

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΠΟΡΩΝ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**της ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΑΣ Κ. ΚΑΛΗΜΕΡΗ με θέμα:**

**“ΧΡΗΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗ  
ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ  
ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟΥ  
ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝΤΟΣ”**

**ΚΟΖΑΝΗ 2007**

**ΧΡΗΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ ΓΙΑ ΤΗ  
ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ  
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΟΥ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝΤΟΣ**

**Διδακτορική Διατριβή**

**Από την Καλημέρη Κρυσταλλία, Χημικό,  
Πτυχιούχο της Σχολής Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας του  
Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης**

**Επιβλέπων Καθηγητής: ΙΩΑΝΝΗΣ ΜΠΑΡΤΖΗΣ**

**ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑΤΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ  
ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΠΟΡΩΝ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ**

**Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή:**

**Ι. ΜΠΑΡΤΖΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (Π.Δ.Μ.)**

**Μ. ΣΤΟΥΚΙΔΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (Α.Π.Θ.)**

**Α. ΤΟΜΠΟΥΛΙΔΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (Π.Δ.Μ.)**

**Μέλη Επταμελούς Επιτροπής:**

**Ι. ΜΠΑΡΤΖΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (Π.Δ.Μ.)**

**Μ. ΣΤΟΥΚΙΔΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (Α.Π.Θ.)**

**Α. ΤΟΜΠΟΥΛΙΔΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (Π.Δ.Μ.)**

**Μ. ΠΑΓΙΤΣΑΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (Α.Π.Θ.)**

**Π. ΠΗΛΑΒΑΚΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (Π.Δ.Μ.)**

**Ε. ΚΙΚΚΙΝΙΔΗΣ ΑΝΑΠΛ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ (Π.Δ.Μ.)**

**Γ. ΜΑΡΝΕΛΛΟΣ ΛΕΚΤΟΡΑΣ (Π.Δ.Μ.)**

Το έργο συγχρηματοδοτήθηκε:

- 75% της Δημόσιας Δαπάνης από την Ευρωπαϊκή Ένωση – Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο
- 25% της Δημόσιας Δαπάνης από το Ελληνικό Δημόσιο – Υπουργείο Ανάπτυξης – Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας
- και από τον Ιδιωτικό Τομέα

στο πλαίσιο του Μέτρου 8.3 του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα – Γ΄ Κοινοτικό Πλαίσιο Στήριξης.

*Αφιερώνεται στην  
Οικογένειά μου.*

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο της Ερευνητικής Ομάδας Εναλλακτικών και Ανανεώσιμων Καυσίμων του Τμήματος Μηχανικών Διαχείρισης Ενεργειακών Πόρων του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας υπό την καθοδήγηση του επιβλέποντα Καθηγητή κ. Ιωάννη Μπάρτζη (Π.Δ.Μ.). Πολλά οφείλω επίσης και στα άλλα μέλη της συμβουλευτικής μου επιτροπής, στον Καθηγητή κ. Μ. Στουκίδη (Α.Π.Θ.) και στον Καθηγητή κ. Α. Τομπουλίδη (Π.Δ.Μ.). Τους ευχαριστώ όλους για την υποστήριξη και την βοήθεια που μου προσέφεραν.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή δεν θα ήταν δυνατόν να πραγματοποιηθεί χωρίς τη συμβολή και την καθοδήγηση του συνεργάτη μου και επίσης επιβλέποντα Λέκτορα Γ. Μαρνέλλου (Π.Δ.Μ.). Θα ήθελα να εκφράσω προς το πρόσωπό του την αμέριστη ευγνωμοσύνη 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.

Ευχαριστίες οφείλω επίσης στον συνεργάτη μου Δόκτορα Κ. Αθανασίου για την σημαντική συνεισφορά του, την καθοδήγηση και τις συμβουλές του. Επίσης, ευχαριστώ τους συνυποψήφιους διδάκτορες Γ. Πεκρίδη και Ν. Κακλίδη για τη βοήθεια που μου προσέφεραν μέσα στο εργαστήριο. Δεν θα μπορέσω να ξεχάσω ποτέ την ιδιαίτερη συμπαράσταση και φιλία της υποψήφιας διδάκτορος Ε. Βακουφτσή, η οποία με εμπιστοσύνη ενίσχυε την κάθε μου προσπάθεια.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους φίλους μου (δεν χρειάζεται να αναφέρω ονόματα) που με αγαπάνε και πίστεψαν σε μένα, που στάθηκαν δίπλα μου τόσο στις εύκολες όσο και στις δύσκολες στιγμές, υπενθυμίζοντας μου ότι «δεν πρέπει να το βάλω κάτω».

Αμέριστη ευγνωμοσύνη οφείλω στους γονείς μου *Κώστα* και *Μαρία* Καλημέρη και στις αδερφές μου *Τζένη* και *Έφη* Καλημέρη, που με ανεξάντλητη υπομονή, αγάπη και φροντίδα στήριζαν την προσπάθειά μου αυτή από την αρχή ως το τέλος.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά όλους όσους με οποιοδήποτε τρόπο, αθόρυβα, βοήθησαν και συμπαραστάθηκαν κατά τη διάρκεια της εκπόνησης αυτής της διατριβής.

## ABSTRACT

The present PhD thesis entitled "**Use of Solid Electrolyte Membrane Reactors for the enhancement of Industrially Important Chemical Reactions**" focuses on the examination of very important chemical reactions. These reactions are involved both in the environmental protection technology and specifically in the reduction of nitrogen oxides emissions and also in environmental friendly power production, through the perspective of "*hydrogen economy*". The ingenuity of the present study deals with the use of innovative *Solid Electrolyte Membrane Reactors (SEMR)* and also with the application of the *electrochemical promotion* technique, in order to increase their catalytic activity as well as their selectivity towards the desirable products. More specifically, this study is divided in two parts. The first part is dealing with the selective catalytic reduction/decomposition of nitrogen oxides (NO, N<sub>2</sub>O), emitted from power plants, by the simultaneous destruction of unburned hydrocarbons, which are also present in the flue gases. The second part involves the study of chemical reactions taking place during hydrogen and "green" electrical energy production.

The selective catalytic reduction/decomposition of NO<sub>x</sub>, was studied in both oxide-ion and proton SEMRs. It was found that the application of the electrochemical promotion technique resulted to a rate increase of the studied reactions and this phenomenon was purely Faradaic. The reduction of nitrogen oxides by hydrogen, produced by a steam electrolysis cell (constructed with a high-temperature type proton conductor), was really innovative.

In the following, methane dry reforming reaction and the Reverse Water Gas Shift (RWGS) reaction were both studied in oxygen anion SEMRs. These two chemical reactions are involved in hydrogen production, while if they are going to be carried out internally in a Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), it is possible to produce simultaneously electrical energy. It was found that the application of the electrochemical promotion technique increased the rate of the RWGS reaction by a non-Faradaic way, while in the case of methane dry reforming limited catalyst's deactivation, by enhancing the oxidation of the deposited carbon. Finally, during SOFC operation, promising results were achieved, in terms of electrical energy production.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή με τίτλο “Χρήση στερεών ηλεκτρολυτών για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης αντιδράσεων βιομηχανικού ενδιαφέροντος” εστιάζεται στην μελέτη ιδιαίτερα σημαντικών χημικών αντιδράσεων, που αφορούν αφενός στην προστασία του περιβάλλοντος μέσω της ανάπτυξης αντιρρυπαντικών τεχνολογιών μείωσης των εκπομπών οξειδίων του αζώτου και αφετέρου στην παραγωγή φιλικής προς το περιβάλλον ενέργειας μέσω της προοπτικής της “οικονομίας του υδρογόνου”. Η πρωτοτυπία της μελέτης έγκειται στην χρήση των καινοτόμων *Αντιδραστήρων Μembrάνης Στερεού Ηλεκτρολύτη (ΑΜΣΗ)* και της εφαρμογής της τεχνικής της *ηλεκτροχημικής προώθησης* των υπό μελέτη αντιδράσεων με σκοπό την αύξηση της καταλυτικής ενεργότητας και εκλεκτικότητας προς τα επιθυμητά προϊόντα. Συγκεκριμένα, η διατριβή χωρίζεται σε δύο σκέλη. Το πρώτο αφορά στη μελέτη της εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής/διάσπασης των οξειδίων του αζώτου (NO, N<sub>2</sub>O), που εκπέμπονται από μονάδες παραγωγής ισχύος, με την ταυτόχρονη καταστροφή των άκαυστων υδρογονανθράκων, ενώ το δεύτερο αφορά στη μελέτη αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά την παραγωγή υδρογόνου και “πράσινης” ηλεκτρικής ενέργειας.

Κατά την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή/διάσπαση των NO<sub>x</sub>, πραγματοποιήθηκαν μελέτες σε ΑΜΣΗ τόσο αγωγών ιόντων οξυγόνου όσο και πρωτονίων. Βρέθηκε ότι η εφαρμογή της τεχνικής της ηλεκτροχημικής προώθησης ενίσχυσε σημαντικά τον ρυθμό των υπό μελέτη αντιδράσεων, μολονότι η ενίσχυση ήταν αποκλειστικά φαρανταϊκή. Σημαντική ήταν επίσης η διεξαγωγή των παραπάνω αντιδράσεων απουσία αναγωγικών μέσων με ταυτόχρονη ηλεκτρόλυση υδρατμών σε ΑΜΣΗ αγωγού πρωτονίων, όπου επιτεύχθηκε η αναγωγή των NO<sub>x</sub> με χρήση νερού.

Στην συνέχεια μελετήθηκαν οι αντιδράσεις της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου και της αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου (RWGS), που εμπλέκονται στην παραγωγή υδρογόνου, ενώ η διεξαγωγή τους σε κελία καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC), είναι δυνατό να οδηγήσει στην ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Βρέθηκε ότι η εφαρμογή της ηλεκτροχημικής προώθησης, αύξησε μη-φαρανταϊκά τον ρυθμό της αντίδρασης RWGS, ενώ στην περίπτωση της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης, περιόρισε την απενεργοποίηση του ηλεκτροδίου/καταλύτη, ενισχύοντας της αντίδραση καύσης του εναποτεθειμένου άνθρακα. Κατά την διεξαγωγή των παραπάνω αντιδράσεων σε SOFC, επιτεύχθηκαν ενθαρρυντικά αποτελέσματα όσον αφορά στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.	Εισαγωγή .....	1
2.	Θεωρητικό Μέρος .....	6
2.1.	Είδη Μεμβρανών .....	6
2.2.	Αντιδραστήρες Μεμβράνης Στερεού Ηλεκτρολύτη (ΑΜΣΗ) .....	8
2.3.	Στερεοί Ηλεκτρολύτες .....	9
2.3.1.	Αγωγοί Ιόντων Οξυγόνου .....	11
2.3.2.	Αγωγοί πρωτονίων .....	16
2.3.3.	Εφαρμογές Στερεών Ηλεκτρολυτών .....	20
2.4.	Ποτενσιομετρία Στερεού Ηλεκτρολύτη .....	27
2.5.	Ηλεκτροχημική Αντληση Ιόντων .....	35
2.5.1.	Μη-φαρανταϊκή ηλεκτροχημική τροποποίηση της καταλυτικής ενεργότητας (NEMCA). .....	38
2.6.	Κελία Καυσίμου Στερεών Ηλεκτρολυτών (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) .....	44
2.6.1.	Κελία Καυσίμου (Fuel Cell).....	44
2.6.2.	Αρχή Λειτουργίας και Εξέλιξη των SOFC.....	48
2.6.3.	Χημική Συμπαράγωγή.....	52
2.6.4.	Εφαρμογή και Προοπτικές Χρήσης των SOFC .....	52
2.7.	Κινητική Ηλεκτροχημικών Αντιδράσεων .....	54
2.7.1.	Υπέρταση.....	54
2.7.2.	Εξισώσεις Ρεύματος – Υπέρτασης.....	56
2.7.3.	Η αντίδραση μεταφοράς φορτίου του οξυγόνου σε διεπιφάνειες μετάλλου/στερεού ηλεκτρολύτη.....	62
2.7.4.	Κινητική των ενισχυμένων περοβσκιτών αγωγών πρωτονίων.....	63
2.8.	Βιβλιογραφία .....	66
3.	Πειραματικό Μέρος.....	69
3.1.	Εισαγωγή .....	69
3.2.	Περιγραφή Διαγράμματος Ροής .....	72
3.2.1.	Σύστημα Τροφοδοσίας Αντιδρώντων .....	72
3.2.2.	Σύστημα Ανάλυσης .....	73
3.2.2.1.	Αέριος Χρωματογράφος.....	73
3.2.2.2.	Αναλυτής Οξειδίων του Αζώτου (NO <sub>x</sub> ) .....	76
3.2.3.	Σύστημα Ηλεκτρικών Μετρήσεων.....	78
3.2.4.	Το σύστημα αντίδρασης .....	79
3.2.4.1.	Πειραματικός Ηλεκτροχημικός Αντιδραστήρας Αγωγών Ιόντων Οξυγόνου.....	80
3.2.4.2.	Πειραματικός Ηλεκτροχημικός Αντιδραστήρας Αγωγών Πρωτονίων.....	83
3.3.	Πειραματικές Τεχνικές .....	88
3.3.1.	Τεχνική εναπόθεσης των ηλεκτροδίων .....	89
3.3.2.	Τεχνική της Φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης.....	91
3.3.3.	Καμπύλες Ρεύματος - Υπέρτασης.....	94
3.3.4.	Ποτενσιοστατική και Γαλβανοστατική λειτουργία κλειστού κυκλώματος.....	95
3.3.5.	Μετρήσεις Χημικής Κινητικής.....	96
3.3.6.	Μετρήσεις Ηλεκτροχημικής Τροποποίησης του Καταλυτικού Ρυθμού.....	98

3.3.7. Λήψη τυπικών καμπύλων τάσης / πυκνότητας ρεύματος / πυκνότητας ισχύος κελίου καυσίμου.....	99
3.4. Βιβλιογραφία .....	101
4. Αναγωγή των Οξειδίων του Αζώτου σε ΑΜΣΗ Αγωγών Ιόντων Οξυγόνου 102	
4.1. Πηγές εκπομπών και Επιπτώσεις των Οξειδίων του Αζώτου .....	105
4.1.1. Πηγές εκπομπών των Οξειδίων του Αζώτου.....	105
4.1.2. Επιπτώσεις στην Υγεία.....	106
4.1.3. Επιπτώσεις στο Φυσικό Περιβάλλον .....	107
4.2. Ηλεκτροχημική ενίσχυση της αναγωγής των Οξειδίων του Αζώτου....	110
4.3. Φαινόμενα πόλωσης στη διεπιφάνεια Pd/YSZ.....	117
4.3.1. Εισαγωγή .....	117
4.3.2. Πειραματικό Μέρος.....	119
4.3.3. Θεωρία.....	119
4.3.4. Αποτελέσματα .....	125
4.3.5. Ανάλυση των Αποτελεσμάτων .....	130
4.3.6. Συμπεράσματα.....	135
4.4. Ηλεκτροκαταλυτική Αναγωγή του N <sub>2</sub> O σε ΑΜΣΗ αγωγό ιόντων οξυγόνου.....	137
4.4.1. Εισαγωγή .....	137
4.4.2. Πειραματικό Μέρος.....	140
4.4.2.1 Πειραματική Διάταξη .....	140
4.4.2.2 Πειραματική Διαδικασία .....	141
4.4.3. Παρουσίαση και ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων .....	142
4.4.3.1 Ηλεκτροκαταλυτική διάσπαση του N <sub>2</sub> O .....	142
4.4.3.2. Μελέτη της επίδρασης των αναγωγικών παραγόντων στην Ηλεκτρο-καταλυτική αναγωγή του N <sub>2</sub> O, σε καταλύτη Pt.....	156
4.4.3.3. Ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του N <sub>2</sub> O παρουσία C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , σε καταλύτη Pd. ....	159
4.4.3.4. Ανάλυση του μηχανισμού .....	168
4.4.4. Συμπεράσματα.....	171
4.5. Βιβλιογραφία .....	173
5. Αναγωγή των Οξειδίων του Αζώτου σε ΑΜΣΗ αγωγών πρωτονίων .....	175
5.1. Αντιδραστήρες μεμβράνης στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού πρωτονίων (PCMR-Proton Conductor Membrane Reactor).....	176
5.1.1. Τρόπος λειτουργίας και είδη των ΑΜΣΗ αγωγών πρωτονίων. ....	176
5.1.2. Μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε ΑΜΣΗ αγωγών πρωτονίων. ....	179
5.1.2.1. Μετατροπή του μεθανίου σε ανώτερους υδρογονάνθρακες (C <sub>2</sub> 's).....	179
5.1.2.2. Άλλες αντιδράσεις ενεργοποίησης του μεθανίου.....	180
5.1.2.3. Αποσύνθεση αλκοολών, αντιδράσεις αλκανίων και αλκενίων. ....	181
5.1.2.4. Αντίδραση Μετατόπισης του Υδραερίου και η Αντίστροφη Αντίδραση Μετατόπισης του Υδραερίου.....	182
5.1.2.5. Ηλεκτρόλυση του ατμού. ....	183
5.1.2.6. Αποσύνθεση του H <sub>2</sub> S και των NO <sub>x</sub> . ....	184
5.1.2.7. Σύνθεση και αποσύνθεση της αμμωνίας. ....	184
5.2. Μελέτη των φαινομένων πόλωσης σε κελίο στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού πρωτονίων του τύπου Fe SrCe <sub>0.95</sub> Yb <sub>0.05</sub> O <sub>2.975</sub>  Au.....	186



5.2.1. Εισαγωγή .....	186
5.2.2. Πειραματικό Μέρος.....	188
5.2.3. Παρουσίαση και Ανάλυση των Πειραματικών Αποτελεσμάτων ...	189
5.2.4. Συμπεράσματα.....	202
5.3. Ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή των οξειδίων του αζώτου ( $\text{NO}_x$ και $\text{N}_2\text{O}$ ) με ηλεκτρόλυση του ατμού, σε έναν αντιδραστήρα μεμβράνης στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού πρωτονίων του τύπου $\text{Pd/SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-a}/\text{Ag}$ .....	204
5.3.1. Εισαγωγή .....	204
5.3.2. Πειραματικό Μέρος.....	206
5.3.3. Πειραματική Διαδικασία .....	208
5.3.4. Ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του $\text{N}_2\text{O}$ .....	209
5.3.4.1. Ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του $\text{N}_2\text{O}$ παρουσία $\text{O}_2$ και $\text{C}_3\text{H}_8$ . .....	219
5.3.4.2. Ανάλυση του μηχανισμού .....	227
5.3.5. Ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του $\text{NO}$ .....	228
5.3.5.1. Ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του $\text{NO}$ παρουσία $\text{O}_2$ και $\text{C}_3\text{H}_8$ . .....	239
5.3.5.2. Ανάλυση του μηχανισμού .....	246
5.3.6. Συμπεράσματα.....	247
5.4. Βιβλιογραφία .....	249
6. Παραγωγή Υδρογόνου και Ηλεκτρικής Ενέργειας .....	251
6.1. Παραγωγή Υδρογόνου σε ΑΜΣΗ.....	252
6.2. Παραγωγή Υδρογόνου σε ΑΜΣΗ αγωγών ιόντων οξυγόνου.....	253
6.2.1. Μερική οξείδωση υδρογονανθράκων.....	253
6.2.1.1. Μερική Οξείδωση του $\text{CH}_4$ .....	254
6.2.1.2. Μερική οξείδωση ανώτερων υδρογονανθράκων .....	258
6.2.1.3. Αναμόρφωση των υδρογονανθράκων .....	260
6.2.1.4. Αναμόρφωση του $\text{CH}_4$ με ατμό.....	261
6.2.1.5. Εσωτερική αναμόρφωση .....	263
6.2.1.5. Εσωτερική αναμόρφωση του $\text{CH}_4$ με ατμό σε SOFCs.....	264
6.2.1.6. Εσωτερική ξηρή αναμόρφωση του $\text{CH}_4$ σε SOFCs .....	267
6.2.1.7. Ηλεκτρόλυση με ατμό .....	268
6.3. Παραγωγή υδρογόνου σε ΑΜΣΗ αγωγών πρωτονίων.....	269
6.4. Ηλεκτροκινητική μελέτη της αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου (RWGS) και του πιθανού ρόλου της στην παραγωγή ενέργειας σε κελία καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC). .....	272
6.4.1. Εισαγωγή .....	272
6.4.2. Πειραματικό Μέρος.....	277
6.4.2.1. Πειραματική Διάταξη .....	277
6.4.2.2. Πειραματική διαδικασία.....	277
6.4.3. Παρουσίαση και Ανάλυση των Αποτελεσμάτων .....	278
6.4.3.1. Ηλεκτρο-κινητική της αντίδρασης RWGS.....	278
6.4.3.2. Η αντίδραση “RWGS” σε κελίο καυσίμου .....	297
6.4.4. Συμπεράσματα.....	300
6.5. Μελέτη της επίδρασης του μεθανίου στην κινητική πόλωσης και το μηχανισμό των ανόδων $\text{Pd/PdO}$ .....	302
6.5.1. Εισαγωγή .....	302
6.5.2. Πειραματικό Μέρος.....	303
6.5.3. Θεωρητικό Μέρος .....	305
6.5.4. Παρουσίαση και Ανάλυση των Αποτελεσμάτων .....	306

6.5.5. Συμπεράσματα.....	313
6.6. Μελέτη της αντίδρασης εσωτερικής αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα, σε κελίο καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη του τύπου Pd/YSZ/Ag. ....	314
6.6.1. Εισαγωγή.....	314
6.6.2. Πειραματικό Μέρος.....	323
6.6.2.1. Πειραματική Διάταξη.....	323
6.6.2.2. Πειραματική διαδικασία.....	324
6.6.3. Παρουσίαση και Ανάλυση των Αποτελεσμάτων.....	324
6.6.4. Συμπεράσματα.....	337
6.7. Βιβλιογραφία.....	338
7. Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	342
7.1. Συμπεράσματα.....	342
7.2. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	349

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

<i>Πίνακας 2.1. Ηλεκτρικές ιδιότητες των κυριότερων αγωγών O<sub>2</sub> [14] .....</i>	<i>12</i>
<i>Πίνακας 2.2. Εφαρμογές αγωγών πρωτονίων υψηλής θερμοκρασίας [7].....</i>	<i>25</i>
<i>Πίνακας 2.3. Χαρακτηριστικά της τρέχουσας κατάστασης των SOFC [24].....</i>	<i>47</i>
<i>Πίνακας 4.1. Τιμές των εντάσεων των ρευμάτων ανταλλαγής (I<sub>o<sub>a</sub></sub>, I<sub>o<sub>c</sub></sub>) και των αντίστοιχων ανοδικών και καθοδικών συντελεστών μεταφοράς φορτίου, για όλες τις πειραματικές συνθήκες, αντιδρώντα: N<sub>2</sub>O σε He, καταλύτης Pd. ....</i>	<i>155</i>
<i>Πίνακας 5.1. Τιμές των πυκνοτήτων των ρευμάτων ανταλλαγής (I<sub>o<sub>a</sub></sub>, I<sub>o<sub>c</sub></sub>) και των οριακών ρευμάτων (I<sub>l<sub>a</sub></sub>, I<sub>l<sub>c</sub></sub>), των ανοδικών και καθοδικών συντελεστών μεταφοράς φορτίου (α<sub>o<sub>a</sub></sub>, α<sub>o<sub>c</sub></sub>) καθώς και των αντίστοιχων ενεργειών ενεργοποίησης, για όλες τις πειραματικές συνθήκες. ....</i>	<i>197</i>
<i>Πίνακας 5.2. Εξάρτηση της φαινόμενης τάξης της αντίδρασης, q, των πυκνοτήτων των ρευμάτων ανταλλαγής (I<sub>o<sub>a</sub></sub>, I<sub>o<sub>c</sub></sub>) και των οριακών ρευμάτων (I<sub>l<sub>a</sub></sub> και I<sub>l<sub>c</sub></sub>), από τη μερική πίεση του υδρογόνου, P<sub>H<sub>2</sub></sub> .....</i>	<i>200</i>
<i>Πίνακας 5.3. Τιμές των εντάσεων των ρευμάτων ανταλλαγής (I<sub>o<sub>a</sub></sub>, I<sub>o<sub>c</sub></sub>) και των αντίστοιχων ανοδικών και καθοδικών συντελεστών μεταφοράς φορτίου, για όλες τις πειραματικές συνθήκες (αντιδρώντα: N<sub>2</sub>O σε He). ....</i>	<i>217</i>
<i>Πίνακας 5.4. Τιμές των I<sub>o</sub>, α<sub>a</sub> και α<sub>c</sub>, για κελίο του τύπου H<sub>2</sub>, Pd/SCY και για P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 1kPa [67]. ....</i>	<i>218</i>
<i>Πίνακας 5.5. Τιμές των εντάσεων των ρευμάτων ανταλλαγής (I<sub>o<sub>a</sub></sub>, I<sub>o<sub>c</sub></sub>) και των αντίστοιχων ανοδικών και καθοδικών συντελεστών μεταφοράς φορτίου, για όλες τις πειραματικές συνθήκες (αντιδρώντα: N<sub>2</sub>O, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, O<sub>2</sub>). ....</i>	<i>225</i>
<i>Πίνακας 5.6. Τιμές των εντάσεων των ρευμάτων ανταλλαγής (I<sub>o<sub>a</sub></sub>, I<sub>o<sub>c</sub></sub>) και των αντίστοιχων ανοδικών και καθοδικών συντελεστών μεταφοράς φορτίου, για όλες τις πειραματικές συνθήκες (αντιδρώντα: NO σε He).....</i>	<i>238</i>
<i>Πίνακας 5.7. Τιμές των εντάσεων των ρευμάτων ανταλλαγής (I<sub>o<sub>a</sub></sub>, I<sub>o<sub>c</sub></sub>) και των αντίστοιχων ανοδικών και καθοδικών συντελεστών μεταφοράς φορτίου, για όλες τις πειραματικές συνθήκες (αντιδρώντα: NO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, O<sub>2</sub>).....</i>	<i>244</i>
<i>Πίνακας 6.1. Κινητικά δεδομένα της Αντίστροφης Αντίδρασης Μετατόπισης του Υδραερίου (RWGS). ....</i>	<i>280</i>

Πίνακας 6.2. Τιμές  $I_0$ ,  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$ , που προέκυψαν από την προσομοίωση Butler – Volmer των ανοδικών  $I - \eta$  καμπύλων, για τις ισοβαρείς μετρήσεις (σταθερή  $P_{O_2}$  και σταθερός λόγος  $P_{O_2}/P_{CH_4}$ ). ..... 309

Πίνακας 6.3. Τιμές  $I_0$ ,  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$ , που προέκυψαν από την προσομοίωση Butler – Volmer των ανοδικών  $I - \eta$  καμπύλων, για τις ισόθερμες μετρήσεις σε ατμόσφαιρες οξυγόνου. .... 309

Πίνακας 6.4. Τιμές  $I_0$ ,  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$ , που προέκυψαν από την προσομοίωση Butler – Volmer των ανοδικών  $I - \eta$  καμπύλων, για τις ισόθερμες μετρήσεις σε ατμόσφαιρες μεθανίου / οξυγόνου..... 310

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2.1. Δομή της YSZ. \_\_\_\_\_ 13

Σχήμα 2.2. Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας των κυριότερων αγωγών ιόντων  $O^{2-}$  [24]. \_\_\_\_\_ 13

Σχήμα 2.3. Εξάρτηση της αγωγιμότητας από τον βαθμό υποκατάστασης διαφόρων αγωγών ιόντων οξυγόνου, τύπου  $ZrO_2-Ln_2O_3$  ( $Ln =$  λανθανίδες), στους  $1000^\circ C$  [24]. \_\_\_\_\_ 15

Σχήμα 2.4. Εξάρτηση του ρυθμού έκλυσης  $H_2$  στην κάθοδο από την πυκνότητα του ρεύματος που διαρρέει το κελίο [55]. \_\_\_\_\_ 19

Σχήμα 2.5. Αρχή λειτουργίας κελίου στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού ιόντων οξυγόνου ή πρωτονίων. \_\_\_\_\_ 21

Σχήμα 2.6. Κελίο Συγκέντρωσης Υδρογόνου. \_\_\_\_\_ 26

Σχήμα 2.7. Διάφοροι τύποι αντιδράσεων σύμφωνα με την εξάρτηση του ρυθμού τους από το έργο εξόδου του καταλύτη. \_\_\_\_\_ 42

Σχήμα 2.8. Σύγκριση κλασσικής στοιχειοθεσίας μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική με το κελίο καυσίμου. \_\_\_\_\_ 45

Σχήμα 2.9. Το πείραμα του Grove. (<http://www.tandf.co.uk>) \_\_\_\_\_ 46

Σχήμα 2.10. Τυπική συμπεριφορά λειτουργίας κελίου καυσίμου. Διάγραμμα τάσης-έντασης [30]. \_\_\_\_\_ 51

Σχήμα 2.11. Διάγραμμα Tafel. \_\_\_\_\_ 61

Σχήμα 2.12. Οξειδωση του υδρογόνου στη διεπιφάνεια στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού πρωτονίων/μετάλλου [107]. \_\_\_\_\_ 64

Σχήμα 2.13. Αναγωγή οξυγόνου στη διεπιφάνεια στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού πρωτονίων/μετάλλου [107]. \_\_\_\_\_ 65

Σχήμα 3.1. Διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης. \_\_\_\_\_ 71

Σχήμα 3.2. Βασικά χαρακτηριστικά ενός συστήματος Αέριας Χρωματογραφίας. 74

Σχήμα 3.3. Ανιχνευτής Θερμικής Αγωγιμότητας. \_\_\_\_\_ 75

Σχήμα 3.4. Αρχή (χημειοφωταύγεια) στην οποία βασίζεται η μέτρηση των  $NO_x$  ( $NO$  και  $NO_2$ ). \_\_\_\_\_ 77

Σχήμα 3.5. Σχηματικό διάγραμμα συσκευής μέτρησης  $NO$  και  $NO_2$  [1]. \_\_\_\_\_ 78

Σχήμα 3.6. Σύστημα ηλεκτρικών μετρήσεων. \_\_\_\_\_ 79

Σχήμα 3.7. Ηλεκτροχημικός Αντιδραστήρας Μembrάνης Αγωγού Ιόντων Οξυγόνου. \_\_\_\_\_ 82

Σχήμα 3.8. Ηλεκτροχημικός Αντιδραστήρας Μembrάνης Αγωγού Πρωτονίων Σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα απλού θαλάμου. \_\_\_\_\_ 83

Σχήμα 3.9. Ηλεκτροχημικός Αντιδραστήρας Μembrάνης Αγωγού Πρωτονίων. Σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα διπλού θαλάμου. \_\_\_\_\_ 88

Σχήμα 3.10. Ο πυθμένας του αντιδραστήρα μεμβράνης YSZ, με σύστημα τριών ηλεκτροδίων. _____	90
Σχήμα 3.11. Ο δίσκος του αντιδραστήρα μεμβράνης SCY, με σύστημα τριών ηλεκτροδίων στις δύο πλευρές του δισκίου. _____	91
Σχήμα 3.12. Διάγραμμα Bode για το απλούστερο μοντέλο ηλεκτροχημικού κελίου. Με μπλε χρώμα παριστάνεται το πραγματικό μέρος της εμπέδησης ( $Z_{Re}$ ) και με κόκκινο το φανταστικό ( $Z_{Im}$ ) [2]. _____	93
Σχήμα 4.1. Πηγές εκπομπών Οξειδίων του Αζώτου. _____	106
Σχήμα 4.2. Επιπτώσεις των $NO_x$ _____	107
Σχήμα 4.3. Χημικές μετατροπές των ατμοσφαιρικών $NO_x$ []. _____	108
Σχήμα 4.4. Εξακρίβωση της οξειδωτικής κατάστασης του ηλεκτροδίου, στις εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες, μέσω των μετρήσεων SEP. Η διακεκομμένη γραμμή απεικονίζει τη θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ Pd και PdO. _____	121
Σχήμα 4.5. Η ωμική αντίσταση του κελίου Ag/YSZ/Pd σε διάφορες θερμοκρασίες. _____	122
Σχήμα 4.6. Διαγράμματα Tafel σε σταθερή $P_{O_2}=2\text{ kPa}$ και σε θερμοκρασίες που αντιστοιχούν στις οξειδωτικές καταστάσεις του Pd και του PdO. _____	126
Σχήμα 4.7. Διαγράμματα Tafel σε σταθερή θερμοκρασία, $T = 640\text{ }^\circ\text{C}$ (σταθερή οξειδωτική μορφή εκείνη του PdO) και σε διάφορες $P_{O_2}$ . _____	126
Σχήμα 4.8. Διαγράμματα Tafel σε σταθερή θερμοκρασία, $T = 740\text{ }^\circ\text{C}$ (σταθερή οξειδωτική μορφή εκείνη του Pd) και σε διάφορες $P_{O_2}$ . _____	127
Σχήμα 4.9. Οι φαινόμενοι ανοδικοί και καθοδικοί συντελεστές μεταφοράς φορτίου, σε διάφορες θερμοκρασίες και για $P_{O_2}=2\text{ kPa}$ . Στους $690\text{ }^\circ\text{C}$ η θερμοδυναμικά σταθερή φάση του ηλεκτροδίου μεταβάλλεται από PdO ( $< 690\text{ }^\circ\text{C}$ ) σε μεταλλικό Pd ( $> 690\text{ }^\circ\text{C}$ ). _____	128
Σχήμα 4.10. Φαινόμενοι ανοδικοί και καθοδικοί συντελεστές μεταφοράς φορτίου σε διάφορες μερικές πιέσεις, στους $640\text{ }^\circ\text{C}$ . Θερμοδυναμικά σταθερό είναι το PdO. _____	129
Σχήμα 4.11. Φαινόμενοι ανοδικοί και καθοδικοί συντελεστές μεταφοράς φορτίου σε διάφορες μερικές πιέσεις, στους $740\text{ }^\circ\text{C}$ . Θερμοδυναμικά σταθερό είναι το μεταλλικό Pd. _____	129
Σχήμα 4.12. Τα φαινόμενα ανοδικά και καθοδικά ρεύματα ανταλλαγής, σε διάφορες $P_{O_2}$ , στους $640\text{ }^\circ\text{C}$ . Θερμοδυναμικά σταθερή φάση του ηλεκτροδίου είναι εκείνη του PdO. _____	132
Σχήμα 4.13. Τα φαινόμενα ανοδικά και καθοδικά ρεύματα ανταλλαγής, σε διάφορες $P_{O_2}$ , στους $740\text{ }^\circ\text{C}$ . Θερμοδυναμικά σταθερή φάση του ηλεκτροδίου είναι εκείνη του μεταλλικού Pd. _____	132
Σχήμα 4.14. Τα φαινόμενα ανοδικά και καθοδικά ρεύματα ανταλλαγής, σε διάφορες θερμοκρασίες και για $P_{O_2}=2\text{ kPa}$ . Στους $690\text{ }^\circ\text{C}$ η θερμοδυναμικά σταθερή φάση του ηλεκτροδίου μεταβαίνει από εκείνη του PdO ( $<690\text{ }^\circ\text{C}$ ) σε εκείνη του μεταλλικού Pd ( $>690\text{ }^\circ\text{C}$ ). _____	133
Σχήμα 4.15. Επίδραση της θερμοκρασίας α) στο ρυθμό διάσπασης του $N_2O$ σε ανοικτό και κλειστό κύκλωμα και β) στη μετατροπή του $N_2O$ , σε καταλύτη Pt, $P_{N_2O} = 0,8\text{ kPa}$ , $F = 40\text{ cm}^3/\text{min}$ . _____	143
Σχήμα 4.16. Επίδραση της θερμοκρασίας α) στο ρυθμό διάσπασης του $N_2O$ σε ανοικτό και κλειστό κύκλωμα και β) στη μετατροπή του $N_2O$ , σε καταλύτη Pd, $P_{N_2O} = 0,8\text{ kPa}$ , $F = 40\text{ cm}^3/\text{min}$ . _____	144

