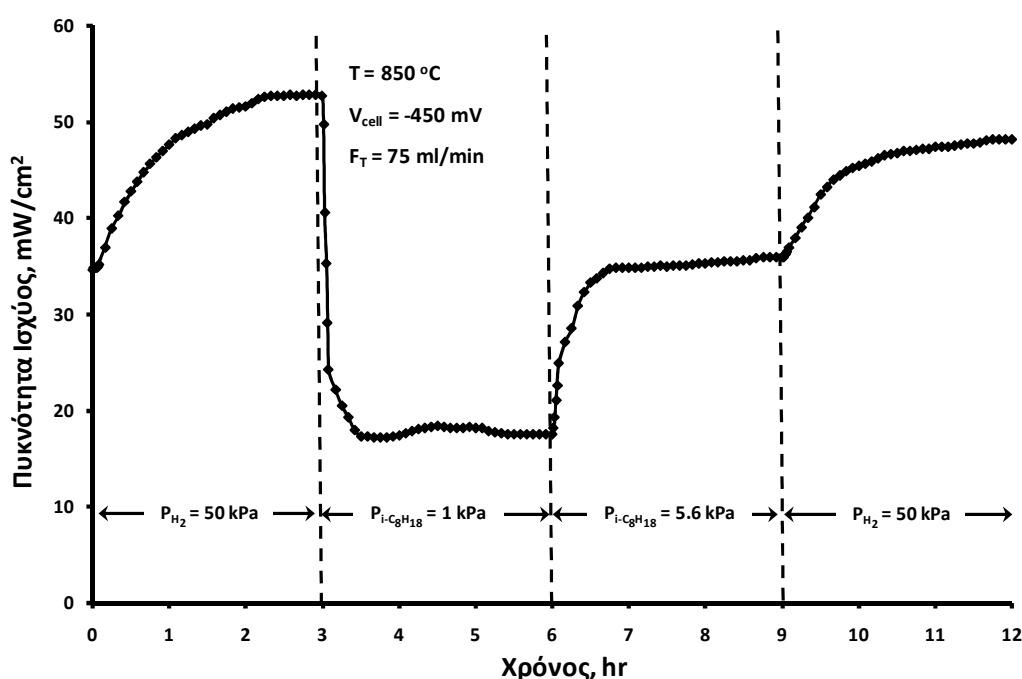
Τα αντίστοιχα φάσματα σύνθετης αντίστασης τα οποία ελήφθησαν στους 850°C για τροφοδοσία $P_{i-C_8H_{18}} = 5.6 \text{ kPa}$ και $P_{H_2} = 50 \text{ kPa}$ (Σχήμα 6.11β) έδειξαν ότι η ωμική αντίσταση του ηλεκτρολύτη παραμένει σχεδόν ίδια και στις δύο περιπτώσεις. Και σ' αυτήν την περίπτωση τα φάσματα της σύνθετης αντίστασης αποτελούνται από ένα τόξο, το οποίο

επικεντρώνεται σε διαφορετικές συχνότητες (31.6 και 15.9 Hz για το ισο-οκτάνιο και το υδρογόνο αντίστοιχα). Η υπέρταση της διεπιφανειακής αντίστασης μειώθηκε από 2.1 σε 1.6 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ όταν το καύσιμο τροφοδοσίας άλλαξε από υδρογόνο σε ισο-οκτάνιο. Η μείωση αυτή μπορεί κυρίως να αποδοθεί στην άνοδο εξαιτίας της αλλαγής στον τύπο και στη συγκέντρωση του καυσίμου, καθώς η κάθοδος παρέμενε η ίδια και ήταν εκτεθειμένη σε ατμόσφαιρα περιβάλλοντος. Ωστόσο σε αντίθεση με τα προηγούμενα αποτελέσματα, σ' αυτές τις υψηλές συγκεντρώσεις καυσίμου η υπέρταση της διεπιφανειακής αντίστασης είναι μεγαλύτερη από την αντίσταση του ηλεκτρολύτη, η οποία αποτελεί το 59 και 55% της συνολικής αντίστασης της κυψέλης.

Επιπλέον, στις συγκεκριμένες συνθήκες της αντίδρασης οι φυσικοχημικές και ηλεκτροχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο, καθορίζουν την συνολική απόδοση της κυψέλης. Ακόμη, όπως και στην προηγούμενη περίπτωση (Σχ. 6.10β), παρατηρούνται φαινόμενα μεταφοράς μάζας, τα οποία γίνονται πιο έντονα στην περίπτωση τροφοδοσίας του ισο-οκτανίου. Όσον αφορά την παραγόμενη πυκνότητα ισχύος, αυξάνει με αύξηση της $P_{i-C_8H_{18}}$, και για $P_{i-C_8H_{18}} = 5.6 \text{ kPa}$ η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ήταν ίση με 36.6 mW/cm^2 για $I = 79.9 \text{ mA/cm}^2$ και $V = -458 \text{ mV}$. Η αντίστοιχη μέγιστη πυκνότητα ισχύος για την περίπτωση του υδρογόνου ήταν ίση με 55.3 mW/cm^2 για $I = 102.3 \text{ mA/cm}^2$ και $V = -540 \text{ mV}$, ένα ιδιαίτερα ενθαρρυντικό αποτέλεσμα, που υποδηλώνει ότι το $i-C_8H_{18}$ είναι δυνατό να θεωρηθεί ως ένα δυνητικό καύσιμο που μπορεί να τροφοδοτηθεί άμεσα σε SOFCs.

Προκειμένου να εξεταστεί η ανθεκτικότητα της ανόδου Cu-CeO_2 πραγματοποιήθηκε ένας έλεγχος βηματικών αλλαγών όπου καταγραφόταν συνεχώς η πυκνότητα ισχύος σε συνάρτηση με το χρόνο, αλλάζοντας διαδοχικά το μίγμα τροφοδοσίας. Στο Σχήμα 6.12 αποτυπώνεται η μεταβολή της πυκνότητας ισχύος, σε σταθερό δυναμικό ίσο με 0.45 V και θερμοκρασία 850°C . Αρχικά, η κυψέλη καυσίμου τροφοδοτήθηκε με 50% H_2 αραιωμένο σε He. Η επιτευχθείσα πυκνότητα ισχύος αυξανόταν σταδιακά κατά τη διάρκεια των δύο πρώτων ωρών ενώ για το υπόλοιπο χρονικό διάστημα παρέμενε σχεδόν σταθερή και ίση με 52.8 mW/cm^2 . Μετά το πέρας της τρίτης ώρας η τροφοδοσία του H_2 αντικαταστάθηκε με ένα μίγμα $i-C_8H_{18}$ αραιωμένο σε He ($P_{i-C_8H_{18}} = 1 \text{ kPa}$) και όπως παρατηρείται και στο Σχήμα 4.11 η πυκνότητα ισχύος μειώθηκε ακαριαία στα 17.4 mW/cm^2 και παρέμεινε ανεπηρέαστη για το υπόλοιπο χρονικό διάστημα. Μετά το τέλος και αυτού του βήματος η συγκέντρωση του $i-C_8H_{18}$ αυξήθηκε στα 5.6 kPa και η ισχύς της κυψέλης αυξήθηκε αμέσως στα 35.9 mW/cm^2 (περίπου 100% αύξηση), η οποία παρέμεινε σχεδόν ίδια για την υπόλοιπη χρονική περίοδο.

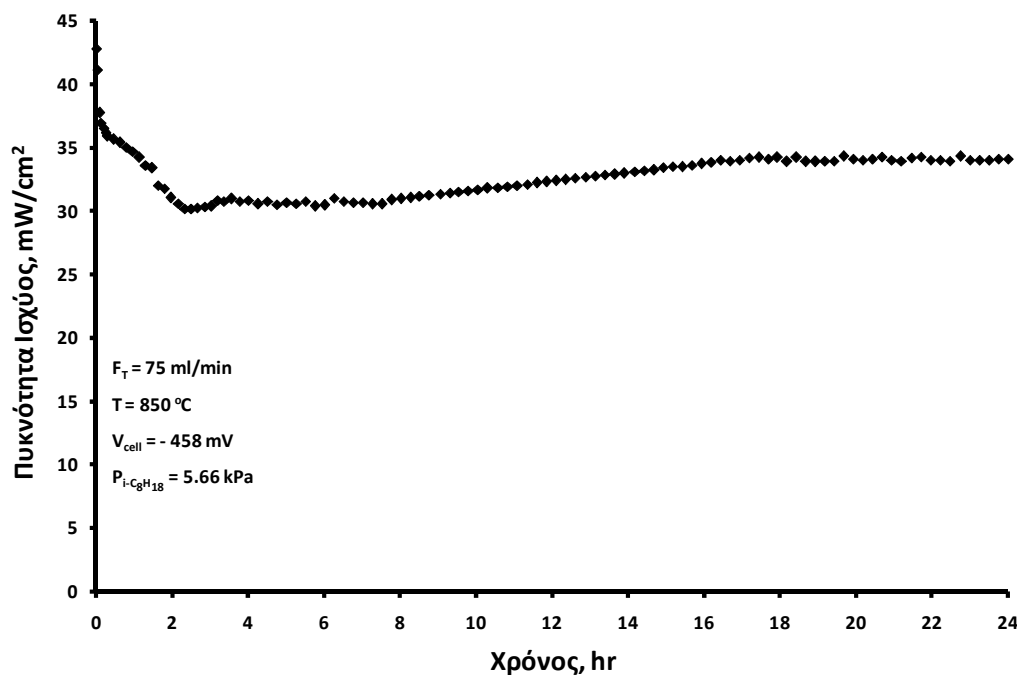
Στη συνέχεια και προκειμένου να ληφθεί μια πιο ξεκάθαρη εικόνα για μια πιθανή μείωση της απόδοσης της κυψέλης καυσίμου εξαιτίας της εναπόθεσης άνθρακα, τροφοδοτήθηκε και πάλι το αρχικό μίγμα του H_2 . Η παραγόμενη ισχύς αυξήθηκε σταδιακά και μετά την πάροδο 2 ωρών έφτασε στα 48.2 mW/cm^2 πλησιάζοντας σχεδόν την αρχική της τιμή (μείωση 8.7% σε σχέση με την αρχική τιμή). Επιπροσθέτως, και σε αντίθεση με την εργασία του Saunders και των συνεργατών του όπου χρησιμοποιήθηκε ως άνοδο ένα μίγμα Ni/YSZ και παρατηρήθηκε μια ισχυρή μείωση στην ισχύ στα πρώτα 30 min της τροφοδοσία ισο-οκτανίου [7, 15], στην παρούσα μελέτη η πυκνότητα ισχύος όχι μόνο παρέμεινε σταθερή όταν τροφοδοτούνταν μίγματα $i-C_8H_{18}$, αλλά επιπλέον διατηρήθηκε η αρχική ενεργότητα της κυψέλης όταν επανατροφοδοτήθηκε αέριο μίγμα H_2/He (βήμα 4).



Σχήμα 6.12: Έλεγχος βηματικών μεταβολών της τροφοδοσίας στην πυκνότητα ισχύος σε συνάρτηση με το χρόνο σε δυναμικό -0.45 V για διαφορετικά καύσιμα (H_2 και $i-C_8H_{18}$) και μερικές πιέσεις ισο-οκτανίου.

Παρόλα αυτά, η πυκνότητα ισχύος που επιτεύχθηκε στην παρούσα μελέτη ήταν σχετικά χαμηλή σε σχέση με την εργασία του Saunders και των συνεργατών του [5, 17] καθώς και με τις αντίστοιχες εργασίες του Zhan και των συνεργατών του [9, 10] και του Ding και των συνεργατών του [12], όπου χρησιμοποιήθηκαν μίγματα ισο-οκτανίου/αέρα και οι πυκνότητες ισχύος που κυμαίνονταν από 0.5 έως 1 W/cm^2 , επιτεύχθηκαν σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες ($550-650^\circ\text{C}$). Αυτή η διαφορά οφείλεται κυρίως τόσο στις χαμηλές συγκεντρώσεις του τροφοδοτούμενου καυσίμου όσο και στο μεγάλο πάχος του ηλεκτρολύτη YSZ ($\approx 1 \text{ mm}$), που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή.

Επιπλέον, όσον αφορά τον καταλύτη Cu-CeO₂ με αναλογία 70%/30% πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σταθερότητας στην κυψέλη καυσίμου. Τροφοδοτήθηκε i-C₈H₁₈ μερικής πίεσης 5.66 kPa για 24 ώρες σε θερμοκρασία 850°C σε συνθήκες μέγιστης ισχύος. Παρατηρήθηκε ότι η ισχύς της κυψέλης με το πέρασμα του χρόνου εμφάνιζε μία πτωτική τάση κατά τη διάρκεια των τριών πρώτων ωρών (Σχήμα 6.13), ενώ στη συνέχεια άρχισε να παρατηρείται μία άνοδος η οποία διήρκεσε περίπου 15 ώρες. Το τελευταίο εξάωρο των μετρήσεων η ισχύς της κυψέλης παρέμενε σχεδόν σταθερή και περίπου ίση με 34 mW/cm².

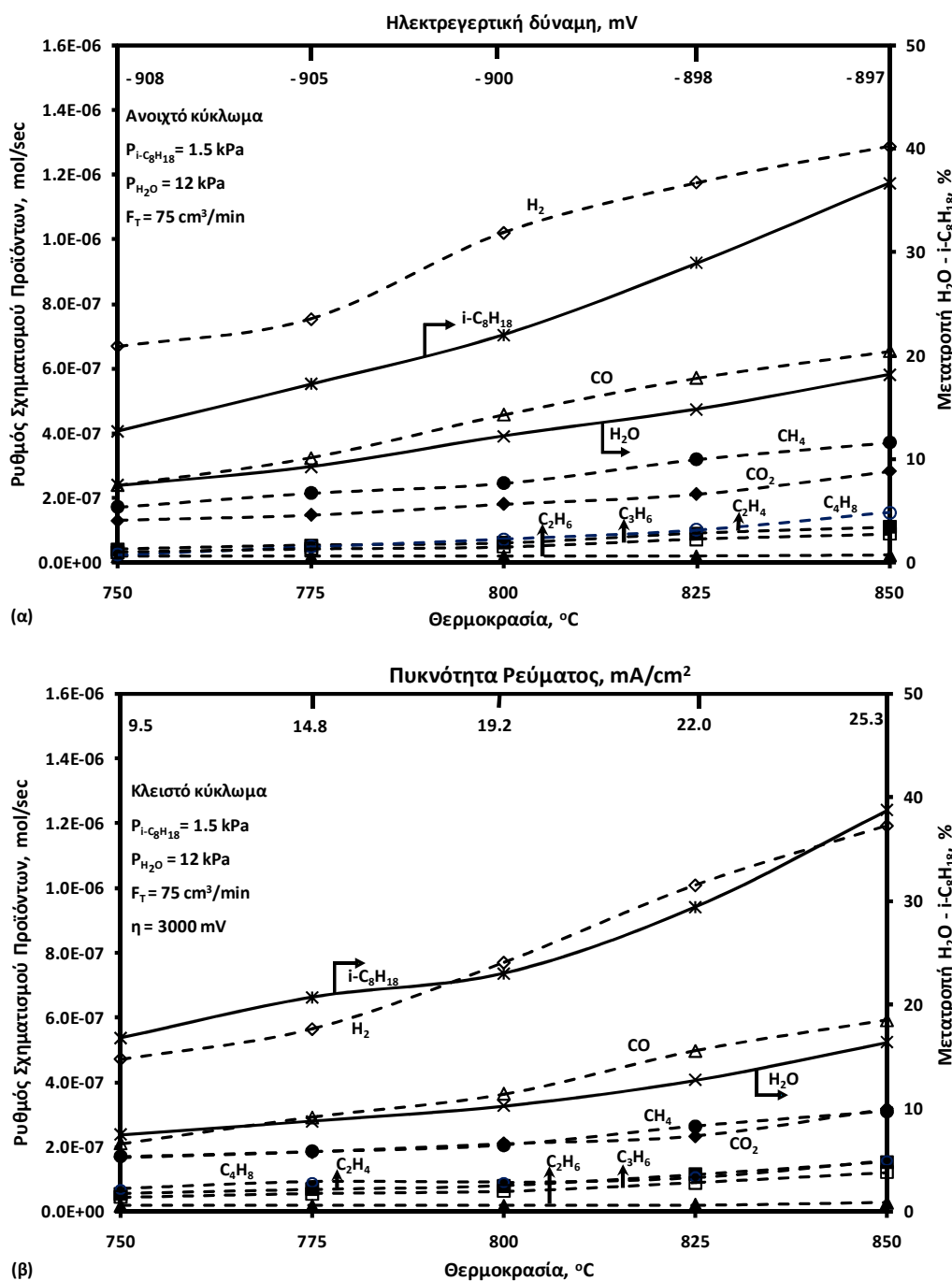


Σχήμα 6.13: Έλεγχος σταθερότητας σε συνθήκες μέγιστης ισχύος.