- Σχήμα 4.17. Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού της αντίδρασης διάσπασης του  $N_2O$  σε λειτουργία ανοικτού και κλειστού (-500 mV) κυκλώματος, σε καταλύτη Pt,  $T=450-750\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{N_2O}=0,8\text{ kPa}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 146
- Σχήμα 4.18. Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού της αντίδρασης διάσπασης του  $N_2O$  σε λειτουργία ανοικτού και κλειστού (-500 mV και -2000 mV) κυκλώματος σε καταλύτη Pd,  $T=550-750\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{N_2O}=0,8\text{ kPa}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 146
- Σχήμα 4.19. Επίδραση της  $P_{N_2O}$  α) στο ρυθμό διάσπασης του  $N_2O$  και β) στην μετατροπή του, σε ανοικτό και κλειστό κύκλωμα, σε καταλύτη Pt,  $T=690\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 147
- Σχήμα 4.20. Επίδραση της  $P_{N_2O}$  α) στο ρυθμό διάσπασης του  $N_2O$  και β) στην μετατροπή του, σε ανοικτό και κλειστό κύκλωμα, σε καταλύτη Pd,  $T=700\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 148
- Σχήμα 4.21. Επίδραση του λογαρίθμου της μερικής πίεσης του  $N_2O$  στον λογάριθμο του ρυθμού της αντίδρασης διάσπασης του  $N_2O$ , σε ανοικτό και κλειστό κύκλωμα, σε καταλύτη Pt,  $T=690\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{N_2O}=0,2-1,8\text{ kPa}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 149
- Σχήμα 4.22. Επίδραση του λογαρίθμου της μερικής πίεσης του  $N_2O$  στον λογάριθμο του ρυθμού της αντίδρασης διάσπασης του  $N_2O$ , σε ανοικτό και κλειστό κύκλωμα, σε καταλύτη Pd,  $T=700\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{N_2O}=0,2-1,8\text{ kPa}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 149
- Σχήμα 4.23. Εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης διάσπασης του  $N_2O$  από τα εφαρμοζόμενα δυναμικά, σε καταλύτη Pt,  $T=660\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{N_2O}=0,8\text{ kPa}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 152
- Σχήμα 4.24. Εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης διάσπασης του  $N_2O$  από τα εφαρμοζόμενα δυναμικά, σε καταλύτη Pd,  $T=650\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{N_2O}=0,8\text{ kPa}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 152
- Σχήμα 4.25. Διαγράμματα Tafel σε σταθερή  $P_{N_2O}=0,8\text{ kPa}$  και σε θερμοκρασίες από 600 έως 700  $^\circ\text{C}$ , σε καταλύτη Pd,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 154
- Σχήμα 4.26. Διάγραμμα Arrhenius των καθοδικών ρευμάτων ανταλλαγής,  $I_o$ , ως προς το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας σε καταλύτη Pd,  $T=600-700\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{N_2O}=0,8\text{ kPa}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 156
- Σχήμα 4.27. Επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας (500-700 $^\circ\text{C}$ ) στο ρυθμό διάσπασης του  $N_2O$  α) σε ανοικτό κύκλωμα και β) σε κλειστό κύκλωμα (-1000mV) παρουσία αναγωγικών παραγόντων,  $P_{N_2O}=P_{H_2}=0,8\text{ kPa}$ ,  $P_{N_2O}=P_{CH_4}=0,8\text{ kPa}$ ,  $P_{N_2O}=P_{C_3H_8}=0,8\text{ kPa}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 158
- Σχήμα 4.28. Επίδραση της θερμοκρασίας α) στο ρυθμό διάσπασης του  $N_2O$  και β) στη μετατροπή του  $N_2O$ , σε ανοικτό και κλειστό κύκλωμα (+2000 mV και -2000 mV),  $T=600-750\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{N_2O}=0,8\text{ kPa}$ ,  $P_{C_3H_8}=0,2\text{ kPa}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 160
- Σχήμα 4.29. Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό διάσπασης του  $N_2O$  σε δύο διαφορετικά αέρια μίγματα,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 161
- Σχήμα 4.30. Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή του  $C_3H_8$ , σε ανοικτό και κλειστό κύκλωμα (+2000 mV και -2000 mV),  $T=600-750\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{N_2O}=0,8\text{ kPa}$ ,  $P_{C_3H_8}=0,2\text{ kPa}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 162

- Σχήμα 4.31. Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού της αντίδρασης διάσπασης του  $N_2O$  σε λειτουργία ανοικτού και κλειστού (-2000 mV και +2000 mV) κυκλώματος,  $T=600-750\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{N_2O}=0,8\text{ kPa}$ ,  $P_{C_3H_8}=0,2\text{ kPa}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . 162
- Σχήμα 4.32. Επίδραση της μερικής πίεσης του  $N_2O$  α) στο ρυθμό αποσύνθεσης του  $N_2O$  και β) στη μετατροπή του  $N_2O$ , σε ανοιχτό και κλειστό κύκλωμα (+2000mV και -2000mV),  $T=650\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{N_2O}=0,25-1,73\text{ kPa}$ ,  $P_{C_3H_8}=0,2\text{ kPa}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . 163
- Σχήμα 4.33. Επίδραση της μερικής πίεσης του  $C_3H_8$  α) στο ρυθμό αποσύνθεσης του  $N_2O$  και β) στη μετατροπή του  $N_2O$ , σε ανοιχτό και κλειστό κύκλωμα (+2000mV και -2000mV),  $T=650\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{N_2O}=0,8\text{ kPa}$ ,  $P_{C_3H_8}=0,07-0,53\text{ kPa}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . 165
- Σχήμα 4.34. Επίδραση του λογαρίθμου της μερικής πίεσης του  $N_2O$  στον λογάριθμο του ρυθμού της αντίδρασης διάσπασης του  $N_2O$ , σε ανοιχτό και κλειστό κύκλωμα (+2000mV και -2000mV),  $T=650\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{N_2O}=0,25-1,73\text{ kPa}$ ,  $P_{C_3H_8}=0,2\text{ kPa}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . 166
- Σχήμα 4.35. Επίδραση του λογαρίθμου της μερικής πίεσης του  $C_3H_8$  στον λογάριθμο του ρυθμού της αντίδρασης διάσπασης του  $N_2O$ , σε ανοιχτό και κλειστό κύκλωμα (+2000mV και -2000mV),  $T=650\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{N_2O}=0,8\text{ kPa}$ ,  $P_{C_3H_8}=0,07-0,53\text{ kPa}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . 166
- Σχήμα 4.36. Εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης του  $N_2O$  και της έντασης του ρεύματος από τα εφαρμοζόμενα δυναμικά,  $T=700\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{N_2O}=0,8\text{ kPa}$ ,  $P_{O_2}=0,5\text{ kPa}$ ,  $P_{C_3H_8}=0,2\text{ kPa}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . 167
- Σχήμα 4.37. Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού διάσπασης/αναγωγής του  $N_2O$  σε συνθήκες λειτουργίας ανοικτού και κλειστού κυκλώματος. 171
- Σχήμα 5.1. Σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα διπλού θαλάμου. Τα δύο ηλεκτρόδια βρίσκονται εκτεθειμένα σε διαφορετικά μίγματα αερίων. 177
- Σχήμα 5.2. Σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα απλού θαλάμου. Και τα δύο ηλεκτρόδια βρίσκονται εκτεθειμένα στο ίδιο μίγμα αερίων. 178
- Σχήμα 5.3. Ωμική αντίσταση του κελίου Fe/SCY/Au, σε διάφορες θερμοκρασίες (600-800 °C) και διάφορες μερικές πιέσεις υδρογόνου (1,3 – 5,8 kPa). 192
- Σχήμα 5.4. Διαγράμματα Tafel ανοδικής και καθοδικής υπέρτασης, η, ως προς την ένταση του ρεύματος, I, για το εύρος των θερμοκρασιών 600–800 °C και για  $P_{H_2}=5,8\text{ kPa}$ . 193
- Σχήμα 5.5. Εξάρτηση του λογαρίθμου της πυκνότητας του ρεύματος, I, από την υπέρταση, η, για το εύρος των θερμοκρασιών από 600 έως 800 °C. (α)  $P_{H_2}=1,3\text{ kPa}$ , (β)  $P_{H_2}=2,5\text{ kPa}$ , (γ)  $P_{H_2}=5,8\text{ kPa}$ . 195
- Σχήμα 5.6. Διαγράμματα Arrhenius της πυκνότητας του ρεύματος ανταλλαγής,  $I_0$ , για τις μερικές πιέσεις υδρογόνου από 1,3 έως 5,8kPa. 198
- Σχήμα 5.7. Εξάρτηση του λογαρίθμου της πυκνότητας του ρεύματος ανταλλαγής,  $I_0$ , από το λογάριθμο της μερικής πίεσης του υδρογόνου για το εύρος των θερμοκρασιών μεταξύ 600 και 800 °C. 200
- Σχήμα 5.8. Σχηματική αναπαράσταση του κελίου ηλεκτρόλυσης υδρατμού για την αναγωγή των οξειδίων του αζώτου. 207
- Σχήμα 5.9. Επίδραση της θερμοκρασίας α) στο ρυθμό διάσπασης του  $N_2O$  σε ανοιχτό και κλειστό κύκλωμα και β) στη μετατροπή του  $N_2O$ ,  $P_{N_2O}=0,8\text{ kPa}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . 210

- Σχήμα 5.10. Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού της αντίδρασης διάσπασης του  $N_2O$  σε λειτουργία ανοικτού και κλειστού (-2000 mV) κυκλώματος,  $T=500-750$  °C,  $P_{N_2O} = 0,8$  kPa,  $F = 40$  cm<sup>3</sup>/min. \_\_\_\_\_ 211
- Σχήμα 5.11. Διάγραμμα του ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης του  $N_2O$  και της έντασης των επιβαλλόμενων ρευμάτων, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος,  $P_{N_2O} = 0,8$  kPa,  $T=500-750$  °C,  $F = 40$  cm<sup>3</sup>/min. \_\_\_\_\_ 212
- Σχήμα 5.12. Επίδραση της  $P_{N_2O}$  α) στο ρυθμό διάσπασης του  $N_2O$  και β) στη μετατροπή του, σε ανοικτό και κλειστό κύκλωμα,  $T=675$  °C,  $F= 40$  cm<sup>3</sup>/min. 213
- Σχήμα 5.13. Επίδραση του λογαρίθμου της μερικής πίεσης του  $N_2O$  στον λογάριθμο του ρυθμού της αντίδρασης διάσπασης του  $N_2O$ , σε ανοικτό και κλειστό κύκλωμα,  $T=675$  °C,  $P_{N_2O} = 0,2-1,4$  kPa,  $F= 40$  cm<sup>3</sup>/min. \_\_\_\_\_ 214
- Σχήμα 5.14. Διάγραμμα του ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης του  $N_2O$  και των ρευμάτων που διαρρέουν το κελίο, σε συνάρτηση με τις μερικές πιέσεις του  $N_2O$ , σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος,  $T=675$  °C,  $P_{N_2O} = 0,2-1,4$  kPa,  $F = 40$  cm<sup>3</sup>/min. \_\_\_\_\_ 214
- Σχήμα 5.15. Εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης του  $N_2O$  και της έντασης του ρεύματος από τα εφαρμοζόμενα δυναμικά,  $T=675$  °C,  $P_{N_2O} = 0,8$  kPa,  $F = 40$  cm<sup>3</sup>/min. \_\_\_\_\_ 215
- Σχήμα 5.16. Διαγράμματα Tafel σε σταθερή  $P_{N_2O} = 0,8$  kPa και σε θερμοκρασίες από 600 έως 750 °C,  $F = 40$  cm<sup>3</sup>/min. \_\_\_\_\_ 216
- Σχήμα 5.17. Διάγραμμα Arrhenius των καθοδικών ρευμάτων ανταλλαγής,  $I_o$ , ως προς το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας,  $T=600-750$  °C,  $P_{N_2O} = 0,8$  kPa,  $F=40$  cm<sup>3</sup>/min. \_\_\_\_\_ 219
- Σχήμα 5.18. Επίδραση της θερμοκρασίας α) στο ρυθμό διάσπασης του  $N_2O$  σε ανοικτό και κλειστό κύκλωμα και β) στη μετατροπή του  $N_2O$ ,  $P_{N_2O} = 0,8$  kPa,  $P_{O_2} = 0,5$  kPa,  $P_{C_3H_8} = 0,2$  kPa,  $F=40$  cm<sup>3</sup>/min. \_\_\_\_\_ 220
- Σχήμα 5.19. Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό διάσπασης του  $N_2O$  σε δύο διαφορετικά αέρια μίγματα,  $F=40$  cm<sup>3</sup>/min. \_\_\_\_\_ 221
- Σχήμα 5.20. Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού της αντίδρασης διάσπασης του  $N_2O$  σε λειτουργία ανοικτού και κλειστού (-2000 mV) κυκλώματος,  $T=550-750$  °C,  $P_{N_2O} = 0,8$  kPa,  $P_{O_2} = 0,5$  kPa,  $P_{C_3H_8} = 0,2$  kPa,  $F=40$  cm<sup>3</sup>/min. \_\_\_\_\_ 222
- Σχήμα 5.21. Διάγραμμα του ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης του  $N_2O$  και της έντασης του επιβαλλόμενου ρεύματος, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος,  $T=500-750$  °C,  $P_{N_2O} = 0,8$  kPa,  $P_{O_2} = 0,5$  kPa,  $P_{C_3H_8} = 0,2$  kPa,  $F=40$  cm<sup>3</sup>/min. \_\_\_\_\_ 222
- Σχήμα 5.22. Εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης του  $N_2O$  και της έντασης του ρεύματος από τα εφαρμοζόμενα δυναμικά,  $T=700$  °C,  $P_{N_2O} = 0,8$  kPa,  $P_{O_2} = 0,5$  kPa,  $P_{C_3H_8} = 0,2$  kPa,  $F = 40$  cm<sup>3</sup>/min. \_\_\_\_\_ 223
- Σχήμα 5.23. Επίδραση του ρυθμού παροχής / τροφοδοσίας του ηλεκτροχημικού υδρογόνου στη μεταβολή του καταλυτικού ρυθμού,  $\Delta r$ ,  $T= 700$  °C,  $P_{N_2O} = 0,8$  kPa,  $P_{O_2} = 0,5$  kPa,  $P_{C_3H_8} = 0,2$  kPa,  $F = 40$  cm<sup>3</sup>/min. \_\_\_\_\_ 224

- Σχήμα 5.24. Διαγράμματα Tafel σε σταθερή σύσταση αντιδρώντος μίγματος,  $T=600-750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{N}_2\text{O}}=0,8\text{ kPa}$ ,  $P_{\text{O}_2}=0,5\text{ kPa}$ ,  $P_{\text{C}_3\text{H}_8}=0,2\text{ kPa}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . 225
- Σχήμα 5.25. Διάγραμμα Arrhenius των καθοδικών ρευμάτων ανταλλαγής,  $I_o$ , ως προς το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας,  $T=600-750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{N}_2\text{O}}=0,8\text{ kPa}$ ,  $P_{\text{O}_2}=0,5\text{ kPa}$ ,  $P_{\text{C}_3\text{H}_8}=0,2\text{ kPa}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 226
- Σχήμα 5.26. Επίδραση της θερμοκρασίας στο α) ρυθμό διάσπασης του NO και στη β) μετατροπή του NO σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος (-2000 mV),  $T=650-750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{NO}}=1500\text{ppm}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 229
- Σχήμα 5.27. Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού της αντίδρασης διάσπασης του NO σε λειτουργία κλειστού κυκλώματος (-2000 mV),  $T=650-750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{NO}}=1500\text{ppm}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 230
- Σχήμα 5.28. Διάγραμμα του ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης του NO και της θερμοκρασίας, σε συνάρτηση με τα ρεύματα που διαρρέουν το κελίο, επιβαλλόμενο δυναμικό = -2000 mV,  $T=650-750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{NO}}=1500\text{ppm}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 231
- Σχήμα 5.29. Τυπικό διάγραμμα της μεταβατικής κατάστασης της συγκέντρωσης του NO με τον χρόνο κατά την επιβολή και τη διακοπή του επιβαλλόμενου δυναμικού α) στους  $675\text{ }^{\circ}\text{C}$  και β) στους  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ , επιβαλλόμενο δυναμικό = -2000mV,  $P_{\text{NO}}\approx 1500\text{ppm}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 232
- Σχήμα 5.30. Επίδραση της  $P_{\text{NO}}$  α) στο ρυθμό αποσύνθεσης του NO και β) στη μετατροπή του, επιβαλλόμενο δυναμικό = -2000mV,  $T=675\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{NO}}=860-4000\text{ppm}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 234
- Σχήμα 5.31. Επίδραση του λογαρίθμου της μερικής πίεσης του NO στον λογάριθμο του ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης του NO, επιβαλλόμενο δυναμικό = -2000mV,  $T=675\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{NO}}=860-4000\text{ppm}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_ 234
- Σχήμα 5.32. Διάγραμμα του ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης του NO και των εντάσεων των ρευμάτων που διαρρέουν το κελίο, σε συνάρτηση με τις μερικές πιέσεις του NO, επιβαλλόμενο δυναμικό = -2000mV,  $T=675\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{NO}}=860-4000\text{ppm}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 235
- Σχήμα 5.33. Επίδραση του επιβαλλόμενου δυναμικού στην μετατροπή του NO, από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος έως -2000 mV,  $T=725\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{NO}}=1500\text{ppm}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 236
- Σχήμα 5.34. Εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης του NO και της έντασης του ρεύματος από τα εφαρμοζόμενα δυναμικά,  $T=725\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{NO}}=1500\text{ppm}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 236
- Σχήμα 5.35. Διαγράμματα Tafel σε σταθερή σύσταση αντιδρώντος μίγματος,  $T=675-750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{NO}}=1500\text{ppm}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 237
- Σχήμα 5.36. Διάγραμμα Arrhenius των καθοδικών ρευμάτων ανταλλαγής,  $I_o$ , ως προς το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας,  $T=675-750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{NO}}=1500\text{ppm}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 238
- Σχήμα 5.37. Επίδραση της θερμοκρασίας α) στο ρυθμό διάσπασης του NO και β) στη μετατροπή του, επιβαλλόμενο δυναμικό = -2000 mV,  $T=600-750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{NO}}=2000\text{ppm}$ ,  $P_{\text{O}_2}=0,5\text{ kPa}$ ,  $P_{\text{C}_3\text{H}_8}=0,2\text{ kPa}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 240
- Σχήμα 5.38. Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό διάσπασης του NO σε δύο διαφορετικά αέρια μίγματα,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 241



- Σχήμα 5.39. Διάγραμμα του ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης του NO και των εντάσεων των ρευμάτων που διαρρέουν το κελίο, σε συνάρτηση με την θερμοκρασία, επιβαλλόμενο δυναμικό=-2000 mV,  $T=600-750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{NO}}=2000\text{ppm}$ ,  $P_{\text{O}_2}=0,5\text{ kPa}$ ,  $P_{\text{C}_3\text{H}_8}=0,2\text{ kPa}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 241
- Σχήμα 5.40. Τυπικό διάγραμμα της μεταβατικής κατάστασης της συγκέντρωσης του NO με τον χρόνο κατά την επιβολή και τη διακοπή του επιβαλλόμενου δυναμικού, στους  $675\text{ }^{\circ}\text{C}$ , επιβαλλόμενο δυναμικό = -2000mV,  $P_{\text{NO}}=2000\text{ppm}$ ,  $P_{\text{O}_2}=0,5\text{ kPa}$ ,  $P_{\text{C}_3\text{H}_8}=0,2\text{ kPa}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 242
- Σχήμα 5.41. Εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης του NO και της έντασης του ρεύματος από τα εφαρμοζόμενα δυναμικά,  $T=725\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{NO}}=2000\text{ppm}$ ,  $P_{\text{O}_2}=0,5\text{ kPa}$ ,  $P_{\text{C}_3\text{H}_8}=0,2\text{ kPa}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 243
- Σχήμα 5.42. Διαγράμματα Tafel σε σταθερή σύσταση αντιδρώντος μίγματος,  $T=675-750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{NO}}=2000\text{ppm}$ ,  $P_{\text{O}_2}=0,5\text{ kPa}$ ,  $P_{\text{C}_3\text{H}_8}=0,2\text{ kPa}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_ 244
- Σχήμα 5.43. Διάγραμμα Arrhenius των καθοδικών ρευμάτων ανταλλαγής,  $I_o$ , ως προς το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας,  $T=675-750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{NO}}=2000\text{ppm}$ ,  $P_{\text{O}_2}=0,5\text{ kPa}$ ,  $P_{\text{C}_3\text{H}_8}=0,2\text{ kPa}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 245
- Σχήμα 6.1. Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού της άμεσης μερικής οξείδωσης. \_\_\_\_\_ 255
- Σχήμα 6.2. Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού καύσης/αναμόρφωσης. \_\_\_\_ 257
- Σχήμα 6.3. Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού αναμόρφωσης με ατμό. \_\_ 262
- Σχήμα 6.4. Περιγραφή της εσωτερικής αναμόρφωσης του μεθανίου σε SOFCs  $\text{O}^{2-}$ . \_\_\_\_\_ 264
- Σχήμα 6.5. Επίδραση της θερμοκρασίας του κελίου στον ρυθμό σχηματισμού του CO σε συνθήκες λειτουργίας ανοιχτού (0 mV) και κλειστού (-1000 mV και 400 mV) κυκλώματος,  $T=650-800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2} = 5,2\text{ kPa}$ ,  $F_T=20\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_ 279
- Σχήμα 6.6. Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού σχηματισμού του CO σε λειτουργία ανοιχτού (0 mV) και κλειστού κυκλώματος (-1000 mV και 400 mV),  $T=650-800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2} = P_{\text{CO}_2} = 5,2\text{ kPa}$ ,  $F_T=20\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 280
- Σχήμα 6.7. Επίδραση της μερικής πίεσης του  $\text{CO}_2$  α) στον ρυθμό σχηματισμού του CO σε συνθήκες ανοιχτού (0 mV) και κλειστού (-1000 mV και 400 mV) κυκλώματος και β) στην Η.Ε.Δ. του κελίου,  $T=725\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 5,2\text{ kPa}$ ,  $P_{\text{CO}_2} = 1-10\text{ kPa}$ ,  $F_T=20\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 282
- Σχήμα 6.8. Επίδραση του λογαρίθμου της μερικής πίεσης του  $\text{CO}_2$  στον λογάριθμο του ρυθμού σχηματισμού του CO σε λειτουργία ανοιχτού (0 mV) και κλειστού κυκλώματος (-1000 mV και 400 mV),  $T=725\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 5,2\text{ kPa}$ ,  $P_{\text{CO}_2} = 1-10\text{ kPa}$ ,  $F_T=20\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 284
- Σχήμα 6.9. Επίδραση της μερικής πίεσης του  $\text{H}_2$  α) στον ρυθμό σχηματισμού του CO σε λειτουργία ανοιχτού (0 mV) και κλειστού (-1000 mV και 400 mV) κυκλώματος και β) στην ηλεκτρεγερτική δύναμη του κελίου,  $T=725\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 1-10\text{ kPa}$ ,  $P_{\text{CO}_2} = 5,2\text{ kPa}$ ,  $F_T=20\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 285
- Σχήμα 6.10. Επίδραση του λογαρίθμου της μερικής πίεσης του  $\text{H}_2$  στον λογάριθμο του ρυθμού σχηματισμού του CO κάτω από συνθήκες ανοιχτού (0 mV) και κλειστού (-1000 mV και 400 mV) κυκλώματος,  $T=725\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 1-10\text{ kPa}$ ,  $P_{\text{CO}_2} = 5,2\text{ kPa}$ ,  $F_T=20\text{ cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_ 286

Σχήμα 6.11. Εξάρτηση του ρυθμού σχηματισμού του CO και του H<sub>2</sub>O από τον ρυθμό παροχής/απομάκρυνσης ηλεκτροχημικού οξυγόνου και από το επιβαλλόμενο, στο κελίο, δυναμικό, T= 725 °C, P<sub>H<sub>2</sub></sub> = P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 5,2 kPa, F<sub>T</sub>= 20 cm<sup>3</sup>/min. \_\_\_\_\_ 289

Σχήμα 6.12. Επίδραση του ρυθμού παροχής / απομάκρυνσης του ηλεκτροχημικού οξυγόνου στη μεταβολή του καταλυτικού ρυθμού, Δr, T= 725 °C, P<sub>H<sub>2</sub></sub> = P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 5,2 kPa, F<sub>T</sub>= 20 cm<sup>3</sup>/min. \_\_\_\_\_ 291

Σχήμα 6.13. Χαρακτηριστικά πυκνότητας ρεύματος – δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος – πυκνότητας ισχύος σε SOFC. α) Επίδραση της θερμοκρασίας του κελίου β) Επίδραση της αναλογίας P<sub>CO<sub>2</sub></sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub>, T= 700-800 °C, P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 5 kPa, P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 1,5 - 9 kPa, F<sub>T</sub>= 20 cm<sup>3</sup>/min. \_\_\_\_\_ 298

Σχήμα 6.14. Μετρήσεις Ποτενσιομετρίας Στερεού Ηλεκτρολύτη (SEP) της ενεργότητας του οξυγόνου, για τον προσδιορισμό της θερμοδυναμικά σταθερής οξειδωτικής κατάστασης του ηλεκτροδίου του παλλαδίου, στις εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες. Τα κλειστά σύμβολα (●) αντιστοιχούν σε μετρήσεις που έγιναν παρουσία CH<sub>4</sub>, ενώ η έντονη μαύρη γραμμή υποδηλώνει την ισορροπία Pd/PdO [106]. \_\_\_\_\_ 304

Σχήμα 6.15. Διαγράμματα Tafel των ισοβαρών μετρήσεων I – η, σε ατμόσφαιρες α) O<sub>2</sub>/He με P<sub>O<sub>2</sub></sub> ≈2 kPa και β) O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/He με P<sub>O<sub>2</sub></sub> ≈2 kPa και P<sub>CH<sub>4</sub></sub> =2,4 kPa, T=640-740 °C, F<sub>T</sub>=100cm<sup>3</sup>/min. \_\_\_\_\_ 307

Σχήμα 6.16. Διαγράμματα Tafel των ισόθερων μετρήσεων I – η, σε ατμόσφαιρες α) O<sub>2</sub>/He με P<sub>O<sub>2</sub></sub> =0,5 – 4,6 kPa στους 640 και στους 740 °C και β) O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/He με P<sub>O<sub>2</sub></sub> ≈2 kPa και P<sub>CH<sub>4</sub></sub> =1,25-4,93 kPa στους 640 και στους 740 °C, F<sub>T</sub>=100cm<sup>3</sup>/min. \_\_\_\_\_ 308

Σχήμα 6.17. Προσομοίωση του ανοδικού μέρους των πειραματικών καμπύλων I – η, βάσει της εξίσωσης Butler – Volmer, κατά την θερμική μετατροπή των ηλεκτροδίων του PdO σε μεταλλικό Pd, α) παρουσία και β) απουσία μεθανίου. \_\_\_\_\_ 312

Σχήμα 6.18. Επίδραση της θερμοκρασίας α) στους ρυθμούς σχηματισμού των προϊόντων και β) στους ρυθμούς των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα, P<sub>CH<sub>4</sub></sub> = P<sub>CO<sub>2</sub></sub> =4 kPa, T= 700-800 °C, F= 80cm<sup>3</sup>/min. \_\_\_\_\_ 327

Σχήμα 6.19. Επίδραση της μερικής πίεσης του CO<sub>2</sub>, α) στους ρυθμούς σχηματισμού των προϊόντων και β) στους ρυθμούς των επιμέρους αντιδράσεων, σε σταθερή P<sub>CH<sub>4</sub></sub> =4 kPa και σταθερή θερμοκρασία T=740 °C, F= 80cm<sup>3</sup>/min. \_\_\_\_\_ 328

Σχήμα 6.20. Επίδραση της μερικής πίεσης του CH<sub>4</sub>, α) στους ρυθμούς σχηματισμού των προϊόντων και β) στους ρυθμούς των επιμέρους αντιδράσεων, σε σταθερή P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 4 kPa και σταθερή θερμοκρασία T =740 °C, F= 80cm<sup>3</sup>/min. \_\_\_\_\_ 330

Σχήμα 6.21. Επίδραση της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης α) στους ρυθμούς σχηματισμού των προϊόντων και β) στους ρυθμούς των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα, P<sub>CH<sub>4</sub></sub> = P<sub>CO<sub>2</sub></sub> =4 kPa, T= 700-800 °C, F= 80cm<sup>3</sup>/min. \_\_\_\_\_ 332

Σχήμα 6.22. Επίδραση της θερμοκρασίας α) σε μίγμα P<sub>CH<sub>4</sub></sub> = P<sub>CO<sub>2</sub></sub> =4 kPa και β) σε ατμόσφαιρα P<sub>H<sub>2</sub></sub> =2kPa, στα χαρακτηριστικά τάσης-πυκνότητας ρεύματος και

πυκνότητας ισχύος-πυκνότητας ρεύματος του κελίου καυσίμου,  $F=80\text{cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_333

Σχήμα 6.23. Επίδραση της μερικής πίεσης του μεθανίου στα χαρακτηριστικά τάσης-πυκνότητας ρεύματος και πυκνότητας ισχύος-πυκνότητας ρεύματος του κελίου καυσίμου,  $P_{\text{CO}_2}=4\text{ kPa}$ ,  $T=800\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $F=80\text{cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_335

Σχήμα 6.24. Επίδραση της μερικής πίεσης του διοξειδίου του άνθρακα στα χαρακτηριστικά τάσης-πυκνότητας ρεύματος και πυκνότητας ισχύος-πυκνότητας ρεύματος του κελίου καυσίμου,  $P_{\text{CH}_4}=4\text{ kPa}$ ,  $T=800\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $F=80\text{cm}^3/\text{min}$ . \_\_\_\_\_336

# 1

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1. Εισαγωγή

Η αλματώδης βιομηχανική και τεχνολογική ανάπτυξη στα τέλη του 20<sup>ου</sup> αιώνα, αυξάνει ολοένα και περισσότερο τις παγκόσμιες ανάγκες για ενέργεια. Ο άνθρωπος, στην προσπάθειά του να παράγει τα απαραίτητα ποσά ενέργειας έτσι ώστε να διατηρήσει τον «σύγχρονο» τρόπο ζωής του, καταφεύγει στα ορυκτά καύσιμα. Η χρήση αυτών των πρώτων υλών συνδέεται ευθέως με την επιβάρυνση του περιβάλλοντος από μολυσματικούς παράγοντες που σχετίζονται άμεσα με την αλλαγή του παγκόσμιου κλίματος, μέσω του φαινόμενου του θερμοκηπίου.

Στα τέλη της δεκαετίας του 1940, έκανε την εμφάνισή του για πρώτη φορά το φωτοχημικό νέφος, που προέρχονταν από αντιδράσεις, όπου συμμετείχαν οξειδία του αζώτου και ενεργοί υδρογονάνθρακες, στην ατμόσφαιρα. Οι αρχικές προσπάθειες για τον περιορισμό αυτού του νέφους, κατευθύνονταν προς τη μείωση των εκπομπών των υδρογονανθράκων. Ωστόσο, πολύ σύντομα η έρευνα στράφηκε και προς τη μείωση των εκπομπών των οξειδίων του αζώτου, ενώ το ενδιαφέρον για τον έλεγχο των NO<sub>x</sub> (NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O) αυξήθηκε ραγδαία τα τελευταία χρόνια, λόγω του μεγάλου χρόνου παραμονής τους στην ατμόσφαιρα και της συμβολής τους στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Το 50% περίπου των οξειδίων του αζώτου, εκπέμπονται από κινητές πηγές (αυτοκίνητα, φορτηγά, λεωφορεία κ.α.), ενώ το υπόλοιπο ποσοστό τους προέρχεται από σταθερές πηγές κυρίως μέσω διεργασιών

καύσης, τόσο σε βιομηχανίες όσο και σε κατοικίες, για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Στα απαέρια των διεργασιών καύσης, τα NO<sub>x</sub> συναντώνται μαζί με διάφορες άλλες προσμίξεις (π.χ. άκαυστοι υδρογονάνθρακες, υδρατμοί, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>). Η αναγωγική καταστροφή των οξειδίων του αζώτου, με χρήση των εκλυόμενων άκαυστων υδρογονανθράκων ως αναγωγικού μέσου, αποτελεί μία πρωτότυπη μέθοδο, με μειωμένο κόστος και αυξημένη αποτελεσματικότητα. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η ελάττωση τόσο των NO<sub>x</sub> όσο και των εκλυόμενων υδρογονανθράκων, οι οποίοι όπως προαναφέρθηκε αποτελούν επίσης αέριους ρύπους.

Οι αυξημένες ανάγκες για ενέργεια, σε καμία περίπτωση δεν δικαιολογούν την αλόγιστη εκμετάλλευση του περιβάλλοντος. Καθαρό περιβάλλον σημαίνει καλύτερη ποιότητα ζωής, η οποία δεν θα πρέπει να θυσιάζεται στο βωμό της τεχνολογικής ανάπτυξης. Στα πλαίσια αυτά, ο άνθρωπος άρχισε να αναζητά άλλες πηγές ενέργειας με τις οποίες να μπορεί να στηρίζει τις ενεργειακές του ανάγκες (ατομικές και βιομηχανικές) και οι οποίες να μην επιβαρύνουν το περιβάλλον. Η στροφή του ενδιαφέροντος προς αυτή την κατεύθυνση τόσο από πλευράς έρευνας όσο και από πλευράς προτροπών του Παγκόσμιου Οργανισμού για την Προστασία του Περιβάλλοντος, οδήγησε στην ανάπτυξη πηγών ενέργειας φιλικών προς το περιβάλλον, οι οποίες δεν υστερούν σε απόδοση ενέργειας.

Στην προσπάθεια αυτή, η βιομηχανία αντικαθιστά τα καύσιμα υψηλής ρυπογόνου απόδοσης με καύσιμα με σημαντικά μειωμένη ρυπογόνο απόδοση. Το φυσικό αέριο, αποτελεί ένα τέτοιο καύσιμο, το οποίο αναμένεται να αποτελέσει μία από τις πλέον δυναμικές πηγές ενέργειας του 21<sup>ου</sup> αιώνα. Επίσης, το βιοαέριο που παράγεται κατά την αναερόβια ζύμωση, που πραγματοποιείται για την αποτελεσματική εκμετάλλευση των οργανικών αποβλήτων, παράγει μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, το μεθάνιο, οδηγώντας μ' αυτό τον τρόπο σε ένα καθαρότερο και πιο υγιεινό περιβάλλον. Επιπλέον γίνεται χρήση ειδικά διαμορφωμένων ηλεκτροχημικών διατάξεων, που μετατρέπουν την χημική ενέργεια απευθείας σε ηλεκτρική, σε υψηλές αποδόσεις με μηδενικές σχεδόν εκπομπές ρύπων (Κελία Καυσίμου).

Τα τελευταία χρόνια, η τεχνολογία του υδρογόνου απασχολεί εκτεταμένα την παγκόσμια έρευνα, αλλά και τις κυβερνήσεις, ως παράμετρος που προβλέπεται να μεταβάλει δραματικά την ενεργειακή και περιβαλλοντική κατάσταση. Η αύξηση των ενεργειακών αναγκών, η επιτάχυνση της εξάντλησης των ορυκτών

καυσίμων και η συνεχής υποβάθμιση του περιβάλλοντος στρέφουν εθνικούς και υπερεθνικούς φορείς στην προοπτική του H<sub>2</sub>, η ενεργειακή αξιοποίηση του οποίου προσφέρει εξαιρετικά υψηλές αποδόσεις μετατροπής ενέργειας (κελία καυσίμου) καθώς και τη δυνατότητα μηδενικής ρύπανσης.

Παράλληλα σημαντική ερευνητική προσπάθεια αφιερώνεται στην εφαρμογή Αντιδραστήρων Μembrάνης Στερεών Ηλεκτρολυτών (ΑΜΣΗ) στις διεργασίες παραγωγής «πράσινης» ενέργειας. Αποτελούν διατάξεις πανομοιότυπες με τα κελία καυσίμου και προσφέρουν αυξημένες αποδόσεις προϊόντων ή/και ηλεκτρικής ενέργειας. Οι ΑΜΣΗ φέρουν τοιχώματα από στερεό ηλεκτρολύτη και ένα τουλάχιστον από τα αντιδρώντα ή τα προϊόντα μίας αντίδρασης, τροφοδοτείται ή απομακρύνεται μέσω του στερεού ηλεκτρολύτη, προσφέροντας διάφορα πλεονεκτήματα, με προφανέστερο αυτό της ταυτόχρονης αντίδρασης και διαχωρισμού στην ίδια διάταξη. Σε υψηλές θερμοκρασίες και με την εφαρμογή πορωδών ηλεκτροδίων στις δύο πλευρές του στερεού ηλεκτρολύτη, επιτρέπουν την εκλεκτική διέλευση ιόντων (κυρίως O<sup>2-</sup> και H<sup>+</sup>) βρίσκοντας έτσι πολλές εφαρμογές στην ενίσχυση των καταλυτικών αντιδράσεων.

Πριν γίνει οποιαδήποτε αναφορά στα πειράματα που διεξήχθησαν στην παρούσα διατριβή, είναι απαραίτητο να γίνει αναφορά στους στερεούς ηλεκτρολύτες και τις αρχές που διέπουν την λειτουργία των ΑΜΣΗ. Για τον λόγο αυτό στο 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο αρχικά γίνεται αναφορά στα είδη και τις γενικές ιδιότητες των στερεών ηλεκτρολυτών. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στους αγωγούς ιόντων οξυγόνου και τους πρωτονιακούς αγωγούς υψηλών θερμοκρασιών, στους οποίους ανήκουν και οι στερεοί ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιήθηκαν. Στη συνέχεια αναλύονται οι εφαρμογές των στερεών ηλεκτρολυτών των δύο παραπάνω κατηγοριών. Ακολουθεί περιγραφή των τεχνικών της Ποτενσιομετρίας Στερεού Ηλεκτρολύτη, της Ηλεκτροχημικής Αντλησης Ιόντων καθώς και των Κελίων Καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη (αρχή λειτουργίας, πλεονεκτήματα, μειονεκτήματα). Τέλος, περιγράφεται η μελέτη της κινητικής των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διάταξη και τα επιμέρους τμήματά της, όπου γίνεται λεπτομερής αναφορά στα τρία είδη των πειραματικών ηλεκτροχημικών αντιδραστήρων που χρησιμοποιήθηκαν (ΑΜΣΗ αγωγού ιόντων οξυγόνου και ΑΜΣΗ αγωγού πρωτονίων απλού και διπλού θαλάμου). Τέλος περιγράφονται οι χρησιμοποιούμενες πειραματικές τεχνικές, οι

οποίες είναι: η τεχνική εναπόθεσης των ηλεκτροδίων, η τεχνική της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης, η λήψη των καμπύλων ρεύματος – υπέρτασης, η ποτενσιοστατική και γαλβανοστατική λειτουργία του κλειστού κυκλώματος, οι μετρήσεις χημικής κινητικής, οι μετρήσεις ηλεκτροχημικής τροποποίησης του καταλυτικού ρυθμού και η μελέτη των χαρακτηριστικών καμπύλων τάσης-πυκνότητας ρεύματος-πυκνότητας ισχύος, για ένα κελίο καυσίμου.

Το 4<sup>ο</sup> κεφάλαιο αναφέρεται στην αναγωγή των οξειδίων του αζώτου σε ΑΜΣΗ ιόντων οξυγόνου. Ξεκινάει με μια γενική αναφορά στις πηγές και τις επιπτώσεις των οξειδίων του αζώτου και ακολουθεί μία βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με την ηλεκτροχημική ενίσχυση της αναγωγής των οξειδίων του αζώτου σε ΑΜΣΗ. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης των φαινομένων πόλωσης στη διεπιφάνεια Pd/YSZ, για τη διερεύνηση των αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου. Ακολουθεί η μελέτη της ηλεκτροκαταλυτικής αναγωγής του N<sub>2</sub>O σε O<sup>2-</sup>-ΑΜΣΗ, τόσο σε καταλύτη Pd όσο και σε καταλύτη Pt, απουσία και παρουσία αναγωγικών μέσων. Τέλος, πραγματοποιείται η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων και προτείνεται ο πιθανός μηχανισμός της αντίδρασης, για κάθε εξεταζόμενη περίπτωση.

Το 5<sup>ο</sup> κεφάλαιο, σε αναλογία με το 4<sup>ο</sup> κεφάλαιο, αναφέρεται στην αναγωγή των οξειδίων του αζώτου σε ΑΜΣΗ αγωγού πρωτονίων. Επειδή στο προηγούμενο κεφάλαιο πραγματοποιήθηκε εκτενής αναφορά στη γενική χημεία των οξειδίων του αζώτου, το παρόν κεφάλαιο ξεκινάει με μια βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με τις μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε H<sup>+</sup>-ΑΜΣΗ. Ακολουθεί η παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων της μελέτης των φαινομένων πόλωσης σε κελίο στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού πρωτονίων του τύπου Fe/SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>2.975</sub>/Au παρουσία αερίων μιγμάτων υδρογόνου/He. Το υπόλοιπο κεφάλαιο ασχολείται με την ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή των οξειδίων του αζώτου (NO<sub>x</sub> και N<sub>2</sub>O) με ηλεκτρόλυση του ατμού, σε έναν αντιδραστήρα μεμβράνης στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού πρωτονίων του τύπου Pd/SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-a</sub>/Ag. Η μελέτη αυτή πραγματοποιείται τόσο απουσία όσο και παρουσία αναγωγικών μέσων, στα πλαίσια της προσπάθειας προσομοίωσης των απαερίων που εκπέμπονται από βιομηχανικές μονάδες παραγωγής ισχύος.

Στο 6<sup>ο</sup> κεφάλαιο, που αφορά στην παραγωγή υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας πραγματοποιείται μια αναλυτική βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με

την παραγωγή υδρογόνου τόσο σε ΑΜΣΗ αγωγών ιόντων οξυγόνου όσο και σε ΑΜΣΗ αγωγών πρωτονίων. Αμέσως μετά ακολουθεί η περιγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων της ηλεκτροκινητικής μελέτης της αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου (RWGS) σε κελίο του τύπου Pt/YSZ/Pt, και του πιθανού ρόλου της στην παραγωγή ενέργειας σε κελία καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC). Στη συνέχεια παρατίθενται τα αποτελέσματα της μελέτης της επίδρασης του μεθανίου στην κινητική πόλωσης και το μηχανισμό των ανοδικών ηλεκτροδίων Pd/PdO. Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να μελετηθεί στη συνέχεια η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου σε κελίο του τύπου Pd/YSZ/Ag. Τόσο η αντίδραση RWGS όσο η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης, εμπλέκονται στην παραγωγή υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα, και η διεξαγωγή τους σε κελία καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC), είναι δυνατό να οδηγήσει στην ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Τέλος, στο 7<sup>ο</sup> κεφάλαιο πραγματοποιείται μια ανακεφαλαίωση των συμπερασμάτων που προέκυψαν από τα πειράματα που διεξήχθησαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Επίσης, καταγράφονται και ορισμένες μελλοντικές προτάσεις για συνέχιση της παρούσας ερευνητικής προσπάθειας.



## 2

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

**2. Θεωρητικό Μέρος**

Οι αντιδραστήρες μεμβράνης στερεών ηλεκτρολυτών βρίσκουν εφαρμογές σε ένα πλήθος επιστημονικών πεδίων, όπως η μηχανική των χημικών αντιδράσεων, η ετερογενής κατάλυση, η ηλεκτροχημεία, η επιστήμη των υλικών κ.α. και γι' αυτό ελκύουν το επιστημονικό ενδιαφέρον εδώ και πολλά χρόνια. Παρουσιάζουν πλεονεκτήματα όπως ενισχυμένη καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα, συνδυασμό αντίδρασης και διαχωρισμού, απλότητα στον σχεδιασμό της διεργασίας και ασφάλεια στη χρήση.

**2.1. Είδη Μεμβρανών**

Ως μεμβράνη μπορεί να χαρακτηριστεί κάθε υλικό που επιτρέπει την εκλεκτική διέλευση μέσω της κύριας μάζας του, ενός τουλάχιστον από τα συστατικά του μίγματος, στο οποίο βρίσκεται εκτεθειμένο. Ανάλογα με την εκλεκτικότητα και την διαπερατότητά τους, οι μεμβράνες μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες: πορώδεις και συμπαγείς μεμβράνες.

Έχουν γίνει πολλές αξιόλογες επιστημονικές ανασκοπήσεις σχετικά με τις πορώδεις μεμβράνες, όπως εκείνη των Coronas και Santamaria [1], των Seidel-Morgenstern [2] και των Julbe et al [3]. Οι πορώδεις μεμβράνες προσφέρουν υψηλή διαπερατότητα των μορίων, αλλά με χαμηλή εκλεκτικότητα. Οι τυπικοί μηχανισμοί μεταφοράς των αερίων διαμέσου των πορωδών μεμβρανών είναι: η

μοριακή διάχυση και η ιξώδης ροή, η τριχοειδής συμπίκνωση, η διάχυση Knudsen, όπως επίσης και η επιφανειακή διάχυση. Οι πορώδεις μεμβράνες χρησιμοποιήθηκαν ευρύτατα και με επιτυχία σε πολλές αντιδράσεις οξειδωσης, όπως είναι η οξειδωτική σύζευξη του μεθανίου και η οξειδωτική αφυδρογόνωση του αιθανίου, προπανίου και βουτανίου.

Από την άλλη, οι συμπαγείς μεμβράνες έχουν σχετικά υψηλή εκλεκτικότητα σε κάποια είδη, αλλά μικρότερη διαπερατότητα σε σύγκριση με τις πορώδεις μεμβράνες. Σε μία συμπαγή μεμβράνη, η διαδικασία της μεταφοράς περιλαμβάνει διάχυση του οξυγόνου ή αναπήδηση των ιόντων μέσα στο πλέγμα. Οι συμπαγείς μεμβράνες περιλαμβάνουν τις μεταλλικές μεμβράνες (π.χ. Ag, Pd) και τις συμπαγείς μεμβράνες στερεού οξειδίου. Οι τελευταίες, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν περαιτέρω σε στερεούς ηλεκτρολύτες και σε μικτούς αγωγούς ιόντων – ηλεκτρονίων (Mixed Ion Electron Conductors – MIEC). Η ιοντική και η ηλεκτρονική αγωγιμότητα, για τους MIEC, είναι συγκρίσιμες. Ωστόσο, σε έναν στερεό ηλεκτρολύτη, η ιοντική αγωγιμότητα είναι εκείνη που υπερισχύει, όντας δύο ή περισσότερες τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την ηλεκτρονική αγωγιμότητα.

Οι στερεοί ηλεκτρολύτες ταξινομούνται συνήθως με βάση το ανιόν ή το κατιόν που άγουν. Μέχρι στιγμής έχουν ανακαλυφθεί αγωγοί ιόντων  $H^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Li^+$ ,  $O^{2-}$  και  $F^-$  και οι ιδιότητές τους έχουν μελετηθεί λεπτομερώς [4]. Από αυτούς, οι αγωγοί ιόντων οξυγόνου και οι αγωγοί πρωτονίων, χρησιμοποιούνται κυρίως στους Αντιδραστήρες Μembrάνης Στερεού Ηλεκτρολύτη (ΑΜΣΗ - SEMRs). Οι Marnellos και Stoukides [5] και ο Stoukides [6], πραγματοποίησαν λεπτομερείς ανασκοπήσεις, όπου παρουσίασαν την τωρινή κατάσταση των ΑΜΣΗ που χρησιμοποιούν αγωγούς ιόντων οξυγόνου. Πρόσφατα, ο Iwahara et al [7] παρουσίασε την προοπτική της τεχνολογίας υδρογόνου, χρησιμοποιώντας αγωγούς πρωτονίων, ενώ λίγο αργότερα οι Sundmacher et al [8] σε μια ανασκόπησή τους, συγκέντρωσαν πληροφορίες για όλη την ερευνητική εργασία που αφορά τους ΑΜΣΗ, εστιάζοντας στους αγωγούς  $O^{2-}$  και στους αγωγούς πρωτονίων υψηλών καθώς και χαμηλών θερμοκρασιών.

**2.2. Αντιδραστήρες Μembrάνης Στερεού Ηλεκτρολύτη (ΑΜΣΗ)**

Αντιδραστήρας μεμβράνης ονομάζεται ένας χημικός αντιδραστήρας, στον οποίο ένα τουλάχιστον από τα αντιδρώντα ή τα προϊόντα τροφοδοτείται ή απομακρύνεται, μερικώς ή εξολοκλήρου διαμέσου μίας μεμβράνης. Η χρήση αντιδραστήρων μεμβράνης προσφέρει διάφορα πλεονεκτήματα, με πλέον προφανές αυτό του συνδυασμού αντίδρασης και διαχωρισμού στην ίδια διάταξη [9]. Η εντατική έρευνα των τελευταίων δεκαετιών, οδήγησε στην ανάπτυξη υλικών που μπορούν να λειτουργήσουν ως μεμβράνες σε υψηλές θερμοκρασίες, μεταξύ των οποίων και οι στερεοί ηλεκτρολύτες. Η πλειοψηφία των καταλυτικών διεργασιών βιομηχανικού ενδιαφέροντος λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασίες μεταξύ 300 και 800 °C, με αποτέλεσμα τα υλικά αυτά να αποκτούν μεγάλο πρακτικό ενδιαφέρον [10].

Στη διεθνή βιβλιογραφία συναντώνται πολλές ανασκοπήσεις που αφορούν στις ιδιότητες, στις εφαρμογές και στις χρήσεις των αντιδραστήρων μεμβράνης στερεών ηλεκτρολυτών [11-19]. Οι εφαρμογές των στερεών ηλεκτρολυτών στην κατάλυση καλύπτονται εκτεταμένα στις ανασκοπήσεις των Vayenas [11], Burggraaf [12] και Stoukides [13] ήδη από τη δεκαετία του '80. Τα κύρια χαρακτηριστικά της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης της καταλυτικής ενεργότητας, σε αντιδραστήρες μεμβράνης στερεού ηλεκτρολύτη, περιέχονται επίσης στις ανασκοπήσεις του Vayena και των συνεργατών του, το 1992 και το 1996 [14,15,16]. Το 1994, ο Metcalfe συνόψισε τις εφαρμογές των στερεών ηλεκτρολυτών σταθεροποιημένης ζirkονίας στην κατάλυση [17]. Οι μελέτες ενεργοποίησης του μεθανίου με τη χρήση κυψελών στερεών ηλεκτρολυτών, έχουν συνοψισθεί ξεχωριστά, το 1991 και το 1995 [18,19]. Ένα κεφάλαιο της επισκόπησης του Amenomiya [20] και των συνεργατών του, για την οξειδωτική μετατροπή του μεθανίου, αφορούσε στις ηλεκτροχημικές μεθόδους ενώ το 1997 το σύγγραμμα των Gellings και Bouwmeester [21], κάλυψε εκτεταμένα τη θεωρία και τις εφαρμογές της ηλεκτροχημείας στερεάς κατάστασης. Μέχρι σήμερα, υπάρχουν πολλές πρόσφατες ανασκοπήσεις που αφορούν στους στερεούς ηλεκτρολύτες και τις εφαρμογές τους στους αντιδραστήρες μεμβράνης [6-8,22,23] και στα κελία καυσίμου [24,25], ενώ ο Βαγενάς και οι συνεργάτες του [26] παρουσίασαν συγκεντρωτικά και εκτεταμένα τη θεωρία και τις εφαρμογές της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης αντιδράσεων.

### 2.3. Στερεοί Ηλεκτρολύτες

Ο όρος στερεός ηλεκτρολύτης περιγράφει τα στερεά υλικά η αγωγιμότητα των οποίων οφείλεται ολικά ή μερικά στη μετακίνηση ιόντων μέσα από αυτά. Το 1834, ο M. Faraday ήταν ο πρώτος που διαπίστωσε την ύπαρξη τέτοιων υλικών όταν παρατήρησε ότι, σε υψηλή θερμοκρασία, ο φθοριούχος μόλυβδος ( $\text{PbF}_2$ ) μετατρέπεται σε ηλεκτρικό αγωγό λόγω της κίνησης των ιόντων φθορίου ( $\text{F}^-$ ) στο πλέγμα του  $\text{PbF}_2$ . Υπάρχει μεγάλη ποικιλία στερεών ενώσεων οι οποίες άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα λόγω της μετακίνησης ιόντων μέσω του πλέγματός τους, από σκληρά πυρίμαχα κεραμικά υλικά (όπως το  $\text{ZrO}_2$  ενισχυμένο με οξειδία τρισθενών μετάλλων), έως πολυμερή υλικά τα οποία εμφανίζουν ιοντική αγωγιμότητα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (όπως τα στερεά διαλύματα νατρίου σε αιθυλενοξείδιο) [4].

Οι ιδιότητες που χαρακτηρίζουν έναν στερεό ηλεκτρολύτη είναι η ειδική ιοντική αγωγιμότητα  $\sigma_i$  ( $\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) και ο αριθμός ιοντικής μεταφοράς  $t_i$ , ο οποίος ορίζεται από τη σχέση:

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_{total}} \quad (2.1)$$

όπου  $\sigma_{total}$  είναι η ολική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη εκφρασμένη επίσης σε  $\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Η ολική αγωγιμότητα αποτελεί το άθροισμα της αγωγιμότητας των διαφόρων ιόντων, που έχουν τη δυνατότητα να κινηθούν μέσα από το πλέγμα του ηλεκτρολύτη, και της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας:

$$\sigma_{total} = \sigma_e + \sum_i \sigma_i \quad (2.2)$$

όπου  $\sigma_e$  η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα και  $\sigma_i$  η αγωγιμότητα του ιόντος  $i$  [14,27].

Τα περισσότερα στερεά εμφανίζουν μη-μηδενική ιοντική αγωγιμότητα, οπότε με τον όρο στερεός ηλεκτρολύτης, συνηθίζεται να καλούνται τα στερεά, στα οποία ο λόγος της ιοντικής προς την ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα είναι μεγαλύτερος από 100 και ο αριθμός ιοντικής μεταφοράς προσεγγίζει τη μονάδα. Η ακόλουθη εμπειρική εξίσωση περιγράφει την **εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία**, για όλους σχεδόν τους τύπους στερεών ηλεκτρολυτών [14,27]:

$$\sigma = \sigma_o \cdot \exp\left(\frac{-E_{act}}{k_b \cdot T}\right) \quad (2.3)$$

όπου :

$E_{act}$  : η ενέργεια ενεργοποίησης της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη

$k_b$  : η σταθερά του Boltzmann

$T$  : η απόλυτη θερμοκρασία σε K

$\sigma_o$  : η αγωγιμότητα αναφοράς που εξαρτάται από τη συχνότητα μετακίνησης ενός ιόντος, τη συγκέντρωση των ευκίνητων ιόντων, το ιοντικό φορτίο και την απόσταση της ιοντικής μετατόπισης

Η ειδική αγωγιμότητα των στερεών ηλεκτρολυτών είναι μεγαλύτερη από εκείνη των ημιαγωγών ( $10^{-5}$ - $10^{-8}$  ohm<sup>-1</sup> ·cm<sup>-1</sup>) αλλά μικρότερη από αυτή των μετάλλων ( $10$  -  $10^5$  ohm<sup>-1</sup> ·cm<sup>-1</sup>) και μπορεί να συγκριθεί με την αντίστοιχη των υδατικών ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων [14,28,29]. Τα περισσότερα από αυτά τα υλικά άγουν με κάποιον από τους παρακάτω βασικούς μηχανισμούς [30]:

■ Μηχανισμός *Frenkel*: Η αγωγιμότητα οφείλεται σε μεταπηδήσεις ιόντων μεταξύ ενδοπλεγματικών θέσεων. Τα υλικά αυτής της κατηγορίας, ονομάζονται αγωγοί τύπου Frenkel.

■ Μηχανισμός *Schottky*: Η αγωγιμότητα οφείλεται σε μεταπηδήσεις οπών (αδιάθετες πλεγματικές θέσεις) μεταξύ κανονικών πλεγματικών θέσεων. Οι στερεοί ηλεκτρολύτες που ακολουθούν αυτό το μηχανισμό αγωγιμότητας ονομάζονται αγωγοί τύπου Schottky.

Υπάρχει επίσης και μία ταξινόμηση των στερεών ηλεκτρολυτών με βάση την «αιτία» που προκαλεί την αγωγιμότητα, δηλαδή το ιόν που μεταφέρεται (το ιόν που άγουν). Έτσι, οι κυριότερες κατηγορίες στις οποίες ταξινομούνται οι στερεοί ηλεκτρολύτες, είναι οι ακόλουθες [4,14]:

■ Αγωγοί  $O^{2-}$ , οι οποίοι είναι συνήθως στερεά διαλύματα οξειδίων δισθενών ή τρισθενών μετάλλων (π.χ.  $Y_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $Yb_2O_3$ ) [4].

■ Αγωγοί  $K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Pd^+$ ,  $Ti^+$ , όπως οι υποκατεστημένες β' και β''- αλουμίνες [31,32].

■ Αγωγοί  $Ag^+$ ,  $Cu^+$  από τους οποίους οι κυριότεροι είναι ο α-AgI και ο α-Ag<sub>3</sub>SI [4].

■ Αγωγοί  $\text{Na}^+$ , όπως οι υποκατεστημένες με  $\text{Na}^+$ ,  $\beta'$  και  $\beta''$ - αλουμίνες με σημαντική αγωγιμότητα σε θερμοκρασίες πάνω από  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε συσσωρευτές Na και αντιδραστήρες μεμβράνης [32,33].

■ Αγωγοί  $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^+$  στους οποίους περιλαμβάνονται τα πολυμερή τύπου Nafion [4], με αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου και οι πρωτονιακοί αγωγοί υψηλών θερμοκρασιών ( $> 500\text{ }^\circ\text{C}$ ) τύπου περοβσκίτη που χρησιμοποιούνται σε κελία καυσίμου και αντιδραστήρες μεμβράνης [31,32].

Από τις παραπάνω κατηγορίες, στους αντιδραστήρες μεμβράνης στερεών ηλεκτρολυτών χρησιμοποιούνται κυρίως οι αγωγοί  $\text{O}^{2-}$  και  $\text{H}^+$  γιατί οι περισσότερες βιομηχανικές διεργασίες αφορούν σε αντιδράσεις οξείδωσης και υδρογονώσεων – αφυδρογονώσεων. Οι δύο αυτές κατηγορίες χρησιμοποιούνται επίσης στα κελία καυσίμου στερεών ηλεκτρολυτών, τα οποία αποτελούν μία πολύ ενδιαφέρουσα εναλλακτική λύση για την παραγωγή και αποθήκευση ενέργειας [6]. Οι υπόλοιποι ιοντικοί αγωγοί χρησιμοποιούνται κυρίως σε συσσωρευτές στερεάς κατάστασης [34,35]. Εκτός από τους αμιγώς ιοντικούς αγωγούς σε εφαρμογές αντιδραστήρων μεμβράνης έχουν δοκιμασθεί και μικτοί αγωγοί ιόντων και ηλεκτρονίων [29]. Στο σημείο αυτό, πρέπει να αναφερθεί ότι οι ηλεκτρικές ιδιότητες των στερεών ηλεκτρολυτών, όπως ο αριθμός ιοντικής και ηλεκτρονιακής μεταφοράς, εξαρτώνται σημαντικά από τις συνθήκες λειτουργίας και η κατηγοριοποίηση των υλικών αυτών δεν πρέπει να είναι απόλυτη [4,29].

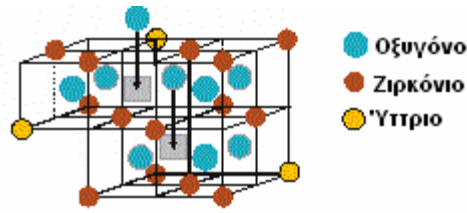
### 2.3.1. Αγωγοί Ιόντων Οξυγόνου

Στους αντιδραστήρες μεμβράνης, καθώς και στις περισσότερες εφαρμογές των στερεών ηλεκτρολυτών, χρησιμοποιούνται συνήθως οι αγωγοί  $\text{O}^{2-}$  κυρίως λόγω του ενεργειακού και βιομηχανικού ενδιαφέροντος των αντιδράσεων οξείδωσης. Στους παραπάνω αντιδραστήρες, το οξυγόνο μπορεί να τροφοδοτηθεί ηλεκτροχημικά στον καταλύτη και να μεταβάλλει τον ρυθμό και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης, ενώ κατά την αντίστροφη λειτουργία η διεξαγωγή οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων σε κελία αγωγών ιόντων οξυγόνου, είναι δυνατόν να οδηγήσει στην απευθείας μετατροπή της ελεύθερης ενέργειας της αντίδρασης σε ηλεκτρική με υψηλές αποδόσεις [4,9,12,24].

Το 1899, ο Nernst παρατήρησε ότι το μικτό οξείδιο 15 %κ.β.  $Y_2O_3-ZrO_2$  (Yttria Stabilized Zirconia, YSZ), συμπεριφέρονταν ως αγωγός  $O^{2-}$  σε υψηλές θερμοκρασίες [36]. Οι αγωγοί  $O^{2-}$  είναι συνήθως στερεά διαλύματα οξειδίων δισθενών ή τρισθενών μετάλλων ( $CaO$ ,  $La_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$  κ.α.) σε οξείδια τετρασθενών μετάλλων ( $ZrO_2$ ,  $ThO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $HfO_2$  κ.α.) [4]. Αναμιγνύοντας (σταθεροποιώντας) τα οξείδια αυτά με οξείδια χαμηλότερου σθένους γίνεται αντικατάσταση των κατιόντων τους από κατιόντα χαμηλότερου σθένους, όπως λ.χ. η αντικατάσταση του τετρασθενούς ιόντος του ζirkονίου ( $Zr^{4+}$ ) από το τρισθενές ιόν του υτρίου ( $Y^{3+}$ ) στην YSZ. Η σταθεροποίηση ενός οξειδίου από ένα άλλο είναι τόσο περισσότερο εφικτή, όσο οι ακτίνες των κατιόντων των δύο οξειδίων προσεγγίζουν η μία την άλλη και όσο ισχυρότεροι είναι οι δεσμοί μετάλλου οξυγόνου του προστιθέμενου οξειδίου από αυτούς του αρχικού οξειδίου [37]. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται οι κυριότεροι αγωγοί  $O^{2-}$  και η ιοντική αγωγιμότητα που εμφανίζουν στους 400 °C. Στην τρίτη στήλη του ίδιου πίνακα παρουσιάζεται ενδεικτικά η ενέργεια ενεργοποίησης της αγωγιμότητας  $O^{2-}$ . Η εξάρτηση της ειδικής αγωγιμότητας από το αντίστροφο της θερμοκρασίας δεν είναι πάντοτε γραμμική σε όλο το διάστημα των θερμοκρασιών και παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2. Στο ίδιο σχήμα τα YSZ, YbSZ και SSZ αναφέρονται στα υλικά 9%  $Y_2O_3 - ZrO_2$ ,  $Yb_2O_3-ZrO_2$  και  $Sc_2O_3-ZrO_2$ , αντίστοιχα [24].