B. Εσωτερική ατμοαναμόρφωση του i-C₈H₁₈

6.3.5 Μελέτη της αντίδρασης ατμοαναμόρφωσης του ισο-οκτανίου

Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση των λειτουργικών συνθηκών (θερμοκρασία, $P_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}$) στην αντίδραση ατμοαναμόρφωσης του i-C₈H₁₈ σε ΑΜΣΗ αγωγών O₂. Στο Σχήμα 6.14 απεικονίζεται η επίδραση της θερμοκρασίας (750-850°C) στους ρυθμούς των προϊόντων, στην μετατροπή των i-C₈H₁₈ και H₂O και στην αναπτυσσόμενη ηλεκτρεγερτική δύναμη σε συνθήκες ανοικτού (Σχ. 6.14α) και κλειστού (Σχ. 6.14β) κυκλώματος, για στοιχειομετρικό μίγμα αντιδρώντων ($P_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}} = 1.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}} = 12 \text{ kPa}$). Η μετατροπή τόσο του i-C₈H₁₈ όσο και του H₂O αύξανε σχεδόν γραμμικά με αύξηση της θερμοκρασίας (36.7% και 18.2%, αντίστοιχα στους 850°C). Η διαφορά στις παρατηρούμενες μετατροπές των αντιδρώντων είναι δυνατό να αποδοθεί σε αντιδράσεις είτε θερμικής ή καταλυτικής διάσπασης του ισο-οκτανίου, οι οποίες ευνοούνταν σε υψηλές θερμοκρασίες.



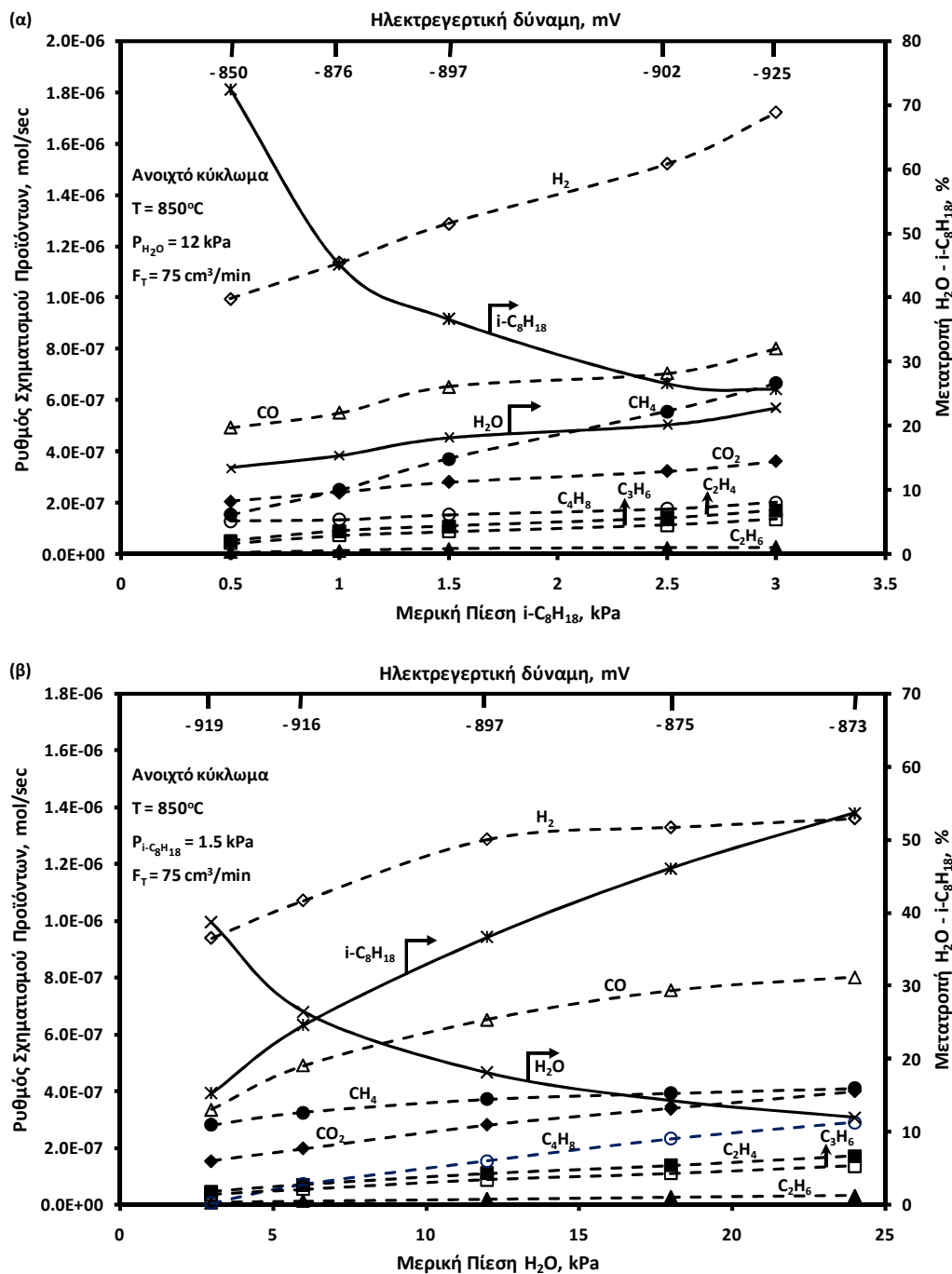
Σχήμα 6.14: Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς των προϊόντων, στην μετατροπή του $i-C_8H_{18}$ και του H_2O σε συνθήκες (α) ανοιχτού και (β) κλειστού κυκλώματος.

Τα προϊόντα της αντίδρασης αποτελούνταν κυρίως από το H_2 , το CO , το CH_4 και το CO_2 , ενώ σε μικρότερες ποσότητες ανιχνεύθηκε ένα μίγμα από ολεφίνες (C_2H_4 , C_3H_6 και C_4H_8) και C_2H_6 , τα οποία πιθανώς προέρχονται από τις διεργασίες διάσπασης του ισο-οκτανίου και των παραγόμενων κλασμάτων του. Το ίδιο μίγμα ανώτερων υδρογονανθράκων παρατηρήθηκε και στην σχετική εργασία των Saunders και Kendall σε ηλεκτρόδια Ni/YSZ,

υποδεικνύοντας τον ταυτόχρονο πολυμερισμό και την διάσπαση των παραγόμενων ολεφινών [7]. Επίσης παρατηρείται ότι η αναλογία CO/CO₂ αυξάνεται με την θερμοκρασία, υποδηλώνοντας ότι ενισχύεται η αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου. Επίσης η μέση αναλογία H₂/CO σε θερμοκρασίες πάνω από τους 800°C ήταν περίπου 2.4, μια τιμή πάνω από αυτή που προβλέπει η στοιχειομετρία. Παρόμοια τιμή, 2.57, παρατηρήθηκε και στην εργασία του Marin-Flores και των συνεργατών του [47] και οι οποίοι κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το παραγόμενο CO καταναλώνονταν από μία ή περισσότερες παράπλευρες αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνταν μέσα στον αντιδραστήρα. Όλοι ανεξαιρέτως οι ρυθμοί των παραγόμενων προϊόντων αυξανόταν με αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ όπως είναι αναμενόμενο το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος μειωνόταν κατ' απόλυτη τιμή. Η επιβολή θετικής υπέρτασης (Σχ. 6.14β) οδήγησε σε μικρή αύξηση της μετατροπής του ισο-οκτανίου ενώ αντίθετα μειώθηκε ελαφρώς η μετατροπή του H₂O. Στην περίπτωση των προϊόντων, οι ρυθμοί σχηματισμού των H₂, CO και CH₄, μειώθηκαν, λόγω των αντιδράσεων ηλεκτρο-οξειδωσης τους στην ενεργή τριεπιφάνεια του CeO₂, προς παραγωγή H₂O και CO₂. Για το λόγο αυτό παρατηρείται μείωση στην μετατροπή του H₂O, η οποία οφείλεται στην επιπλέον παραγόμενη ποσότητα από τις αντιδράσεις ηλεκτρο-οξειδωσης. Η αύξηση του ρυθμού σχηματισμού του CO₂, είναι δυνατό να αποδοθεί κυρίως στην ηλεκτρο-οξειδωση του CO και δευτερεύοντος του CH₄ (κυρίως σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος).

Είναι γνωστό, ότι κατά την επιβολή θετικής υπέρτασης, δηλαδή κατά την τροφοδοσία O²⁻ προς το ηλεκτρόδιο εργασίας (η οποία όπως αποτυπώνεται από τις αναπτυσσόμενες πυκνότητες ρεύματος αυξάνει με την θερμοκρασία), το έργο εξόδου του καταλύτη αυξάνει αναλόγως ενισχύοντας τους δεσμούς χημειορόφησης με ενώσεις που δρουν ως δότες ηλεκτρονίων (όπως στην περίπτωση μας το ισο-οκτάνιο και τα παραγόμενα θραύσματά του). Για το λόγο αυτό παρατηρείται μία σχετική αύξηση στους ρυθμούς παραγωγής των C₂H₄, C₃H₆ και C₄H₈, η οποία οφείλεται στην ενίσχυση της καταλυτικής διάσπασης του i-C₈H₁₈ λόγω της στενότερης αλληλεπίδρασης με την επιφάνεια του καταλύτη. Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί ότι τόσο σε συνθήκες ανοικτού όσο και κλειστού κυκλώματος δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός άνθρακα στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, τόσο εφαρμόζοντας τα σχετικά ισοζύγια μάζας όσο και μελετώντας τις εικόνες SEM δειγμάτων που είχαν επεξεργαστεί σε συνθήκες αντίδρασης. Φαίνεται ότι η παρουσία του H₂O αποτρέπει την εναπόθεση του άνθρακα, η οποία είχε παρατηρηθεί σε αντίστοιχα πειράματα απουσίας υδρατμών [44].

Στο Σχήμα 6.15, απεικονίζεται η επίδραση τόσο της $P_{i-C_8H_{18}}$ (Σχ. 6.15α) όσο και της P_{H_2O} (Σχ. 6.15β) στην μετατροπή των $i-C_8H_{18}$ και H_2O , στον ρυθμό των προϊόντων και στην αναπτυσσόμενη ηλεκτρεγερτική δύναμη σε θερμοκρασία $T= 850^\circ C$ και σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος.



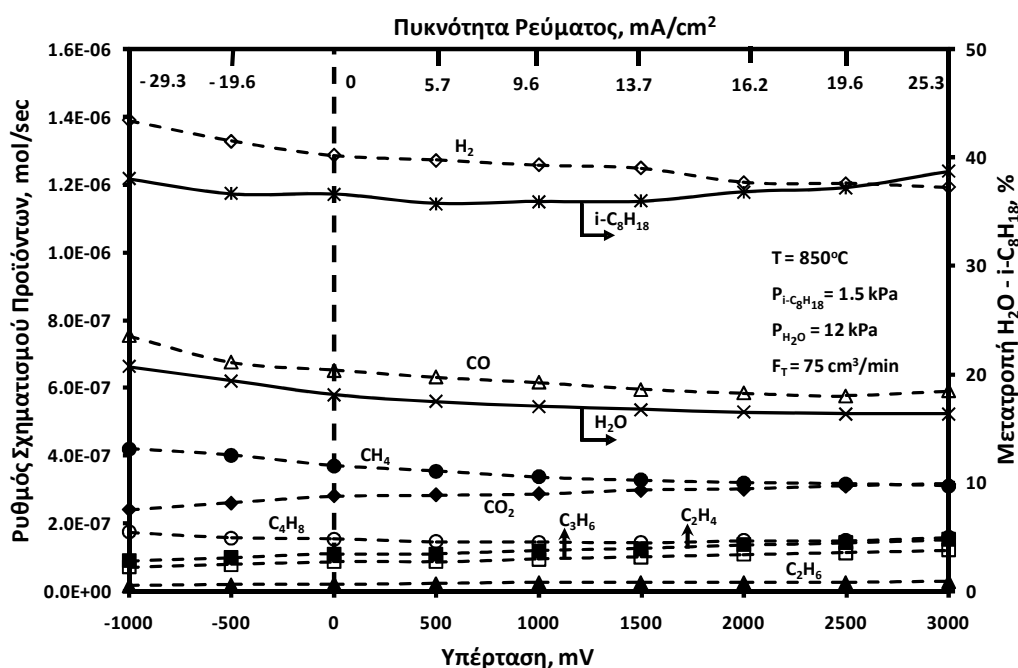
Σχήμα 6.15: Επίδραση (α) της $P_{i-C_8H_{18}}$ και (β) της P_{H_2O} στον ρυθμό των προϊόντων, στην μετατροπή του $i-C_8H_{18}$ και του H_2O και στην αναπτυσσόμενη ηλεκτρεγερτική δύναμη σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος.

Η αύξηση της $P_{i-C_8H_{18}}$ οδήγησε σε μείωση της μετατροπής του $i-C_8H_{18}$, από 72.5% σε 25.7% και σε αύξηση της μετατροπής του H_2O , ενώ η παρατηρούμενη ηλεκτρεργετική δύναμη μειωνόταν, επιβεβαιώνοντας ότι τόσο το $i-C_8H_{18}$ όσο και τα παράγωγά του δρουν ως δότες ηλεκτρονίων. Η αύξηση του ρυθμού των προϊόντων ήταν σχεδόν γραμμική όσο αυξανόταν η συγκέντρωση του $i-C_8H_{18}$, όπου φαίνεται να ευνοείται η παραγωγή του CH_4 έναντι των παραγόμενων CO_x και των ανώτερων υδρογονανθράκων. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, η αναλογία CO/CO_2 δεν φαίνεται να επηρεάζεται από την συγκέντρωση του $i-C_8H_{18}$. Όσον αφορά τους ανώτερους υδρογονάνθρακες, παρατηρείται ότι οι ρυθμοί παραγωγής τους αυξάνονται γραμμικά με την $P_{i-C_8H_{18}}$, δίχως να μεταβάλλεται η σχετική τους αναλογία σε όλο το εύρος των μερικών πιέσεων, υποδεικνύοντας την ενίσχυση των διεργασιών θερμικής και καταλυτικής πυρόλυσης. Αυτό το συμπέρασμα επιβεβαιώνεται και από την αναλογία H_2/CO , η οποία ενώ σε χαμηλές $P_{i-C_8H_{18}}$ είναι κοντά στην στοιχειομετρική, καθώς αυξάνει η ποσότητα του ισο-οκτανίου στην τροφοδοσία ευνοείται η παραγωγή του H_2 .

Στην περίπτωση της επίδρασης της P_{H_2O} (Σχ. 6.15β), οι μετατροπές των αντιδρώντων παρουσιάζουν μία εκ διαμέτρου αντίθετη συμπεριφορά. Αυξανόμενης της P_{H_2O} , η μετατροπή του $i-C_8H_{18}$ αυξανόταν (15.3% σε 53.6%) ενώ αντίθετα η μετατροπή του H_2O μειωνόταν (38.7% σε 12%). Σε αναγωγικές συνθήκες, η σχετική αναλογία των προϊόντων δεν διαφέρει σε σύγκριση με τις προηγούμενες παρατηρήσεις, απλά ενδιαφέρον παρουσιάζει η σημαντική αύξηση του λόγου CO/CO_2 . Σε συνθήκες περίσσειας H_2O , παρατηρείται μία σταθεροποίηση του ρυθμού σχηματισμού του CH_4 και δραστική αύξηση της παραγόμενης ποσότητας του C_4H_8 έναντι των υπολοίπων ανώτερων υδρογονανθράκων, υποδηλώνοντας ότι το τελευταίο κυρίως προέρχεται από την καταλυτική πυρόλυση του $i-C_8H_{18}$ και λιγότερο λόγω διεργασιών στην αέρια φάση. Τέλος, η αναπτυσσόμενη ηλεκτρεργετική δύναμη μειώνεται με την μερική πίεση των υδρατμών, αφού το H_2O δρα στο συγκεκριμένο σύστημα ως δέκτης ηλεκτρονίων.