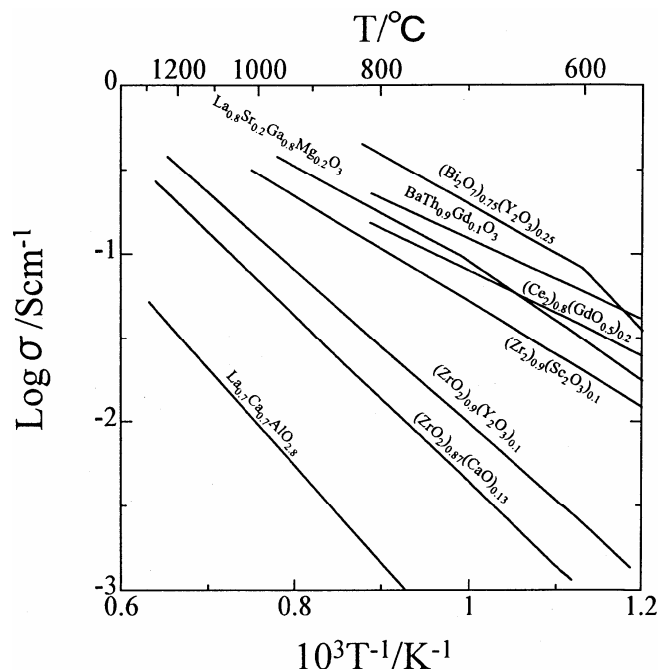
**Πίνακας 2.1.** Ηλεκτρικές ιδιότητες των κυριότερων αγωγών  $O_2$  [14]

Στερεός Ηλεκτρολύτης	Ιοντική Αγωγιμότητα στους 400 °C ( $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$ )	Ενέργεια Ενεργοποίησης, $E_{act}$ (eV)
$ZrO_2 + 12 \text{ mol\% } CaO$	$7,2 \times 10^{-6}$	1,1
$ZrO_2 + 9 \text{ mol\% } Y_2O_3$	$1,8 \times 10^{-4}$	0,8
$ZrO_2 + 10\% \text{ mol } Sm_2O_3$	$2,57 \times 10^{-5}$	0,95
$ZrO_2 + 8\% \text{ mol } Yb_2O_3$	$1,98 \times 10^{-4}$	0,75
$ZrO_2 + 10\% \text{ mol } Sc_2O_3$	$1,27 \times 10^{-3}$	0,65
$ThO_2 + 8 \text{ mol\% } Y_2O_3$	$6,29 \times 10^{-7}$	1,1
$ThO_2 + 5 \text{ mol\% } CaO$	$6,16 \times 10^{-8}$	1,1
$CeO_2 + 11 \text{ mol\% } La_2O_3$	$4,91 \times 10^{-5}$	0,91
$CeO_2 + 15 \text{ mol\% } CaO$	$5,63 \times 10^{-5}$	0,75
$HfO_2 + 8 \text{ mol\% } Y_2O_3$	$3,8 \times 10^{-6}$	1,1
$HfO_2 + 12 \text{ mol\% } CaO$	$4,57 \times 10^{-8}$	1,4



**Σχήμα 2.1.** Δομή της YSZ.

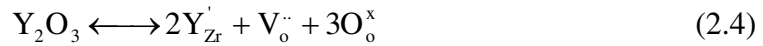
Από τους αγωγούς  $O^{2-}$  του πίνακα 2.1 η έρευνα εστιάζεται κυρίως στα μικτά οξειδία ζιρκονίας ( $ZrO_2$ ) και θόριας ( $ThO_2$ ) εξαιτίας της υψηλής τους ιοντικής αγωγιμότητας και άλλων χαρακτηριστικών τους, όπως η σκληρότητα, η μηχανική αντοχή και η χημική αδράνεια, που επιτρέπουν τη χρήση τους σε εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας [6]. Μία ομάδα στερεών διαλυμάτων  $Bi_2O_3$  παρουσιάζει υψηλότερη αγωγιμότητα  $O^{2-}$  από τις σταθεροποιημένες ζιρκονίες, αλλά η μικρή μηχανική αντοχή τους περιορίζει σημαντικά τις εφαρμογές τους [4,13]. Η YSZ, η οποία χρησιμοποιείται στις περισσότερες εφαρμογές, παρουσιάζει ειδική ιοντική αγωγιμότητα 0,14 S/cm στους 1000 °C. Η ζιρκονία σταθεροποιημένη με σκάνδια (SSZ) παρουσιάζει υψηλότερη αγωγιμότητα φθάνοντας στην παραπάνω τιμή από τους 780 °C [38].



**Σχήμα 2.2.** Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας των κυριότερων αγωγών ιόντων  $O^{2-}$  [24].

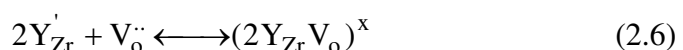
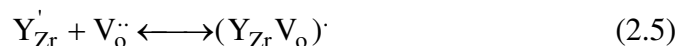


Όταν ένα δισθενές κατιόν ή δύο τρισθενή κατιόντα αντικαθιστούν ένα τετρασθενές κατιόν, τότε δημιουργείται μια κενή θέση πλεγματού οξυγόνου. Η αντικατάσταση των τετρασθενών  $Zr^{4+}$  από τα τρισθενή  $Y^{3+}$  οδηγεί στη δημιουργία οπών οξυγόνου, προκειμένου να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα [14,24] :



όπου, σύμφωνα με τον συμβολισμό Kroger – Vink [39,40], με  $Y'_{Zr}$  παριστάνονται τα τρισθενή ιόντα  $Y^{3+}$  με ενεργό φορτίο  $-1$  ως προς τα ιόντα  $Zr^{4+}$  που υποκαθιστούν. Στην παραπάνω εξίσωση με  $V_{O}^{\cdot\cdot}$  συμβολίζονται οι οπές οξυγόνου με ενεργό φορτίο  $+2$  σε σχέση με τα δισθενή  $O^{2-}$ , ενώ με  $O_x^{\cdot}$  τα ιόντα οξυγόνου του υποκατεστημένου οξειδίου. Σύμφωνα με την εξίσωση 2.4 η προσθήκη  $Y_2O_3$ , ενισχύει την ιοντική αγωγιμότητα [41], αυξάνοντας τη συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνου [14], ενώ επίσης σταθεροποιεί την κρυσταλλική δομή τύπου φθορίτη. Με τον τρόπο αυτό επίσης, διευρύνεται το εύρος των μερικών πιέσεων του οξυγόνου ( $P_{O_2}$ ), για το οποίο η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι αμελητέα σε σχέση με την ιοντική αγωγιμότητα. Το μέγιστο της ιοντικής αγωγιμότητας παρατηρείται σε μια συγκεκριμένη συγκέντρωση του προστιθέμενου οξειδίου χαμηλότερου σθένους. Συγκεκριμένα για την YSZ, αυτό συμβαίνει σε συγκέντρωση περίπου ίση με 9% κ.β.  $Y_2O_3$ . Η μείωση της αγωγιμότητας, για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες της προαναφερθείσας, οφείλεται τόσο στη σύζευξη των ελλειμμάτων όσο και στην εξάρτηση της κινητικότητας των ιόντων του οξυγόνου από τη συγκέντρωση.

Σε χαμηλές θερμοκρασίες, η αλληλεπίδραση  $Y'_{Zr} - V_{O}^{\cdot\cdot}$  οδηγεί στη δημιουργία των συμπλόκων [24] :

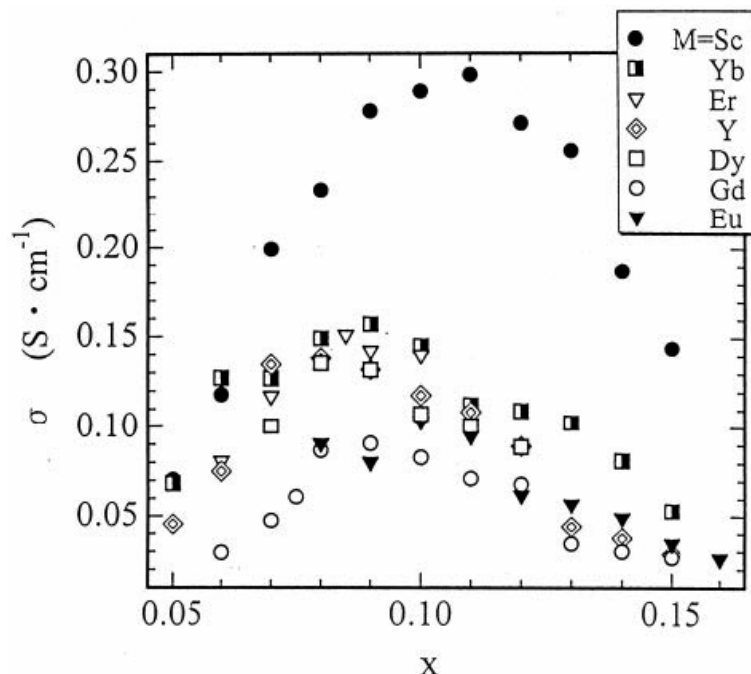


τα οποία σε υψηλότερες θερμοκρασίες διασπώνται σε  $V_{O}^{\cdot\cdot}$  και  $Y'_{Zr}$ . Η ιοντική αγωγιμότητα δίνεται από τη σχέση:

$$\sigma = e \cdot \mu \cdot [V_o^-] \quad (2.7)$$

όπου  $\mu$  είναι η κινητικότητα (mobility) των ιόντων οξυγόνου,  $[V_o^-]$  η συγκέντρωση των οπών οξυγόνου και  $e$  το ενεργό φορτίο του ηλεκτρονίου. Η αγωγιμότητα της ενισχυμένης ζirkονίας εξαρτάται από τη συγκέντρωση των οπών οξυγόνου και την ιοντική ακτίνα του υποκαταστάτη. Η ιοντική αγωγιμότητα συναρτησει της % κ.β. συγκέντρωσης διαφόρων υποκαταστατών της ζirkονίας, δίνεται στο Σχήμα 2.3 [24]. Η υποκατάσταση των  $Zr^{4+}$  από ιόντα  $Sc^{3+}$ , με παραπλήσια ιοντική ακτίνα, οδηγεί σε υψηλότερες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας.

Από το Σχήμα 2.3 φαίνεται ότι αρκετά υλικά παρουσιάζουν υψηλότερη αγωγιμότητα από την 9 % κ.β. YSZ. [42]. Παρόλο που η ιοντική της αγωγιμότητα δεν είναι μεγαλύτερη από αυτή άλλων ηλεκτρολυτών, είναι ο πλέον διαδεδομένος, εξαιτίας άλλων πλεονεκτημάτων του, όπως ότι εμφανίζει αγωγιμότητα ιόντων οξυγόνου σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος, ενώ διαθέτει υψηλή μηχανική αντοχή, μεγάλη σκληρότητα και χημική σταθερότητα σε συνθήκες ηλεκτρικής φόρτωσης και αντίδρασης.



**Σχήμα 2.3.** Εξάρτηση της αγωγιμότητας από τον βαθμό υποκατάστασης διαφόρων αγωγών ιόντων οξυγόνου, τύπου  $ZrO_2-Ln_2O_3$  ( $Ln$  = λανθανίδες), στους  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  [24].

Η ενέργεια ενεργοποίησης της αγωγιμότητας έχει βρεθεί να ελαττώνεται με την ελάττωση της ακτίνας του ιόντος και για την SSZ βρέθηκε να είναι της τάξης των 60 kJ/mol [43]. Μία πολύ περιεκτική ανασκόπηση των εργασιών που αφορούν στις ιδιότητες των στερεών ηλεκτρολυτών δημοσιεύθηκε από τους Etsell και Flengas [44] το 1970, ενώ το 1993 ο Minh συνόψισε τα αποτελέσματα των ηλεκτρολυτών στα SOFC [45]. Η ζirkονία που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη σταθεροποιήθηκε με 9 % mol  $Y_2O_3$ . Η ιοντική αγωγιμότητα του συγκεκριμένου ηλεκτρολύτη για θερμοκρασίες μεταξύ των 300 - 1200 °C υπολογίζεται με πολύ καλή προσέγγιση από την εξίσωση [28] :

$$\sigma_{O_2} = 240 \cdot \exp\left(\frac{-9700}{T}\right) (\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) \quad (2.8)$$

### 2.3.2. Αγωγοί πρωτονίων

Οι αγωγοί πρωτονίων ( $H^+$ ) διακρίνονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με τη θερμοκρασιακή περιοχή που παρουσιάζουν τη βέλτιστη λειτουργία ως ηλεκτρολύτες. Έτσι διακρίνονται σε: α) Αγωγούς πρωτονίων υψηλής θερμοκρασίας (High Temperature Proton Conductors- HTPC) και β) Αγωγούς πρωτονίων χαμηλής θερμοκρασίας (Low Temperature Proton Conductors – LTPC).

#### α) Αγωγοί πρωτονίων υψηλής θερμοκρασίας

Οι αγωγοί πρωτονίων υψηλής θερμοκρασίας, είναι μεμβράνες που προσφέρουν νέες δυνατότητες για τον σχεδιασμό ηλεκτροχημικών αντιδραστήρων. Το κεραμικό υλικό  $SrCe_{0,95}Yb_{0,05}O_{3-\alpha}$ , που θεωρείται τυπικός αγωγός πρωτονίων, είναι ένα στερεό διάλυμα βασισμένο στο οξείδιο  $SrCeO_3$  τύπου περοβσκίτη, στο οποίο 5% δημήτριο (Ce) αντικαθίσταται μερικώς από το υττέρβιο (Yb) [7]. Υπάρχουν και άλλα οξείδια τύπου περοβσκίτη, βασισμένα στο  $SrCeO_3$  ή στο  $BaCeO_3$ , τα οποία παρουσιάζουν επίσης πρωτονιακή αγωγιμότητα, όπου κάποια τρισθενή κατιόντα αντικαθιστούν μερικώς το δημήτριο (Ce). Τα οξείδια  $SrCeO_3$  και  $BaCeO_3$  δεν αποτελούν από μόνα τους καλούς αγωγούς. Αυτό γίνεται μόνο εφόσον ενισχυθούν με κατιόντα διαφορετικού σθένους, οπότε και σχηματίζουν

στερεά διαλύματα του γενικού μοριακού τύπου  $\text{SrCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-a}$  ή  $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-a}$ , όπου το  $M$  είναι μέταλλο της ομάδας των σπάνιων γαιών (Sc, Y, Yb κ.τ.λ.), το  $x$  είναι δείκτης μικρότερος από το μέγιστο όριο του εύρους σχηματισμού στερεού διαλύματος (συνήθως μικρότερο του 0,2) και το  $a$  αντιπροσωπεύει το πλήθος των κενών θέσεων οξυγόνου ανά μοναδιαίο κελί του πλέγματος του περοβσκίτη. Τα κεραμικά υλικά τύπου περοβσκίτη, παρουσιάζουν αγωγιμότητα p-τύπου όταν βρίσκονται σε οξειδωτικό περιβάλλον απουσία υδρογόνου ή υδρατμών σε υψηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, όταν βρίσκονται εκτεθειμένα σε ατμόσφαιρα που περιέχει υδρογόνο, σε υψηλές θερμοκρασίες, μειώνεται η ηλεκτρική τους αγωγιμότητα και εμφανίζεται η αγωγή των πρωτονίων.

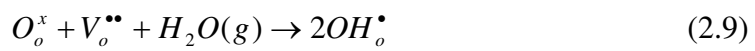
Μετά την ανακάλυψη των αγωγών πρωτονίων που ήταν βασισμένοι στο  $\text{SrCeO}_3$ , οξειδία βασισμένα στο  $\text{KTaO}_3$  και στα κεραμικά  $\text{Y}_2\text{O}_3$  αναφέρθηκε ότι παρουσίαζαν αγωγή πρωτονίων σε υψηλές θερμοκρασίες [46,47], αν και οι αγωγιμότητές τους δεν ήταν τόσο μεγάλες όσο εκείνες των περοβσκιτών που είναι βασισμένοι στο δημήτριο (Ce). Κάποια ενισχυμένα άλατα ζirkονίου βασισμένα σε  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$  ή  $\text{BaZrO}_3$  παρουσίασαν επίσης ίδια συμπεριφορά με τα παραπάνω άλατα του δημητρίου [48,49] αν και οι αγωγιμότητές τους ήταν περίπου μία τάξη μεγέθους πιο χαμηλές. Μία σειρά από σύμπλοκα περοβσκιτών, βασισμένα σε  $\text{Ba}_3(\text{CaNb}_2)\text{O}_9$  ή  $\text{Sr}_2(\text{ScNb})\text{O}_6$  αναφέρθηκε ότι παρουσιάζουν πρωτονιακή αγωγιμότητα εξίσου υψηλή με εκείνη των κεραμικών που είναι βασισμένα σε  $\text{BaCeO}_3$  [50].

Από όλα τα οξειδία που αναφέρθηκαν παραπάνω, τα κεραμικά που παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη αγωγιμότητα είναι εκείνα που βασίζονται στο  $\text{BaCeO}_3$ . Ωστόσο, η συνεισφορά των ιόντων του οξειδίου ως προς την αγωγή, αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αν και η αγωγιμότητα του κεραμικού που είναι βασισμένο στο  $\text{SrCeO}_3$  είναι σχετικά χαμηλή, ο αριθμός των πρωτονίων που μεταφέρονται, είναι μεγαλύτερος από εκείνον των αντίστοιχων κεραμικών του  $\text{BaCeO}_3$ . Η αγωγιμότητα των κεραμικών του ζirkονίου (ζirkονικά κεραμικά,  $\text{ZrO}_3^{-2}$ ) είναι χαμηλότερη από εκείνη των κεραμικών του δημητρίου (δημητρικά κεραμικά,  $\text{CeO}_3^{-2}$ ), αλλά υπερέρχουν από χημικής απόψεως και από την άποψη της μηχανικής τους ισχύος. Σε αντίθεση με τα δημητρικά, τα ζirkονικά κεραμικά αντιδρούν δύσκολα με όξινο διάλυμα και είναι σταθερά ως προς το αέριο διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο αντιδρά με τα δημητρικά κεραμικά κάτω από τους  $800\text{ }^\circ\text{C}$  και σχηματίζει ανθρακικά άλατα [51].

Πολλά είδη οξειδίων ή αλάτων, τα οποία είναι μη-περοβσκιτικά, είναι γνωστό ότι παρουσιάζουν αγωγή πρωτονίων σε υψηλές θερμοκρασίες, αν και οι πρωτονιακές τους αγωγιμότητες είναι σχετικά χαμηλές, σε σχέση με εκείνες των περοβσκιτικών οξειδίων που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Τέτοια παραδείγματα αποτελούν τα συστήματα  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  και  $\text{LaPO}_4$  [52,53]. Έχει αναφερθεί ότι ακόμα και η  $\alpha$ -αλούμινα ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) παρουσίασε καθαρή και σταθερή αγωγή πρωτονίων, σε υψηλή θερμοκρασία, αλλά η αγωγιμότητά της ήταν πολύ χαμηλή [54].

Η πρωτονιακή αγωγιμότητα αυτών των οξειδίων μπορεί να αποκτηθεί αν υπάρχουν ελλείμματα πρωτονίων. Η αγωγή των πρωτονίων γίνεται με δύο μηχανισμούς [8]. Ο πρώτος μηχανισμός, είναι η αναπήδηση του πρωτονίου, επίσης γνωστός και ως μηχανισμός Grotthus, κατά τον οποίο το πρωτόνιο αναπηδά ανάμεσα σε γειτονικά ιόντα οξυγόνου. Ο δεύτερος μηχανισμός είναι η μετακίνηση των ιόντων υδροξυλίου, επίσης γνωστός ως μηχανισμός «φορέα».

Τα ελλείμματα πρωτονίων μπορούν να σχηματισθούν μέσω της αντίδρασης ανάμεσα σε μόρια νερού και κενές θέσεις οξυγόνου, σύμφωνα με την εξίσωση:



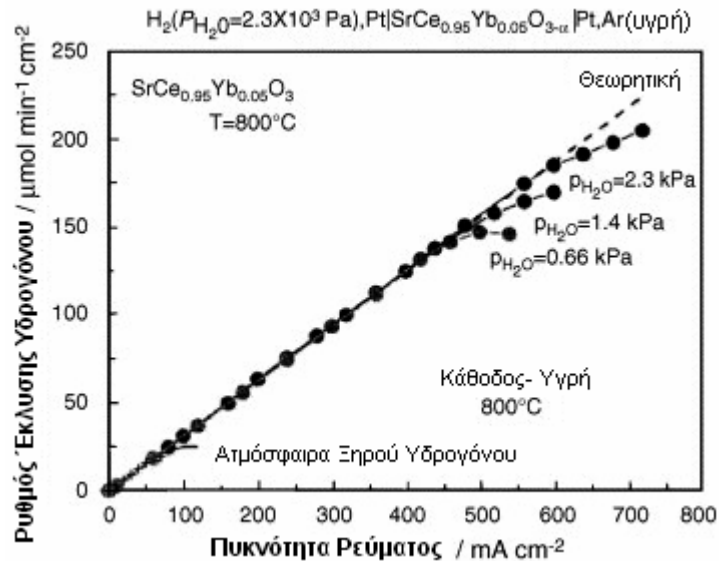
όπου σχηματίζονται δύο αποτελεσματικά θετικές ομάδες υδροξυλίου πάνω σε κανονικές θέσεις οξυγόνου. Ένας άλλος σημαντικός μηχανισμός που σχηματίζει ελλείμματα πρωτονίων, είναι η αντίδραση του υδρογόνου με οπές ηλεκτρονίων σύμφωνα με την εξίσωση :



κατά την οποία η παρουσία περίσσειας οπών είναι φανερά απαραίτητη.

Σε ατμόσφαιρα υδρογόνου, οι αγωγιμότητες είναι της τάξης των  $10^{-3}$  έως  $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  στους 873 – 1275 K. Η αγωγή των πρωτονίων διαπιστώθηκε με πειράματα μεταφοράς ηλεκτροχημικού υδρογόνου μέσα σε ατμόσφαιρα υδρατμών ή ατμών υδρογόνου. Ο ρόλος των υδρατμών φαίνεται στο σχήμα 2.4 [55]. Βρέθηκε ότι όταν χρησιμοποιήθηκαν υγροποιημένα καθοδικά φέροντα αέρια, ο ρυθμός έκλυσης υδρογόνου ακολουθούσε το νόμο του Faraday ακόμα και σε πολύ υψηλές πυκνότητες ρεύματος. Στο εύρος των εξεταζόμενων πιέσεων των υδρατμών, από  $6,6 \times 10^2$  έως  $2,3 \times 10^3 \text{ Pa}$ , η απόδοση του ρεύματος ήταν σχεδόν ίση με τη

μονάδα, μέχρι να προσεγγιστούν τιμές πυκνότητας ρεύματος ίσες με 450 – 600 mA/cm<sup>2</sup>, που ήταν 10 φορές μεγαλύτερες από ότι στην περίπτωση λειτουργίας που χρησιμοποιήθηκε ξηρό φέρον αέριο. Μία μεμβράνη αγωγού πρωτονίων υψηλής θερμοκρασίας μπορεί να βρει πολλές εφαρμογές, όπως στους αισθητήρες υδρογόνου ή υδρογονανθράκων, στο διαχωρισμό του υδρογόνου, στη μετατροπή ενέργειας και στη σύνθεση διαφόρων χημικών ουσιών.



**Σχήμα 2.4.** Εξάρτηση του ρυθμού έκλυσης H<sub>2</sub> στην κάθοδο από την πυκνότητα του ρεύματος που διαρρέει το κελίο [55].

β) Αγωγοί πρωτονίων χαμηλής θερμοκρασίας

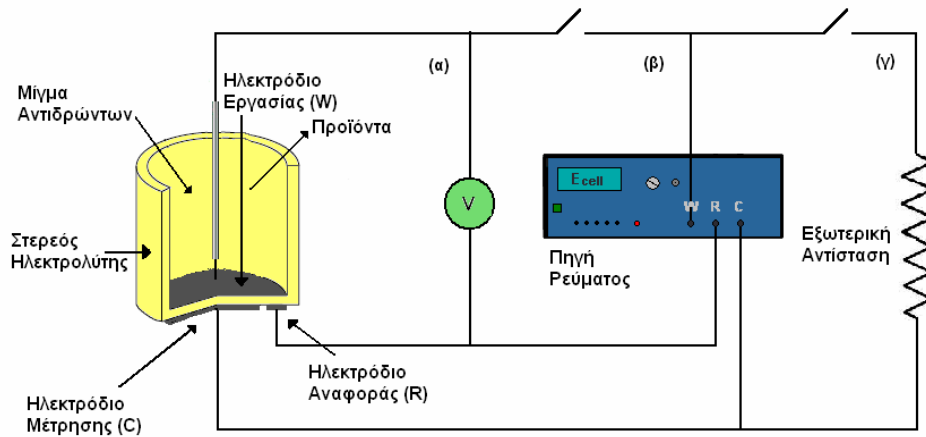
Οι πιο εδραιωμένοι αγωγός πρωτονίων είναι η πολυμερική ηλεκτρολυτική μεμβράνη (PEM) Nafion που διατίθεται στο εμπόριο από την εταιρία DuPont. Η μεμβράνη αυτή, είναι ένας πλήρως φθοριωμένος πολυμερικός αιθέρας υποκατεστημένος με ομάδες σουλφονικού οξέος [7]. Όταν οι όξινες ομάδες διαλύονται με νερό, η πολυμερική μεμβράνη (PEM) παρουσιάζει πρωτονιακή αγωγιμότητα. Λόγω του ότι η ύγρανση είναι απαραίτητη και λόγω του ότι υπάρχουν περιορισμοί ως προς τη μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας (<120 °C) των υλικών τύπου Nafion, γίνονται εντατικές έρευνες με σκοπό να δημιουργηθούν νέοι αγωγοί πρωτονίων. Η λειτουργία των PEM – αντιδραστήρων, ιδιαίτερα των κελίων καυσίμου που χρησιμοποιούνται στα μέσα μεταφοράς, θα ήταν πολύ πιο

απλουστευμένη αν οι μεμβράνες είχαν τη δυνατότητα να λειτουργούν χωρίς καθόλου ύγρανση και σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, μέχρι τους 200 °C.

Μία πολλά υποσχόμενη μεμβράνη, κατάλληλη για υψηλότερες θερμοκρασίες (μέχρι τους 200 °C) είναι η πολυβενζιμιδαζόλη (PBI) [7] από την εταιρία PEMEAS (πρώην Celanese). Η λειτουργία των μεμβρανών PBI χωρίς ύγρανση, σε υψηλότερες θερμοκρασίες επιτρέπει την τροφοδοσία μεγαλύτερων συγκεντρώσεων CO, σε κελία καυσίμου υδρογόνου (PEMFC), μαζί με το αέριο αναμόρφωσης, διότι σ' αυτές τις θερμοκρασίες η προσρόφηση του CO στον ανοδικό καταλύτη (Pt) δεν επηρεάζει την απόδοση του κελίου. Άλλες μεμβράνες που είναι πιθανόν να χρησιμοποιηθούν σε κελία καυσίμου τύπου PEM, είναι αγωγοί πρωτονίων πολυμερικής – κεραμικής σύνθεσης [56,57], και πολυαρωματικά πολυετεροκυκλικά υλικά όπως οι πολυσουλφόνες (PSU), πολυαιθεροσουλφόνη (PES), πολυαιθεροκετόνη (PEK), πολυαιθερο-αιθεροκετόνη (PEEK), και πολυφαίνυλο κυνοξαλίνη (PPQ) [58]. Τα τελευταία υλικά, θα πρέπει να ενισχυθούν με τα κατάλληλα οξέα για να επιτευχθεί η επιθυμητή πρωτονιακή αγωγιμότητα.

### 2.3.3. Εφαρμογές Στερεών Ηλεκτρολυτών

Στο Σχήμα 2.5 απεικονίζεται η αρχή λειτουργίας ενός κελίου στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού ιόντων  $O^{2-}$  ή  $H^+$ . Το κελίο αποτελείται από συμπαγή μεμβράνη στερεού ηλεκτρολύτη στις δύο πλευρές της οποίας βρίσκονται εναποτεθειμένα δύο πορώδη ηλεκτρόδια μετάλλου ή οξειδίου του μετάλλου. Τα ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς εκτίθενται σε ένα μίγμα αερίου το οποίο περιέχει οξυγόνο ή υδρογόνο, ενώ το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι εκτεθειμένο στο αντιδρών μίγμα και αποτελεί ταυτόχρονα και τον καταλύτη της χημικής αντίδρασης.



**Σχήμα 2.5.** Αρχή λειτουργίας κελίου στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού ιόντων οξυγόνου ή πρωτονίων.

- α. Ποτενσιομετρία στερεού ηλεκτρολύτη (S.E.P.)
- β. Ηλεκτροχημική άντληση ιόντων (E.I.P.)
- γ. Κελίο καυσίμου (S.O.F.C.)

Όταν το χημικό δυναμικό του οξυγόνου ή του υδρογόνου είναι διαφορετικό στις δύο πλευρές της μεμβράνης, αναπτύσσεται μία αυθόρμητη κινητήρια δύναμη η οποία επιτρέπει την διέλευση των ιονικών ηλεκτρο - ενεργών σωματιδίων ( $O^{2-}$  ή  $H^+$ ) διαμέσου της δομής του πλέγματος του ηλεκτρολύτη. Αυτή η διαδικασία συνοδεύεται από επιβολή ενός δυναμικού ή ηλεκτρικού ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων.

Τα δύο ηλεκτρόδια συνδέονται είτε σε ένα βολτόμετρο (περίπτωση α), είτε σε μία εξωτερική πηγή ισχύος (περίπτωση β), είτε σε μία ηλεκτρική αντίσταση (περίπτωση γ). Όσο το χημικό δυναμικό του οξυγόνου ή του υδρογόνου στα δύο ηλεκτρόδια διαφέρει, υπάρχει ωθούσα δύναμη μεταφοράς των ιονικών ηλεκτρο - ενεργών σωματιδίων ( $O^{2-}$  ή  $H^+$ ) διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη και το κελίο είναι δυνατό να λειτουργήσει σε μία από τις παρακάτω μορφές:

#### α) Λειτουργία Ανοικτού Κυκλώματος

Η αυθόρμητη τάση των ιόντων οξυγόνου ή πρωτονίων να μετακινηθούν προς την πλευρά της μεμβράνης με την πιο χαμηλή περιεκτικότητα, εξισορροπείται από την τεράστια αντίσταση του βολτόμετρου (περίπτωση α), σχήμα 2.5). Κατά συνέπεια, αναπτύσσεται ένα δυναμικό ανάμεσα στα ηλεκτρόδια, το οποίο αντιστοιχεί στο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος που μπορεί να



υπολογιστεί από την εξίσωση του Nernst (H.E.Δ.-Ηλεκτρεγερτική Δύναμη) και μπορεί να συσχετισθεί απευθείας με την διαφορά του χημικού δυναμικού των ηλεκτρο – ενεργών ιοντικών σωματιδίων στις δύο πλευρές της μεμβράνης του στερεού ηλεκτρολύτη. Για τον λόγο αυτό, στην προκειμένη περίπτωση, δεν υπάρχει δίκτυο ρεύματος διαμέσου του ηλεκτρολύτη. (Ποτενσιομετρία Στερεού Ηλεκτρολύτη - SEP).

### **β) Λειτουργία Κλειστού Κυκλώματος**

Κάθε φορά που επιβάλλεται ένα εξωτερικό δυναμικό ή ένα ρεύμα με την βοήθεια ενός Γαλβανοστάτη – Ποτενσιοστάτη (περίπτωση (β), σχήμα 2.5), προκαλείται μία ελεγχόμενη ροή ιόντων που τροφοδοτούνται προς ή απομακρύνονται από το ηλεκτρόδιο εργασίας / καταλύτη, παρέχοντας μία σημαντική αντιστρεπτή μεταβολή στον ρυθμό της αντίδρασης [26]. Ένα ηλεκτρικό ρεύμα, έντασης  $I$ , αντιστοιχεί σε μία ισοδύναμη ροή ιόντων ανά δευτερόλεπτο ίση με  $I/(n \cdot F)$  [ $n$  είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις (2.12 και 2.13)] προς ή από το ηλεκτρόδιο εργασίας, σύμφωνα με το νόμο του Faraday (Ηλεκτροχημική Άντληση Ιόντων - EIP).

Αντίστοιχα, (περίπτωση (γ) Σχήμα 2.5) μία αντίδραση που παράγει ή καταναλώνει ιόντα, στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας, διατηρεί την διαφορά της συγκέντρωσης των ανιόντων οξυγόνου ή των πρωτονίων, στις δύο πλευρές του ηλεκτρολύτη και κατά συνέπεια αναπτύσσεται ηλεκτρικό ρεύμα ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια (Κελιά Καυσίμου – Fuel Cell).

**Οι κυριότερες εφαρμογές του κελίου του Σχήματος 2.5. είναι οι παρακάτω:**

1. **Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες** (περίπτωση (α)), όταν το δυναμικό του κελίου επηρεάζεται από την συγκέντρωση των συστατικών της αέριας φάσης, το κελίο είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των συστατικών αυτών, τόσο σε ανοικτό (ποτενσιομετρία) όσο και σε κλειστό κύκλωμα (αμπερομετρία, κουλομετρία κ.α.) [59].
2. **Αντιδραστήρες Μεμβράνης Στερεού Ηλεκτρολύτη** (περίπτωση (β)), όπου ο στόχος είναι η ηλεκτροχημική τροποποίηση της καταλυτικής ενεργότητας προς

υψηλότερους ρυθμούς αντίδρασης [60,61] και η αύξηση της εκλεκτικότητας προς την παραγωγή των επιθυμητών προϊόντων.

3. **Κελία Καυσίμου Στερεών Ηλεκτρολύτων (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC)**, (περίπτωση (γ)), όταν το κελίο λειτουργεί σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος και τα αντιδρώντα τροφοδοτούνται στη μία πλευρά του ηλεκτρολύτη ενώ οξυγόνο τροφοδοτείται μέσω του στερεού ηλεκτρολύτη, από την κάθοδο. Με τον τρόπο αυτό, η ελεύθερη ενέργεια της χημικής αντίδρασης, μετατρέπεται απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια, παρακάμπτοντας τους θερμοδυναμικούς περιορισμούς των συμβατικών θερμικών μηχανών [62,63].

4. **Μπαταρίες Στερεής Κατάστασης**. Από την άποψη του σχεδιασμού των χημικών αντιδραστήρων, τα κελιά καυσίμου στερεών οξειδίων είναι ισοδύναμα με αντιδραστήρες συνεχούς ροής. Ανάλογα, οι μπαταρίες στερεής κατάστασης είναι δυνατό να προσομοιαστούν με ηλεκτροχημικούς αντιδραστήρες ασυνεχούς λειτουργίας, όπου οι πιο γνωστές είναι οι μπαταρίες αγωγών  $\text{Li}^+$  [64].

5. **Διαχωριστές Οξυγόνου**. Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά των κελίων στερεού ηλεκτρολύτη είναι η δυνατότητα να διαχωρίζουν το άζωτο και το οξυγόνο του αέρα και συνεπώς να παράγεται καθαρό οξυγόνο για βιομηχανικές εφαρμογές. Εκτός των παραδοσιακών μεθόδων διαχωρισμού του οξυγόνου από τον αέρα, η χρήση συμπαγών κεραμικών μεμβρανών, αποτελεί μία ελκυστική μέθοδο κυρίως εξαιτίας της δυνατότητας της επί τόπου χρήσης του οξυγόνου στην μερική οξείδωση των ελαφρών υδρογονανθράκων, όπως είναι η παραγωγή αερίου σύνθεσης από μεθάνιο, η παραγωγή αιθυλενίου από αιθάνιο, η οξειδωτική σύζευξη του μεθανίου κ.τ.λ. [65].

Όσον αφορά στους **αγωγούς πρωτονίων υψηλής θερμοκρασίας**, αυτοί παρουσιάζουν ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών [7]. Έχουν δύο θεμελιώδεις λειτουργίες οι οποίες μπορούν να βρουν εφαρμογή σε πρωτονιακές διατάξεις. Πρόκειται για λειτουργίες που βασίζονται είτε στην ανάπτυξη ηλεκτρεγερτικής δύναμης (H.E.Δ. – EMF), είτε στην ηλεκτροχημική διέλευση υδρογόνου μέσα στα στερεά.

Η λειτουργία της H.E.Δ. βασίζεται σ' ένα είδος γαλβανικού κελίου που χρησιμοποιεί στερεό ηλεκτρολύτη αγωγό πρωτονίων. Όταν η H.E.Δ. χρησιμοποιείται ως ηλεκτρικό σήμα, το οποίο εξαρτάται από το χημικό δυναμικό

του υδρογόνου σε συγκεκριμένη χημική μορφή, η συσκευή ονομάζεται αισθητήρας υδρογόνου. Όταν χρησιμοποιείται η ηλεκτρική ενέργεια του κελίου, η συσκευή ονομάζεται κελίο καυσίμου.

Άλλη μια σημαντική λειτουργία των αγωγών πρωτονίων είναι η ηλεκτροχημική διέλευση υδρογόνου, η οποία βασίζεται στην επιλεκτική διέλευση των πρωτονίων μέσα στα στερεά. Η λειτουργία αυτή βρίσκει εφαρμογή στο διαχωρισμό υδρογόνου ή στην ανάκτηση υδρογόνου από αέρια μίγματα, και οι συσκευές στην περίπτωση αυτή ονομάζονται αντλίες υδρογόνου. Η ανάκτηση υδρογόνου από ενώσεις που περιέχουν στο μόριό τους υδρογόνο, όπως μόρια νερού ( $H_2O$ ) και υδρόθειου ( $H_2S$ ), είναι επίσης πιθανή χρησιμοποιώντας αγωγούς πρωτονίων και τότε πρόκειται για ηλεκτρολυτικές συσκευές.

Υπάρχουν πολλές παραλλαγές αυτών των συσκευών. Στον πίνακα 2.2 παρουσιάζονται όλες οι πιθανές συσκευές που χρησιμοποιούν αγωγούς πρωτονίων υψηλής θερμοκρασίας (HTPC) κατηγοριοποιώντας τις ανάλογα με την λειτουργία στην οποία βασίζονται. Από αυτές μόνο οι αισθητήρες υδρογόνου έχουν εμπορευματοποιηθεί, αλλά πολλές από αυτές χρησιμοποιούνται σε εργαστήρια σε βοηθητικές συσκευές.

#### **Οι κυριότερες πρωτονιακές συσκευές είναι οι παρακάτω:**

1. **Αισθητήρες υδρογόνου και υδρατμών.** Οι αγωγοί πρωτονίων οι οποίοι πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ως αισθητήρες αερίων ρευμάτων υψηλής θερμοκρασίας, πρέπει να πληρούν τις ακόλουθες ιδιότητες [7]:

- Υψηλή αγωγιμότητα πρωτονίων.
- Χαμηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα.
- Καλή χημική σταθερότητα.
- Καλές μηχανικές ιδιότητες.

Η λειτουργία των αισθητήρων υδρογόνου και υδρατμών στηρίζεται στην αρχή λειτουργίας των κελίων συγκέντρωσης αερίων. Η αρχή λειτουργίας του κελίου συγκέντρωσης υδρογόνου απεικονίζεται στο σχήμα 2.5.

Πίνακας 2.2. Εφαρμογές αγωγών πρωτονίων υψηλής θερμοκρασίας [7].

ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ	ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ
Αναπτυσσόμενη Ηλεκτρεγερτική Δύναμη (Η.Ε.Δ.)	Ηλεκτρικό σήμα	Αισθητήρες αερίου Υδρογόνου
		Αισθητήρες Υδρατμών
		Αισθητήρες Υδρογονανθράκων
		Αισθητήρες ενεργότητας Υδρογόνου σε τήγματα μετάλλων
		Αισθητήρες ισοτόπων $H^+ - D^+$
	Αναπτυσσόμενη Ισχύς	Κελία Καυσίμου
Ηλεκτροχημική Αντληση/Απομάκρυνση Υδρογόνου	Διαχωρισμός	Ανάκτηση Υδρογόνου
		Αντλία Υδρογόνου για τον Κύκλο του $T_2$ (τρίτιο)
		Ρυθμιστής πίεσης αερίου Υδρογόνου
		Αντλία Υδρατμών
		Συμπυκνωτής Ισοτόπων
	Ηλεκτρόλυση	Ηλεκτρολυτική συσκευή υδρατμών για ανάκτηση υδρογόνου
		Ηλεκτρολυτική συσκευή $H_2S$ για αποθείωση
		Ηλεκτρολυτική συσκευή $HCl$ για ανάκτηση $Cl_2$
		Ηλεκτρολυτική συσκευή για απομάκρυνση $NO_x$
		Ηλεκτρολυτική συσκευή για τον Κύκλο του $T_2$ (τρίτιο)
	Αντίδραση	Αντιδραστήρες μεμβράνης για την Υδρογόνωση και την Αφυδρογόνωση οργανικών ενώσεων

Η ηλεκτρεργετική δύναμη (Η.Ε.Δ.) η οποία αναπτύσσεται στο κελίο αυτό, όπου ο στερεός ηλεκτρολύτης είναι αγωγός πρωτονίων, αυξάνεται με την αύξηση της μερικής πίεσης του υδρογόνου στους θαλάμους εκατέρωθεν του ηλεκτρολύτη. Σαν άνοδος καθίσταται το ηλεκτρόδιο με τη μεγαλύτερη μερική πίεση υδρογόνου. Η θεωρητική τιμή της Η.Ε.Δ. του κελίου, δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$E_o = \left( \frac{RT}{2F} \right) \ln \left( \frac{P_{H_2(I)}}{P_{H_2(II)}} \right) \quad (2.11)$$

όπου,

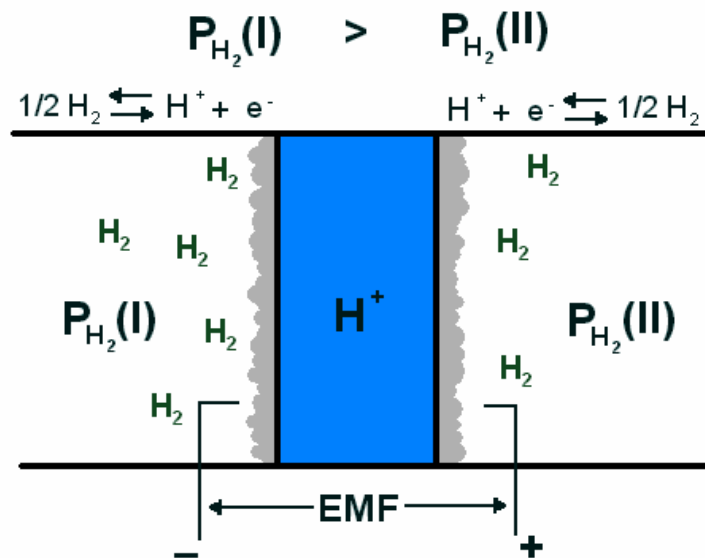
F: σταθερά του Faraday ( $C \cdot mol^{-1}$ ),

R: παγκόσμια σταθερά των ιδανικών αερίων ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ),

T: θερμοκρασία (K) και

$P_{H_2(I)}$ ,  $P_{H_2(II)}$ : μερική πίεση υδρογόνου στους θαλάμους (I) και (II).

Η παραπάνω εξίσωση επιτρέπει τον υπολογισμό της μερικής πίεσης του υδρογόνου στο θάλαμο II ( $P_{H_2(II)}$ ) με δεδομένη και σταθερή τη μερική πίεση του υδρογόνου στο θάλαμο I ( $P_{H_2(I)}$ ). Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος που θα αναπτύσσεται θα είναι ανάλογο της μερικής πίεσης  $P_{H_2(II)}$  στο θάλαμο II.



Σχήμα 2.6. Κελίο Συγκέντρωσης Υδρογόνου.

Σχετικά με την αρχή λειτουργίας του κελίου συγκέντρωσης υδρατμών, αυτή είναι ανάλογη της προηγούμενης περίπτωσης καθιστώντας έτσι δυνατό να υπολογιστεί η μερική πίεση των υδρατμών στον θάλαμο II ( $P_{H_2O}(II)$ ), με δεδομένη και σταθερή τη μερική πίεση των υδρατμών στο θάλαμο I ( $P_{H_2O}(I)$ ).

**2. Ηλεκτρόλυση υδρατμών για παραγωγή υδρογόνου.** Η εφαρμογή των αγωγών πρωτονίων στην ηλεκτρόλυση υδρατμών με σκοπό την παραγωγή υδρογόνου, παρέχει τη δυνατότητα παραγωγής καθαρού υδρογόνου αφού μόνον πρωτόνια μετακινούνται κατά μήκος του αγωγού προς την κάθοδο. Στην συνέχεια αναφέρονται τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η χρήση αγωγών πρωτονίων και γενικότερα στερεών ηλεκτρολυτών στην ηλεκτρόλυση του νερού και στις θερμοχημικές μεθόδους παραγωγής του υδρογόνου [7]:

- i) Υψηλός συντελεστής απόδοσης ενέργειας για την παροχή υδρογόνου.
- ii) Ο ηλεκτρολύτης υδρατμών είναι δυνατό να λειτουργεί αντιστρόφως και ως κελίο καυσίμου.

**3. Διαχωρισμός υδρογόνου και αντλία υδρογόνου.** Πρωτόνια που σχηματίζονται στην άνοδο αναγκάζονται να κατευθυνθούν προς την κάθοδο και να αποφορτισθούν προς σχηματισμό υδρογόνου. Συνεπώς, το ηλεκτροχημικό κελίο είναι δυνατό να εφαρμοστεί για την ανάκτηση καθαρού υδρογόνου από αέρια μίγματα όπως επίσης και να χρησιμοποιηθεί σε αντιδράσεις υδρογονώσεων ή αφυδρογονώσεων. Έτσι είναι εφικτή η ανάκτηση καθαρού υδρογόνου σε διεργασία ενός βήματος, σε αντίθεση με τον συμβατικό διαχωριστή.

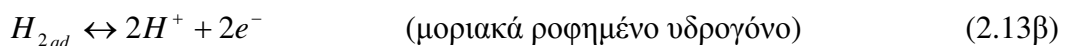
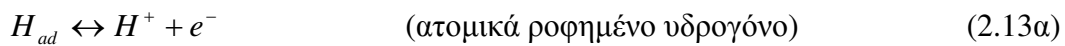
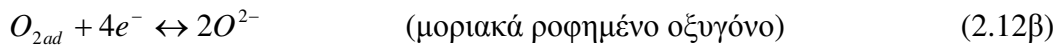
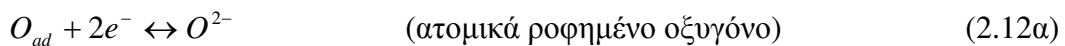
#### **2.4. Ποτενσιομετρία Στερεού Ηλεκτρολύτη**

Η αρχή λειτουργίας της ποτενσιομετρίας στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Electrolyte Potentiometry, SEP) παριστάνεται από την περίπτωση (α) του Σχήματος 2.5. και αφορά στη συνεχή μέτρηση της ενεργότητας του ροφημένου οξυγόνου ή υδρογόνου σε στερεές καταλυτικές επιφάνειες κατά τη διάρκεια μίας χημικής αντίδρασης [11-16,59,62,63]. Το ηλεκτρόδιο εργασίας, βρίσκεται σε επαφή με το αντιδρών μίγμα και αποτελεί τον καταλύτη της υπό μελέτη αντίδρασης. Το δεύτερο ηλεκτρόδιο λειτουργεί ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και

βρίσκεται σε επαφή με κάποιο αέριο αναφοράς (αέριο γνωστής μερικής πίεσης οξυγόνου, π.χ. αέρας). Τα δύο ηλεκτρόδια της διάταξης πρέπει να είναι πορώδη, έτσι ώστε να σχηματίζεται μία τριεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη/αέριας φάσης (three phase boundary – t.p.b), η οποία είναι απαραίτητη για τη διεξαγωγή της ηλεκτροδιακής αντίδρασης. Η τεχνική SEP έγκειται στη μέτρηση της διαφοράς δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων με τη χρήση ενός απλού βολτομέτρου με άπειρη αντίσταση.

Για τον υπολογισμό του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος με την μέθοδο αυτή, είναι βασικό να γίνουν πρώτα κάποιες παραδοχές [6]. Αυτές είναι οι εξής:

1. Ο στερεός ηλεκτρολύτης είναι καθαρά αγωγός ιόντων οξυγόνου (ή καθαρά αγωγός πρωτονίων).
2. Η κύρια ηλεκτρολυτική αντίδραση ανταλλαγής φορτίου που λαμβάνει χώρα είναι η οξειδοαναγωγή του μοριακού ή του ατομικού οξυγόνου (ή του μοριακού ή του ατομικού υδρογόνου) και η αντίδραση αυτή βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία.



3. Τα ηλεκτρόδια εργασίας και αναφοράς είναι κατασκευασμένα από το ίδιο μέταλλο και βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία και πίεση.
4. Στο πορώδες φιλμ του ηλεκτροδίου εργασίας / καταλύτη, δεν υπάρχουν βαθμίδες συγκέντρωσης των διαφόρων συστατικών. Δηλαδή, το χημικό δυναμικό του οξυγόνου (ή του υδρογόνου) παραμένει σταθερό σε όλη την έκταση της καταλυτικής επιφάνειας.

Σύμφωνα με τις πρώτες εργασίες στη δεκαετία του '70 [59,62,63], έχει διευκρινισθεί ότι η παραπάνω συμπεριφορά των κελιών των στερεών ηλεκτρολυτών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μέτρηση της ενεργότητας του οξυγόνου ή του υδρογόνου που βρίσκεται προσροφημένο στο ηλεκτρόδιο εργασίας / καταλύτη. Η θερμοδυναμική ενεργότητα του **ατομικού** οξυγόνου ή του

υδρογόνου, που βρίσκονται προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη, μπορούν να υπολογιστούν χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες αντίστοιχες εξισώσεις:

$$\ln \frac{\alpha_{O,W}}{\alpha_{O,R}} = \frac{n \cdot F \cdot E}{R \cdot T} \quad \text{και} \quad \ln \frac{\alpha_{H,W}}{\alpha_{H,R}} = \frac{n \cdot F \cdot E}{R \cdot T} \quad (2.14)$$

όπου:

$n$  είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων, τα οποία συμμετέχουν στην κύρια ηλεκτροχημική αντίδραση, που πραγματοποιείται μέσα στο κελίο,  $F$  είναι η σταθερά του Faraday,  $R$  είναι σταθερά των ιδανικών αερίων,  $T$  είναι η απόλυτη θερμοκρασία,  $E$  είναι η ηλεκτρεγερτική δύναμη του κελίου (emf) και  $a_i$  είναι η ενεργότητα του ατομικά προσροφημένου οξυγόνου ή υδρογόνου, πάνω στο ηλεκτρόδιο εργασίας (W) ή στο ηλεκτρόδιο αναφοράς (R), αντίστοιχα [6,11,12,16,60,63].

Η παραπάνω μέθοδος, που ονομάζεται Ποτενσιομετρία Στερεού Ηλεκτρολύτη (Solid Electrolyte Potentiometry, (SEP)) σε συνδυασμό με μετρήσεις κινητικής, έχει χρησιμοποιηθεί για την μελέτη του μηχανισμού πολλών χημικών αντιδράσεων πάνω σε διάφορα ηλεκτρόδια / καταλύτες (Ni, Ag, Fe, Pd, κ.α.).

Συγκεκριμένα, στην περίπτωση των **αγωγών ιόντων οξυγόνου**, η διαφορά δυναμικού  $V_{WR}$ , μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, σε ανοικτό κύκλωμα, είναι ίση με:

$$V_{WR}^o = \frac{1}{n \cdot F} (\mu_{O_2,W} - \mu_{O_2,R}) \quad (2.15)$$

όπου:

$\mu_{O_2,W}$ : το χημικό δυναμικό του μοριακού οξυγόνου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας και

$\mu_{O_2,R}$ : το χημικό δυναμικό του μοριακού οξυγόνου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου αναφοράς

Το χημικό δυναμικό του προσροφημένου οξυγόνου, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, δίνεται από τη σχέση :

$$\mu_{O_2} = \mu_{O_2,g}^o + RT \ln \alpha_o^2 \quad (2.16)$$



όπου  $\mu_{O_2,g}^o$  είναι το πρότυπο χημικό δυναμικό του οξυγόνου στην αέρια φάση και  $\alpha_o$  η θερμοδυναμική ενεργότητα του ροφημένου οξυγόνου. Από τις Εξισώσεις 2.15 και 2.16 προκύπτει [66] :

$$\ln \frac{\alpha_{O_2,W}^2}{\alpha_{O_2,R}^2} = \frac{n \cdot F \cdot E}{R \cdot T} \quad \text{ή} \quad V_{WR}^o = E = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{\alpha_{O_2,W}^2}{\alpha_{O_2,R}^2} \quad (2.17)$$

Η τελευταία εξίσωση επιτρέπει τη συνεχή μέτρηση της θερμοδυναμικής ενεργότητας του προσροφημένου στην καταλυτική επιφάνεια οξυγόνου κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Στην περίπτωση που το ροφημένο οξυγόνο βρίσκεται σε ισορροπία με το οξυγόνο της αέριας φάσης, η  $\alpha_{O_2,W}^2$  συνδέεται με τη  $P_{O_2}$  στην αέρια φάση :

$$\alpha_{O_2}^2 = P_{O_2} \quad (2.18)$$

Η εξίσωση του Nernst αποτελεί οριακή περίπτωση της Εξ. 2.17, όταν επέρχεται ισορροπία μεταξύ αερίου και ροφημένου οξυγόνου [6,28]:

$$V_{WR}^o = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left[ \frac{P_{O_2,W}}{P_{O_2,R}} \right] \quad (2.19)$$

Όσον αφορά στο ηλεκτρόδιο αναφοράς, η  $\alpha_{O_2,R}^2$  μπορεί να αντικατασταθεί από τη  $P_{O_2}$ . Έτσι, αν το αέριο αναφοράς είναι ο αέρας, η εξίσωση 2.19 γίνεται [6,28]:

$$\alpha_{O_2,W} = \sqrt{0,21} \cdot \exp \frac{n \cdot F \cdot E}{R \cdot T} \quad (2.20)$$

Αν η  $P_{O_2}$  στην πλευρά των αντιδρώντων είναι δυνατό να μετρηθεί ανεξάρτητα, τότε προσδιορίζεται αν υπάρχει ισορροπία μεταξύ προσροφημένου και αερίου οξυγόνου. Αν όμως η προσρόφηση του οξυγόνου είναι το στάδιο που καθορίζει τον ρυθμό της καταλυτικής αντίδρασης ή ο ρυθμός προσρόφησης του οξυγόνου είναι παρόμοιος με τον ρυθμό της αντίδρασης, τότε η ενεργότητα του

ροφημένου οξυγόνου,  $\alpha_0$ , μπορεί να είναι κατά πολλές τάξεις μεγέθους μικρότερη από αυτή που αναμένεται στη ισορροπία και οι Εξισώσεις 2.17 – 2.20 θα πρέπει να χρησιμοποιούνται με μεγάλη προσοχή [13]. Η εξίσωση 2.17 δίνει την ενεργότητα του ροφημένου οξυγόνου, στην τριεπιφάνεια αερίου-ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη. Εάν όλη η επιφάνεια του καταλύτη είναι εκτεθειμένη σε αέριο της ίδιας σύστασης και δεν υπάρχουν προβλήματα διάχυσης στο εσωτερικό του, τότε η  $\alpha_0$  αντιστοιχεί στη θερμοδυναμική ενεργότητα του ροφημένου οξυγόνου, σε οποιοδήποτε σημείο της επιφάνειας. Στην περίπτωση που στην επιφάνεια του καταλύτη υπάρχουν περισσότερες από μία μορφές οξυγόνου σε ισορροπία μεταξύ τους, το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος αντιστοιχεί στο κοινό χημικό δυναμικό αυτών των μορφών και δεν είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η φύση αυτών των προσροφημένων μορφών οξυγόνου, με τη χρήση μόνο της τεχνικής S.E.P. Εάν υπάρχουν περισσότερες από μία μορφές οξυγόνου και δεν είναι σε ισορροπία μεταξύ τους, τότε η τεχνική S.E.P. δίνει την ενεργότητα εκείνων των ειδών οξυγόνου που θα έρχονται πιο γρήγορα σε ισορροπία με τα ιόντα  $O^{2-}$  στην τριεπιφάνεια [6,13].

Η παραδοχή 2 ισχύει πάντα για το ηλεκτρόδιο αναφοράς, εφόσον στην επιφάνειά του δεν υπάρχει κάποιο άλλο αέριο το οποίο να αντιδρά με το οξυγόνο. Στο ηλεκτρόδιο εργασίας/καταλύτη, όπου υπάρχει η πιθανότητα τα προσροφημένα μόρια κάποιου αναγωγικού να αντιδρούν με τα ιόντα  $O^{2-}$ , το αποτέλεσμα είναι να μην ισχύει η εξίσωση 2.17 [67,68]. Στις περιπτώσεις αυτές η εξίσωση 2.17 παρέχει μόνο ένα ποιοτικό μέτρο της επιφανειακής ενεργότητας του οξυγόνου πάνω στο ηλεκτρόδιο και των μεταβολών της, και η εφαρμογή της θα πρέπει να γίνεται πολύ προσεκτικά ιδιαίτερα σε περιοχές πολύ αρνητικών δυναμικών ( π.χ.  $< -400$  mV ), όπου το περιβάλλον είναι ισχυρά αναγωγικό. Αν ικανοποιούνται οι παραδοχές 2 και 4, τότε η τιμή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος αποτελεί ένα 'in situ' μέτρο της ενεργότητας του οξυγόνου που βρίσκεται ροφημένο στην επιφάνεια του καταλύτη, μοριακά ή ατομικά, σε συνθήκες αντίδρασης [69,70,71]. Για να εφαρμοστεί η τεχνική S.E.P. πρέπει στη θερμοκρασία λειτουργίας, η αγωγιμότητα των ιόντων οξυγόνου στον στερεό ηλεκτρολύτη να είναι σημαντική. Για την σταθεροποιημένη, με 8 % mol ύττρια, ζirkονία (YSZ), η θερμοκρασία αυτή είναι πάνω από τους 250-300 °C [13,28].

Σε πλήρη αντιστοιχία με όλα τα παραπάνω, στην περίπτωση των **αγωγών πρωτονίων**, η διαφορά δυναμικού  $V_{WR}$ , μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, σε ανοικτό κύκλωμα, είναι ίση με:

$$V_{WR}^o = \frac{1}{n \cdot F} (\mu_{H_2,W} - \mu_{H_2,R}) \quad (2.21)$$

όπου:

$\mu_{H_2,W}$ : το χημικό δυναμικό του μοριακού υδρογόνου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας και

$\mu_{H_2,R}$ : το χημικό δυναμικό του μοριακού υδρογόνου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου αναφοράς

Το χημικό δυναμικό του προσροφημένου, και στα δύο ηλεκτρόδια, υδρογόνου για συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, δίνεται από τη σχέση:

$$\mu_{H_2} = \mu_{H_2,g}^o + R \cdot T \cdot \ln \alpha_H^2 \quad (2.22)$$

όπου:

$\mu_{H_2,g}^o$ : το πρότυπο χημικό δυναμικό του υδρογόνου στην αέρια φάση

$\alpha_H$ : η θερμοδυναμική ενεργότητα του ατομικά προσροφημένου υδρογόνου

Από τις Εξισώσεις (2.21) και (2.22) προκύπτει η αντίστοιχη εξίσωση Nernst:

$$V_{WR}^o = E = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left[ \frac{\alpha_{H,W}^2}{\alpha_{H,R}^2} \right] \quad (2.23)$$

Στην παραπάνω εξίσωση η  $\alpha_{H,W}^2$  αναφέρεται στο ανοδικό ηλεκτρόδιο και η  $\alpha_{H,R}^2$  στο καθοδικό ηλεκτρόδιο. Η  $\alpha_{H,W}^2$  μπορεί να αντικατασταθεί από την μερική πίεση του υδρογόνου,  $P_{H_2}$ , στην αέρια φάση, η οποία είναι γνωστή. Έτσι, η τελευταία εξίσωση επιτρέπει τη συνεχή μέτρηση της θερμοδυναμικής ενεργότητας του προσροφημένου στην καταλυτική επιφάνεια υδρογόνου, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Η  $\alpha_{H,R}^2$  είναι ίση με τη μερική πίεση του υδρογόνου της αέριας φάσης που θα ήταν σε ισορροπία με το προσροφημένο υδρογόνο στην κάθοδο, εφόσον μία τέτοια ισορροπία ήταν δυνατό να επιτευχθεί. Όταν η μερική πίεση του υδρογόνου στην πλευρά του καθοδικού ηλεκτροδίου μπορεί να μετρηθεί ανεξάρτητα (π.χ. ανάλυση με αέριο χρωματογράφο), είναι εύκολο να προσδιοριστεί, τότε υπάρχει ισορροπία μεταξύ προσροφημένου και αέριου υδρογόνου. Στην περίπτωση που υπάρχει μία τέτοια ισορροπία ισχύει:

$$\alpha_{H_2,R}^2 = P_{H_2} \quad (2.24)$$

όπου

$P_{H_2}$  : η μερική πίεση του υδρογόνου στην αέρια φάση

Έτσι, η εξίσωση 2.23 μπορεί να απλοποιηθεί στην παρακάτω μορφή, η οποία αποτελεί οριακή περίπτωση της εξίσωσης Nernst:

$$V_{WR}^O = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{P_{H_2,W}}{P_{H_2,R}} \right) \quad (2.25)$$

Ισορροπία μεταξύ του υδρογόνου της αέριας φάσης και του ροφημένου υδρογόνου, υπάρχει μόνο στην περίπτωση που δε λαμβάνει χώρα κάποια χημική αντίδραση μεταξύ των ροφημένων ειδών στην καταλυτική επιφάνεια. Για το λόγο αυτό η εξίσωση Nernst χρησιμοποιείται κυρίως στους αισθητήρες υδρογόνου. Το ζητούμενο τότε είναι ο υπολογισμός της μερικής πίεσης του υδρογόνου στον ένα θάλαμο έχοντας σαν δεδομένη τη μερική του πίεση στον άλλο θάλαμο. Υπάρχουν αισθητήρες όχι μόνο για να μετρούν τη μερική πίεση του υδρογόνου, αλλά και των υδρογονανθράκων και των υδρατμών, αρκεί η θερμοκρασία να είναι αρκετά υψηλή ώστε να επέρχεται θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ του αέριου μίγματος και του ροφημένου υδρογόνου.

Η εξίσωση 2.21 έχει εξαχθεί με την παραδοχή ότι ο στερεός ηλεκτρολύτης είναι καθαρός πρωτονιακός αγωγός, δηλαδή έχει αριθμό πρωτονιακής μεταφοράς ίσο με τη μονάδα και ότι στις κύριες ηλεκτροδιακές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην τριεπιφάνεια ηλεκτροδίου / ηλεκτρολύτη / αέριας φάσης συμμετέχουν μόνο τα ιόντα  $H^+$  και το ροφημένο υδρογόνο, είτε στη μοριακή είτε στην ατομική του μορφή, σύμφωνα με τις αντιδράσεις 2.13α και 2.13β αντίστοιχα. Για την περίπτωση του ηλεκτροδίου αναφοράς η τελευταία παραδοχή ισχύει πάντα, διότι εκεί δεν υπάρχει κάποιο άλλο αέριο που να μπορεί να δώσει μια άλλη ηλεκτροδιακή αντίδραση. Στην περίπτωση όμως του ηλεκτροδίου εργασίας η παραδοχή αυτή δεν ισχύει πάντοτε, εφόσον υπάρχουν αντιδρώντα που μπορεί να ροφώνται ισχυρά στον καταλύτη και να δίνουν μια ηλεκτροδιακή αντίδραση. Σε αυτή την περίπτωση (όπως και στους αγωγούς  $O^{2-}$ ) το δυναμικό του κελίου,  $E$ , είναι ένα μεικτό δυναμικό και αποτελεί μόνο ένα ποιοτικό μέτρο της επιφανειακής ενεργότητας του υδρογόνου πάνω στο ηλεκτρόδιο εργασίας.

Η τεχνική SEP χρησιμοποιήθηκε αρχικά από τους C. Wagner [59] και Sandler [62] για τη μελέτη του μηχανισμού των καταλυτικών αντιδράσεων σε ηλεκτρόδια Pt και Ag. Η πρώτη ολοκληρωμένη εφαρμογή της τεχνικής S.E.P. σε συνδυασμό με κινητικές μετρήσεις έγινε το 1979 από τους Vayenas και Saltsburg για την αντίδραση οξείδωσης του SO<sub>2</sub> [63]. Ιδιαίτερα χρήσιμη αποδείχθηκε η τεχνική S.E.P. για τη μελέτη ταλαντωτικών φαινομένων, στην επιφάνεια του καταλύτη και συνδυάστηκε επιτυχώς με αντίστοιχες κινητικές μετρήσεις οξείδωσης του CO σε Pt [71], του αιθυλενίου σε Pt [70-72], του προπυλενοξειδίου σε Ag [73,74] και του υδρογόνου σε Ni [75,76,77], που εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά.

Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι η τεχνική SEP αποτελεί μια μέθοδο μέτρησης του έργου εξόδου των μεταλλικών ηλεκτροδίων. Σαν έργο εξόδου ορίζεται το ελάχιστο έργο που απαιτείται για την εξαγωγή ενός ηλεκτρονίου από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Για την ακρίβεια, το ηλεκτρόνιο θα πρέπει να μεταφερθεί σε μια απόσταση μερικών μm από το μέταλλο, ώστε οι ηλεκτρικές δυνάμεις που θα του ασκούνται να είναι αμελητέες [15]. Έχει επαληθευτεί τόσο θεωρητικά [15,78], όσο και πειραματικά [15,79], ότι ισχύει η εξίσωση:

$$e \cdot V_{WR}^o = e \cdot \Phi_W - e \cdot \Phi_R \quad (2.26)$$

όπου  $e \cdot \Phi_W$  και  $e \cdot \Phi_R$  είναι τα έργα εξόδου των ηλεκτροδίων εργασίας και αναφοράς, αντίστοιχα, η οποία εξίσωση όμως ισχύει μόνο όταν ισχύει η παραδοχή 4.

Πρέπει να αναφερθεί ότι δεν έχει παρατηρηθεί στη βιβλιογραφία εφαρμογή της τεχνικής SEP, για τον υπολογισμό της θερμοδυναμικής ενεργότητας του υδρογόνου σε συνθήκες αντίδρασης. Αντίθετα, σε συνθήκες ισορροπίας μεταξύ του αέριου και του ροφημένου υδρογόνου, χρησιμοποιείται, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως στους αισθητήρες πρωτονιακών αγωγών. Όπως έχει επίσης προαναφερθεί, η εξίσωση 2.21 έχει εξαχθεί με την παραδοχή ότι ο στερεός ηλεκτρολύτης είναι καθαρός ιοντικός αγωγός. Σχετικά με το θέμα της πρωτονιακής αγωγιμότητας, οι πρωτονιακοί αγωγοί υψηλής θερμοκρασίας παρουσιάζουν την εξής ιδιαιτερότητα συγκριτικά με τους αγωγούς ιόντων O<sup>-2</sup> υψηλής θερμοκρασίας. Μολονότι οι αγωγοί ιόντων O<sup>-2</sup>, όπως η YSZ, έχουν αριθμό

ιοντικής μεταφοράς πρακτικά ίσο με τη μονάδα σε μεγάλο εύρος συνθηκών λειτουργίας, οι πρωτονιακοί αγωγοί που λειτουργούν σε αντίστοιχες συνθήκες μπορούν εκτός από πρωτονιακή αγωγιμότητα να εμφανίζουν και αγωγιμότητα ιόντων οξυγόνου, καθώς επίσης και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, ανάλογα με τη θερμοκρασία και την ατμόσφαιρα στην οποία εκτίθενται. Στην περίπτωση αυτή έχει προταθεί από το Wagner η ακόλουθη εξίσωση για τον υπολογισμό της αναπτυσσόμενης διαφοράς δυναμικού [80,81]:

$$V_{WR} = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \int_{P_1}^{P_2} \frac{\sigma_H}{\sigma_{total}} \cdot d \ln P_{H_2} \quad (2.27)$$

Έτσι, αν είναι γνωστές οι μερικές πιέσεις  $P_1$  και  $P_2$ , μπορεί να υπολογιστεί ένας μέσος αριθμός πρωτονιακής μεταφοράς από την εξίσωση:

$$t_H = \frac{V_{WR}}{V_{WR}^o} \quad (2.28)$$

όπου το  $V_{WR}^o$  υπολογίζεται από την εξίσωση 2.25 (εξίσωση Nernst).