Στο Σχήμα 6.16 παριστάνεται η επίδραση της επιβολής υπέρτασης (-1000 - 3000 mV) στο ρυθμό παραγωγής των προϊόντων, στις μετατροπές των $i-C_8H_{18}$ και H_2O και στις αναπτυσσόμενες πυκνότητες ρεύματος, για $T=850^\circ C$, και στοιχειομετρικό μίγμα αντιδρώντων ($P_{i-C_8H_{18}}=1.5$ kPa και $P_{H_2O}=12$ kPa). Στις συγκεκριμένες συνθήκες ανεξάρτητα από τις συνθήκες πόλωσης, τα προϊόντα που παράγονται είναι τα ίδια με την περίπτωση του Σχήματος 6.14 και ο λόγος H_2/CO είναι περίπου ίσος με την αναλογία που προκύπτει από την στοιχειομετρία της αντίδρασης αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου. Κατά την ηλεκτροχημική τροφοδοσία

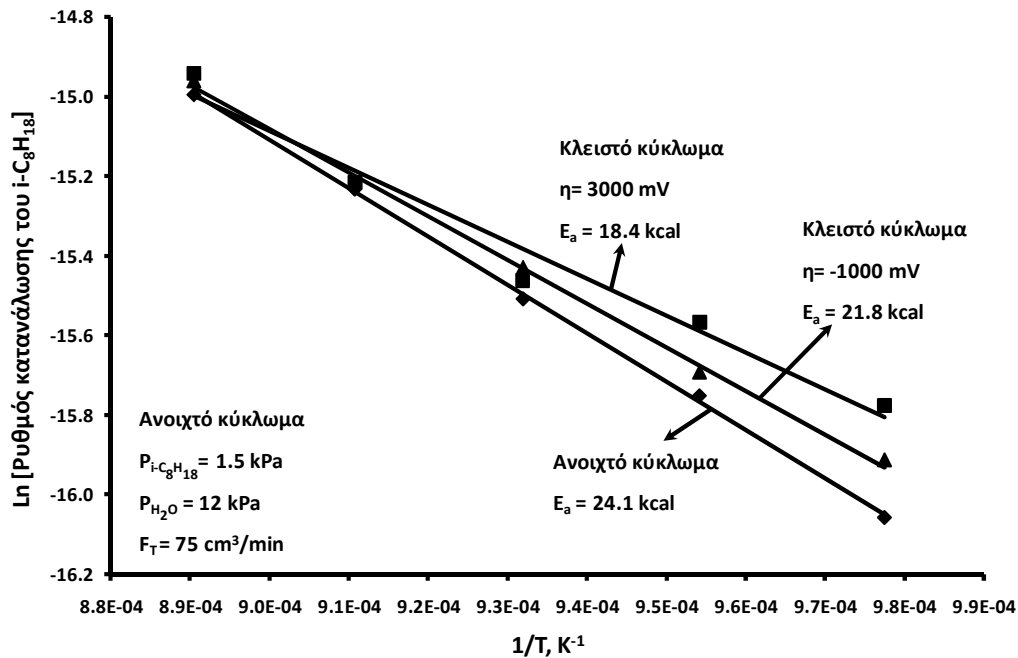
ιόντων οξυγόνου, O^{2-} , προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας (ανοδικές υπερτάσεις), όσο αυξάνεται η τιμή του αναπτυσσόμενου ρεύματος, οι ρυθμοί των H_2 , CO , CH_4 και του C_4H_8 μειώνονται λόγω της ηλεκτρο-οξειδωσης τους. Για το λόγο αυτό, αυξάνεται ο ρυθμός σχηματισμού του CO_2 και μειώνεται η φαινόμενη μετατροπή του H_2O . Όσον αφορά στους υπόλοιπους ανώτερους υδρογονάνθρακες (C_2 's, C_3 's), η επιβολή θετικών υπερτάσεων φαίνεται να επιδρά σχετικά θετικά στους ρυθμούς παραγωγής τους, λόγω της ενίσχυσης της διάσπασης του $i-C_8H_{18}$ σε αυτές τις συνθήκες αντίδρασης. Για μία ακόμα φορά επιβεβαιώνεται ότι το C_4H_8 προέρχεται κυρίως μέσω καταλυτικών διεργασιών, ενώ οι υπόλοιποι ανώτεροι υδρογονάνθρακες οφείλονται κυρίως σε ομογενείς διεργασίες. Άλλωστε, η ικανότητα της YSZ προς παραγωγή C_2 's, C_3 's υδρογονανθράκων έχει επιβεβαιωθεί και από πειράματα που διεξήχθησαν απουσία καταλύτη. Η εικόνα αντιστρέφεται στην περίπτωση των καθοδικών υπερτάσεων, όπου η απομάκρυνση των O^{2-} από το χώρο της ανόδου, αυξάνει τους ρυθμούς παραγωγής των H_2 , CO , CH_4 και C_4H_8 και μειώνει αντίστοιχα τους ρυθμούς των CO_2 , C_2 's και C_3 's. Η αύξηση του ρυθμού σχηματισμού του H_2 και της φαινόμενης μετατροπής του H_2O προέρχονται ουσιαστικά από την ηλεκτρόλυση των υδρατμών.



Σχήμα 6.16: Επίδραση της ανοδικής υπέρτασης στο ρυθμό παραγωγής των προϊόντων, στη μετατροπή του $i-C_8H_{18}$ και του H_2O και στις αναπτυσσόμενες πυκνότητες ρεύματος.

Από τα παραπάνω, διαπιστώνεται ότι η επιβολή των υπερτάσεων επιδρά ουσιαστικά στις αντιδράσεις ηλεκτρο-οξειδωσης (ανοδική λειτουργία) ή ηλεκτρο-αναγωγής (καθοδική λειτουργία) των διαφόρων χημικών ειδών που παρίστανται στην ενεργή τριεπιφάνεια του

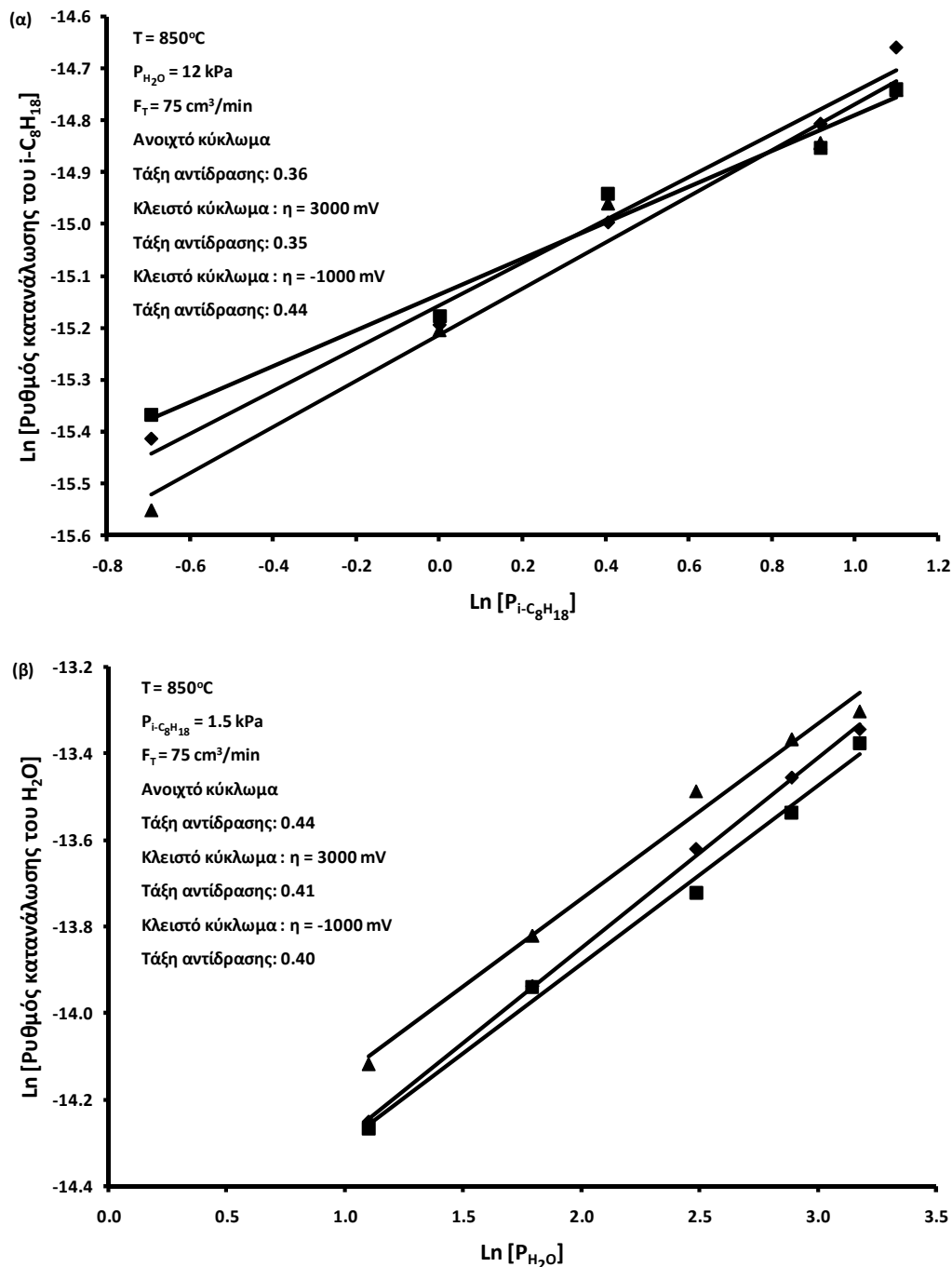
ηλεκτροδίου (π.χ. H_2 , CO_x , CH_4 , C_4H_8 , H_2O και $i-C_8H_{18}$) χωρίς να μεταβάλλουν ουσιαστικά τους ρυθμούς των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο, τουλάχιστο σε αυτά τα επίπεδα πυκνοτήτων ρευμάτων. Η διατήρηση της ίδιας αναλογίας H_2/CO σε όλες τις συνθήκες λειτουργίας και η γραμμική μεταβολή των ρυθμών των CO_2 , CH_4 και C_4H_8 με την τιμή της αναπτυσσόμενης πυκνότητας ρεύματος, επιβεβαιώνει την ικανότητα των συγκεκριμένων ανοδικών ηλεκτροδίων να ηλεκτρο-οξειδώνουν οποιοδήποτε καύσιμο χημικό είδος στην ενεργή τους τριεπιφάνεια, όπως διαπιστώθηκε και από την ομάδα του Gorte [20].



Σχήμα 6.17: Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού της αντίδρασης ατμοαναμόρφωσης του $i-C_8H_{18}$ σε λειτουργία ανοικτού και κλειστού (+3000, -1000 mV) κυκλώματος σε καταλύτη Cu-CeO₂.

Όσον αφορά την ερμηνεία των αποτελεσμάτων της κινητικής προέκυψε ότι σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος η ενέργεια ενεργοποίησης είναι ίση με $24.1 \pm 1.5 \text{ kcal/mol}$ (Σχήμα 6.17). Η τιμή αυτή είναι ελαφρώς υψηλότερη από την αντίστοιχη, $17.7 \pm 2 \text{ kcal/mol}$, που υπολογίστηκε από το Wang και τους συνεργάτες του [46]. Η μερική τάξη της αντίδρασης ως προς το ισο-οκτάνιο ήταν ίση με 0.36 ± 0.1 (Σχήμα 6.18α), υποδηλώνοντας την ισχυρή ρόφησή του [45]. Αντίστοιχα, η μερική τάξη της αντίδρασης ως προς το H_2O ήταν ίση με 0.44 υποδεικνύοντας την διασπαστική του ρόφηση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου [45]. Από την άλλη σε συνθήκες ανοδικής πόλωσης η μερική τάξη της αντίδρασης του ισο-οκτανίου παραμένει σχεδόν ανεπηρέαστη ενώ αντίθετα η ενέργεια ενεργοποίησης μειώνεται στα $18.4 \pm 2 \text{ kcal/mol}$, μαρτυρώντας τον βελτιωτικό ρόλο των ανοδικών υπερτάσεων, διευκολύνοντας τη ρόφηση του ισο-οκτανίου και κατά συνέπεια τη διάσπαση/ηλεκτρο-οξείδωση (Σχήμα 6.17). Σε συνθήκες καθοδικής πόλωσης η μερική τάξη της

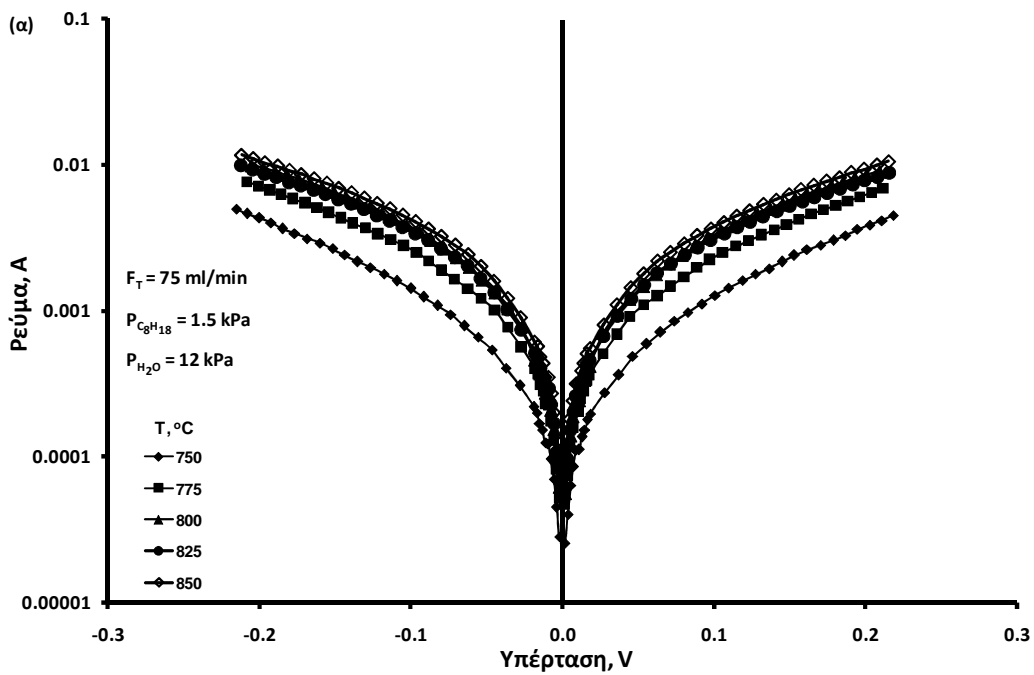
αντίδρασης του ισο-οκτανίου αυξάνεται στα 0.44 ± 0.1 , υποδεικνύοντας την διασπαστική ρόφηση του [45], ενώ αντίθετα η ενέργεια ενεργοποίησης μειώνεται στα 21.8 ± 2 kcal/mol. Όσον αφορά τη μερική τάξη της αντίδρασης του νερού αυτή παραμένει σχεδόν ανειπηρέαστη τόσο σε συνθήκες ανοικτού όσο και κλειστού κυκλώματος (Σχήμα 6.18β).

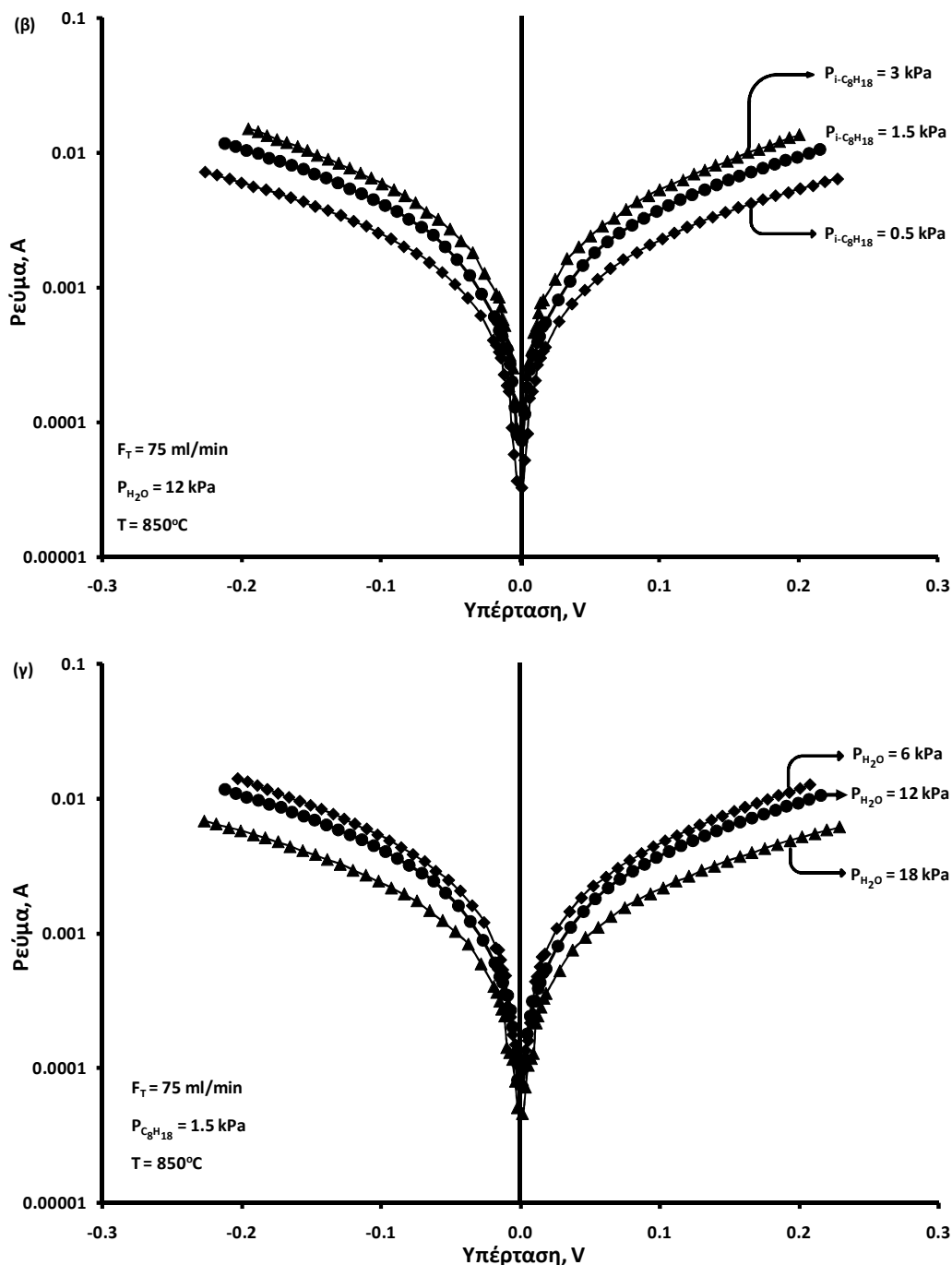


Σχήμα 6.18: Επίδραση του λογαρίθμου α) της μερικής πίεσης του $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ στον λογάριθμο του ρυθμού της αντίδρασης κατανάλωσης του $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ και α) της μερικής πίεσης του H_2O στον λογάριθμο του ρυθμού της αντίδρασης κατανάλωσης του H_2O , σε ανοικτό κύκλωμα, σε καταλύτη Cu-CeO_2 .