### 2.5. Ηλεκτροχημική Άντληση Ιόντων

Ηλεκτροχημική Άντληση Ιόντων (Electrochemical Ion Pumping, EIP) ονομάζεται η τεχνική κατά την οποία επιτυγχάνεται εξαναγκασμένη και ελεγχόμενη μετακίνηση ιόντων μέσω μίας μεμβράνης στερεού ηλεκτρολύτη, εξαιτίας της εφαρμογής δυναμικού ή ηλεκτρικού ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων ενός κελίου, όπως αυτό του Σχήματος 2.5, περίπτωση (β). Σύμφωνα με τον νόμο του Faraday, όταν επιβάλλεται ρεύμα  $I$  μεταξύ των ηλεκτροδίων του κελίου, προκαλείται μία ισοδύναμη ροή ιόντων ανά δευτερόλεπτο, μέσω του στερεού ηλεκτρολύτη, ίση με  $I/(n \cdot F)$  ( $n$  είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εναλλάσσονται κατά την οξειδοαναγωγική αντίδραση). Με την ηλεκτροχημική άντληση ιόντων το κελίο δε λειτουργεί σαν γαλβανικό κελίο, αλλά σαν ηλεκτρολυτικό κελίο. Δηλαδή το ρεύμα δεν είναι πλέον αυθόρμητο, αλλά επιβάλλεται από μια εξωτερική πηγή ηλεκτρικού ρεύματος με φορά είτε ίδια με

αυτήν που θα είχε το αυθόρμητο ρεύμα είτε αντίθετη. Σκοπός της τεχνικής είναι είτε η αύξηση είτε η ελάττωση του ρυθμού μιας ηλεκτροκαταλυτικής αντίδρασης καθώς και η αύξηση της εκλεκτικότητας της αντίδρασης προς την παραγωγή των επιθυμητών προϊόντων.

Ειδικές περιπτώσεις της τεχνικής EIP είναι η ηλεκτροχημική άντληση οξυγόνου (Electrochemical Oxygen Pumping – E.O.P.) και η ηλεκτροχημική άντληση υδρογόνου (Electrochemical Hydrogen Pumping – E.H.P.). Η τεχνική EOP έχει εφαρμοστεί σε πάρα πολλές αντιδράσεις και είναι και η πλέον διαδεδομένη, ενώ η τεχνική EHP είναι πιο πρόσφατη λόγω του γεγονότος ότι οι πρωτονιακοί αγωγοί υψηλών θερμοκρασιών ξεκίνησαν να μελετώνται σε ηλεκτροκαταλυτικούς αντιδραστήρες, μετά το 1980. Ανάλογα με την πολικότητα, το οξυγόνο ή το υδρογόνο μπορεί να τροφοδοτηθεί προς ή από το ηλεκτρόδιο εργασίας. Στην πρώτη περίπτωση το ηλεκτρόδιο εργασίας αποτελεί την άνοδο του κελίου και η οξειδοαναγωγική αντίδραση λαμβάνει χώρα προς τα αριστερά. Στη δεύτερη περίπτωση το ηλεκτρόδιο εργασίας αποτελεί την κάθοδο του κελίου και τα ιόντα απομακρύνονται από αυτό, μέσω της εξαναγκασμένης διεξαγωγής της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης προς τα δεξιά [6,16,26,44,82].

Τα τελευταία χρόνια, έγινε φανερό ότι η παραπάνω χρήση των στερεών ηλεκτρολυτών μπορεί να βρει σημαντική εφαρμογή στο χώρο της ετερογενούς κατάλυσης [16,26]. Η καταλυτική ενεργότητα και η εκλεκτικότητα ενός πορώδους καταλυτικού στρώματος μπορεί να μεταβληθεί σημαντικά και αντιστρεπτά, αν αυτό εναποτεθεί ως ηλεκτρόδιο σε ένα κελίο στερεού ηλεκτρολύτη και τεθεί σε δυναμικό με τη βοήθεια μίας εξωτερικής πηγής ηλεκτρικού ρεύματος. Η παραπάνω επίδραση περιγράφεται από τους συνώνυμους όρους «Ηλεκτροχημική Ενεργοποίηση Καταλυτικών Αντιδράσεων» που προτάθηκε από τον Vayenas και τους συνεργάτες του [26,83] ή «Ηλεκτροχημική Ενίσχυση» (Electrochemical Promotion), όρος που προτάθηκε από τον Pritchard [84].

Η χρησιμοποίηση της τεχνικής της Ηλεκτροχημικής Άντλησης Ιόντων σε ένα πλήθος αντιδράσεων και σε μεγάλο αριθμό καταλυτών, έχει δείξει ότι μπορεί να προκαλέσει αντιστρεπτές ηλεκτροχημικές τροποποιήσεις των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων του καταλύτη. Η τεχνική λοιπόν, αυτή μπορεί να οδηγήσει σε πολύπλοκα φαινόμενα, η εμφάνιση των οποίων εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, οι σημαντικότεροι από τους οποίους είναι:

■ η φύση του ηλεκτροδίου (πορώδες, μέγεθος κόκκων κ.τ.λ.) και του ηλεκτρολύτη

- οι συνθήκες αντίδρασης (θερμοκρασία, σύσταση αντιδρώντος μίγματος)
- ο λόγος της καταλυτικής επιφάνειας προς την επιφάνεια, στην οποία πραγματοποιείται η μεταφορά ιόντων
- ο μηχανισμός της αντίδρασης

Η τεχνική EOP εφαρμόστηκε αρχικά από τον Mason και τους συνεργάτες του για τη διάσπαση του NO [85] και τους Gur και Huggins για την παραγωγή CH<sub>4</sub> από CO και H<sub>2</sub> σε ηλεκτρόδιο Fe, Ni [86] και Pt [87]. Στις αρχικές αυτές μελέτες το οξυγόνο που συμμετείχε στην αντίδραση, παρέχονταν ηλεκτροχημικά και ο ρυθμός της αντίδρασης ήταν, στην καλύτερη περίπτωση, ίσος με τον ρυθμό ηλεκτροχημικής τροφοδοσίας οξυγόνου. Στην περίπτωση, όμως που το οξυγόνο ή το υδρογόνο τροφοδοτείται τόσο ηλεκτροχημικά όσο και από την αέρια φάση, τότε η ενίσχυση του ρυθμού κατανάλωσης οξυγόνου (ή υδρογόνου) ενδέχεται να είναι μικρότερη, ίση ή ακόμα και μεγαλύτερη από το ρυθμό της ηλεκτροχημικής τροφοδοσίας του. Η λειτουργία χαρακτηρίζεται φαρανταϊκή και αντίστοιχα, ένα φαινόμενο ονομάζεται φαρανταϊκό, όταν η κατανάλωση του οξυγόνου ή του υδρογόνου είναι ίση με την ποσότητα που αντλείται ηλεκτροχημικά.

Είναι, όμως, πιθανό τα ιόντα O<sup>2-</sup> ή H<sup>+</sup> που εκλύονται στην τριεπιφάνεια αερίου-ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη να συμπαρασύρουν σε αντίδραση επιπλέον ποσότητες οξυγόνου ή υδρογόνου αντίστοιχα, από την αέρια φάση, οι οποίες σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος δεν αντιδρούσαν. Σε πολλές από τις αντιδράσεις στις οποίες εφαρμόστηκε η ηλεκτροχημική άντληση ιόντων, ο ρυθμός κατανάλωσης του ηλεκτροχημικά τροφοδοτούμενου οξυγόνου ή υδρογόνου, ήταν μικρότερος ή μεγαλύτερος από το ρυθμό με τον οποίο αντλείται το καθένα από αυτά, από ή προς το ηλεκτρόδιο εργασίας-καταλύτη [6,26]. Τα φαινόμενα αυτά ονομάζονται γενικά μη-φαρανταϊκά και για την περιγραφή τους, ο Vayenas και οι συνεργάτες του πρότειναν τον όρο Μη-Φαρανταϊκή Ηλεκτροχημική Τροποποίηση της Καταλυτικής Ενεργότητας (Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity, NEMCA). Ως μέτρο της έκτασης των μη-φαρανταϊκών φαινομένων ο Vayenas και οι συνεργάτες του όρισαν τον αδιάστατο συντελεστή ενίσχυσης  $\Lambda$ , ο οποίος ορίζεται από τη σχέση [88]:

$$\Lambda = \frac{\Delta r}{I} = \frac{r - r_o}{I} \quad (2.29)$$

$$\frac{n \cdot F}{n \cdot F}$$



όπου:

$\Delta r = r - r_o$  είναι η μεταβολή στο ρυθμό της καταλυτικής αντίδρασης λόγω ηλεκτροχημικής ενίσχυσης [ $r_o$  = ρυθμός ανοικτού κυκλώματος (mol/s) και  $r$  = ρυθμός κλειστού κυκλώματος (mol/s)] και

$I/(n \cdot F)$  είναι ο ρυθμός ηλεκτροχημικής τροφοδοσίας των ιόντων οξυγόνου ή των πρωτονίων.

### 2.5.1. Μη-φαρανταϊκή ηλεκτροχημική τροποποίηση της καταλυτικής ενεργότητας (NEMCA).

Χαρακτηριστικό του φαινομένου NEMCA, είναι η σταθερά του χρόνου χαλάρωσης. Πρόκειται για μία χρονική σταθερά η οποία εκφράζει το χρόνο που απαιτείται για να φθάσει ο ρυθμός της αντίδρασης στο 63% της τελικής του τιμής (σε μόνιμη κατάσταση). Η σταθερά αυτή δίνεται από την εξίσωση:

$$\Delta r = \Delta r_{\max} \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (2.30)$$

όπου

$\Delta r$  : η μεταβολή του ρυθμού της αντίδρασης από τη χρονική στιγμή μηδέν, μέχρι τη χρονική στιγμή  $t$

$\Delta r_{\max}$  : η μεταβολή του ρυθμού της αντίδρασης από τη χρονική στιγμή μηδέν, μέχρι τη χρονική στιγμή που ο ρυθμός γίνεται μέγιστος (μόνιμη κατάσταση).

Μία γενική παρατήρηση μελετών πάνω στο φαινόμενο NEMCA έδειξε ότι η σταθερά  $\tau$  μπορεί να υπολογιστεί και από την παρακάτω εξίσωση:

$$\tau \approx \frac{2 \cdot F \cdot N}{I} \quad (2.31)$$

όπου  $N$  είναι ο αριθμός των ενεργών κέντρων της επιφάνειας του μετάλλου (gr-at).

Το φαινόμενο NEMCA περιγράφεται από τρεις παραμέτρους [15,89]:

α) Η πρώτη παράμετρος είναι ο συντελεστής ενίσχυσης  $\Lambda$  που περιγράφεται από την εξίσωση 2.29:

$$\Lambda = \frac{\Delta r}{I} = \frac{r - r_0}{I} \quad (2.29)$$

$$\frac{I}{n \cdot F} \quad \frac{I}{n \cdot F}$$

Στην περίπτωση των φαρανταϊκών φαινομένων, το ηλεκτροχημικά τροφοδοτούμενο οξυγόνο ή υδρογόνο συμμετέχει εξολοκλήρου στην αντίδραση προκαλώντας μία αύξηση στον ρυθμό της καταλυτικής αντίδρασης, ίση με  $I/n \cdot F$ , οπότε ο συντελεστής ενίσχυσης  $\Lambda$  λαμβάνει τιμή ίση με τη μονάδα ( $\Lambda = 1$ ). Αντίστοιχα, όταν ένα κλάσμα των τροφοδοτούμενων ιόντων, συμμετέχει στην καταλυτική αντίδραση, προκαλώντας ανάλογη αύξηση του ρυθμού, τότε ο συντελεστής ενίσχυσης λαμβάνει τιμή μικρότερη από τη μονάδα. Αντίθετα αν κάθε ηλεκτροχημικά τροφοδοτούμενο ιόν οξυγόνου συμπαρασύρει σε αντίδραση 10 επιπλέον άτομα οξυγόνου που βρίσκονται ροφημένα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου-καταλύτη και προέρχονται από την αέρια φάση, τότε ο συντελεστής  $\Lambda$  λαμβάνει την τιμή 10. Είναι φανερό ότι για την τελευταία περίπτωση της μη-φαρανταϊκής ενίσχυσης του καταλυτικού ρυθμού, είναι απαραίτητη η παρουσία περίσσειας οξυγόνου στο ηλεκτρόδιο εργασίας [6].

Συνοψίζοντας, μία αντίδραση παρουσιάζει μη-φαρανταϊκή συμπεριφορά (φαινόμενο NEMCA) όταν  $|\Lambda| > 1$ . Βασιζόμενοι στο παρατηρούμενο πρόσημο του  $\Lambda$ , οι καταλυτικές αντιδράσεις κατηγοριοποιούνται σε ηλεκτρόφοβες ( $\Lambda > 1$ ) ή ηλεκτρόφιλες ( $\Lambda < -1$ ). Επίσης, από την εξίσωση 2.29, είναι φανερό ότι για να πάρει ο συντελεστής  $\Lambda$  μεγάλες τιμές, θα πρέπει οι διεπιφάνειες μετάλλου – στερεού ηλεκτρολύτη να είναι πολωμένες, δηλαδή η ποσότητα του ρεύματος  $I$  να είναι μικρή. Στην περίπτωση των αγωγών πρωτονίων, η εξίσωση 2.29 ισχύει μόνο όταν ο στερεός ηλεκτρολύτης είναι καθαρά αγωγός πρωτονίων [90]. Διαφορετικά, η εξίσωση πρέπει να τροποποιηθεί και να συμπεριλάβει τον αριθμό μεταφοράς πρωτονίων PTN (Proton Transfer Number), ο οποίος εκφράζει το κλάσμα του συνολικού ρεύματος που διαρρέει τον στερεό ηλεκτρολύτη με τη μορφή πρωτονίων ( $H^+$ ):

$$PTN = (\text{moles } H_2/s \text{ μεταφερόμενα διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη}) / (I/n \cdot F) \quad (2.32)$$

Επομένως, στην γενική περίπτωση που  $0 < PTN < 1$ , η εξίσωση 2.29 παίρνει τη μορφή:

$$\Lambda = \frac{\Delta r}{\frac{I}{n \cdot F} \cdot PTN} \quad (2.33)$$

Η πρώτη αντίδραση, στην οποία παρατηρήθηκε μη-φαρανταϊκή ενίσχυση του καταλυτικού ρυθμού ήταν η οξειδωση του αιθυλενίου σε ηλεκτρόδια αργύρου [91]. Οι τιμές του συντελεστή ενίσχυσης  $\Lambda$ , που παρατηρήθηκαν ήταν της τάξης του  $10^2$ . Η ηλεκτροχημική άντληση ιόντων οξυγόνου ενδέχεται να προκαλεί μεταβολή της εκλεκτικότητας των προϊόντων μίας αντίδρασης, επίδραση που επίσης παρατηρήθηκε για πρώτη φορά στο παραπάνω αντιδρών σύστημα [91]. Η τεχνική EOP έχει εφαρμοστεί σε μεγάλο αριθμό καταλυτικών συστημάτων και οι τιμές της παραμέτρου  $\Lambda$  που έχουν αναφερθεί ξεπερνούν, σε ορισμένες περιπτώσεις το  $10^5$  [14,15,61]. Η μέγιστη τιμή του  $\Lambda$  που έχει μετρηθεί μέχρι σήμερα είναι  $3 \times 10^5$  για την περίπτωση της οξειδωσης του αιθυλενίου σε ηλεκτρόδια λευκόχρυσου [14,92]. Σε αγωγούς πρωτονίων τύπου περοβσκίτη οι τιμές του  $\Lambda$  που παρατηρήθηκαν, κυμαίνονται από  $-3 \times 10^{-4}$  μέχρι και 150. Η ηλεκτροχημική ενίσχυση και η εμφάνιση μη-φαρανταϊκών φαινομένων μελετήθηκαν εκτεταμένα κατά την τελευταία δεκαετία, σε μεγάλο αριθμό καταλυτικών αντιδράσεων οξειδωσης και αφυδρογόνωσης και τα αποτελέσματά τους μπορούν να βρεθούν σε πλήθος δημοσιευμένων εργασιών και ανασκοπήσεων [14,15,61,64,93].

β) Πιο σημαντικός για την κατάλυση και για την έκταση της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης είναι ο λόγος ενίσχυσης του ρυθμού  $\rho$ , ο οποίος είναι η δεύτερη παράμετρος που χαρακτηρίζει το NEMCA. Ορίζεται ως ο λόγος του ενισχυμένου ρυθμού της καταλυτικής αντίδρασης,  $r$ , προς τον ρυθμό ανοικτού κυκλώματος,  $r_0$  [16,14,94]:

$$\rho = r / r_0 \quad (2.34)$$

Η τιμή του λόγου ενίσχυσης κατά την οξειδωση του  $C_2H_4$  στο σύστημα Pt/YSZ είναι 55 ενώ για την ίδια αντίδραση στο σύστημα Rh/YSZ είναι ίσος με 90 [14,64,92]. Ακόμα υψηλότερες τιμές του  $\rho$  έχουν παρατηρηθεί από τους Harkness και Lambert [95] για την αναγωγή του NO από το  $C_2H_4$  σε Pt/ $\beta$ - $Al_2O_3$ . Σε πρωτονιακούς αγωγούς τύπου περοβσκίτη έχουν μετρηθεί τιμές μέχρι 12. Επίσης

τιμές του λόγου  $\rho$  έως και 0 (δηλαδή πλήρης απενεργοποίηση του καταλύτη) έχουν καταγραφεί σε άλλες αναφορές [96,97].

γ) Η τρίτη παράμετρος είναι ο δείκτης ενίσχυσης  $PI_j$ , του ιόντος  $j$  (π.χ.  $O^{2-}$ ,  $H^+$ ) που δίνεται από την εξίσωση:

$$PI_j = \frac{(\Delta r / r_o)}{\Delta \theta_j} \quad (2.35)$$

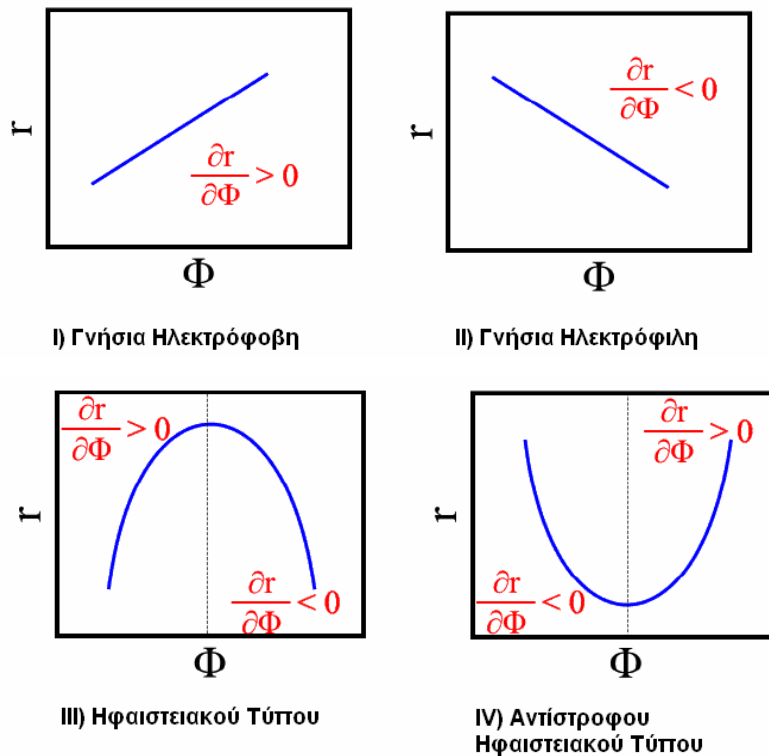
όπου  $\theta_j$ : η κάλυψη του ιόντος στην επιφάνεια του καταλύτη.

Όταν ο δείκτης  $PI_j$  παίρνει θετικές τιμές, λαμβάνει χώρα ενίσχυση της αντίδρασης, ενώ στην αντίθετη περίπτωση συμβαίνει δηλητηρίαση. Σε αγωγούς ιόντων  $Na^+$  έχουν παρατηρηθεί τιμές  $PI_{Na^+}$  μέχρι 6000, ενώ σε πρωτονιακούς αγωγούς  $PI_{H^+}$  μέχρι 10.

Εξετάζοντας την εξάρτηση του ρυθμού μιας αντίδρασης ως συνάρτηση του έργου εξόδου του καταλύτη, μπορεί να πει κανείς ότι για μικρές αλλαγές του έργου εξόδου ( $< 0.1$  eV), υπάρχουν δυο ειδών αντιδράσεις, οι ηλεκτρόφοβες και οι ηλεκτρόφιλες ανάλογα με το πρόσημο της μερικής παραγώγου  $\frac{\partial r}{\partial \Phi}$  [15]. Αν όμως παρατηρήσει κανείς την εξάρτηση του ρυθμού από το έργο εξόδου για μεγάλες αλλαγές στην τιμή του δεύτερου τότε παρατηρεί ότι υπάρχουν τεσσάρων ειδών αντιδράσεις.

- I. Γνήσια ηλεκτρόφοβες για  $\frac{\partial r}{\partial \Phi} > 0$
- II. Γνήσια ηλεκτρόφιλες για  $\frac{\partial r}{\partial \Phi} < 0$
- III. Ηφαιστειακού τύπου, όταν αρχικά  $\frac{\partial r}{\partial \Phi} > 0$  και στη συνέχεια  $\frac{\partial r}{\partial \Phi} < 0$
- IV. Αντίστροφου ηφαιστειακού τύπου, όταν αρχικά  $\frac{\partial r}{\partial \Phi} < 0$  και στη συνέχεια  $\frac{\partial r}{\partial \Phi} > 0$

Στο σχήμα 2.7. απεικονίζεται η εξάρτηση του ρυθμού από το έργο εξόδου του καταλύτη, για τα παραπάνω είδη αντιδράσεων.



**Σχήμα 2.7.** Διάφοροι τύποι αντιδράσεων σύμφωνα με την εξάρτηση του ρυθμού τους από το έργο εξόδου του καταλύτη.

Ένα σημαντικό βήμα για τη κατανόηση της φύσης του φαινομένου NEMCA είναι ότι ο συντελεστής ενίσχυσης  $\Lambda$ , ο οποίος δύναται να υπολογιστεί για οποιαδήποτε αντίδραση, από τη σχέση :

$$|\Lambda| \approx \frac{2Fr_o}{I_o} \quad (2.36)$$

όπου  $r_o$  είναι ο μη ενισχυμένος ρυθμός καταλυτικής αντίδρασης και  $I_o$  είναι το ρεύμα ανταλλαγής της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη [14,64,93,98,99, 100]. Το ρεύμα ανταλλαγής είναι ένα μέτρο της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας της τριεπιφάνειας ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη-αέριας φάσης, για μια συγκεκριμένη ηλεκτροκαταλυτική αντίδραση, και μπορεί να υπολογιστεί από διαγράμματα ρεύματος – υπέρτασης (διαγράμματα Tafel), όπως θα δούμε σε επόμενη ενότητα.

Η μέτρηση του  $\Lambda$  είναι σημαντική γιατί καθορίζει την έκταση των μη-φαρανταϊκών φαινομένων που εμφανίζονται σε ένα ηλεκτροκαταλυτικό σύστημα, αλλά η τιμή του δεν παρέχει πληροφορίες για την πραγματική ενίσχυση του ρυθμού μίας καταλυτικής αντίδρασης, γιατί εξαρτάται από την τιμή του

επιβαλλόμενου ρεύματος. Οι πολύ υψηλές τιμές της παραμέτρου  $\Lambda$ , έχουν συνήθως παρατηρηθεί κατά την εφαρμογή ρευμάτων της τάξης των  $\mu\text{A}$ , όποτε μικρές ουσιαστικά αυξήσεις του καταλυτικού ρυθμού οδηγούν σε εντυπωσιακές τιμές της παραμέτρου  $\Lambda$ .

Η εξίσωση 2.36 δε συμφωνεί απλώς με πειραματικές μετρήσεις, αλλά μπορεί να εξαχθεί και θεωρητικά [101]. Η σημασία της είναι πολύ μεγάλη διότι από την μελέτη της προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

■ Για να επιτευχθούν υψηλές τιμές του παράγοντα  $\Lambda$  απαιτούνται ισχυρά πολώσιμες επιφάνειες, δηλαδή επιφάνειες χαμηλού  $I_0$  [14,98]. Μειώνοντας το μήκος της τριεπιφάνειας μπορεί κανείς να μειώσει το ρεύμα ανταλλαγής. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί επιλέγοντας υψηλή θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης για τον καταλύτη, προκαλώντας έτσι αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του.

■ Η τιμή του  $\Lambda$  αφενός είναι σημαντική για την εκτίμηση του μεγέθους της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, αφετέρου όμως η παράμετρος αυτή δεν αποτελεί ένα θεμελιώδες μέγεθος που να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύγκριση δυο ηλεκτροκαταλυτικών αντιδράσεων. Ο λόγος είναι ότι εξαρτάται τόσο από την καταλυτική ( $r_0$ ) όσο και από την ηλεκτροκαταλυτική ( $I_0$ ) κινητική, και για το ίδιο καταλυτικό σύστημα μπορούν να προκύψουν διαφορετικές τιμές του αν αλλάξει η θερμική προκατεργασία του καταλύτη.

Σημαντικό βήμα αποτελεί η πρόβλεψη της εξάρτησης του ρυθμού της αντίδρασης  $r$  από το έργο εξόδου του καταλύτη  $\Phi$ . Δηλαδή ποια από τις τέσσερις μορφές του σχήματος 2.7. περιγράφει ένα συγκεκριμένο καταλυτικό σύστημα. Μελετώντας προσεκτικότερα την εξάρτηση αυτή σε σχέση με την εξάρτηση του ρυθμού από τις μερικές πιέσεις των αντιδρώντων μπορεί κανείς να οδηγηθεί στα ακόλουθα συμπεράσματα:

- α) Όταν ο δέκτης ηλεκτρονίων ροφάται πολύ ισχυρότερα από τον δότη των ηλεκτρονίων τότε η αντίδραση παρουσιάζει γνήσια ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά.
- β) Όταν ο δέκτης ηλεκτρονίων ροφάται πολύ ασθενέστερα από τον δότη των ηλεκτρονίων τότε η αντίδραση παρουσιάζει γνήσια ηλεκτρόφιλη συμπεριφορά.
- γ) Συμπεριφορά ηφαιστειακού τύπου (μέγιστου) παρατηρείται όταν και τα δύο αντιδρώντα ροφώνται ισχυρά.

δ) Συμπεριφορά αντίστροφου ηφαιστειακού τύπου (ελάχιστου) παρατηρείται όταν και τα δύο αντιδρώντα είναι ασθενώς ροφημένα.

## 2.6. Κελία Καυσίμου Στερεών Ηλεκτρολυτών (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)

### 2.6.1. Κελία Καυσίμου (Fuel Cell)

*Τα κελία καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις που μετατρέπουν την χημική ενέργεια, απευθείας σε ηλεκτρική και κάποιο ποσοστό της σε θερμότητα.*

Όπως συμβαίνει στις μηχανές εσωτερικής καύσης έτσι και τα κελία καυσίμου χρησιμοποιούν ένα καύσιμο, διαφορετικό ανάλογα με τον τύπο του κελίου, από το οποίο παίρνουν τη χημική του ενέργεια και τη μετατρέπουν σε ηλεκτρική. Εκτός από λόγους ενεργειακής απόδοσης, τα κελία καυσίμου φαίνεται να συγκρίνονται ευνοϊκά σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους μετατροπής ενέργειας, εφόσον αποτελούν «καθαρές» τεχνολογίες – τεχνολογίες δηλαδή με περιορισμένη ρυπογόνο απόδοση στην ατμόσφαιρα. Το γεγονός αυτό περιορίζει τα έξοδα ελέγχου εκπομπών των ρύπων για μια βιομηχανία, κάτι που αποτελεί υποχρέωση κάθε βιομηχανίας προκειμένου να προσαρμόσει την παραγωγή της με τους αυστηρούς κανόνες που έχουν θεσπιστεί από τη σύγχρονη κοινωνία για την ποιότητα του περιβάλλοντος.

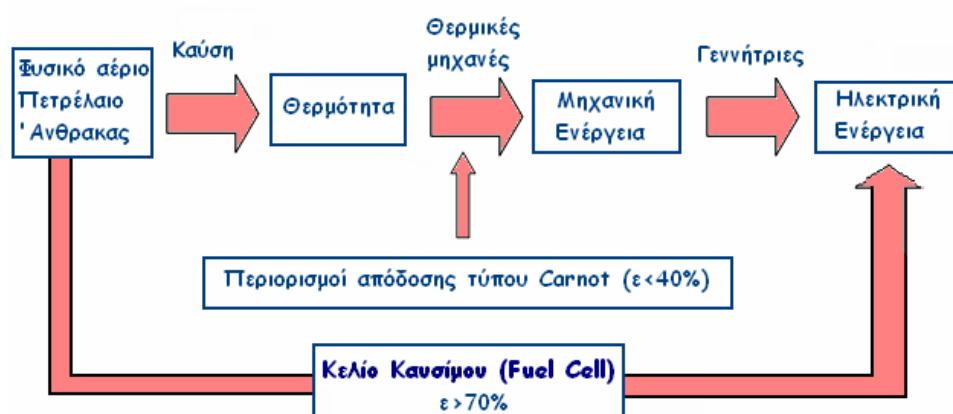
Ένα κελίο καυσίμου μετατρέπει, λοιπόν, την χημική ενέργεια απευθείας σε ηλεκτρική. Είναι γνωστό ότι η κλασική στοιχειοθεσία μετατροπής της χημικής ενέργειας, που εσωκλείεται σε ένα καύσιμο, σε ηλεκτρική πραγματοποιείται με μια σειρά βημάτων που απεικονίζονται στο σχήμα 2.8. Αρχικά απαιτείται η καύση του καυσίμου με  $O_2$  η οποία θα αποδώσει την χημική ενέργεια υπό μορφή θερμότητας. Κατόπιν αυτή η ενέργεια με την χρήση θερμικών μηχανών (π.χ. στρόβιλοι), θα μετατραπεί σε μηχανική. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι μια τέτοια μετατροπή υπόκειται σε περιορισμούς απόδοσης τύπου Carnot που καθορίζονται από την διαφορά  $T_1-T_2$  μεταξύ της διαθέσιμης θερμής και ψυχρής δεξαμενής:

$$\varepsilon = (T_1 - T_2) / T_1 \quad (2.37)$$

Οι περιορισμοί αυτοί υποβαθμίζουν τη απόδοση μετατροπής της θερμότητας σε μηχανική ενέργεια σε ένα επίπεδο του 20-40%. Δεδομένου ότι η

χρήση γεννητριών για την περαιτέρω μετατροπή της μηχανικής ενέργειας σε ηλεκτρική θα συνοδεύεται και αυτή από ένα ποσοστό απωλειών της τάξης του 10-20%, είναι επόμενο ότι μια κλασική στοιχειοθεσία μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική θα αποδίδει τελικώς στα επίπεδα του 15-30%. Οι πλέον σύγχρονες κλασικού τύπου διατάξεις μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική δεν ξεπερνούν το επίπεδο απόδοσης του 40%. Το κελίο καυσίμου μη υποκείμενο στους περιορισμούς Carnot, είναι ικανό να λειτουργήσει σε αποδόσεις που θα κυμαίνονται στο επίπεδο του 70% και άνω.

Βέβαια το παραπάνω απαιτεί να έχουμε στην διάθεσή μας το προς χρήση καύσιμο που είναι συνήθως (μα όχι πάντα) το  $H_2$ . Ένα ολοκληρωμένο εργοστάσιο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με κελία καυσίμου απαιτεί τον χημικό μετασχηματισμό των υδρογονανθράκων (που συνήθως διαθέτουμε σαν καύσιμα) σε υδρογόνο και CO ή  $CO_2$  (διεργασία αναμόρφωσης). Αν και έχουν αναπτυχθεί τεχνολογίες για την απευθείας (μέσα στον χώρο της ανόδου του κελίου) αναμόρφωση (την γνωστή μας εσωτερική αναμόρφωση, internal reforming), διάφορες άλλες διεργασίες όπως η προκατεργασία του καυσίμου για τον καθαρισμό του από θειούχες ενώσεις (καταστρέφουν τον καταλύτη της ανόδου και μολύνουν το περιβάλλον), η μετατροπή του συνεχούς σε εναλλασσόμενο ρεύμα (κατάλληλο για μεταφορά) θα έχουν αναπόφευκτα μια κάποια μείωση της απόδοσης του κύκλου διεργασιών του εργοστασίου παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.

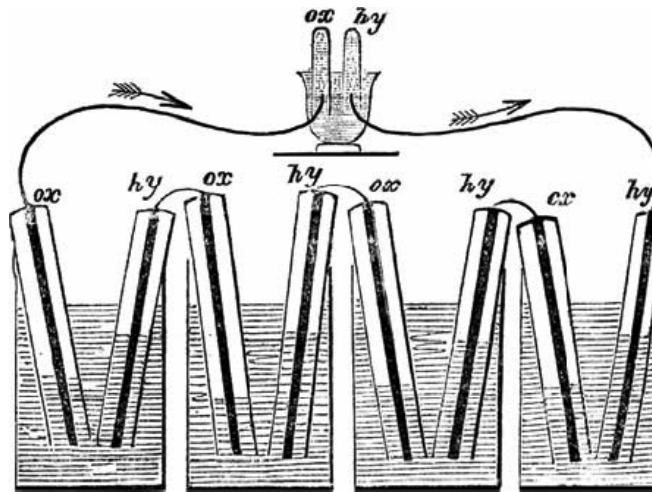


**Σχήμα 2.8.** Σύγκριση κλασικής στοιχειοθεσίας μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική με το κελίο καυσίμου.

Το 1839 ο Grove σκέφτηκε να αντιστρέψει τη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης και να παράγει ηλεκτρική ενέργεια από την αντίδραση του



οξυγόνου με το υδρογόνο. Για να εξετάσει αυτήν την θεωρία τοποθέτησε δύο ηλεκτρόδια λευκόχρυσου μέσα σ' ένα ποτήρι ζέσεως που περιείχε θειικό οξύ και αναποδογύρισε, πάνω από κάθε ηλεκτρόδιο, έναν δοκιμαστικό σωλήνα, από τους οποίους ο ένας περιείχε υδρογόνο και ο άλλος οξυγόνο. Όταν αυτές οι διατάξεις βυθίστηκαν στο διάλυμα του αραιού θειικού οξέος, τα δύο ηλεκτρόδια άρχισαν να διαρρέονται από ρεύμα και παράχθηκε νερό.



Σχήμα 2.9. Το πείραμα του Grove. (<http://www.tandf.co.uk>.)

Ο Ludwig Mond μαζί με τον βοηθό του Carl Langer, το 1889 προσπάθησαν να κατασκευάσουν την πρώτη πρακτική συσκευή χρησιμοποιώντας αέρα και βιομηχανικό υδραέριο. Μετά από αυτούς, η προσφορά του Friedrich Wilhelm Ostwald βοήθησε πολύ στην κατανόηση του τρόπου λειτουργίας των κελίων καυσίμου. Το επόμενο σημαντικό βήμα, έγινε από τον Francis Tomas Bacon, το 1935, όταν άρχισε την έρευνά του πάνω στα αλκαλικά κελία καυσίμου, με αποτέλεσμα το 1939 να έχει κατασκευάσει το πρώτο κελίο. Από το 1945, τρεις ερευνητικές ομάδες των Η.Π.Α., της Γερμανίας και της Πρώην Σοβιετικής Ένωσης, ανέλαβαν τις μελέτες κάποιων κυρίως συστημάτων παραγωγής, με στόχο την βελτίωση της τεχνολογίας τους, έτσι ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για βιομηχανικούς σκοπούς. Η πρώτη περίοδος εντατικής έρευνας τοποθετείται χρονικά στις αρχές της δεκαετίας του '60 και αφορούσε κυρίως στην βελτίωση των στερεών ηλεκτρολυτών και η πρώτη επιτυχή εφαρμογή τους χρονολογείται στα μέσα της δεκαετίας του '60, για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε διαστημικές εφαρμογές. Τότε η NASA, λόγω του διαστημικού προγράμματος Apollo, διέθεσε 10 εκατομμύρια δολάρια, προκειμένου να τελειοποιηθεί το κελίο

καυσίμου του Bacon και να χρησιμοποιηθεί για τους σκοπούς του ταξιδιού του Apollo στο φεγγάρι.

Μία δεύτερη περίοδος έντονης δραστηριότητας, ξεκίνησε στα μέσα της δεκαετίας του '80 και εστιάστηκε περισσότερο στα υλικά των ηλεκτροδίων. Πολλές από τις ανεπτυγμένες χώρες εκτελούν ερευνητικά προγράμματα, τόσο βασικής έρευνας όσο και ανάπτυξης μονάδων SOFC, σε πιλοτικό αλλά και βιομηχανικό επίπεδο. Εθνικοί και υπερεθνικοί φορείς, όπως το Υπουργείο Ενέργειας των Η.Π.Α, η Ευρωπαϊκή Ένωση και ο Οργανισμός Ενεργειακής Ανάπτυξης της Ιαπωνίας χρηματοδοτούν, για την έρευνα γύρω από τα SOFC, επιχειρήσεις και ερευνητικά ιδρύματα όπως η Westinghouse, η Siemens ή το Argonne National Laboratory [25]. Μετά από τις εντατικές ερευνητικές προσπάθειες, τα SOFC σήμερα βρίσκονται στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος λόγω της δυνατότητάς τους να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας σε κεντρικούς σταθμούς, σε κατανεμημένες μονάδες, κτίρια ή ακόμη και σε νοικοκυριά και εφαρμογές μαζικής και ιδιωτικής μεταφοράς [24].

**Πίνακας 2.3.** Χαρακτηριστικά της τρέχουσας κατάστασης των SOFC [24].

Ηλεκτρολύτης	ZrO <sub>2</sub> - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Θερμοκρασία Λειτουργίας (°C)	900 - 1000
Καύσιμο	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub>
Αναμενόμενη Απόδοση, %	45 - 65
Παραγόμενη Ισχύ (kW)	100 <sup>α</sup> , 15 <sup>β</sup>
Απόδοση, %	43 <sup>α</sup> , 50 <sup>β</sup>

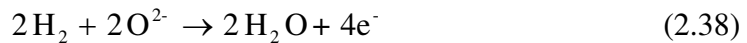
<sup>α</sup> Siemens – Westinghouse

<sup>β</sup> Mitsubishi Heavy Industry – Electric Power Development

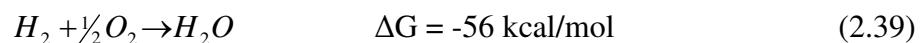
Τα τυπικά χαρακτηριστικά των SOFC, παρατίθενται στον Πίνακα 2.3. Από τον πίνακα φαίνεται ότι η απόδοση σε πρακτικό επίπεδο μπορεί να φθάσει και το 65 %. Η θερμότητα που εκλύεται στην έξοδό τους μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες συμπληρωματικές διεργασίες, όπως σε εξωτερικούς θερμικούς κύκλους, αυξάνοντας την συνολική απόδοση, ενώ τα SOFC υψηλής πίεσης μπορούν να αντικαταστήσουν τους συμβατικούς καυστήρες σε στροβίλους αερίων ή ατμού. Σε τέτοιου είδους ολοκληρωμένα συστήματα SOFC-στροβίλων, η συνολική απόδοση ξεπερνά το 70 % [102].

## 2.6.2. Αρχή Λειτουργίας και Εξέλιξη των SOFC

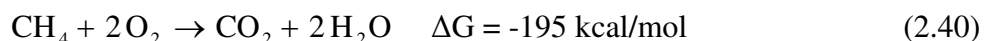
Η αρχή λειτουργίας των SOFC παριστάνεται από την περίπτωση γ του Σχήματος 2.5. Το οξυγόνο του αέρα ανάγεται στην επιφάνεια του πορώδους ηλεκτροδίου της καθόδου, παράγοντας δισθενή ιόντα οξυγόνου, τα οποία κινούνται μέσω του αγωγού ιόντων οξυγόνου προς το ηλεκτρόδιο της ανόδου, όπου αντιδρούν με το καύσιμο, συνήθως  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  ή  $CH_3OH$  προς  $CO_2$  και  $H_2O$ . Η κάθοδος ενεργεί ως ηλεκτροκαταλύτης, για την αναγωγή του οξυγόνου προς  $O^{2-}$ , ενώ η άνοδος λειτουργεί ως ηλεκτροκαταλύτης για την αντίδραση του  $O^{2-}$  με το καύσιμο υλικό, όπως για παράδειγμα το  $H_2$  [24] :



Εναλλακτικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένας αγωγός πρωτονίων, όπου το  $H_2$  οξειδώνεται προς πρωτόνια, τα οποία με τη σειρά τους αντιδρούν με το οξυγόνο για να σχηματίσουν νερό. Σε κάποιες περιπτώσεις, το  $CH_4$  μπορεί να οξειδωθεί απευθείας στην άνοδο, προς  $CO_2$  και  $H_2O$ . Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος του κελίου μπορεί να υπολογιστεί από τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας  $\Delta G$  της συνολικής ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Το μέγιστο έργο που μπορεί να ληφθεί από μία συνεχούς ροής ισοθερμοκρασιακή διεργασία, είναι ίσο με τη διαφορά της ελεύθερης ενέργειας Gibbs μεταξύ των αντιδρώντων και των προϊόντων. Όταν μία αντίδραση οξείδωσης, όπως για παράδειγμα η καύση του υδρογόνου :



ή του μεθανίου :



λαμβάνει χώρα σε ένα κελίο καυσίμου, το ωφέλιμο ηλεκτρικό έργο που παράγεται τείνει στην οριακή τιμή  $-\Delta G$ , όταν προσεγγίζεται αντιστρεπτή λειτουργία, όταν δηλαδή, το δυναμικό λειτουργίας  $E$  προσεγγίζει το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος  $E_o$ , σε ισορροπία [24] :

$$E_o = \frac{-\Delta G}{n \cdot F} \quad (2.41)$$

όπου  $n$  είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην ηλεκτροχημική αντίδραση. Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος δίνεται από την εξίσωση του Nernst ως προς τη μερική πίεση του οξυγόνου στην άνοδο και στην κάθοδο του κελίου.

$$E_o = \left( \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \right) \cdot \ln \frac{P_{O(c)}}{P_{O(a)}} \quad (2.42)$$

Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος για κελίο καθαρού υδρογόνου και αέρα είναι περίπου 1 V στους 1000 °C. Το δυναμικό του κελίου ελαττώνεται καθώς το κελίο διαρρέεται από ρεύμα, λόγω της πόλωσης του συστήματος και η συνολική υπέρταση είναι ίση με το άθροισμα της πόλωσης της ανόδου,  $\eta_a$ , της καθόδου,  $\eta_c$  και της ωμικής πτώσης τάσης του συστήματος ή ωμικής υπέρτασης  $\eta_r$ .

$$\eta = \eta_a + \eta_c + \eta_r \quad (2.43)$$

Η πόλωση των κελίων καυσίμου εξαρτάται από τα υλικά των ηλεκτροδίων, το υλικό και το πάχος του στερεού ηλεκτρολύτη, την αλληλεπίδραση του ηλεκτρολύτη με τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου, την μορφολογία των διεπιφανειών ηλεκτρολύτη / ηλεκτροδίων, την θερμοκρασία λειτουργίας, το χρησιμοποιούμενο καύσιμο και άλλους παράγοντες.

Η λειτουργικότητα ενός κελίου καυσίμου συνηθίζεται να περιγράφεται στα διαγράμματα «Τάσης-Έντασης» (σχήμα 2.10) τα οποία συνήθως συνοδεύονται και από ένα δεύτερο γ-άξονα που δείχνει την ισχύ  $P$  του κελίου, που είναι το γινόμενο της τάσης του κελίου επί την έντασή του [30]:

$$P = I \cdot V_{\text{cell}} = I^2 \cdot R_{\text{ex}} \quad (2.44)$$

Στο σχήμα 2.10, η τάση του κελίου ελαττώνεται συνεχώς από την μέγιστη τιμή της που αντιστοιχεί στο αντιστρεπτό δυναμικό του κελίου ( $V_{\text{rev}}$ ), καθώς το ρεύμα που διαρρέει το κελίο αυξάνεται. Υπάρχουν τρεις κυρίως παράγοντες που

συνεισφέρουν σε αυτή την μείωση της τάσης του κελίου, καθένας από τους οποίους υπερισχύει των άλλων σε διαφορετικές περιοχές τιμών του ρεύματος. Έτσι, σε χαμηλά ρεύματα εμφανίζεται μια εκθετικής μορφής μείωση της τάσης. Συνδέεται με την ευχέρεια που έχουν τα ηλεκτρόδια να επιτελούν αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου (ηλεκτροχημικές αντιδράσεις). Ονομάζεται περιοχή *Υπέρταση Ενεργοποίησης* και η πτώση τάσης του κελίου που οφείλεται σε τέτοιους παράγοντες ονομάζεται *Υπέρταση Ενεργοποίησης*,  $\Phi_{act}$ .

Σε ενδιάμεσα ρεύματα παρατηρούμε μια γραμμική μείωση της τάσης του κελίου καθώς αυξάνεται το ρεύμα. Είναι η περιοχή της *Ωμικής Υπέρτασης*, η περιοχή δηλαδή στην οποία η αντίσταση κυρίως του ηλεκτρολύτη στην διέλευση φορτίων (ιόντων), αλλά και των ηλεκτροδίων και των επαφών ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίων, είναι εκείνη που καθορίζει την μεταβολή στο δυναμικό. Από την κλίση της μπορεί να προσδιοριστεί η εσωτερική ωμική αντίσταση του κελίου ( $R_{int}$ ). Η πτώση τάσης που οφείλεται στην ωμική αντίσταση του κελίου ονομάζεται *Ωμική Υπέρταση*,  $\Phi_{ohm}$ .

Εάν τέλος προχωρήσουμε σε υπερβολικά μεγάλα ρεύματα, ο ρυθμός μεταφοράς ιόντων είναι τόσο γρήγορος, με αποτέλεσμα να μην δύναται η αέρια φάση να τροφοδοτήσει επαρκώς τα ηλεκτρόδια με αντιδρώντα. Έχουμε δηλαδή την εμφάνιση φαινομένων αντίστασης στη μεταφορά μάζας που καθορίζουν την λειτουργία του κελίου. Η περιοχή ονομάζεται περιοχή *Υπέρτασης Συγκέντρωσης*,  $\Phi_{con}$ , και η πτώση δυναμικού μπορεί να είναι τόσο μεγάλη μέχρι μηδενισμού της τάσης του κελίου.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, το πραγματικό δυναμικό λειτουργίας του κελίου αποκλίνει από το δυναμικό ισορροπίας,  $V_{rev}$ , βάσει της σχέσης:

$$V_{cell} = V_{rev} - \Phi_{act} - \Phi_{ohm} - \Phi_{con} \quad (2.45)$$

Η σχέση αυτή γράφεται ισοδύναμα ως:

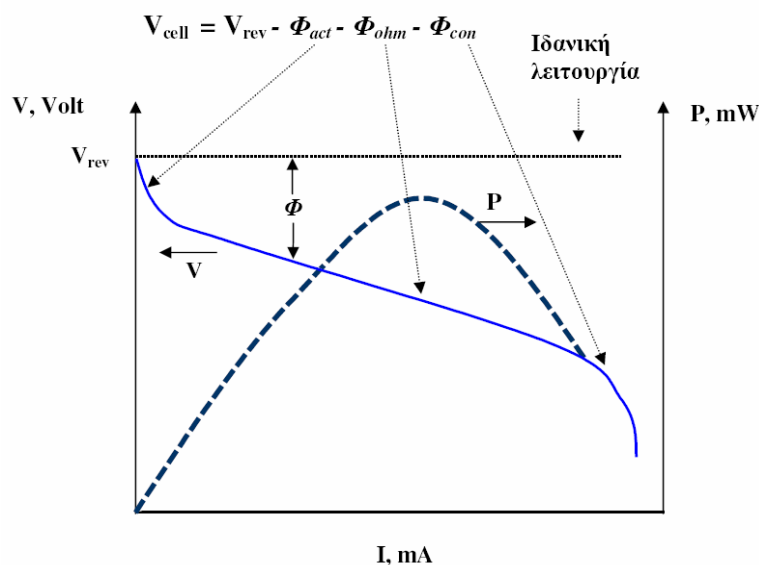
$$\Phi = V_{rev} - V_{cell} = \Phi_{act} + \Phi_{ohm} + \Phi_{con} \quad (2.46)$$

όπου η διαφορά,  $\Phi$ , του πραγματικού από το αντιστρεπτό δυναμικό του κελίου θα ονομάζεται υπέρταση του κελίου.

Όπως είναι φανερό για να μεγιστοποιηθεί η ισχύς σε κάποια δεδομένη ένταση (ρεύμα)  $I$ , αρκεί να ελαχιστοποιηθούν οι παράγοντες που υποβαθμίζουν το δυναμικό από την τιμή ισορροπίας του, που είναι και η μέγιστη δυνατή. Είναι λοιπόν εύλογο ότι όλες οι προσπάθειες της σύγχρονης τεχνολογίας των κελίων καυσίμου επικεντρώνονται στην ανάπτυξη κελίων που να μπορούν να λειτουργήσουν σε μεγάλα ρεύματα, κρατώντας το δυναμικό τους κοντά στο δυναμικό ισορροπίας  $V_{rev}$ . Σε αυτή την περίπτωση θα έχουμε (i) μεγάλη παραγωγή πυκνότητας ισχύος  $P$ , υπό ταυτόχρονη (ii) υψηλή απόδοση  $\epsilon_0$ .

Οι υψηλές τιμές απόδοσης στις οποίες αναφερόμαστε μπορούν να επιτευχθούν ανεξάρτητα από το μέγεθος του κελίου καυσίμου. Αυτό επιτρέπει την κατασκευή κελίων καυσίμου που θα παράγουν ηλεκτρική ενέργεια υψηλής απόδοσης σε μεγάλο εύρος τιμών ισχύος ανάλογα με τις απαιτήσεις μας. Τέτοιες δυνατότητες δεν είναι εφικτές στην περίπτωση των κλασικών συστημάτων παραγωγής ενέργειας.

Ένα επίσης σημαντικό πλεονέκτημα των κελίων καυσίμου για το οποίο θα πρέπει να γίνει ιδιαίτερη μνεία είναι η φιλικότητά τους προς το περιβάλλον. Τα κελία καυσίμου αποτελούν αθόρυβη (δεν υπάρχουν πηγές δονήσεων) τεχνολογία χαμηλών εκπομπών αέριων ρύπων. Δεν ευνοείται ο σχηματισμός  $\text{NO}_x$ , ενώ αν το καύσιμο είναι το  $\text{H}_2$ , τότε το μόνο προϊόν είναι νερό.



**Σχήμα 2.10.** Τυπική συμπεριφορά λειτουργίας κελίου καυσίμου. Διάγραμμα τάσης-έντασης [30].

### 2.6.3. Χημική Συμπαραγωγή

Τα SOFC λειτουργούν σε θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιούνται πολλές βιομηχανικές αντιδράσεις καύσης και παρέχουν τη δυνατότητα της παράλληλης παραγωγής ενέργειας και χημικών προϊόντων. Σήμερα τα περισσότερα χημικά προϊόντα παράγονται μέσω εξώθερμων καταλυτικών διεργασιών. Σε έναν συμβατικό αντιδραστήρα η ενθαλπία της εξώθερμης αντίδρασης μετατρέπεται σε θερμότητα, ενώ αντίθετα αν τα χημικά προϊόντα αυτών των διεργασιών συνεχίσουν να παράγονται σε SOFC, η ελεύθερη ενέργεια της αντίδρασης παραγωγής τους μετατρέπεται απευθείας σε ηλεκτρική [11,13].

Σαν έναν γενικό ορισμό, μπορούμε να πούμε ότι η Χημική Συμπαραγωγή είναι ο συνδυασμός της ιδέας του κελίου καυσίμου με τον χημικό αντιδραστήρα για την ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και χρήσιμων χημικών προϊόντων. Από την οικονομική ανάλυση της δυνατότητας βιομηχανικής εφαρμογής της χημικής συμπαραγωγής προέκυψε ότι, η διεργασία μπορεί να είναι συμφέρουσα, για ορισμένες υψηλά εξώθερμες αντιδράσεις οι οποίες μπορούν να πραγματοποιηθούν σε θερμοκρασίες πάνω από 700 °C, όπως η οξείδωση του H<sub>2</sub>S προς S και SO<sub>2</sub> και της NH<sub>3</sub> προς NO.

### 2.6.4. Εφαρμογή και Προοπτικές Χρήσης των SOFC

Η εκμετάλλευση της ενέργειας που προέρχεται από τα ορυκτά καύσιμα έχει αγγίξει τα όριά της. Ο παγκόσμιος πληθυσμός αυξάνεται ολοένα και περισσότερο. Το γεγονός αυτό, κάνει επιτακτική την ανάγκη για την ανάπτυξη εναλλακτικής τροφοδοσίας ενέργειας, η οποία να είναι μακροπρόθεσμη και φιλική προς το περιβάλλον. Τα SOFC παρέχουν την παραγωγή ενέργειας υψηλής αποδοτικότητας, χωρίς να ρυπαίνουν το περιβάλλον κι αυτό έχει επιβεβαιωθεί από την επιτυχή τους λειτουργία σε συστήματα παραγωγής ενέργειας σε όλο τον κόσμο. Αποτελούν σημαντική τεχνολογία του μέλλοντος και μπορούν να λειτουργήσουν με μεγάλη ποικιλία καυσίμων, από ηλιακό υδρογόνο μέχρι μεθάνολη και από βιομάζα μέχρι φυσικό αέριο [103]. Γι' αυτό το λόγο πολλοί ερευνητές επικεντρώνουν το ενδιαφέρον τους στην ανάπτυξη και την κατασκευή κατάλληλων κεραμικών υλικών και ηλεκτροδίων, αφού αυτές είναι οι κυριότερες προκλήσεις που αντιμετωπίζουν τα SOFC.

Παρά την πρόοδο που έχει επιτευχθεί, η εφαρμογή των SOFC σε κεντρικές μονάδες παραγωγής ενέργειας απαιτεί επιπλέον βελτιώσεις. Το μεγαλύτερο πρόβλημα που πρέπει να αντιμετωπιστεί είναι το κόστος εγκατάστασης το οποίο είναι της τάξης των 100.000 \$ / kW ενώ προκειμένου να γίνει ανταγωνιστικό με τις συμβατικές μονάδες παραγωγής ενέργειας πρέπει να ελαττωθεί στα 3000 \$ / kW [24]. Τα SOFC μέσης παραγωγής (50 kW – 1 MW) αποτελούν επίσης μία ελκυστική λύση για καταναεμημένη παραγωγή ενέργειας. Για το σκοπό αυτό τα SOFC μέσης κλίμακας θα πρέπει να παρουσιάζουν επίσης, τα χαρακτηριστικά της υψηλής απόδοσης, της μακροχρόνιας σταθερής λειτουργίας και του χαμηλού κόστους. Το κύριο πλεονέκτημα των SOFC είναι ότι δεν απαιτούν συντήρηση ενώ ιδιαίτερα ανταγωνιστικός εμφανίζεται ο συνδυασμός τους με αεροστρόβιλους, οπότε επιτυγχάνονται αποδόσεις της τάξης του 60% με πάγιο κόστος περίπου 3000 \$ / kW [24]. Τέλος, για την εφαρμογή τους σε ηλεκτρικά οχήματα έχουν αναπτυχθεί SOFC μικρής κλίμακας (< 50 kW).

Συνδυάζοντας πλήθος πλεονεκτημάτων, τα SOFC μπορούν να βρουν πολλές εφαρμογές, από μεγάλης κλίμακας μονάδες παραγωγής ενέργειας μέχρι αντίστοιχες μονάδες μικρότερης κλίμακας, όπως οι οικιακές χρήσεις και κινητές γεννήτριες εκτάκτου ανάγκης. Τα πλέον σημαντικότερα πλεονεκτήματα είναι [103]:

- Αξιοπιστία παραγωγής υψηλής ποιότητας ενέργειας: εγκαταστάσεις ηλεκτρονικών υπολογιστών, τηλεφωνικά κέντρα, κέντρα υψηλής τεχνολογίας επεξεργασίας δεδομένων.
- Μείωση των εκπεμπόμενων ρύπων: αστικές περιοχές, βιομηχανικές εγκαταστάσεις, αεροδρόμια, ζώνες με αυστηρά όρια εκπομπών.
- Αποκεντρωμένη παραγωγή ενέργειας σε περιοχές όπου δεν υφίστανται ολοκληρωμένες υποδομές ηλεκτρισμού.
- Χρήση μεγάλου εύρους καυσίμων από μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων. Τα SOFC δύναται να μετατρέψουν τα αέρια απόβλητα (π.χ. μεθανόλη προερχόμενη από τη βιομάζα) σε ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα.



## 2.7. Κινητική Ηλεκτροχημικών Αντιδράσεων

### 2.7.1. Υπέρταση

Έστω η γενική αντίδραση μεταφοράς φορτίου :



Στην περίπτωση που το κελίο δεν διαρρέεται από ρεύμα (ανοικτό κύκλωμα), ο ανοδικός και ο καθοδικός ρυθμός της αντίδρασης 2.47 είναι ίσοι και καθορίζουν το ρεύμα ανταλλαγής  $I_0$ . Στην περίπτωση που το κελίο διαρρέεται από ρεύμα (κλειστό κύκλωμα), δημιουργείται ηλεκτρικό πεδίο, κάτω από την επίδραση του οποίου δεν ισχύει πλέον η ισότητα για τους ρυθμούς των προαναφερθέντων αντιδράσεων (2.47). Τότε η διαφορά δυναμικού  $V_{WC}$ , ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας / καταλύτη και το ηλεκτρόδιο μέτρησης, αποκλίνει από την αντίστοιχη τιμή του ανοικτού κυκλώματος  $V_{WC}^0$ . Η διαφορά αυτή ονομάζεται υπέρταση και δίνεται από την εξίσωση [15]:

$$\eta_{WC} = V_{WC} - V_{WC}^0 \quad (2.48)$$

Ουσιαστικά, η υπέρταση του κελίου  $\eta_{WC}$  είναι ίση με το άθροισμα τριών όρων:

$$\eta_{WC} = \eta_W + \eta_C + \eta_{ohmic,WC} \quad (2.49)$$

όπου  $\eta_W$  και  $\eta_C$  είναι οι υπερτάσεις του καταλύτη (W) και του ηλεκτροδίου μέτρησης (C) αντίστοιχα, και  $\eta_{ohmic,WC}$  η ωμική υπέρταση που οφείλεται στην αντίσταση του ηλεκτρολύτη ανάμεσα στα ηλεκτρόδια εργασίας και μέτρησης.

$$\eta_{ohmic,WC} = I \cdot R_{WC} \quad (2.50)$$

Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφέρουμε ότι παρόλο που οι υπερτάσεις συνήθως συνδέονται με τις διεπιφάνειες ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη, στην πραγματικότητα αναφέρονται και μετρούνται, μόνο ως αποκλίσεις του δυναμικού του ηλεκτροδίου. Επομένως, η έννοια της υπέρτασης θα πρέπει να συνδέεται με ένα ηλεκτρόδιο και

όχι με μία διεπιφάνεια ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη, παρόλο που η φύση αυτής της διεπιφάνειας είναι που ουσιαστικά υπαγορεύει το μέγεθος της μετρούμενης υπέρτασης.

Η υπέρταση ενός ηλεκτροδίου, για παράδειγμα του ηλεκτροδίου εργασίας, μπορεί να θεωρηθεί ίση με το άθροισμα τριών όρων [15]:

$$\eta_W = \eta_{ac,W} + \eta_{con,W} + \eta_{ohmic,W} \quad (2.51)$$

Η υπέρταση ενεργοποίησης  $\eta_{ac,W}$ , οφείλεται στην ίδια την αντίδραση μεταφοράς φορτίου και είναι τόσο μεγαλύτερη όσο πιο αργή είναι η αντίδραση μεταφοράς φορτίου, συμπεριλαμβανομένων και των σταδίων της ρόφησης και εκρόφησης. Επομένως αύξηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης των αντιδρώντων ελαττώνουν την τιμή της.

Η υπέρταση συγκέντρωσης  $\eta_{con,W}$ , οφείλεται στην αργή μεταφορά μάζας των αντιδρώντων ή/και των προϊόντων της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου. Το μέγεθός της μπορεί να εκτιμηθεί με διάφορες εξισώσεις χρησιμοποιώντας συντελεστές διάχυσης ή πολλές φορές με το οριακό ρεύμα  $I_L$ , το οποίο είναι το μέγιστο ρεύμα που διαρρέει το κελίο, όταν η ηλεκτροχημική αντίδραση ελέγχεται πλήρως από φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Η τιμή της είναι συνήθως χαμηλή σε ηλεκτροχημικά κελία που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες εξαιτίας των υψηλών ρυθμών της αέριας και επιφανειακής διάχυσης και ιδιαίτερα σε εφαρμογές του φαινομένου NEMCA, όπου τα ρεύματα που αντιστοιχούν είναι συνήθως πολύ μικρά. Αντίθετα, είναι σημαντική όταν χρησιμοποιούνται υγροί ηλεκτρολύτες, εξαιτίας της αργής διάχυσης στην υγρή φάση.

Η ωμική υπέρταση  $\eta_{ohmic,W}$ , είναι συνήθως αμελητέα όταν πρόκειται για μεταλλικά ηλεκτρόδια που έχουν ικανοποιητική αγωγιμότητα. Έτσι, χωρίς σημαντικό σφάλμα, η εξίσωση 2.50 μπορεί να γραφεί για τα ηλεκτρόδια εργασίας (W) και μέτρησης (C) αντίστοιχα, ως εξής [15]:

$$\eta_W = \eta_{ac,W} \quad (2.52)$$

$$\eta_C = \eta_{ac,C} \quad (2.53)$$

Με τον τρόπο αυτό μπορεί να εκτιμηθεί η χρησιμότητα του ηλεκτροδίου αναφοράς, όταν ο σκοπός είναι η μέτρηση του  $\eta_W$  και όχι του αθροίσματος  $\eta_W + \eta_C$  (εξίσωση 2.49). Όμοια με την εξίσωση 2.49 μπορούμε να γράψουμε:

$$\eta_{WR} = \eta_W + \eta_R + \eta_{ohmic,WR} \quad (2.54)$$

Στην ιδανική περίπτωση που από το ηλεκτρόδιο αναφοράς δεν περνάει καθόλου ρεύμα, οι υπερτάσεις  $\eta_R$  και  $\eta_{ohmic,WR}$  είναι ίσες με το μηδέν και επομένως η υπέρταση του κελίου είναι ίση με την υπέρταση του ηλεκτροδίου εργασίας.

$$\eta_R = \eta_{ohmic,WR} = 0 \Rightarrow \eta_{WR} = \eta_W \quad (2.55)$$

Στην πράξη όμως αυτό δεν ισχύει, διότι πάντα περνάει κάποιο μικρό ρεύμα από το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Επειδή όμως είναι πολύ μικρό, ο όρος  $\eta_R$  είναι αμελητέος. Αντίθετα, η ωμική πτώση τάσης,  $\eta_{ohmic,WR}$ , μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και αναφοράς μπορεί γενικά να μην είναι αμελητέα και σε κάθε περίπτωση πρέπει να μετρηθεί [98].

### 2.7.2. Εξισώσεις Ρεύματος – Υπέρτασης

Η κινητική μελέτη των διαφόρων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και η διερεύνηση του μηχανισμού τους, πραγματοποιείται με διάφορες τεχνικές στις οποίες μεταβάλλεται το δυναμικό του συστήματος ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη και καταγράφεται η ένταση του ρεύματος που το διαρρέει. Η εξάρτηση της έντασης  $I$  του ρεύματος από την υπέρταση,  $\eta$ , δίνεται από την εξίσωση Butler-Volmer [98,104]:

$$I = I_o \cdot \left[ \exp\left(\frac{\alpha_a \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) \right] \quad (2.56)$$

όπου

$I_o$  : το ρεύμα ανταλλαγής

$\alpha_a$  ,  $\alpha_c$  : ο ανοδικός και ο καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου

Οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου καθορίζουν την επίδραση της ηλεκτρικής ενέργειας ( $F \cdot \eta$ ) στο ρυθμό της αντίδρασης. Η εξίσωση Butler-Volmer, αποτελεί μία θεμελιώδη εξίσωση για την ηλεκτροχημική κινητική και ισχύει για μια ηλεκτροδιακή αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε περισσότερα από ένα στάδια. Η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής  $I_o$ , αποτελεί το μέτρο της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας της τριεπιφάνειας αερίου - ηλεκτροδίου - ηλεκτρολύτη. Πιο συγκεκριμένα, η ποσότητα  $I_o$  είναι ανάλογη με το μήκος  $l$  της τριεπιφάνειας και εξαρτάται από [98]:

- τη φύση του ηλεκτροδίου,
- την κάλυψη του ηλεκτροδίου από τα ροφημένα είδη,
- την αντίδραση που λαμβάνει χώρα και
- τη θερμοκρασία λειτουργίας και την αέρια σύσταση που περιβάλλει το ηλεκτρόδιο.

Συνεπώς, μεγάλες τιμές της πυκνότητας του ρεύματος ανταλλαγής  $I_o$  οδηγούν σε πολύ μικρή αντίσταση στη μεταφορά του φορτίου ή αλλιώς, σε μικρή πολωσιμότητα του ηλεκτροδίου.

Για την ηλεκτροχημική αντίδραση:



ο ανοδικός και ο καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου δίνονται από τις ακόλουθες σχέσεις [105,106]:

$$\alpha_a = \frac{\gamma_a}{\nu} + (1 - \beta)r \quad (2.57)$$

$$\alpha_c = \frac{\gamma_b}{\nu} + \beta \cdot r \quad (2.58)$$

όπου

$\gamma_a, \gamma_b$ : αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται μετά και πριν από το βραδύ στάδιο της αντίδρασης (rds), αντίστοιχα

$r$ : αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται στο rds,

$\nu$ : αριθμός των επαναλήψεων του rds,

$\beta$ : παράγοντας συμμετρίας.

Ο παράγοντας συμμετρίας ή αλλιώς παράγοντας διέλευσης (φορτίου) ορίζεται από το λόγο του μήκους της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας που πρέπει να διανυθεί

από τα ηλεκτρόνια της ανοδικής ή καθοδικής δράσης, προς το συνολικό (αποτελεσματικό) μήκος της διπλοστοιβάδας. Για τις περισσότερες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις ο παράγοντας συμμετρίας λαμβάνει τιμές μεταξύ 0,3 και 0,7. Όταν ο υπολογισμός του  $\beta$  με άμεση μέτρηση δεν είναι εφικτός, τότε θεωρείται περίπου ίσος με 0,5, προσέγγιση που δεν φαίνεται να απέχει πολύ από την πραγματικότητα [107].