6.3.6 Μελέτη φαινομένων πόλωσης της διεπιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας/ηλεκτρολύτη σε συνθήκες ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου

Στο Σχήμα 6.19 παριστάνονται οι απαλλαγμένες ωμικής πτώσης τάσης καμπύλες $\ln(I)$ -η της διεπιφάνειας $\text{CuCeO}_2/\text{YSZ}$. Οι τιμές της υπέρτασης, η, οι οποίες παριστάνονται στον οριζόντιο άξονα προκύπτουν από τις αντίστοιχες τιμές των πειραματικών δεδομένων αφαιρώντας την ωμική πτώση τάσης του κελίου. Στις θερμοκρασίες διεξαγωγής των μετρήσεων, $750\text{-}850^\circ\text{C}$, και για $P_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}} = 1.5$ και kPa $P_{\text{H}_2\text{O}} = 12$ kPa , οι πειραματικές τιμές $\ln(I)$ -η παρουσιάζουν τη μορφή τυπικών διαγραμμάτων Tafel σε όλο το εύρος των εφαρμοζόμενων υπερτάσεων και δεν παρατηρείται αναστροφή της τάσης αυτής προς την εμφάνιση οριακών ρευμάτων (Σχ. 6.19α). Η ίδια ακριβώς συμπεριφορά παρατηρείται και στις περιπτώσεις όπου μελετάται η επίδραση της μερικής πίεσης του ισο-οκτανίου (Σχ. 6.19β) και του νερού (Σχ. 6.19γ).





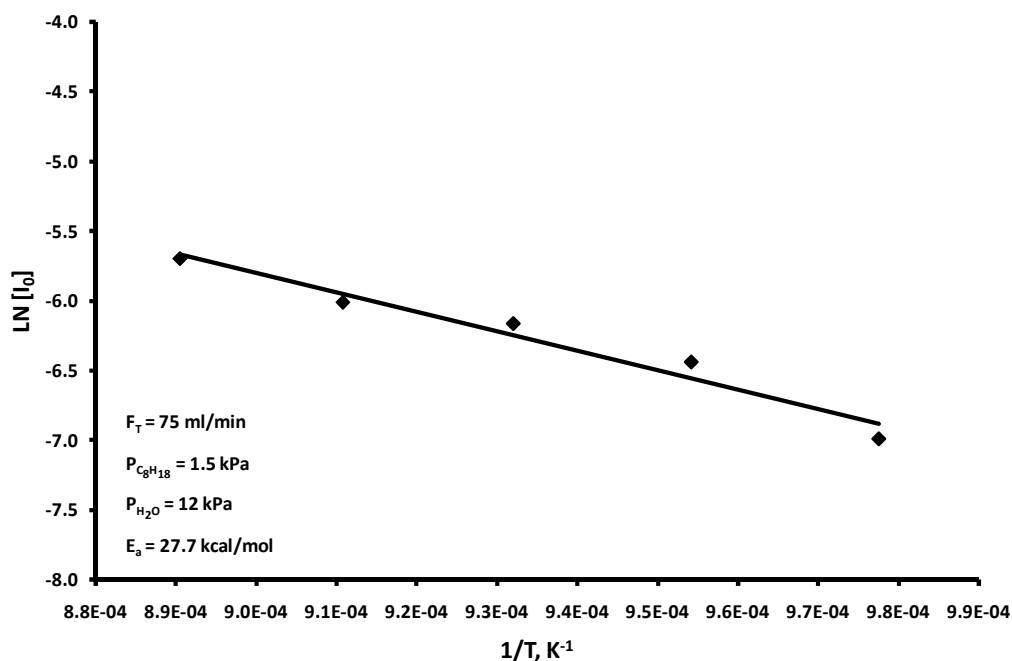
Σχήμα 6.19: Διάγραμμα Tafel σε α) σταθερή μερική πίεση ισο-οκτανίου και νερού για διάφορες θερμοκρασίες, β) σταθερή θερμοκρασία και μερική πίεση νερού για διάφορες μερικές πιέσεις ισο-οκτανίου και γ) σταθερή θερμοκρασία και μερική πίεση ισο-οκτανίου για διάφορες μερικές πιέσεις νερού.

Οι φαινόμενοι συντελεστές μεταφοράς φορτίου α_a και α_c και οι τιμές του I_0 παρουσιάζονται στον πίνακα 6.2. Η παρουσία του H₂O, οδηγεί σε αύξηση των συντελεστών μεταφοράς φορτίου, οι οποίοι μεταβάλλονται αρκετά ανάλογα με την θερμοκρασία λειτουργίας και την αναλογία $P_{i-C_8H_{18}}/P_{H_2O}$. Οι τιμές του α_a κυμαίνονται από 0.55 έως και 0.75, ενώ του α_c από 0.65 - 0.9. Οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου μειώνονται με αύξηση της θερμοκρασίας και της

μερικής πίεσης του H₂O, ενώ αυξάνονται με την P_{i-C₈H₁₈}. Αυτές οι μεταβολές είναι δυνατό να αποδοθούν σε μεταβολές του μηχανισμού μεταφοράς φορτίου ανάλογα με τις συνθήκες τις αντίδρασης και τους σχετικούς ρυθμούς των παραγόμενων προϊόντων. Οι καμπόλες είναι μη-συμμετρικές και γενικότερα ισχύει ότι I_{0a} > I_{0c}. Οι τιμές των πυκνοτήτων ρεύματος ανταλλαγής αυξάνουν με αύξηση της θερμοκρασίας και αύξηση του λόγου P_{i-C₈H₁₈}/P_{H₂O}. Οι ενέργειες ενεργοποίησης στην ανοδική και καθοδική λειτουργία είναι παραπλήσιες και μεγαλύτερες απουσία H₂O, υποδηλώνοντας ότι ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίου είναι διαφορετικός παρουσία και απουσία H₂O. Η ενέργεια ενεργοποίησης της πυκνότητας του ρεύματος ανταλλαγής σε ανοδική λειτουργία ήταν ίση με 27.7 kcal/mol (Σχ. 6.20).

Πίνακας 6.2: Πειραματικά αποτελέσματα.

T, °C	R, ohm	P, kPa	I _{0a} (mA)	I _{0c} (mA)	a _a	a _c
750	6.96	1.5 + 12	0.92	0.56	0.76	0.91
775	5.58	1.5 + 12	1.60	1.08	0.66	0.86
800	4.55	1.5 + 12	2.10	1.73	0.64	0.82
825	3.86	1.5 + 12	2.45	1.73	0.61	0.79
850	3.28	1.5 + 12	3.37	2.23	0.60	0.78
E_{act}			27.7	29.8		
850	3.31	1.5 + 6	3.46	2.72	0.65	0.80
850	3.37	1.5 + 18	1.88	1.30	0.55	0.73
850	3.40	0.5 + 12	1.97	1.62	0.55	0.65
850	3.64	3 + 12	3.88	3.16	0.65	0.80



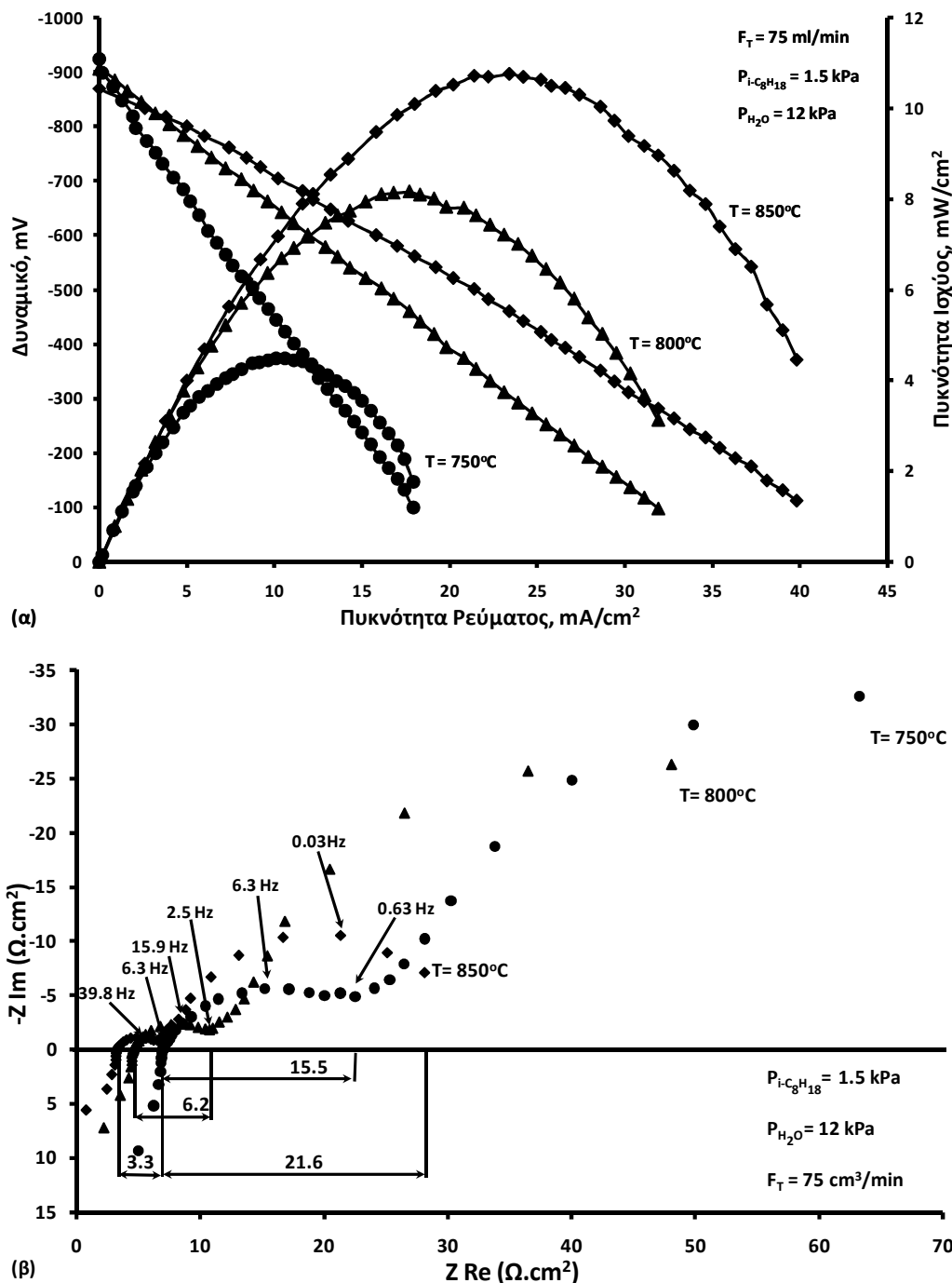
Σχήμα 6.20: Διάγραμμα Arrhenius των ανοδικών ρευμάτων ανταλλαγής, I_0 , ως προς το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας σε καταλύτη Cu-CeO₂.

6.3.7 Λειτουργία κυψέλης καυσίμου κατά την εσωτερική αναμόρφωση του ισοοκτανίου

Στο Σχήμα 6.21α απεικονίζονται τα χαρακτηριστικά V-I-P της κυψέλης καυσίμου για $P_{i-C_8H_{18}} = 1.5$ kPa και $P_{H_2O} = 12$ kPa σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες λειτουργίας 750, 800 και 850°C. Η κυψέλη Cu-CeO₂/YSZ/Pt εμφάνισε δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (OCV) περίπου 0.9 V. Παρατηρείται ότι η συσχέτιση του δυναμικού της κυψέλης με την πυκνότητα ρεύματος είναι γραμμική, υποδηλώνοντας την επικράτηση της ωμικής υπέρτασης έναντι των υπερτάσεων ενεργοποίησης και συγκέντρωσης. Η ωμική υπέρταση οφείλεται κυρίως στην αντίσταση του στερεού ηλεκτρολύτη, των ηλεκτροδίων καθώς και όλων των υπολοίπων ηλεκτρικών συνδέσεων. Στο Σχήμα 6.21β απεικονίζονται τα φάσματα σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ίδιες με αυτές του Σχήματος 6.21α.

Όσον αφορά στις μετρήσεις της φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης παρατηρείται πως με αύξηση της θερμοκρασίας (Σχ. 6.21β) το σημείο τομής της καμπύλης με τον πραγματικό άξονα, που αντιστοιχεί στο ωμικό τμήμα της σύνθετης αντίστασης (ASR), μειώνεται από 6.9 Ω*cm² στους 750°C σε 3.2 Ω*cm² στους 850°C. Όπως φαίνεται στους 750 και 800°C τα φάσματα της σύνθετης αντίστασης αποτελούνται από ένα τόξο, το οποίο επικεντρώνεται σε διαφορετικές συχνότητες, π.χ. 6.3 και 15.9 Hz, ενώ αντίθετα στους 850°C

το αντίστοιχο φάσμα αποτελείται από δύο τόξα τα οποία επικεντρώνονται και αυτά με τη σειρά τους στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων.

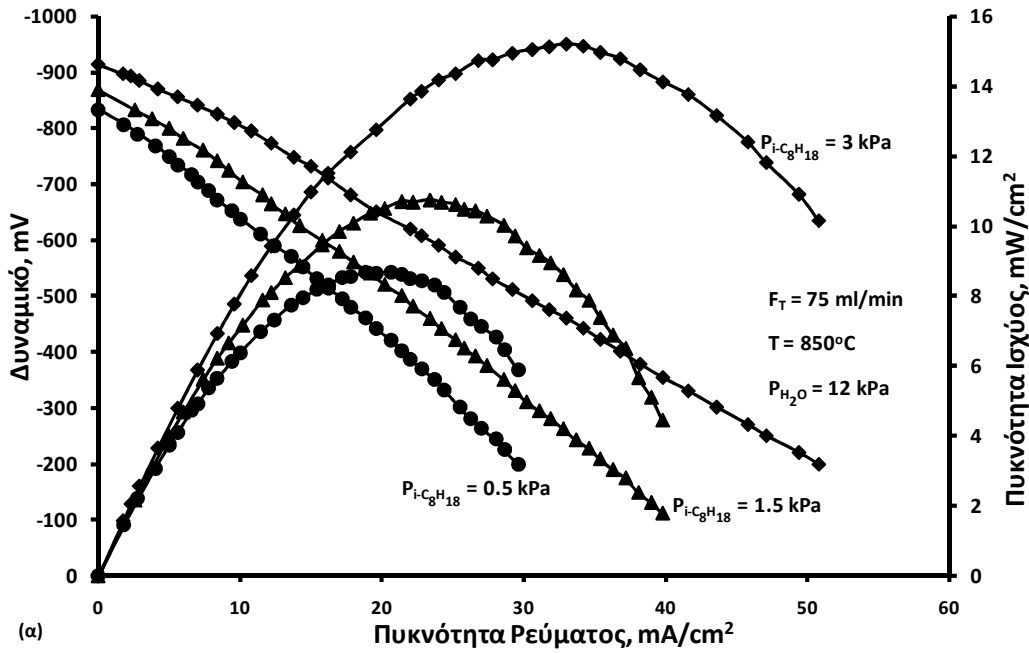


Σχήμα 6.21: Επίδραση της θερμοκρασίας α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.

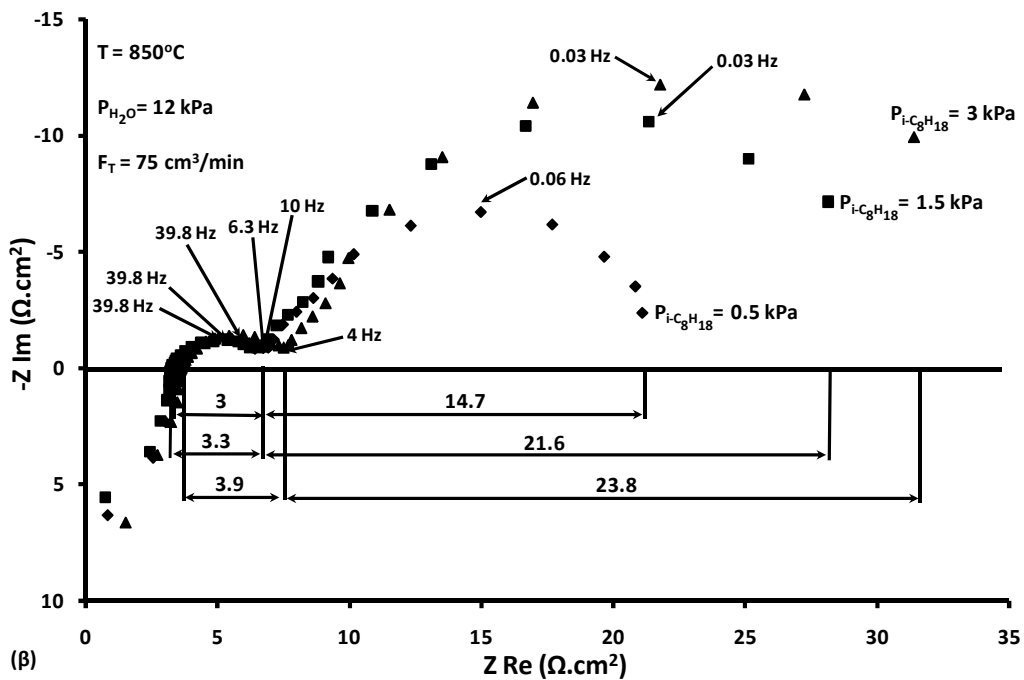
Εφόσον η κάθοδος και ο στερεός ηλεκτρολύτης παραμένουν τα ίδια σε όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν, οι αλλαγές στα φάσματα της σύνθετης αντίστασης μπορούν να αποδοθούν

στις ανοδικές ηλεκτροχημικές διεργασίες, και πιο συγκεκριμένα στα συνολικά στάδια που περιλαμβάνονται κατά την ατμο-αναμόρφωση του $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ και των παραγόμενων χημικών ειδών. Όσο η θερμοκρασία μειώνεται το μέγεθος των τόξων μεγαλώνει, υποδηλώνοντας ότι η υπέρταση της διεπιφανειακής αντίστασης αυξάνεται με μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας, π.χ. από $>15.0 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}^2$ στους 750°C σε $3.3 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}^2$ στους 850°C . Επιπλέον παρατηρείται ότι τα φάσματα στους 750 και 800°C καταλήγουν σε μία τυπική μορφή *Warbung*, υποδεικνύοντας ότι υφίστανται προβλήματα διάχυσης, τα οποία γίνονται εντονότερα όσο μειώνεται η θερμοκρασία λειτουργίας. Παράλληλα αυξάνοντας τη θερμοκρασία παρατηρείται αύξηση της παραγόμενης ισχύος της κυψέλης. Η ισχύς σχεδόν διπλασιάζεται με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 750°C στους 850°C (Σχ. 6.21α). Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος, 10.8 mW/cm^2 , επιτεύχθηκε στη θερμοκρασία των 850°C και αντιστοιχεί σε $I= 23.4 \text{ mA/cm}^2$ και $V= -460 \text{ mV}$.

Στο Σχήμα 6.22α απεικονίζεται η επίδραση της $P_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}}$ (0.5 , 1.5 και 3 kPa) στα χαρακτηριστικά *V-I-P* της κυψέλης καυσίμου σε σταθερή θερμοκρασία ίση με 850°C και σταθερή $P_{\text{H}_2\text{O}}= 12 \text{ kPa}$. Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος βρέθηκε περίπου ίσο με 0.91 V . Παρατηρείται και σε αυτή την περίπτωση ότι η συσχέτιση του δυναμικού της κυψέλης με την πυκνότητα ρεύματος είναι γραμμική, υποδηλώνοντας την επικράτηση της ωμικής υπέρτασης έναντι των υπερτάσεων ενεργοποίησης και συγκέντρωσης. Όπως φαίνεται στο σχήμα η ωμική υπέρταση μειώνεται με αύξηση της $P_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}}$. Τα αντίστοιχα φάσματα σύνθετης αντίστασης τα οποία ελήφθησαν στους 850°C για την ίδια τροφοδοσία ισο-οκτανίου και νερού (Σχήμα 6.22β) έδειξαν ότι η ωμική αντίσταση του ηλεκτρολύτη παραμένει σχεδόν ίδια και στις τρεις περιπτώσεις. Σ' αυτήν την περίπτωση τα φάσματα της σύνθετης αντίστασης αποτελούνται από δύο τόξα, τα οποία επικεντρώνεται σε χαμηλές συχνότητες ($39.8 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}^2$ και για τις τρεις συγκεντρώσεις ισο-οκτανίου). Η υπέρταση της διεπιφανειακής αντίστασης μειώθηκε από 3.9 σε $3 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}^2$ όταν η συγκέντρωση του ισο-οκτανίου άλλαξε από 3 σε 0.5 kPa αντίστοιχα. Η μείωση αυτή μπορεί κυρίως να αποδοθεί στην άνοδο εξαιτίας της αλλαγής στη συγκέντρωση του καυσίμου, καθώς η κάθοδος παρέμενε η ίδια και ήταν εκτεθειμένη σε ατμόσφαιρα περιβάλλοντος. Όσον αφορά την παραγόμενη πυκνότητα ισχύος, αυξάνει με αύξηση της $P_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}}$, και για $P_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}}= 3 \text{ kPa}$ η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ήταν ίση με 15.2 mW/cm^2 για $I= 33 \text{ mA/cm}^2$ και $V= -461 \text{ mV}$.



(α)

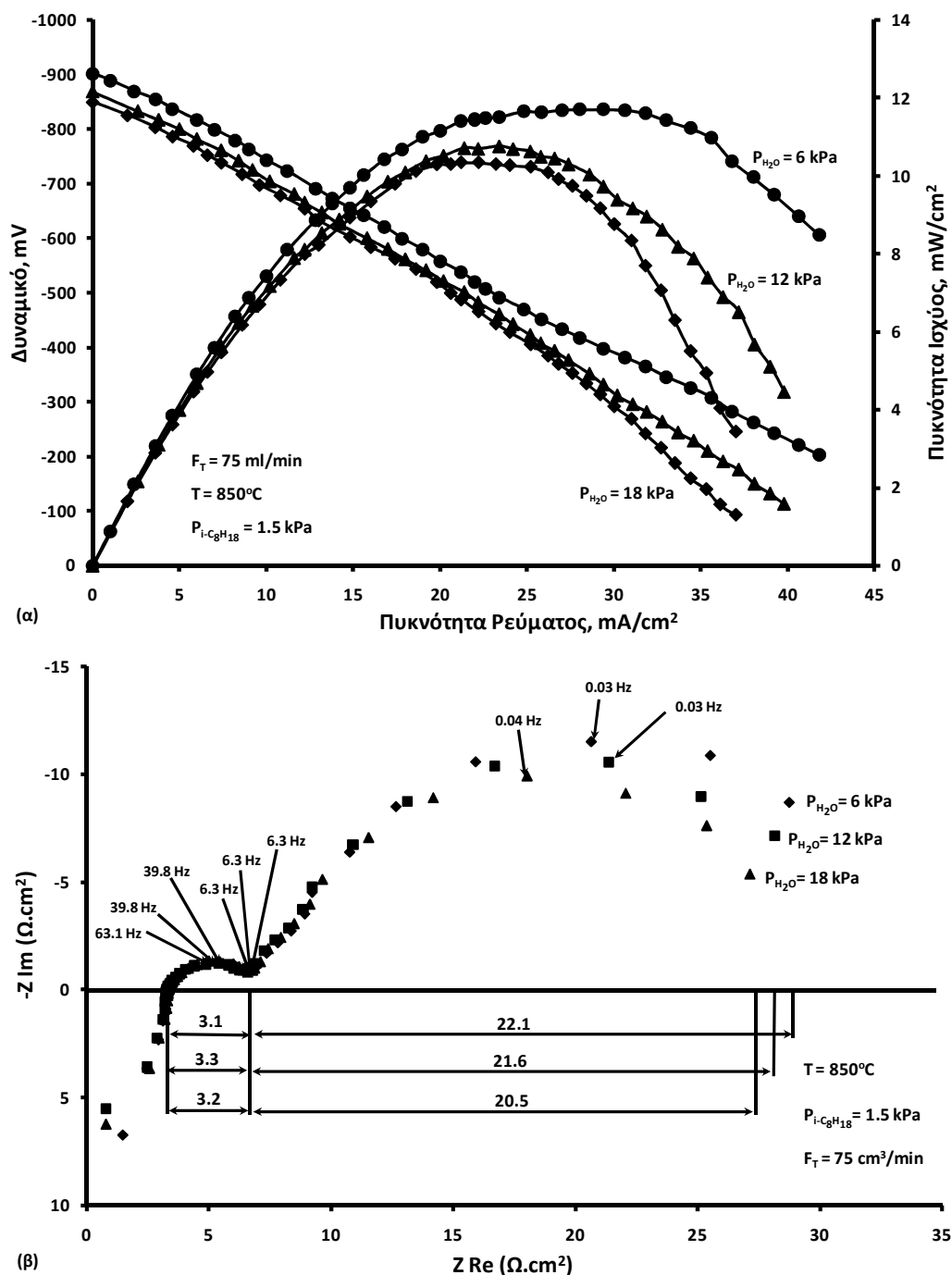


(β)

Σχήμα 6.22: Επίδραση της $P_{i-C_8H_{18}}$ α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.

Στο Σχήμα 6.23α απεικονίζεται η επίδραση της P_{H_2O} (6, 12 και 18 kPa) στα χαρακτηριστικά V-I-P της κυψέλης καυσίμου σε σταθερή θερμοκρασία ίση με 850°C και σταθερή $P_{i-C_8H_{18}} = 1.5$ kPa. Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος βρέθηκε περίπου ίσο με 0.9 V. Παρατηρείται και σε αυτή την περίπτωση ότι η συσχέτιση του δυναμικού της κυψέλης με την πυκνότητα

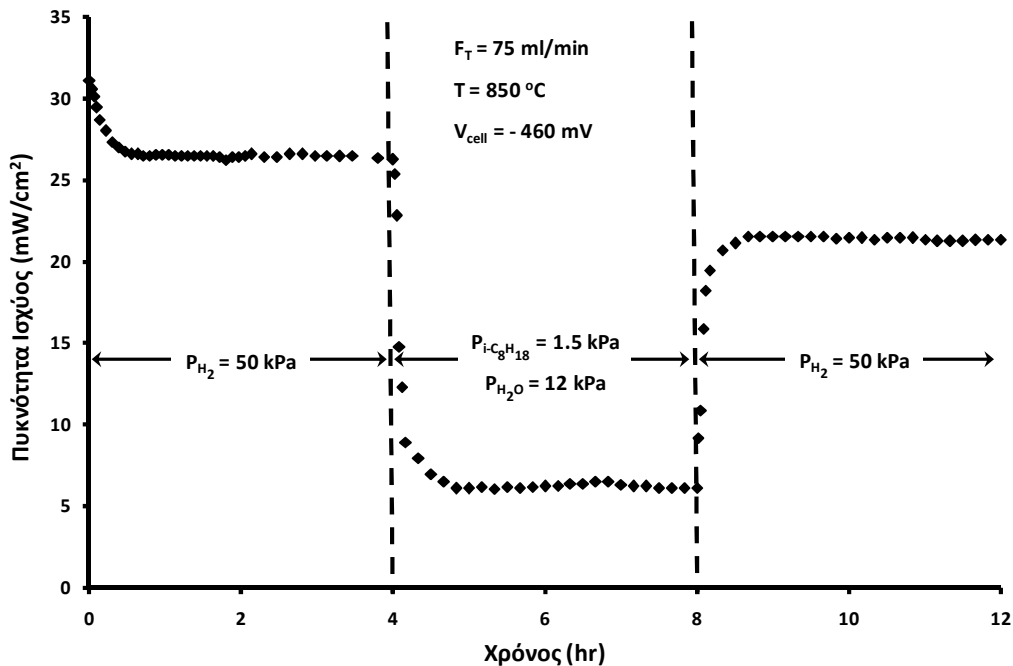
ρεύματος είναι γραμμική, υποδηλώνοντας την επικράτηση της ωμικής υπέρτασης έναντι των υπερτάσεων ενεργοποίησης και συγκέντρωσης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα η ωμική υπέρταση μειώνεται με μείωση της P_{H_2O} .



Σχήμα 6.23: Επίδραση της P_{H_2O} α) στην πυκνότητα ρεύματος-δυναμικό και πυκνότητα ρεύματος-πυκνότητα ισχύος της κυψέλης και β) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.

Τα αντίστοιχα φάσματα σύνθετης αντίστασης τα οποία ελήφθησαν στους 850°C για την ίδια τροφοδοσία ισο-οκτανίου και νερού (Σχήμα 6.23β) έδειξαν ότι η ωμική αντίσταση του ηλεκτρολύτη παραμένει σχεδόν ίδια και στις τρεις περιπτώσεις (περίπου $3.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Και σ' αυτήν την περίπτωση τα φάσματα της σύνθετης αντίστασης αποτελούνται από δύο τόξα, τα οποία επικεντρώνεται σε χαμηλές συχνότητες ($39.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ για 6 και 12 kPa και $63.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ για 18 kPa H_2O). Η υπέρταση της διεπιφανειακής αντίστασης παρέμεινε σχεδόν ίδια και περίπου ίση με $3.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ όταν η συγκέντρωση του νερού άλλαξε από 6 σε 18 kPa. Όσον αφορά την παραγόμενη πυκνότητα ισχύος, αυξάνει με μείωση της $P_{\text{H}_2\text{O}}$, και για $P_{\text{H}_2\text{O}} = 6$ kPa η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ήταν ίση με $11.7 \text{ mW}/\text{cm}^2$ για $I = 29.4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ και $V = -398 \text{ mV}$.

Προκειμένου να εξεταστεί η σταθερότητα της ανόδου Cu-CeO_2 πραγματοποιήθηκε ένας έλεγχος βηματικών μεταβολών, όπου καταγραφόταν συνεχώς η πυκνότητα ισχύος σε συνάρτηση με το χρόνο, αλλάζοντας διαδοχικά το μίγμα τροφοδοσίας. Στο Σχήμα 6.24 αποτυπώνεται η μεταβολή της πυκνότητας ισχύος, σε σταθερό δυναμικό ίσο με -0.46 V και θερμοκρασία 850°C.

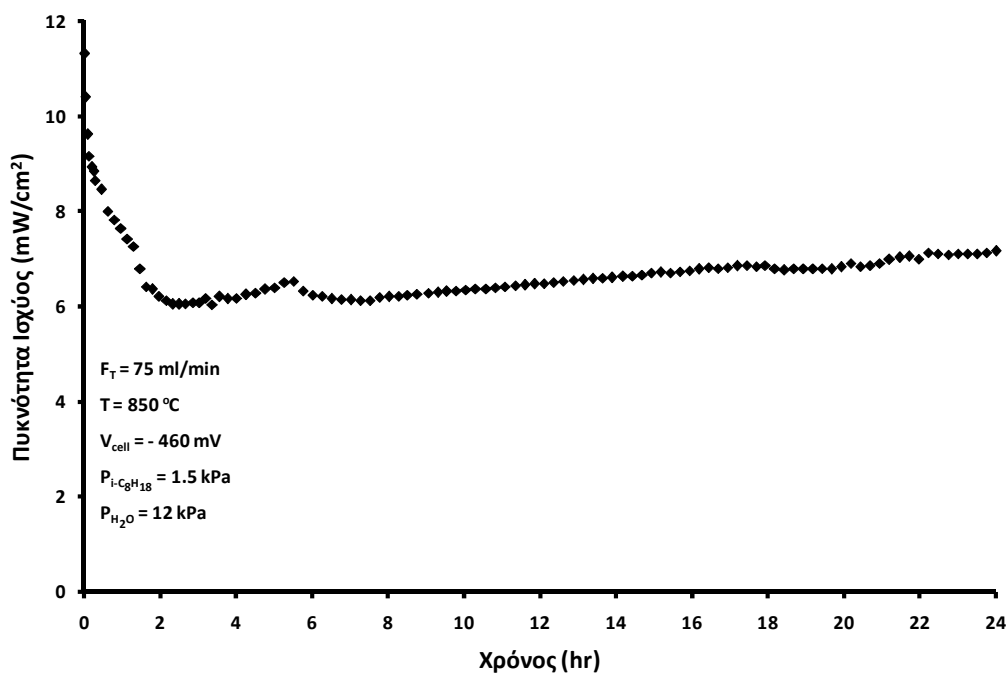


Σχήμα 6.24: Έλεγχος βηματικών μεταβολών της τροφοδοσίας στην πυκνότητα ισχύος σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας σε δυναμικό -0.46 V για διαφορετικά καύσιμα (H_2 και $i\text{-C}_8\text{H}_{18}/\text{H}_2\text{O}$).

Αρχικά, η κυψέλη καυσίμου τροφοδοτήθηκε με μίγμα 50% H_2 αραιωμένο σε He . Η επιτευχθείσα πυκνότητα ισχύος μειωνόταν σταδιακά κατά τη διάρκεια της μισής πρώτης

ώρας ενώ για το υπόλοιπο χρονικό διάστημα παρέμενε σχεδόν σταθερή και ίση με 26.5 mW/cm². Μετά το πέρας της τέταρτης ώρας η τροφοδοσία του H₂ αντικαταστάθηκε με ένα στοιχειομετρικό μίγμα i-C₈H₁₈ και H₂O αραιωμένο σε He (P_{i-C₈H₁₈}=1.5 kPa και P_{H₂O}=12 kPa) και όπως παρατηρείται η πυκνότητα ισχύος μειώθηκε ακαριαία στα 6.2 mW/cm² και παρέμεινε σχεδόν ανεπηρέαστη για το υπόλοιπο χρονικό διάστημα. Παρόμοια ακριβώς συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στη μελέτη του Ding και των συνεργατών του [11] κατά την αλλαγή του καυσίμου από H₂ σε οκτάνιο. Η παραγόμενη ισχύς μειώθηκε ακαριαία από τα 500 mW/cm² στα 100 mW/cm². Στη συνέχεια και προκειμένου να εξαχθεί ένα περισσότερο ασφαλές συμπέρασμα, όσον αφορά σε μία πιθανή μόνιμη υποβάθμιση της απόδοσης της κυψέλης καυσίμου, τροφοδοτήθηκε και πάλι το αρχικό μίγμα του H₂. Η παραγόμενη ισχύς αυξήθηκε σταδιακά και μετά την πάροδο περίπου 40 λεπτών έφτασε στα 21.4 mW/cm² πλησιάζοντας σχεδόν στο 80% της αρχικής τιμής στο πρώτο στάδιο του πειράματος.