Από τις προηγούμενες εξισώσεις 2.57 και 2.58 προκύπτει επίσης ότι:

$$\alpha_a + \alpha_c = \frac{n}{\nu} \quad (2.59)$$

$$n = \gamma_a + \gamma_b + r\nu \quad (2.60)$$

όπου  $n$ : ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται

Από τις Εξισώσεις 2.57 – 2.60, υπολογίζεται το πλήθος των ηλεκτρονίων που εναλλάσσεται πριν, μετά και κατά τη διάρκεια του rds της ηλεκτροκαταλυτικής αντίδρασης μετρώντας πειραματικά τις τιμές των συντελεστών μεταφοράς φορτίου  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$ . Έτσι, γνωρίζοντας όλες τις παραπάνω πληροφορίες, είναι δυνατόν να προσδιοριστεί ένας πιθανός μηχανισμός, που να περιγράφει συνολικά την ηλεκτροχημική αντίδραση [98].

Η εξίσωση Butler-Volmer, ισχύει μόνο στην περίπτωση κατά την οποία κυριαρχεί η υπέρταση ενεργοποίησης,  $\eta_{act}$ , έναντι των υπολοίπων υπερτάσεων  $\eta_{con}$  ή  $\eta_{WR}$ . Τότε και μόνο τότε, εκφράζει την ηλεκτροκινητική της αντίδρασης σε συνθήκες όπου το βραδύ στάδιο (rds) της συνολικής αντίδρασης είναι η μεταφορά φορτίου [98]. Μεγάλο πρακτικό ενδιαφέρον στην ηλεκτροκινητική μελέτη των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων παρουσιάζουν οι μορφές της εξίσωσης Butler-Volmer για οριακές τιμές της υπέρτασης [104]. Όταν λοιπόν, οι τιμές της υπέρτασης είναι πολύ μικρές, τότε οι εκθετικοί όροι της εξίσωσης Butler-Volmer (2.56), για την καθοδική και ανοδική συνιστώσα του ολικού ρεύματος μπορούν κατά προσέγγιση να αποδοθούν με τους δύο πρώτους όρους των αντιστοίχων σειρών Taylor<sup>1</sup> [104].

<sup>1</sup> Η ανάπτυξη των εκθετικών συναρτήσεων  $e^x$ ,  $e^{-x}$ , παρέχεται από τις σειρές Taylor γύρω από την τιμή 0.

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots, \quad e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \dots$$

Αλλά, αν  $x \rightarrow 0$ , τότε κατά προσέγγιση είναι:  $e^x = 1 + x$ ,  $e^{-x} = 1 - x$

Αντικαθιστώντας τους εκθετικούς όρους προκύπτει:

$$I = I_o \frac{(\alpha_a + \alpha_c)F}{RT} \cdot \eta \quad (2.61)$$

Από την οριακή αυτή μορφή της εξίσωσης Butler-Volmer, φαίνεται ότι για πολύ μικρές τιμές της υπέρτασης ( $|\eta| < 10/n$  mV) το ρεύμα εξαρτάται γραμμικά από αυτήν. Εξάλλου, ο λόγος  $\eta/I$ , έχει διαστάσεις αντίστασης και γι' αυτό ονομάζεται αντίσταση πόλωσης της διεπιφάνειας (interface resistance) [108].

$$R_e = \frac{\eta}{I} = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \frac{1}{I_o \cdot (\alpha_a + \alpha_c)} \quad (2.62)$$

Η αντίσταση αυτή μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση των  $I$  vs.  $\eta$  καμπύλων για τιμές υπερτάσεων μικρότερες από 10 mV.

Για μεγάλες καθοδικές ή ανοδικές υπερτάσεις, ο ένας από τους δύο εκθετικούς όρους της εξίσωσης Butler – Volmer (2.56), μπορεί κατά προσέγγιση να παραλειφθεί ως πολύ μικρός. Έτσι, για μεγάλες λ.χ. καθοδικές (αρνητικές) υπερτάσεις θα είναι:

$$\exp\left(\frac{-\alpha_c \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \gg \exp\left(\frac{\alpha_a \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \quad (2.63)$$

και η εξίσωση Butler – Volmer παίρνει κατά προσέγγιση την οριακή μορφή:

$$I = I_o \exp\left(\frac{-\alpha_c \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \quad (2.64)$$

Αντίστοιχα, για μεγάλες ανοδικές (θετικές) υπερτάσεις, δηλαδή όταν ισχύει:

$$\exp\left(\frac{\alpha_a \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \gg \exp\left(\frac{-\alpha_c \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \quad (2.65)$$

και η εξίσωση Butler – Volmer παίρνει κατά προσέγγιση την οριακή μορφή:

$$I = I_o \exp\left(\frac{\alpha_a \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta\right) \quad (2.66)$$

Επομένως, η οριακή μορφή της εξίσωσης Butler – Volmer, για μεγάλες υπερτάσεις, μπορεί να γραφεί γενικά ως εξής [108]:

$$\ln|I| = \ln|I_o| + \alpha \cdot \left( \frac{F}{R \cdot T} \right) \cdot \eta \quad (2.67)$$

όπου το  $\alpha$  είναι είτε το  $\alpha_a$  είτε το  $\alpha_c$ , ανάλογα με τον παραλειπόμενο εκθετικό όρο. Η παραπάνω εξίσωση (2.67) ονομάζεται εξίσωση Tafel και διατυπώθηκε το 1905 από τον J. Tafel [104].

Σύμφωνα όμως με την εξίσωση (2.51) η υπέρταση ενός ηλεκτροδίου, είναι το άθροισμα των υπερτάσεων ενεργοποίησης, συγκέντρωσης και ωμικής. Η υπέρταση  $\eta$  της εξίσωσης Butler - Volmer στη γενική της μορφή (2.56), είναι η υπέρταση ενεργοποίησης  $\eta_{act}$  της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου. Όταν ο ρυθμός ελέγχεται πλήρως από τη μεταφορά μάζας, τότε το ρεύμα που διαρρέει το κελίο είναι ίσο με το οριακό ρεύμα  $I_L$ . Προφανώς περαιτέρω αύξηση της υπέρτασης δεν προκαλεί καμιά αύξηση στο ρεύμα που διαρρέει το κελίο.

Επομένως, η εξίσωση Butler-Volmer ισχύει με την προϋπόθεση ότι τα επιβαλλόμενα ρεύματα είναι πολύ μικρότερα από το οριακό ρεύμα του κελίου στις συγκεκριμένες συνθήκες αντίδρασης. Η εξίσωση αυτή αποτελεί καλή προσέγγιση όταν τα επιβαλλόμενα καθοδικά ή ανοδικά ρεύματα είναι μικρότερα από το 10% των αντίστοιχων οριακών ρευμάτων [109]. Όταν δεν ισχύει αυτό, η εξίσωση Butler – Volmer (2.56) μετασχηματίζεται έτσι ώστε να συμπεριλάβει και την επίδραση των φαινομένων μεταφοράς μάζας. Η μορφή που παίρνει είναι η ακόλουθη:

$$I = I_o \left[ \left( 1 - \frac{I}{I_{L,a}} \right) \cdot \exp\left( \frac{\alpha_a \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right) - \left( 1 - \frac{I}{I_{L,c}} \right) \cdot \exp\left( \frac{-\alpha_c \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right) \right] \quad (2.68)$$

όπου  $I_{L,c}$  και  $I_{L,a}$  είναι το καθοδικό και το ανοδικό οριακό ρεύμα αντίστοιχα.

Ανάλογη μεταποίηση πραγματοποιείται και στις προσεγγίσεις της εξίσωσης αυτής τόσο για χαμηλές όσο και για υψηλές υπερτάσεις. Έτσι για πολύ μικρές υπερτάσεις ( $\eta < 10$  mV) ισχύει [110]:

$$I = \left( \frac{I_o \cdot I_L}{I_o + I_L} \right) \cdot (\alpha_a + \alpha_c) \cdot \left( \frac{F \cdot \eta}{R \cdot T} \right) \quad (2.69)$$

Για υψηλές καθοδικές (αρνητικές) ( $\eta > -100$  mV) ή ανοδικές (θετικές) ( $\eta > 100$  mV) υπερτάσεις, η προσέγγιση υψηλών υπερτάσεων γίνεται αντίστοιχα:

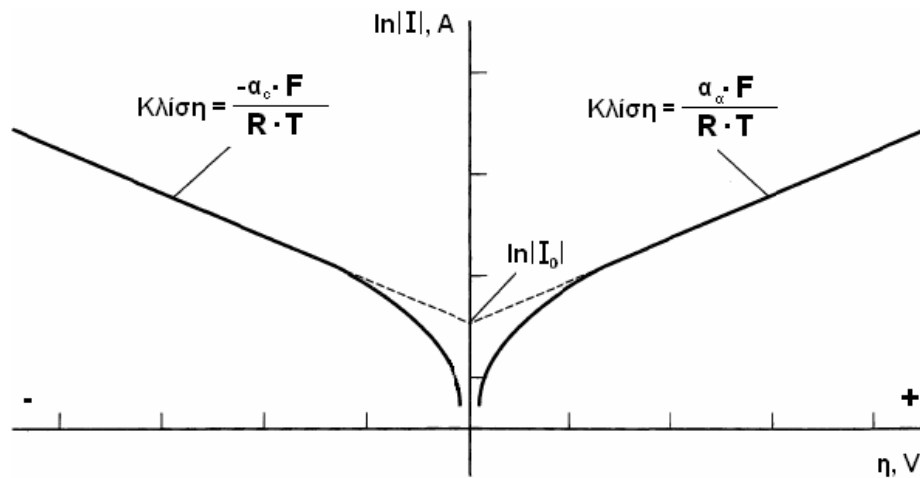
$$\eta = \frac{R \cdot T}{\alpha_c \cdot F} \left( \ln \frac{I_{L,c} - I}{I} + \ln \frac{I_o}{I_{L,c}} \right) \quad (2.70)$$

$$\eta = -\frac{R \cdot T}{\alpha_a \cdot F} \left( \ln \frac{I_{L,a} - I}{I} + \ln \frac{I_o}{I_{L,a}} \right) \quad (2.71)$$

Τέλος, στην περίπτωση που η ηλεκτροχημική αντίδραση ελέγχεται πλήρως από τη μεταφορά μάζας, τότε η υπέρταση που επικρατεί είναι εκείνη της συγκέντρωσης ( $\eta_{con}$ ) και ισχύει:

$$I = I_L \cdot \left[ \exp \frac{(\alpha_a + \alpha_c) \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} - 1 \right] \quad (2.72)$$

Οι γραφικές παραστάσεις της εξίσωσης Tafel ( $\eta$  vs  $\ln I$ ), ονομάζονται διαγράμματα Tafel. Από τα διαγράμματα αυτά προκύπτει ότι για μεγάλες τιμές της υπέρτασης, η εξάρτηση της υπέρτασης από τον λογάριθμο της πυκνότητας ρεύματος,  $\ln I$ , είναι γραμμική (ευθείες Tafel), ενώ από τις κλίσεις Tafel της αντίστοιχης ανοδικής και καθοδικής λειτουργίας προσδιορίζεται ο ανοδικός και ο καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου,  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$ , αντίστοιχα. Ακόμη, από την τεταγμένη επί την αρχή των αξόνων της καθοδικής ή της ανοδικής ευθείας Tafel είναι δυνατό να προσδιοριστεί η τιμή του ρεύματος ανταλλαγής,  $I_o$ , της αντίστοιχης αντίδρασης.



Σχήμα 2.11. Διάγραμμα Tafel.



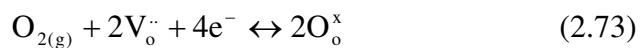
Από τα προαναφερθέντα γίνεται αντιληπτή η σημασία της εξίσωσης Tafel για τη μελέτη μη-αντιστρεπτών ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε αγώγιμα υλικά, (οι οποίες εμφανίζουν μεγάλη υπέρταση και για αυτό διεξάγονται μόνον προς μία κατεύθυνση, την ανοδική ή την καθοδική) αφού επιτρέπει τον προσδιορισμό των σπουδαίων ηλεκτροχημικών παραμέτρων  $a_a$ ,  $a_c$ ,  $I_o$ ,  $I_{L,c}$  και  $I_{L,a}$  και συνεπώς την διερεύνηση του μηχανισμού της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου.

### 2.7.3. Η αντίδραση μεταφοράς φορτίου του οξυγόνου σε διεπιφάνειες μετάλλου/στερεού ηλεκτρολύτη

Η βασική ηλεκτροχημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην τριεπιφάνεια αερίου - ηλεκτροδίου - ηλεκτρολύτη είναι η ανταλλαγή οξυγόνου μεταξύ της αέριας φάσης και του ηλεκτρολύτη [98] :



η οποία εκφρασμένη σε όρους των Kroger-Vink [39,40] έχει τη μορφή :



όπου  $V_{\text{o}}^{\cdot\cdot}$  οι κενές θέσεις οξυγόνου και  $\text{O}_{\text{o}}^{\times}$  τα ιόντα  $\text{O}^{2-}$  στο πλέγμα του ηλεκτρολύτη. Η συνολική αντίδραση ηλεκτροχημικής αναγωγής του μοριακού οξυγόνου της αέριας φάσης, μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από ενδιάμεσα στάδια, όπως [98,111] :

- η διάχυση του αερίου  $\text{O}_2$  στους πόρους του ηλεκτροδίου
- η διάχυση του  $\text{O}_2$  από την αέρια φάση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου
- η ρόφηση του  $\text{O}_2$  στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου
- η διάχυση των ροφημένων ειδών προς την ηλεκτροχημικά ενεργή επιφάνεια
- η ηλεκτροχημική αναγωγή του οξυγόνου προς  $\text{O}^{2-}$  και
- η ένταξη των ιόντων  $\text{O}^{2-}$  στο πλέγμα του στερεού ηλεκτρολύτη

Στα παραπάνω στάδια, εκτός από τις αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου και τις διάφορες φυσικές ή φυσικοχημικές διεργασίες, ενδέχεται να περιλαμβάνονται και στάδια χημικής αντίδρασης του οξυγόνου με τα ιόντα του ηλεκτροδίου ή με κάποιο αντιδρών (π.χ. μεθάνιο ή υδρογόνο). Τα παραπάνω στάδια λαμβάνουν χώρα στο υπό μελέτη ηλεκτρόδιο (ηλεκτρόδιο εργασίας) και αποτελούν τη μισή αντίδραση, που συμβαίνει στο ηλεκτροχημικό κελίο. Η άλλη μισή αντίδραση συμβαίνει στο ηλεκτρόδιο μέτρησης και περιλαμβάνει τα παραπάνω στάδια κατά την αντίθετη φορά. Τέλος όπως συμβαίνει με όλες τις χημικές αντιδράσεις, η κινητική μίας ηλεκτροχημικής αντίδρασης καθορίζεται από το βραδύτερο στάδιο (rate determining step, rds) [98,112].

Μία εμπειρική σχέση που συναντάται συχνά, είναι η εκθετική εξάρτηση του ρεύματος ανταλλαγής από τη μερική πίεση του οξυγόνου [98,106,108] :

$$I_o \propto P_{O_2}^m \quad (2.74)$$

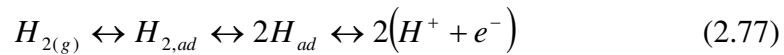
Σύμφωνα με την ανάλυση του Winnubst [105] ο εκθέτης  $m$  της εξάρτησης του  $I_o$  από την  $P_{O_2}$  καθορίζεται από το αν το οξυγόνο συμμετέχει στο rds με την ατομική ή την μοριακή του μορφή. Έτσι, ανάλογα με το είδος του οξυγόνου που συμμετέχει στο rds, ο εκθέτης  $m$  συνδέεται με τον φαινόμενο ανοδικό και καθοδικό συντελεστή μεταφοράς φορτίου, με τις ακόλουθες σχέσεις [98,106,108]:

$$m = \frac{\alpha_a}{2(\alpha_a + \alpha_c)} \quad (\text{για ατομικό οξυγόνο}) \quad (2.75)$$

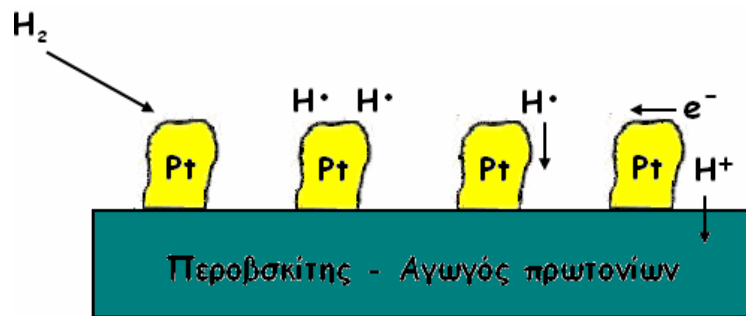
$$m = \frac{\alpha_a}{\alpha_a + \alpha_c} \quad (\text{για μοριακό οξυγόνο}) \quad (2.76)$$

#### 2.7.4. Κινητική των ενισχυμένων περοβσκιτών αγωγών πρωτονίων

Από τις απλές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σ' ένα πρωτονιακό αγωγό τύπου περοβσκίτη, είναι και η οξείδωση του υδρογόνου. Η οξείδωση του υδρογόνου σε πρωτόνια, είναι μία σχετικά απλή αντίδραση, η οποία περιλαμβάνει διάσπαση, προσρόφηση και αντίδραση μεταφοράς φορτίου [107]:

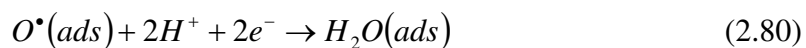


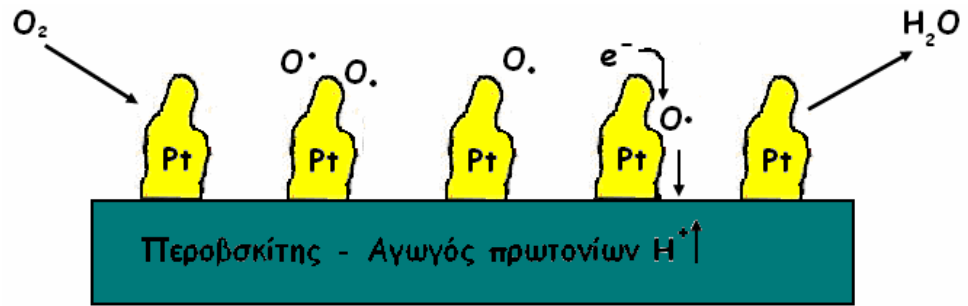
Είναι πιθανό, η διάχυση του ενός ή και των δύο προσροφημένων ειδών του υδρογόνου να είναι εκείνη που καθορίζει τον ρυθμό της αντίδρασης. Η διάχυση μπορεί να πραγματοποιηθεί πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ή στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη, κάνοντας την κινητική της οξείδωσης του υδρογόνου πιο πολύπλοκη από αυτή που προτείνεται με τη σχέση 2.77. Ο μηχανισμός μπορεί να γίνει ακόμη πιο περίπλοκος στην περίπτωση που η επιφάνεια του ηλεκτροδίου καλύπτεται σημαντικά από προσροφημένα προϊόντα ή ενδιάμεσα προϊόντα.



**Σχήμα 2.12.** Οξείδωση του υδρογόνου στη διεπιφάνεια στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού πρωτονίων/μετάλλου [107].

Μια εξίσου σημαντική ηλεκτροδιακή διεργασία που λαμβάνει χώρα σε πρωτονιακούς αγωγούς τύπου περοβσκήτη αποτελεί και η αναγωγή του οξυγόνου σε νερό, στην κάθοδο του κελίου καυσίμου  $H_2/O_2$ . Στο σχήμα 2.13 φαίνεται μία πιθανή αλληλουχία αντιδράσεων, αλλά δε διατίθενται αρκετές πληροφορίες για το μηχανισμό.





**Σχήμα 2.13.** Αναγωγή οξυγόνου στη διεπιφάνεια στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού πρωτονίων/μετάλλου [107].

## 2.8. Βιβλιογραφία

- 
- [1] J. Coronas, J. Santamaria, *Catal. Today* **51** (1999) 377
- [2] A. Seidel – Morgenstern, Wiley – VCH (2005) 359
- [3] A. Julbe, D. Farruseng, C. Guizard, *J. Memb. Sci.* **181** (2001) 320
- [4] T. Kudo, *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, eds. P.J. Gellings and H.J.M. Bouwmeester, CRC press, Boca Raton, (1997) 195
- [5] G. Marnellos, M. Stoukides, *Solid State Ionics* **175** (2004) 597
- [6] M. Stoukides, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **42** (2000) 1
- [7] H. Iwahara, Y. Asakura, K. Katahira, M. Tanaka, *Solid State Ionics* **168** (2004) 299
- [8] K. Sundmacher, L.K. Rihko – Struckmann, V. Galvita, *Catal. Today* **104** (2005) 185
- [9] T.T. Tsotsis, R.G. Minet, A.M. Champagnie and P.T.K. Liu, *Catalytic Membrane Reactors, Computer Aided Design of Catalysts*, eds Becker and Pareira, Dekker, New York, **12** (1993) 471
- [10] G. Saracco and V. Specchia, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **36** (1994) 305
- [11] C.G. Vayenas, *Solid State Ionics* **28-30** (1988) 1521
- [12] P.J. Gellings, H.J.A. Koopmans and A.J. Burggraaf, *Appl. Catal.* **39** (1988) 1
- [13] M. Stoukides, *Ind. Eng. Chem. Res.* **27** (1988) 1745
- [14] C.G. Vayenas, S.I. Bebelis, I.V. Yentekakis and H.G. Lintz, *Cat. Today* **11** (1992) 303
- [15] 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
- [16] C. Vayenas, S. Bebelis, I. Yentekakis and S. Neophytides, *Electrocatalysis and Electrochemical Reactors, The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, eds Gellings and Bouwmeester, CRC Press **13** (1997) 445
- [17] I. Metcalfe, *Catal. Today* **20** (1994) 283
- [18] D. Eng and M. Stoukides, *Catal. Rev.-Sci.Eng.* **33** (1991) 375
- [19] M. Stoukides, *J. Appl. Electrochem.* **25** (1995) 899
- [20] Y. Amenomiya, V. Birss, M. Golezdzinowski, J. Galuszka and A. Sanger, *Cat. Rev.- Sci. Eng.* **32** (1990) 163
- [21] P. Gellings and H. Bouwmeester, *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, CRC Press (1997)
- [22] J.W. Fergus, *J. of Power Sources* **162** (2006) 30
- [23] C. Athanassiou, G. Pekridis, N. Kaklidis, K. Kalimeri, S. Vartzoka and G. Marnellos, *International Journal of Hydrogen Energy*, **32** (2007) 38
- [24] O. Yamamoto, *Electrochimica Acta*, **45** (2000) 2423
- [25] A. Hammou and J. Guindet, *Dense Ceramic Membranes For Oxygen Separation, The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, eds Gellings and Bouwmeester, CRC Press **12** (1997) 407
- [26] D. Tsiplakides, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda and C.G. Vayenas, *Electrochemical Activation of Catalysis*, Kluwer Academic / Plenum Publishers (2001)
- [27] J. Schoonman, *Defect Chemistry in Solid State Electrochemistry, The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, eds Gellings and Bouwmeester, CRC Press **5** (1997) 161
- [28] P. Tsiakaras, *PhD Thesis*, University of Patras (1992)
- [29] I. Reiss, *Electrochemistry of Mixed Ionic-Electronic Conductors, The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, eds Gellings and Bouwmeester, CRC Press **7** (1997) 223
- [30] I.B. Γεντεκάκης, *Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Επιπτώσεις, Έλεγχος και Εναλλακτικές Τεχνολογίες*, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη 2003
- [31] D.F. Shriver and G.C. Farrington, *CSEN* (1985) 42
- [32] J.B. Bates, J.C. Wang and N.J. Dudney, *Physics Today* (1982) 1
- [33] H.A. Rickert, *Chem. Ind. Ed. Engl.* **17** (1978) 37
- [34] C. Julien, *Solid State Batteries, The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, eds Gellings and Bouwmeester, CRC Press **11** (1997) 371
- [35] P. Fabry and E. Siebert, *Electrochemical Sensors, The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, eds Gellings and Bouwmeester, CRC Press **10** (1997) 329
- [36] W. Nerst, *Z. Electrochem.* **43** (1899) 727
- [37] D.L. Trimm and C.W. Lam, *Chem. Eng. Sci.* **35** (1980) 1405
- [38] Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda and N. Imanishi, *Solid State Ionics*, **121** (1999) 133

- [39] R.J. Brook, W.L. Pelzmann and F.A. Kroger, *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 185
- [40] H. Yanagida, R.J. Brook and F.A. Kroger, *J. Electrochem. Soc.* **117** (1970) 593
- [41] T. Hayakawa, A.G. Anderson, M. Shimiza, K. Suzuki and K. Takehira, *Catal. Lett.* **22** (1993) 307
- [42] O. Yamamoto, *Denki Kagaku* **63** (1995) 698
- [43] J.K. Kilner and R.J. Brook, *Solid State Ionics* **6** (1982) 237
- [44] T.H. Etsell and S.N. Flengas, *Chem. Rev.* **70** (1970) 339
- [45] N.Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (1993) 563
- [46] W. Lee, A.S. Nowick, L.A. Boatner, *Solid State Ionics*, **18/19** (1986) 989
- [47] T. Norby and P. Kofstad, *J. Am. Ceram. Soc.* **67** (1984) 786
- [48] H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki and H. Suzuki, *Solid State Ionics* **61** (1993) 65
- [49] K. D. Kreuer, *Solid State Ionics* **125** (1999) 285
- [50] A.S. Nowick and Du Yang, *Solid State Ionics* **77** (1995) 137
- [51] T. Yajima, H. Suzuki, T. Yogo and H. Iwahara, *Solid State Ionics* **51** (1992) 101
- [52] T. Shimura, M. Komori and H. Iwahara, *Solid State Ionics* **86** (1996) 685
- [53] T. Norby and N. Christiansen, *Solid State Ionics* **77** (1995) 240
- [54] R. Ramirez, R. Gonzalez and I. Colea, *J. Am. Ceram. Soc.* **80** (1997) 847
- [55] H. Matsumoto, S. Hamajima, T. Yahima and H. Iwahara, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) D121
- [56] O. Savadogo, *J. Power Sources* **127** (2004) 135
- [57] G. Alberti and M. Casciola, *Annu. Rev. Mater. Res.* **33** (2003) 129
- [58] J. Roziere and D.J. Jones, *Annu. Rev. Mater. Res.* **33** (2003) 503
- [59] C. Wagner, *Adv. Catal.* **21** (1970) 323
- [60] H.G. Lintz, C.G. Vayenas, *Angew. Chem.* **28** (1989) 708
- [61] C.G. Vayenas, S.I. Bebelis, N. Neophytidis, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 5083
- [62] Y.L. Sandler, *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 1378
- [63] C.G. Vayenas and H.M. Saltsburg, *J. Catal.* **57** (1979) 296
- [64] C.G. Vayenas, S.I. Bebelis, S. Ladas, *Nature* **343** (1990) 625
- [65] C.G. Vayenas, S.I. Bebelis, S.N. Neophytidis, I.V. Yentekakis, *J. Appl. Phys.* **49** (1989) 95
- [66] D. Tsiplakides, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda and C.G. Vayenas, *Electrochemical Activation of Catalysis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers **7** (2001) 333
- [67] C.G. Vayenas, *J. Catal.* **90** (1984) 371
- [68] H. Okamoto, G. Kawamura and T. Kudo, *J. Catal.* **82** (1983) 322
- [69] C.G. Vayenas, B. Lee and J. Michaels, *J. Catal.* **66** (1980) 36
- [70] C.G. Vayenas, C. Georgakis, J. Michaels and J. Tormo, *J. Catal.* **67** (1981) 348
- [71] I.V. Yentekakis, S. Neophytides and C.G. Vayenas, *J. Catal.* **111** (1988) 152
- [72] C.G. Vayenas and J.N. Michaels, *Surf. Sci.* **120** (1982) L405
- [73] M. Stoukides and C.G. Vayenas, *J. Catal.* **74** (1982) 266
- [74] M. Stoukides, S. Seimanides and C.G. Vayenas, *ACS Symp. Ser.* **196** (1982) 165
- [75] C. Saranteas and M. Stoukides, *J. Catal.* **93** (1985) 417
- [76] H. Arif and M. Stoukides, *Chem. Eng. Sci.* **41** (1986) 945
- [77] D. Eng, M. Stoukides and T. McNally, *J. Catal.* **106** (1987) 342
- [78] C.G. Vayenas, *J. Electroanal. Chemistry* **486** (2000) 85
- [79] C.G. Vayenas and D. Tsiplakides, *Surf. Sci.* **467** (2000) 23
- [80] C. Wagner, *Z. Phys. Chem. Bd.* **25** (1933) 25
- [81] H. Rickert, *Electrochemistry of Solids - An Introduction*, Springer, Berlin (1982)
- [82] S. Ladas, S. Bebelis and C.G. Vayenas, *Surf. Sci.* **251/252** (1991) 1062
- [83] S. Neophytides, D. Tsiplakides, M. Jaksic, P. Stonehart and C. G. Vayenas, *Nature* **370** (1994) 45
- [84] J. Pritchard, *Nature* **343** (1990) 592
- [85] S. Pancharatman, R.A. Huggins and D.M. Mason, *J. Electrochem. Soc.* **122** (1975) 869
- [86] T.M. Gur and R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **126** (1979) 1067
- [87] T.M. Gur and R.A. Huggins, *J. Catal.* **102** (1986) 443
- [88] D. Tsiplakides, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda and C. G. Vayenas, *Electrochemical Activation of Catalysis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers **4** (2001) 111
- [89] C.G. Vayenas, *Solid State Ionics*, **168** (2004) 321
- [90] C. Kokkofitis, M. Ouzounidou, A. Skodra and M. Stoukides, *Solid State Ionics*, **178** (2007) 507
- [91] M. Stoukides and C.G. Vayenas, *J. Catal.* **70** (1981) 137

- 
- [92] S. Bebelis and C.G. Vayenas, *J. Catal.* **118** (1989) 125
- [93] D. Tsiplakides, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda and C. G. Vayenas, *Electrochemical Activation of Catalysis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers **5** (2001) 189
- [94] D. Tsiplakides, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda and C. G. Vayenas, *Electrochemical Activation of Catalysis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers **8** (2001) 363
- [95] I. Harkness and R.M. Lambert, *J. Catal.* **152** (1995) 211
- [96] C. G. Vayenas, S. Bebelis, and S. Despotopoulou, *Journal of Catalysis*, **128** (1991) 415
- [97] C. Karavasilis, S. Bebelis, and C. G. Vayenas, *Journal of Catalysis* **160** (1996) 205
- [98] J.O.M. Bockris and A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, A Plenum/Rosetta **vol. 2**, ch. 9, (1973)
- [99] S. Bebelis and C.G. Vayenas, *J.Catal.* **138** (1992) 588
- [100] S. Bebelis and C.G. Vayenas, *J.Catal.* **138** (1992) 570
- [101] G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda and D. Tsiplakides, *Electrochemical Activation of Catalysis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers (2001)
- [102] L. Carrette, K.A. Friedrich and U. Stimming, *FUEL CELLS 2001*, 1, No 1
- [103] A.B. Stambouli and E. Traversa, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **6** (2002) 433
- [104] Ι.Α. Μουμτζής και Δ.Π. Σαζού, *Ηλεκτροχημεία*, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1997, σελ. 327
- [105] A.J.A. Winnubst, A.H.A. Scharenborg and A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics*, **14** (1984) 319
- [106] P. Tsiakaras, G. Marnellos, C. Athanasiou, M. Stoukides, J.E. ten Elshof, H.J.M. Bouwmeester and H. Verweij, *Solid State Ionics*, **86-88**, (1996) 1451
- [107] D. Kek and N. Bonanos, *Solid State Ionics*, **125** (1999) 345
- [108] C. Athanasiou, G. Karagiannakis, S. Zisekas and M. Stoukides, *Solid State Ionics*, **136-137**, (2000) 873
- [109] S. Zisekas, G. Karagiannakis and M. Stoukides, *Solid State Ionics*, **176** (2005) 2929
- [110] G. Marnellos, A. Kyriakou, F. Florou, Th. Angelidis and M. Stoukides, *Solid State Ionics*, **125** (1999) 279
- [111] D.Y. Wang and A.S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.* **126** (1979) 1155
- [112] H. Gerischer, Principles of Electrochemistry, *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, eds Gellings and Bouwmeester, CRC Press **2** (1997) 447

## 3

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

**3. Πειραματικό Μέρος****3.1. Εισαγωγή**

Στο κεφάλαιο αυτό θα πραγματοποιηθεί η περιγραφή της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, τα είδη των ηλεκτροκαταλυτικών αντιδραστήρων που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς επίσης και όλες οι τεχνικές που εφαρμόστηκαν για την προετοιμασία και την πραγματοποίηση των πειραμάτων. Τα πειράματα που διεξήχθησαν στην παρούσα διατριβή διακρίνονται σε δύο κατηγορίες. Σε αυτά που αφορούν στη μελέτη της ηλεκτροκαταλυτικής αναγωγής των Οξειδίων του Αζώτου ( $\text{DeNO}_x$ ), που περιλαμβάνουν μελέτη της κινητικής των αντιδράσεων καθώς και των φαινομένων πόλωσης του ηλεκτροδίου στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/αγωγού ιόντων, και σε αυτά που αφορούν στη μελέτη αντιδράσεων που οδηγούν στην παραγωγή υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας.