Επιπλέον, όσον αφορά τον καταλύτη Cu-CeO₂ με αναλογία 70%/30% πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σταθερότητας στην κυψέλη καυσίμου. Τροφοδοτήθηκε i-C₈H₁₈ μερικής πίεσης 1.5 kPa και H₂O μερικής πίεσης 12 kPa για 24 ώρες σε θερμοκρασία 850°C σε συνθήκες μέγιστης ισχύος. Παρατηρήθηκε ότι η ισχύς της κυψέλης με το πέρασμα του χρόνου εμφάνιζε μία πτωτική τάση κατά τη διάρκεια των τριών πρώτων ωρών (Σχήμα 6.25), ενώ για το υπόλοιπο χρονικό διάστημα παρατηρήθηκε μια συνεχής άνοδος στην ισχύ της κυψέλης.



Σχήμα 6.25: Έλεγχος σταθερότητας σε συνθήκες μέγιστης ισχύος.

6.4 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο τροφοδοτήθηκε άμεσα ισο-οκτανίο σε μία κυψέλη τύπου SOFC με ανοδικό ηλεκτρόδιο ένα κεραμομεταλλικό μίγμα Cu-CeO₂. Μελετήθηκε η απόδοση του ηλεκτροδίου Cu-CeO₂ όσον αφορά την παραγωγή H₂, την εναπόθεση άνθρακα, την παραγωγή ισχύος και την σταθερότητα σε διάφορες συνθήκες αντίδρασης. Κατά τη λειτουργία της κυψέλης ως χημικού αντιδραστήρα και σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, τα καταλυτικά πειράματα και οι μετρήσεις υπέρυθρης φασματοσκοπίας έδειξαν ότι το i-C₈H₁₈ διασπάται τόσο καταλυτικά όσο και θερμικά σε άνθρακα, πλούσια μίγματα CH₄ και H₂, και μικρότερες ποσότητες C₂/C₃ υδρογονανθράκων (κυρίως ολεφινών). Η ανάλυση EDAX έδειξε ότι ο άνθρακας σχηματίζεται κυρίως στη φάση του CeO₂, υποδηλώνοντας ότι ο Cu δεν καταλύει την πυρόλυση. Σε συνθήκες ανοδικής πόλωσης, σχηματίστηκαν ακόμη CO_x (CO₂/CO ≈ 2), υποδεικνύοντας ότι ενισχύεται η αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου. Η εναπόθεση άνθρακα μειώθηκε αισθητά σε υψηλές τιμές ανοδικής υπέρτασης λόγω της ηλεκτρο-οξειδωσης, μία παρατήρηση η οποία επιβεβαιώθηκε και από τις αναλύσεις SEM και EDAX. Από την άλλη, η παραγωγή H₂ ενισχύθηκε λόγω των αντιδράσεων μερικής οξειδωσης, ατμοαναμόρφωσης, αφυδρογόνωσης και μετατόπισης του υδραερίου. Εντούτοις, τόσο σε συνθήκες ανοιχτού όσο και σε κλειστού κυκλώματος το ρυθμορυθμιστικό βήμα της όλης διεργασίας φαίνεται να περιλαμβάνει τη ρόφηση και συνεπώς την διάσπαση/ηλεκτρο-οξειδωση του ισο-οκτανίου, η οποία ενισχύεται σε συνθήκες ανοδικής πόλωσης. Κατά τη λειτουργία κυψέλης καυσίμου, οι επιτευχθείσες πυκνότητες ισχύος αυξάνονται με αύξηση της θερμοκρασίας και της μερικής πίεσης του ισο-οκτανίου (μέγιστη πυκνότητα ισχύος 35.9 mW/cm² στους 850°C και P_{i-C₈H₁₈}=5.6 kPa).

Όσον αφορά τις μετρήσεις φαινομένων πόλωσης της διεπιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας/ηλεκτρολύτη κατά την τροφοδοσία ισο-οκτανίου παρατηρήθηκε ότι οι συντελεστές μεταφοράς φαίνεται ότι δεν επηρεάζονται από τη θερμοκρασία. Οι τιμές του ανοδικού ρεύματος ανταλλαγής είναι τουλάχιστο διπλάσιες από τις αντίστοιχες τιμές σε καθοδική λειτουργία. Μολονότι, οι τιμές των συντελεστών μεταφοράς φορτίου είναι ίσες με 0.5, δεν μπορούμε να αποφανθούμε ότι ο μηχανισμός είναι ο ίδιος με την περίπτωση της τροφοδοσίας ισομοριακού μίγματος CO και H₂. Συγκρίνοντας τα I₀ που υπολογίστηκαν στην παρούσα περίπτωση με τις αντίστοιχες τιμές των I₀ σε τροφοδοσία P_{H₂}= 1kPa και P_{CO}= 1 kPa, φαίνεται ότι είναι μεγαλύτερα. Αυτό οφείλεται κυρίως στους υψηλούς ρυθμούς παραγωγής H₂ και CO καθώς και των υπολοίπων καυσίμων χημικών ειδών (κυρίως άνθρακας και μεθάνιο), τα οποία και αυτά συμβάλουν στις υψηλές επιτευχθείσες τιμές των

Ιδ. Οι μετρήσεις κυψέλης καυσίμου και σύνθετης αντίστασης έδειξαν ότι οι ωμικές απώλειες είναι η κυρίαρχη πηγή πόλωσης, το μεγαλύτερο μέρος αποδίδεται κυρίως στην υπέρταση της διεπιφανειακής αντίστασης, η οποία κυρίως επηρεάζεται από τη θερμοκρασία της κυψέλης και τον τύπο του καυσίμου. Τέλος, καμία σημαντική μείωση στην απόδοση της κυψέλης δεν παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια του ελέγχου βηματικών αλλαγών.

Κατά την αναμόρφωση του $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ με H_2O σε ανοδικά ηλεκτρόδια Cu-CeO_2 , παρήχθησαν μίγματα πλούσια σε H_2 , CO , CO_2 και CH_4 καθώς και μικρότερες ποσότητες ακόρεστων ανώτερων υδρογονανθράκων ($\text{C}_2\text{-C}_4$), εκ των οποίων το C_4H_8 φαίνεται να προέρχεται κυρίως μέσω καταλυτικών διεργασιών, ενώ οι υπόλοιποι ανώτεροι υδρογονάνθρακες οφείλονται σε ομογενείς διεργασίες. Σημαντικό ρόλο στην διαμόρφωση του μίγματος των προϊόντων διαδραματίζουν οι διεργασίες θερμικής και καταλυτικής διάσπασης του $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$, οι οποίες ενισχύονται με αύξηση της θερμοκρασίας. Σε όλες τις συνθήκες λειτουργίας που εξετάστηκαν δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός άνθρακα, λόγω της παρουσίας του H_2O στο μίγμα τροφοδοσίας. Η επιβολή υπέρτασης επέδρασε ουσιαστικά στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις των διαφόρων χημικών ειδών που παρίστανται στην ενεργή τριεπιφάνεια του ηλεκτροδίου χωρίς να μεταβάλλει τους ρυθμούς των χημικών δράσεων, επιβεβαιώνοντας την ικανότητα των ηλεκτροδίων Cu-CeO_2 να ηλεκτρο-οξειδώνουν οποιοδήποτε καύσιμο χημικό είδος.

Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων φαινομένων πόλωσης της διεπιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας/ηλεκτρολύτη σε συνθήκες ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου παρατηρήθηκε ότι η παρουσία του H_2O , οδηγεί σε αύξηση των συντελεστών μεταφοράς φορτίου, οι οποίοι μεταβάλλονται αρκετά ανάλογα με την θερμοκρασία λειτουργίας και την αναλογία $P_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}}/P_{\text{H}_2\text{O}}$. Οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου μειώνονται με αύξηση της θερμοκρασίας και της μερικής πίεσης του H_2O , ενώ αυξάνονται με την $P_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}}$. Αυτές οι μεταβολές είναι δυνατό να αποδοθούν σε μεταβολές του μηχανισμού μεταφοράς φορτίου ανάλογα με τις συνθήκες τις αντίδρασης και τους σχετικούς ρυθμούς των παραγόμενων προϊόντων. Αντίθετα οι τιμές των πυκνοτήτων ρεύματος ανταλλαγής αυξάνουν με αύξηση της θερμοκρασίας και αύξηση του λόγου $P_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}}/P_{\text{H}_2\text{O}}$. Οι ενέργειες ενεργοποίησης στην ανοδική και καθοδική λειτουργία είναι παραπλήσιες και μεγαλύτερες απουσία H_2O , υποδηλώνοντας ότι ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίου είναι διαφορετικός παρουσία και απουσία H_2O . Οι πειραματικές μετρήσεις κυψέλης καυσίμου έδειξαν ότι η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς μεγιστοποιούταν με αύξηση της θερμοκρασίας και του λόγου $i\text{-C}_8\text{H}_{18}/\text{H}_2\text{O}$, όπου όπως φάνηκε από τις μετρήσεις φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, η υπέρταση της διεπιφανειακής αντίστασης

μειωνόταν. Τα προβλήματα μεταφοράς μάζας γινόταν εντονότερα όσο μειωνόταν η θερμοκρασία λειτουργίας και αυξανόταν η $P_{i-C_8H_{18}}$, ενώ η επίδραση της P_{H_2O} φάνηκε να μην επηρεάζει τα κυριότερα συστατικά της συνολικής αντίστασης της κοψέλης καυσίμου.

Βιβλιογραφία

- [1] G. Hoogers, *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press, 2003.
- [2] S.C. Singhal, K. Kendall, "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications", Elsevier Advanced Technology, 2003.
- [3] G.E.Marnellos, C. Athanasiou, S.S. Makridis, E.S. Kikkinides, "Integration of hydrogen energy technologies in autonomous power systems", Chapter 3 in "Hydrogen based Autonomous Power Systems" edited by E.I. Zoulias and N. Lymberopoulos, Springer Eds. (2008).
- [4] J.R. Kaltzer, M.P. Ramage, A.V. Sapre, *Chem. Eng. Prog.* 7 (2000) 41.
- [5] R.J. Gorte, H. Kim, J.M. Vohs, "Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbon", *J. Power Sources* 106 (2002) 10.
- [6] R.J. Gorte, J.M. Vohs, S. McIntosh, "Recent developments on anodes for direct fuel utilization in SOFC", *Sol. St. Ionics* 175 (2004) 1.
- [7] G.J. Saunders, K. Kendall, "Reactions of hydrocarbons in small tubular SOFCs", *J. Power Sources* 106 (2002) 258.
- [8] R.J. Gorte, J.M. Vohs, "Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons", *J. Catal.* 216 (2003) 477.
- [9] Z. Zhan, S.A. Barnett, "Solid oxide fuel cells operated by internal partial oxidation reforming of iso-octane", *J. Power Sources* 155 (2006) 353.
- [10] Z. Zhan, S.A. Barnett, "Operation of ceria-electrolyte solid oxide fuel cells on iso-octane-air fuel mixtures", *J. Power Sources* 157 (2006) 422.
- [11] A. Dhir, K. Kendall, "Microtubular SOFC anode optimisation for direct use on methane", *J. Power Sources* 181 (2008) 297.
- [12] D. Ding, Z. Liu, L. Li, C. Xia, "An octane-fueled low temperature solid oxide fuel cell with Ru-free anodes", *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1295.
- [13] H. He, J.M. Vohs, R.J. Gorte, "Carbonaceous deposits in direct utilization hydrocarbon SOFC anode", *J. Power Sources* 144 (2005) 135.
- [14] R.M. Ormerod, "Solid oxide fuel cells", *Chem. Soc. Rev.* 32 (2003) 17.
- [15] G.J. Saunders, J. Preece, K. Kendall, "Formulating liquid hydrocarbon fuels for SOFCs", *J. Power Sources* 131 (2004) 23.

- [16] O. Costa-Nunez, R.J. Gorte, J.M. Vohs, "Comparison of the performance of Cu-CeO₂-YSZ and Ni-YSZ composite SOFC anodes with H₂, CO, and syngas", *J. Power Sources* 141 (2005) 241.
- [17] C.V. Bartholomew, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 24 (1982) 67.
- [18] T. Takeguchi, Y. Kani, T. Yano, R. Kikuchi, K. Eguchi, K. Tsujimoto, Y. Uchida, A. Ueno, K. Omoshiki, M. Aizawa, "Study on steam reforming of CH₄ and C₂ hydrocarbons and carbon deposition on Ni-YSZ cermets", *J. Power Sources* 112 (2002) 588.
- [19] K. Sasaki, Y. Teraoka, "Equilibria in fuel cell gases. I. Equilibrium compositions and reforming conditions", *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A878.
- [20] S. Park, J.M. Vohs, R.J. Gorte, "Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell", *Nature* 404 (2000) 265.
- [21] R.J. Gorte, S. Park, J.M. Vohs, C. Wang, "Anodes for direct oxidation of dry hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell", *Adv. Mater.* 12 (2000) 1465.
- [22] H.P. He, Y.Y. Huang, J.M. Vohs, R.J. Gorte, "Characterization of YSZ-YST composites for SOFC anodes", *Sol. St. Ionics* 175 (2004) 171.
- [23] O.A. Marina, C. Bagger, S. Primdhal, M. Mogensen, "A solid oxide fuel cell with a gadolinia-doped ceria anode: Preparation and performance", *Sol. St. Ionics* 123 (1999) 199.
- [24] A. Sauvet, J.T.S. Irvine, *Fuel Cells* 1 (2001) 205.
- [25] I. Kang, J. Bae, G. Bae, "Performance comparison of autothermal reforming for liquid hydrocarbons, gasoline and diesel for fuel cell applications", *J. Power Sources* 163 (2006) 538.
- [26] J. Zhang, W. Yin, H. Shang, C. Liu, "In situ FT-IR spectroscopy investigations of carbon nanotubes supported Co-Mo catalysts for selective hydrodesulfurization of FCC gasoline", *J. Nat. Gas Chem.* 17 (2008) 165.
- [27] I.I. Ivanova, Y.G. Kolyagin, V.V. Ordonsky, E.V. Asachenko, E.M. Pasyukova, Y.A. Pirogov, "Surface species formed during propane aromatization over Zn/MFI catalyst as determined by in situ spectroscopic techniques", *J. Mol. Catal. A* 305 (2009) 47.
- [28] H. Kishimoto, K. Yamaji, T. Horita, Y. Xiong, N. Sakai, M.E. Brito, H. Yokokawa, "Feasibility of liquid hydrocarbon fuels for SOFC with Ni-ScSZ anode", *J. Power Sources* 172 (2007) 67.
- [29] T. Kim, G. Liu, M. Boaro, S.-I. Lee, J.M. Vohs, R.J. Gorte, O.H. Al-Madhi, B.O. Dabbousi, "A study of carbon formation and prevention in hydrocarbon-fueled SOFC", *J. Power Sources* 155 (2006) 231.

- [30] A.J.A. Winnubst, A.H.A. Scharenborg, A.J. Burggraaf, "The electrode resistance of $ZrO_2Y_2O_3(-Bi_2O_3)$ solid electrolytes with Pt electrodes", *Solid State Ionics*, 14 (1984) 319.
- [31] H. Okamoto, G. Kawamura, T. Kudo, "Study of oxygen adsorption on platinum through observation of exchange current in a solid electrolyte concentration cell", *Electrochim.Acta*, 28 (1983) 379.
- [32] M.J. Verkerk, M.W.J. Hammink, A.J. Burggraaf, "Oxygen transfer on substituted $ZrO//2$, $Bi//2O//3$, and $CeO//2$ electrolytes with platinum electrodes - 1. Electrode resistance by dc polarization", *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 70.
- [33] D.Y. Wang, A.S. Nowick, "Diffusion-controlled polarization of Pt, Ag, and Au electrodes with doped ceria electrolyte", *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 55.
- [34] I.V. Murygin, V.N. Chebotin, *Sov. Electrochem. Engl. Tr.*, 15 (1997) 1647.
- [35] B.C. Nguyen, L.M. Rincon-Rubio, D.M. Mason, "Mechanism of the electrocatalytic reduction of oxygen in a tubular solid oxide electrolyte flow reactor", *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 1860.
- [36] N.L. Robertson, J.N. Michaels, "Surface diffusion limited oxygen exchange in zirconia electrochemical cells", *AIChE (Symp. Series 254)*, 83 (1987) 56.
- [37] D.R. Franceschetti, A.P. Ross, "Impedance characteristics of three-phase electrodes on solid electrolytes", *Appl. Phys.*, A49 (1989) 111.
- [38] M.J. Verkerk, M.W.J. Hammink, A.J. Burggraaf, "Oxygen transfer on substituted $ZrO//2$, $Bi//2O//3$, and $CeO//2$ electrolytes with platinum electrodes - 1. Electrode resistance by dc polarization", *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 78.
- [39] J. Mizusaki, K. Amano, S. Yamauchi, K. Fueki, "Electrode reaction at Pt, $O_2(g)$ /stabilized zirconia interfaces. Part I: Theoretical consideration of reaction model", *Solid State Ionics*, 22 (1987) 313.
- [40] A. Docter, A. Lamm, "Gasoline fuel cell systems", *J. Power Sources* 84 (1999) 194.
- [41] S. Specchia, A. Cuttillo, G. Saracco, V. Specchia, "Concept study on ATR and SR fuel processors for liquid hydrocarbons", *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 5298.
- [42] J. Zhang, Y. Wang, R. Ma, D. Wu, "Characterization of alumina-supported Ni and Ni-Pd catalysts for partial oxidation and steam reforming of hydrocarbons", *Appl. Catal. A* 243 (2003) 251.
- [43] S. McIntosh, J.M. Vohs, R.J. Gorte, "An examination of lanthanide additives on the performance of Cu-YSZ cermet anodes", *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3815.
- [44] N. Kaklidis, G. Pekridis, C. Athanasiou, G.E. Marnellos, "Direct electro-oxidation of iso-octane in a solid electrolyte fuel cell", *Sol. St. Ionics*, doi:10.1016/j.ssi.2010.06.022.

- [45] Praharso, A.A. Adesina, D.L. Trimm, N.W. Cant, "Kinetic study of iso-octane steam reforming over a nickel-based catalyst", *Chem. Eng. J.* 99 (2004) 131.
- [46] X. Wang, R.J. Gorte, "A study of steam reforming of hydrocarbon fuels on Pd/ceria", *Applied Catalysis A* 224 (2002) 209.
- [47] Oscar G. Marin-Flores, Su Ha, "Study of the performance of Mo₂C for iso-octane steam reforming", *Catalysis Today* 136 (2008) 235.

Κεφάλαιο 7^ο

Συμπεράσματα-Προτάσεις

7.1 Συμπεράσματα

Η παραγωγή ενέργειας από ορυκτά καύσιμα με χρήση συμβατικών μεθόδων συνδέεται άμεσα με την επιβάρυνση του περιβάλλοντος και την επερχόμενη κλιματική αλλαγή. Η ΕΕ αντιλαμβανόμενη τις επιταγές των καιρών με το Σχέδιο 20-20-20 (20% μείωση των αερίων του θερμοκηπίου - 20% εξοικονόμηση ενέργειας - 20% αύξηση του μεριδίου των ΑΠΕ στο ενεργειακό ισοζύγιο) προσπαθεί να δρομολογήσει τις εξελίξεις για ένα αειφόρο μέλλον, όπου θα καλύπτονται οι ενεργειακές ανάγκες (ασφάλεια του ενεργειακού εφοδιασμού) με όσο το δυνατό ελάχιστη συμβολή στην υποβάθμιση του περιβάλλοντος.

Οι κυψέλες καυσίμου, ηλεκτροχημικές διατάξεις άμεσης μετατροπής της χημικής ενέργειας των καυσίμων σε ηλεκτρική, σε υψηλότερες αποδόσεις σε σχέση με τις συμβατικές θερμικές μηχανές, είναι δυνατό να συμβάλλουν ουσιαστικά στην ικανοποίηση των στόχων της ενεργειακής πολιτικής της ΕΕ και συγκεκριμένα όσον αφορά στην μείωση των εκπομπών αερίου του θερμοκηπίου και στην γενικότερη εξοικονόμηση ενέργειας. Επίσης, η χρήση βιοκαυσίμων είναι γνωστό ότι οδηγεί σε παραγωγή ενέργειας με μηδενικό ανθρακικό αποτύπωμα, συμβάλλοντας περαιτέρω στην μείωση των αερίων του θερμοκηπίου και επιπλέον στην αύξηση του ποσοστού των ΑΠΕ στο παγκόσμιο ενεργειακό ισοζύγιο.

Το υδρογόνο που είναι το συνηθέστερο καύσιμο τροφοδοσίας σε κυψέλες καυσίμου, δεν είναι διαθέσιμο στη φύση και οι διεργασίες παραγωγής, μεταφοράς και αποθήκευσης του δεν είναι με τις σημερινές συνθήκες οικονομικά βιώσιμες για μεγάλες κεντροποιημένες εφαρμογές. Επιπλέον δεν υφίστανται οι απαραίτητες υποδομές για το συγκεκριμένο καύσιμο. Με σκοπό, λοιπόν την ευρεία εφαρμογή και την ταχύτερη εμπορευματοποίηση των διατάξεων κυψελών καυσίμου, η τροφοδοσία τους θα πρέπει να επεκταθεί σε εμπορικά καύσιμα, όπως η βενζίνη, ή και βιοκαύσιμα. Οι κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας τους δύνανται να χρησιμοποιήσουν και άλλα καύσιμα (υδρογονάνθρακες, CO) πέραν του υδρογόνου. Η χρήση όμως καυσίμων διαφορετικών από το υδρογόνο είναι δυνατό να προκαλέσει προβλήματα σταθεροποίησης στα ηλεκτρόδια της ανόδου που χρησιμοποιούνται στον συγκεκριμένο τύπο κυψέλης καυσίμου, όπως η Ni/YSZ.

Λαμβάνοντας λοιπόν υπόψη τις δυνατότητες που είναι δυνατό να προσδώσει η υιοθέτηση των κυψελών καυσίμου και η εισαγωγή στο ενεργειακό μίγμα των βιοκαυσίμων ή ακόμη καλύτερα ο συνδυασμός και των δύο παραπάνω, στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκε η απευθείας χρήση συμβατικών καυσίμων ($i\text{-C}_8\text{H}_{18}$), υγρών (βιοέλαιο από πυρόλυση βιομάζας) και αερίων (αέρια προϊόντα πυρόλυσης βιομάζας και βιοαέριο από αναερόβια χώνευση βιομάζας) βιοκαυσίμων σε αντιδραστήρα κυψέλης καυσίμου τύπου SOFC για την ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου και ηλεκτρικής ισχύος στην ίδια διάταξη.

Στο παραπάνω πλαίσιο, αρχικά, μελετήθηκε η τροφοδοσία των αερίων προϊόντων πυρόλυσης της βιομάζας και των ατμών βιοελαίου στην κυψέλη καυσίμου αντιδραστήρα τύπου SOFC. Το βιοέλαιο αποτελεί το κύριο υγρό προϊόν της διεργασίας πυρόλυσης της βιομάζας και αποτελείται από οξέα, αλκοόλες, αλδεΐδες, εστέρες, κετόνες, σάκχαρα και

φαινόλες. Τα αέρια προϊόντα της πυρόλυσης αφορούν σε μίγματα H_2 , CH_4 , CO , CO_2 και ελαφρών υδρογονανθράκων. Τόσο τα αέρια όσο και οι ατμοί της υδατικής φάσης αποτελούν δύναμη καύσιμου των κυψελών καυσίμου τύπου SOFC.

Κατά την άμεση ηλεκτρο-οξείδωση του CH_3COOH , σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, διαπιστώθηκε ότι το CH_3COOH διασπάται τόσο θερμικά όσο και καταλυτικά κυρίως προς C , H_2 , H_2O αλλά και σε μικρότερες ποσότητες προς CO , C_3H_8 , CO_2 και CH_4 . Κατά την επιβολή ανοδικών υπερτάσεων, παρατηρήθηκε ότι τα είδη τα οποία μετείχαν κυρίως στις αντιδράσεις ηλεκτρο-οξείδωσης με τα ιόντα οξυγόνου, O^{2-} , ήταν ο C , το H_2 και το CO προς παραγωγή CO_2 και H_2O . Το ηλεκτρόδιο $Cu-CeO_2$ εμφάνισε υψηλή ενεργότητα ηλεκτρο-οξείδωσης τόσο ως προς το H_2 όσο και ως προς το CO . Επίσης, ο ρυθμός εναπόθεσης του άνθρακα μειώθηκε αισθητά, αντιμετωπίζοντας με αυτό τον τρόπο το πρόβλημα της απενεργοποίησης των ηλεκτροδίων σε κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες.

Κατά τη μελέτη των φαινομένων πόλωσης της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου εργασίας/ηλεκτρολύτη και λαμβάνοντας υπόψη τις διεργασίες θερμικής και καταλυτικής διάσπασης του οξικού οξέος και τα προϊόντα της αντίδρασης (H_2 , CO , CH_4 , H_2O , CO_2 , C , C_3H_8), εξήχθη το συμπέρασμα ότι το σύστημα είναι πολυπλοκότερο σε σχέση με τις περιπτώσεις αποκλειστικής τροφοδοσίας μιγμάτων υδρογόνου, μονοξειδίου του άνθρακα και ισομοριακών μιγμάτων H_2 και CO . Στα προϊόντα υφίσταται άνθρακας, το οποίο τόσο σε συναφείς εργασίες όσο και στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή, έχει αποδειχθεί ότι συμμετέχει στις αντιδράσεις ηλεκτρο-οξείδωσης. Συνεπώς, όλες αυτές οι φυσικές (διάχυση αντιδρώντων και ενδιάμεσων χημικών ειδών), χημικές (θερμική και καταλυτική διάσπαση, αναμόρφωση) και ηλεκτροχημικές (αντιδράσεις ηλεκτρο-οξείδωσης) διεργασίες, μετέβαλαν τον μηχανισμό της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου σε σύγκριση με την περίπτωση των καυσίμων H_2 και CO , όπως επιβεβαιώθηκε και από τους διαφορετικούς συντελεστές μεταφοράς φορτίου. Τέλος οι μετρήσεις κυψέλης καυσίμου και σύνθετης αντίστασης έδειξαν ότι οι ωμικές απώλειες είναι η κυρίαρχη πηγή πόλωσης, το μεγαλύτερο μέρος των οποίων αποδόθηκε κυρίως στην διεπιφανειακή αντίσταση, η οποία κυρίως επηρεάζεται από τη θερμοκρασία της κυψέλης και τον τύπο του καυσίμου. Η πυκνότητα ισχύος βρέθηκε ότι αυξάνει με αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας και με αύξηση της συγκέντρωσης του οξικού οξέος και των υπολοίπων καυσίμων (H_2 , CO) στο μίγμα τροφοδοσίας.

Επιπλέον, κατά την αναμόρφωση του CH_3COOH με H_2O σε ανοδικά ηλεκτρόδια Cu-CeO_2 , παρήχθησαν μίγματα πλούσια σε H_2 , CO , CO_2 και CH_4 . Σημαντικό ρόλο στην διαμόρφωση του μίγματος των προϊόντων διαδραμάτισαν οι διεργασίες θερμικής και καταλυτικής διάσπασης του CH_3COOH , οι οποίες ενισχύθηκαν με αύξηση της θερμοκρασίας και του λόγου $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}$. Σε όλες τις συνθήκες λειτουργίας που εξετάστηκαν δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός άνθρακα, λόγω της παρουσίας του H_2O στο μίγμα τροφοδοσίας. Η επιβολή υπέρτασης επέδρασε ουσιαστικά στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις των διαφόρων χημικών ειδών που παρίστανται στην ενεργή τριεπιφάνεια του ηλεκτροδίου χωρίς να μεταβάλλει τους ρυθμούς των χημικών δράσεων, επιβεβαιώνοντας την ικανότητα των ηλεκτροδίων Cu-CeO_2 να ηλεκτρο-οξειδώνουν οποιοδήποτε καύσιμο χημικό είδος.

Στην περίπτωση της αναμόρφωσης του οξικού οξέος, παρατηρήθηκε ότι και οι δύο συντελεστές μεταφοράς φορτίου είναι ίσοι περίπου με 0.5. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, εν αντιθέσει με τις περιπτώσεις τροφοδοσίας H_2 , CO , CH_3COOH και ισομοριακών μιγμάτων H_2 και CO , οι τιμές της ανοδικής πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής ήταν μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τιμές σε καθοδική λειτουργία, οι οποίες αυξάνονταν με αύξηση της θερμοκρασίας και του λόγου $P_{\text{CH}_3\text{COOH}}/P_{\text{H}_2\text{O}}$. Οι αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης ήταν παραπλήσιες μεταξύ τους και σχετικά συναφείς με τις τιμές που υπολογίστηκαν απουσία H_2O . Η παρουσία μικρών ποσοτήτων μεθανίου ίσως επέδρασε στις μικρές μεταβολές των παρατηρούμενων τιμών των συντελεστών μεταφοράς φορτίου σε σχέση με την περίπτωση του μίγματος υδρογόνου-μονοξειδίου του άνθρακα. Τέλος οι πειραματικές μετρήσεις κυψέλης καυσίμου έδειξαν ότι η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς μεγιστοποιούταν με αύξηση της θερμοκρασίας και του λόγου $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}$, όπου όπως φάνηκε από τις μετρήσεις φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, η υπέρταση της διεπιφανειακής αντίστασης μειωνόταν.

Στη συνέχεια, στο Κεφάλαιο 5 της παρούσας διδακτορικής διατριβής, εξετάστηκε η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα. Τα δύο αυτά αέρια αποτελούν κύρια συστατικά του βιοαερίου, που παράγεται από τη διεργασία αναερόβιας χώνευσης της βιομάζας. Η αντίδραση αυτή συνδυάζει την αξιοποίηση δύο από τους σημαντικότερους αέριους ρύπους του θερμοκηπίου, τόσο για την παραγωγή H_2 , όσο και για την απευθείας παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε κυψέλη καυσίμου τύπου SOFC. Η εσωτερική ξηρή αναμόρφωση σε SOFC παρουσιάζει τα πλεονεκτήματα της ταυτόχρονης παραγωγής και κατανάλωσης H_2 και CO στην ίδια διάταξη, του περιορισμού της εναπόθεσης άνθρακα και

της αντιστάθμισης των θερμικών απαιτήσεων της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου μέσω της ηλεκτρο-οξειδωσης των παραγόμενων προϊόντων.

Από τη μελέτη της συγκεκριμένης αντίδρασης παρατηρήθηκε ότι σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, οι αντιδράσεις ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου, πυρόλυσης του μεθανίου και η αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου συμβάλλουν σημαντικά στην παραγωγή αερίου σύνθεσης. Η εναπόθεση άνθρακα ελέγχεται κυρίως από την αντίδραση πυρόλυσης του μεθανίου, ενώ η αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου συνεισέφερε στην παραγωγή H_2O και καθόρισε τον τελικό λόγο CO/H_2 . Επιπλέον σε υψηλές P_{CH_4} , ενισχύθηκε ο ρόλος των αντιδράσεων Boudouard και αναμόρφωσης του μεθανίου με περίσσεια ατμού, ενώ αντίστοιχα σε υψηλές P_{CO_2} τείνει να εξαλειφθεί ο παραγόμενος άνθρακας. Σε συνθήκες ανοδικής πόλωσης, η παραγωγή αερίου σύνθεσης ενισχύθηκε σημαντικά, ενώ περιορίστηκε η εναπόθεση άνθρακα.

Επιπλέον από τις πειραματικές μετρήσεις των φαινομένων πόλωσης της διεπιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας/ηλεκτρολύτη κατά την τροφοδοσία μιγμάτων βιοαερίου παρατηρήθηκε ότι οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου αυξήθηκαν με αύξηση της θερμοκρασίας και με αύξηση του λόγου P_{CH_4}/P_{CO_2} . Αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσίαζαν και οι τιμές των πυκνοτήτων ρεύματος ανταλλαγής, ενώ οι ενέργειες ενεργοποίησης σε ανοδική και καθοδική λειτουργία ήταν παραπλήσιες και πολύ υψηλές. Οι πειραματικές μετρήσεις κυψέλης καυσίμου και σύνθετης αντίστασης έδειξαν ότι οι ωμικές απώλειες είναι η κυρίαρχη πηγή πόλωσης, αν και σε χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος εμφανίζεται και η υπέρταση ενεργοποίησης, η οποία επηρεάζεται κυρίως από τη θερμοκρασία της κυψέλης καυσίμου και σχεδόν καθόλου από την αναλογία CH_4/CO_2 . Τέλος, καμία σημαντική μείωση της απόδοσης της κυψέλης καυσίμου δεν παρατηρήθηκε τόσο κατά τη διάρκεια του ελέγχου βηματικών μεταβολών της τροφοδοσίας όσο και στα πειράματα μακράς διάρκειας.

Στο τελευταίο κεφάλαιο των πειραματικών αποτελεσμάτων, μελετήθηκε η άμεση τροφοδοσία $i-C_8H_{18}$ (προσομοιάζει το μίγμα υδρογονανθράκων στην βενζίνη) καθώς και η εσωτερική του ατμοαναμόρφωση. Η επιλογή του ισο-οκτανίου ως καύσιμο αντί άλλων εμπορικών καυσίμων όπως η κηροζίνη ή το πετρέλαιο έγινε λόγω της διευρυμένης δυνατότητας χρήσης του τόσο σε σταθερές όσο και σε κινητές εφαρμογές και στη χαμηλή τάση που εμφανίζει στο σχηματισμό και την εναπόθεση του άνθρακα σε σχέση με άλλους ανώτερους υδρογονάνθρακες. Για το λόγο αυτό τροφοδοτήθηκε άμεσα ισο-οκτάνιο σε μία

κυψέλη-αντιδραστήρα τύπου SOFC με ανοδικό ηλεκτρόδιο Cu-CeO₂. Συγκεκριμένα, εξετάστηκε η απόδοση του ηλεκτροδίου Cu-CeO₂ όσον αφορά την παραγωγή H₂, την εναπόθεση άνθρακα, την παραγωγή ισχύος και την σταθερότητα σε διάφορες συνθήκες αντίδρασης. Κατά τη λειτουργία της κυψέλης ως χημικού αντιδραστήρα και σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, τα καταλυτικά πειράματα και οι μετρήσεις υπέρυθρης φασματοσκοπίας έδειξαν ότι το i-C₈H₁₈ διασπάται τόσο καταλυτικά όσο και θερμικά σε άνθρακα, πλούσια μίγματα CH₄ και H₂, και μικρότερες ποσότητες C₂/C₃ υδρογονανθράκων (κυρίως ολεφινών). Η ανάλυση EDAX έδειξε ότι ο άνθρακας σχηματίζεται κυρίως στη φάση του CeO₂, υποδηλώνοντας ότι ο Cu δεν καταλύει την πυρόλυση. Σε συνθήκες ανοδικής πόλωσης, σχηματίστηκαν ακόμη CO_x (CO₂/CO ≈ 2), υποδεικνύοντας ότι ενισχύεται η αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου. Η εναπόθεση άνθρακα μειώθηκε αισθητά σε υψηλές τιμές ανοδικής υπέρτασης λόγω της ηλεκτρο-οξειδωσης. Η παραγωγή H₂ ενισχύθηκε λόγω των αντιδράσεων μερικής οξειδωσης, ατμο-αναμόρφωσης, αφυδρογόνωσης των υδρογονανθράκων και μετατόπισης του υδραερίου. Εντούτοις, τόσο σε συνθήκες ανοιχτού όσο και σε κλειστού κυκλώματος το βήμα που καθόρισε τον ρυθμό της συνολικής διεργασίας φαίνεται να περιλαμβάνει τη ρόφηση και συνεπώς την διάσπαση/ηλεκτρο-οξειδωση του ισο-οκτανίου, η οποία ενισχύθηκε σε συνθήκες ανοδικής πόλωσης.

Όσον αφορά τις μετρήσεις φαινομένων πόλωσης της διεπιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας/ηλεκτρολύτη κατά την τροφοδοσία ισο-οκτανίου παρατηρήθηκε ότι οι συντελεστές μεταφοράς φαίνεται ότι δεν επηρεάζονται από τη θερμοκρασία. Οι τιμές του ανοδικού ρεύματος ανταλλαγής ήταν τουλάχιστο διπλάσιες από τις αντίστοιχες τιμές σε καθοδική λειτουργία. Οι μετρήσεις κυψέλης καυσίμου και σύνθετης αντίστασης έδειξαν ότι οι ωμικές απώλειες είναι η κυρίαρχη πηγή πόλωσης, το μεγαλύτερο μέρος αποδόθηκε κυρίως στην υπέρταση της διεπιφανειακής αντίστασης, η οποία επηρεάζεται από τη θερμοκρασία της κυψέλης και τον τύπο του καυσίμου. Οι επιτευχθείσες πυκνότητες ισχύος αυξάνονταν με αύξηση της θερμοκρασίας και της μερικής πίεσης του ισο-οκτανίου (μέγιστη πυκνότητα ισχύος 35.9 mW/cm² στους 850°C και P_{i-C₈H₁₈}=5.6 kPa).

Κατά την αναμόρφωση του i-C₈H₁₈ με H₂O σε ανοδικά ηλεκτρόδια Cu-CeO₂, παρήχθησαν μίγματα πλούσια σε H₂, CO, CO₂ και CH₄ καθώς και μικρότερες ποσότητες ακόρεστων ανώτερων υδρογονανθράκων (C₂-C₄), εκ των οποίων το C₄H₈ φαίνεται να προέρχεται κυρίως μέσω καταλυτικών διεργασιών, ενώ οι υπόλοιποι ανώτεροι υδρογονάνθρακες οφείλονται σε ομογενείς διεργασίες. Σημαντικό ρόλο στην διαμόρφωση του μίγματος των προϊόντων

διαδραμάτισαν οι διεργασίες θερμικής και καταλυτικής διάσπασης του $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$, οι οποίες ενισχύθηκαν με αύξηση της θερμοκρασίας. Σε όλες τις συνθήκες λειτουργίας που εξετάστηκαν δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός άνθρακα, λόγω της παρουσίας του H_2O στο μίγμα τροφοδοσίας. Η επιβολή υπέρτασης επέδρασε ουσιαστικά στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις των διαφόρων χημικών ειδών που παρίστανται στην ενεργή τριεπιφάνεια του ηλεκτροδίου χωρίς να μεταβάλλει τους ρυθμούς των χημικών δράσεων, επιβεβαιώνοντας την ικανότητα των ηλεκτροδίων Cu-CeO_2 να ηλεκτρο-οξειδώνουν οποιοδήποτε καύσιμο χημικό είδος.

Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων φαινομένων πόλωσης της διεπιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας/ηλεκτρολύτη σε συνθήκες ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου παρατηρήθηκε ότι η παρουσία του H_2O , οδήγησε σε αύξηση των συντελεστών μεταφοράς φορτίου, οι οποίοι μεταβάλλονταν αρκετά με την θερμοκρασία λειτουργίας και την αναλογία $P_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}}/P_{\text{H}_2\text{O}}$. Οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου μειώνονται με αύξηση της θερμοκρασίας και της μερικής πίεσης του H_2O , ενώ αυξάνονται με την $P_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}}$. Αυτές οι μεταβολές είναι δυνατό να αποδοθούν σε μεταβολές του μηχανισμού μεταφοράς φορτίου ανάλογα με τις συνθήκες τις αντίδρασης και τους σχετικούς ρυθμούς των παραγόμενων προϊόντων. Αντίθετα οι τιμές των πυκνοτήτων ρεύματος ανταλλαγής αυξήθηκαν με αύξηση της θερμοκρασίας και αύξηση του λόγου $P_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}}/P_{\text{H}_2\text{O}}$. Οι ενέργειες ενεργοποίησης στην ανοδική και καθοδική λειτουργία ήταν παραπλήσιες και μεγαλύτερες απουσία H_2O , υποδηλώνοντας ότι ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίου είναι διαφορετικός παρουσία και απουσία H_2O . Οι πειραματικές μετρήσεις κυψέλης καυσίμου έδειξαν ότι η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς μεγιστοποιούνταν με αύξηση της θερμοκρασίας και του λόγου $i\text{-C}_8\text{H}_{18}/\text{H}_2\text{O}$, όπου όπως φάνηκε από τις μετρήσεις φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, η υπέρταση της διεπιφανειακής αντίστασης μειωνόταν. Τα προβλήματα μεταφοράς μάζας γινόταν εντονότερα όσο μειωνόταν η θερμοκρασία λειτουργίας και αυξανόταν η $P_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}}$, ενώ η επίδραση της $P_{\text{H}_2\text{O}}$ φάνηκε να μην επηρεάζει τα κυριότερα συστατικά της συνολικής αντίστασης της κυψέλης καυσίμου.

Γενικότερα, διαπιστώθηκε ότι σε αντίθεση με την περίπτωση τροφοδοσίας καθαρού υδρογόνου, κατά την άμεση τροφοδοσία υδρογονανθράκων σε κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, η συνολική λειτουργία περιγράφεται από ένα πολύπλοκο δίκτυο διεργασιών που περιλαμβάνει πλήθος χημικών αντιδράσεων (αντιδράσεις διάσπασης, αναμόρφωσης και αφυδρογόνωσης των υδρογονανθράκων, μετατόπισης του υδραερίου, Boudouard κ.α.) και φυσικών φαινομένων (διάχυση, μεταφορά μάζας, αγωγή ηλεκτρονίων και ιόντων οξυγόνου). Το σύστημα γίνεται ακόμα πιο σύνθετο κατά την επιβαλλόμενη ή αυθόρμητη

ηλεκτροχημική τροφοδοσία O^{2-} στην περίπτωση του ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα και της κυψέλης καυσίμου, αντίστοιχα.

Οι χημικές διεργασίες περιλαμβάνουν τόσο ομογενείς (στην αέρια φάση) όσο και ετερογενείς (καταλυτικές) διεργασίες, ενώ σε όλες τις περιπτώσεις οι διεργασίες θερμικής και καταλυτικής πυρόλυσης διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην τελική κατανομή των προϊόντων χημικών ειδών. Μέσω των αντιδράσεων πυρόλυσης προκύπτει ο αναπόφευκτος σχηματισμός άνθρακα και η επακόλουθη εναπόθεση του στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Θα πρέπει βεβαίως να τονιστεί ότι κατά την παρουσία H_2O στο μίγμα τροφοδοσίας, η εναπόθεση άνθρακα ουσιαστικά εκμηδενιζόταν, ενώ και κατά την ηλεκτροχημική τροφοδοσία O^{2-} απουσία H_2O , περιοριζόταν σημαντικά η συσσώρευση άνθρακα στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, ο οποίος ηλεκτρο-οξειδωνόταν προς CO_x , συμβάλλοντας στην παρατηρούμενη σταθερότητα της λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου.

Συγκεκριμένα, ο καταλύτης $Cu-CeO_2$ που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή ως ηλεκτρόδιο ανόδου επέδειξε σημαντική ικανότητα ηλεκτρο-οξείδωσης όλων ανεξαιρέτως των καυσίμων χημικών ειδών που παρίσταντο στον χώρο της ανόδου (H_2 , CO , C , C_xH_y), εν αντιθέσει με την περίπτωση των ηλεκτροδίων Ni/YSZ , τα οποία ουσιαστικά ηλεκτρο-οξειδώνουν μόνο το H_2 , όπως αναφέρεται στην σχετική βιβλιογραφία. Η διαφορά αυτή οφείλεται ουσιαστικά στην μεγαλύτερη ενεργή τριεπιφάνεια που διακρίνει τα ηλεκτρόδια Cu/CeO_2 σε σχέση με τα συμβατικά ηλεκτρόδια Ni/YSZ , διευκολύνοντας με τον τρόπο αυτό την διάχυση των καυσίμων χημικών ειδών προς την τριεπιφάνεια και την επακόλουθη ηλεκτρο-οξείδωση τους. Ο Χαλκός, Cu , συνεισφέρει αποκλειστικά στην απαιτούμενη ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα και δεν είναι ενεργός στις εναποθέσεις άνθρακα, ενώ το CeO_2 συμβάλλει στην αυξανόμενη ιοντική αγωγιμότητα επεκτείνοντας την ενεργή τριεπιφάνεια στην οποία διεξάγονται οι ηλεκτροχημικές διεργασίες και κατ' επέκταση αυξάνοντας την απόδοση, η οποία είναι απ' ευθείας ανάλογη της έκτασης της ενεργής τριεπιφάνειας. Η αξιοσημείωτη σταθερότητα των χρησιμοποιούμενων ηλεκτροδίων ακόμα και σε συνθήκες που ευνοούνταν η εναπόθεση άνθρακα (υψηλές θερμοκρασίες, υψηλοί λόγοι καυσίμου/υδρατμών) οφείλονταν επίσης σε ένα σημαντικό βαθμό στην επέκταση της ενεργής τριεπιφάνειας και στην αύξηση της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας λόγω των ανθρακικών αποθέσεων.

Τέλος, όσον αφορά στην παραγομένη ισχύ, οι τιμές που επιτεύχθηκαν ήταν σχετικά χαμηλότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές ισχύος που παρατηρούνται στην σχετική βιβλιογραφία. Αυτό αποδόθηκε αρχικά στο μεγάλο πάχος του στερεού ηλεκτρολύτη (1-2 mm), YSZ, που χρησιμοποιήθηκε σε σχέση με άλλες συναφείς εργασίες αφού από την μελέτη των χαρακτηριστικών της κυψέλης καυσίμου, διαπιστώθηκε ότι το σημαντικότερο μέρος των υπερτάσεων οφειλόταν στην ωμική αντίσταση. Για την μείωση αυτού του τμήματος της υπέρτασης είναι δυνατό πέραν της ελάττωσης του πάχους του στερεού ηλεκτρολύτη, να βελτιωθεί και η διεργασία εναπόθεσης του ηλεκτροδίου στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη με μορφή λεπτών υμενίων συνεισφέροντας στην συνολική μείωση των αντιστάσεων και στην επέκταση της ενεργής τριεπιφάνειας. Επίσης, είναι δυνατό να ενισχυθεί και η ενεργότητα του ηλεκτροδίου όσον αφορά τις αντιδράσεις αναμόρφωσης και ηλεκτρο-οξειδωσης μέσω διεργασιών σύνθεσης νανο-καταλυτικών συστημάτων και της ενίσχυσης του με χρήση διαφόρων προωθητών.

Συνολικά, από τα ενθαρρυντικά πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή, διαπιστώθηκε ότι τα καταλυτικά συστήματα Cu/CeO₂ εμφανίζουν επαρκή ενεργότητα, ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα και ανθεκτικότητα στις εναποθέσεις άνθρακα (ειδικά στην περίπτωση παρουσίας H₂O) για χρήση τους ως ανοδικά ηλεκτρόδια σε κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) άμεσης τροφοδοσίας με ορυκτά και βιογενή καύσιμα. Περαιτέρω βελτιώσεις στην σύνθεση και εναπόθεσή τους στην επιφάνεια του στερεού ηλεκτρολύτη είναι δυνατό να οδηγήσει σε αύξηση της παραγόμενης ισχύος σε επίπεδα πολύ κοντά στις κυψέλες καυσίμου SOFC της τρέχουσας τεχνολογίας αιχμής (0.5-1 W/cm²).

7.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Λαμβάνοντας υπόψη τα ενθαρρυντικά αποτελέσματα που προέκυψαν στην διδακτορική διατριβή και με στόχο την περαιτέρω βελτίωση του συνολικού συστήματος της κυψέλης καυσίμου, στην παρούσα ενότητα θα παρουσιαστούν οι προτάσεις για συνέχιση της συγκεκριμένης ερευνητικής προσπάθειας στο άμεσο μέλλον. Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα, το σύστημα επιδέχεται βελτιώσεων που αφορούν κυρίως στην σύνθεση και διαμόρφωση των χρησιμοποιούμενων υλικών (ηλεκτρόδιο ανόδου, στερεός ηλεκτρολύτης), για την ελάττωση των παρατηρούμενων υπερτάσεων και την ενίσχυση της ενεργότητας του ηλεκτροδίου καυσίμου. Ενδιαφέρον, θα παρουσίαζε επίσης η εις βάθος

μελέτη του διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την διάρκεια λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου. Συνοπτικά, η έρευνα θα μπορούσε μελλοντικά να εστιαστεί στις παρακάτω δράσεις:

- Σύνθεση σύνθετων καταλυτών συστημάτων με χρήση συμβατικών (π.χ. συγκαταβύθιση, sol-gel, σύνθεση καύσης κ.ά.) ή/και εναλλακτικών μεθόδων παρασκευής όπως η φάσης διαλύματος (Solution phase) για την σύνθεση νανο-σωματιδίων με υψηλή διασπορά και επαρκή ειδική επιφάνεια. Επίσης, για την επίτευξη ικανοποιητικού πορώδους (30-40%), προκειμένου να επιταχυνθούν οι ρυθμοί διάχυσης των καυσίμων χημικών ειδών, είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν κατά την διάρκεια της σύνθεσης των καταλυτών κατάλληλες οργανικές ουσίες για την διαμόρφωση του πορώδους δικτύου (pore formers). Τέλος, σημαντική ερευνητική προσπάθεια απαιτείται για την ενίσχυση του υφιστάμενου καταλυτικού συστήματος και την επίτευξη κατάλληλων ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων με χρήση διαφόρων ειδικών ενισχυτών/προωθητών. Για παράδειγμα θα ήταν δυνατό να αναπτυχθούν σύνθετα καταλυτικά συστήματα με χρήση δευτέρου μετάλλου για την ενίσχυση των ιδιοτήτων της ενεργού φάσης (π.χ. Rh, Co, Ni), διαφορετικών οξειδίων σπανίων και αλκαλικών γαιών (π.χ. La_2O_3 , Sm_2O_3 , BaO) για την υποκατάσταση της CeO_2 με σκοπό την βελτίωση των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων και την ενίσχυση της ιοντικής αγωγιμότητας.
- Εναπόθεση του ηλεκτροδίου στην επιφάνεια του στερεού ηλεκτρολύτη σε διατάξεις υποστηριζόμενες στον στερεό ηλεκτρολύτη (electrolyte supported) με χρήση σύγχρονων τεχνικών, όπως η επίστρωση ταινίας (tape casting), η ψυχρή ή θερμή εκνέφωση (spray pyrolysis), η dip coating, η pulse laser deposition, κα. Επίσης θα ήταν δυνατό να δοκιμαστούν και διατάξεις υποστηριζόμενες στο ηλεκτρόδιο (electrode supported) για την διαμόρφωση πολύ λεπτών στερεών ηλεκτρολυτών της τάξης των 50-100 μm .
- Μελέτη του μηχανισμού των αντιδράσεων αναμόρφωσης και ηλεκτρο-οξείδωσης κατά την διάρκεια λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου (in situ) με χρήση φασματοσκοπίας FTIR και χρήση της τεχνικής εναλλαγής ισοτόπων (isotope exchange). Για την συγκεκριμένη μελέτη απαιτείται ειδική τροποποίηση του υφιστάμενου συστήματος FTIR και ταυτόχρονη χρήση συστήματος φασματογράφου μάζας (MS).
- Μελέτη της αλληλεπίδρασης των διαφορετικών μιγμάτων τροφοδοσίας με την δομή, μορφολογία και επιφανειακή χημεία των χρησιμοποιούμενων ηλεκτροδίων με σκοπό την βελτιστοποίηση της χημικής του σύστασης και μεθόδου παρασκευής τους.
- Χρήση και άλλων καυσίμων, για τα οποία υφίστανται οι απαραίτητες υποδομές, όπως ντήζελ, κηροζίνη και βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς.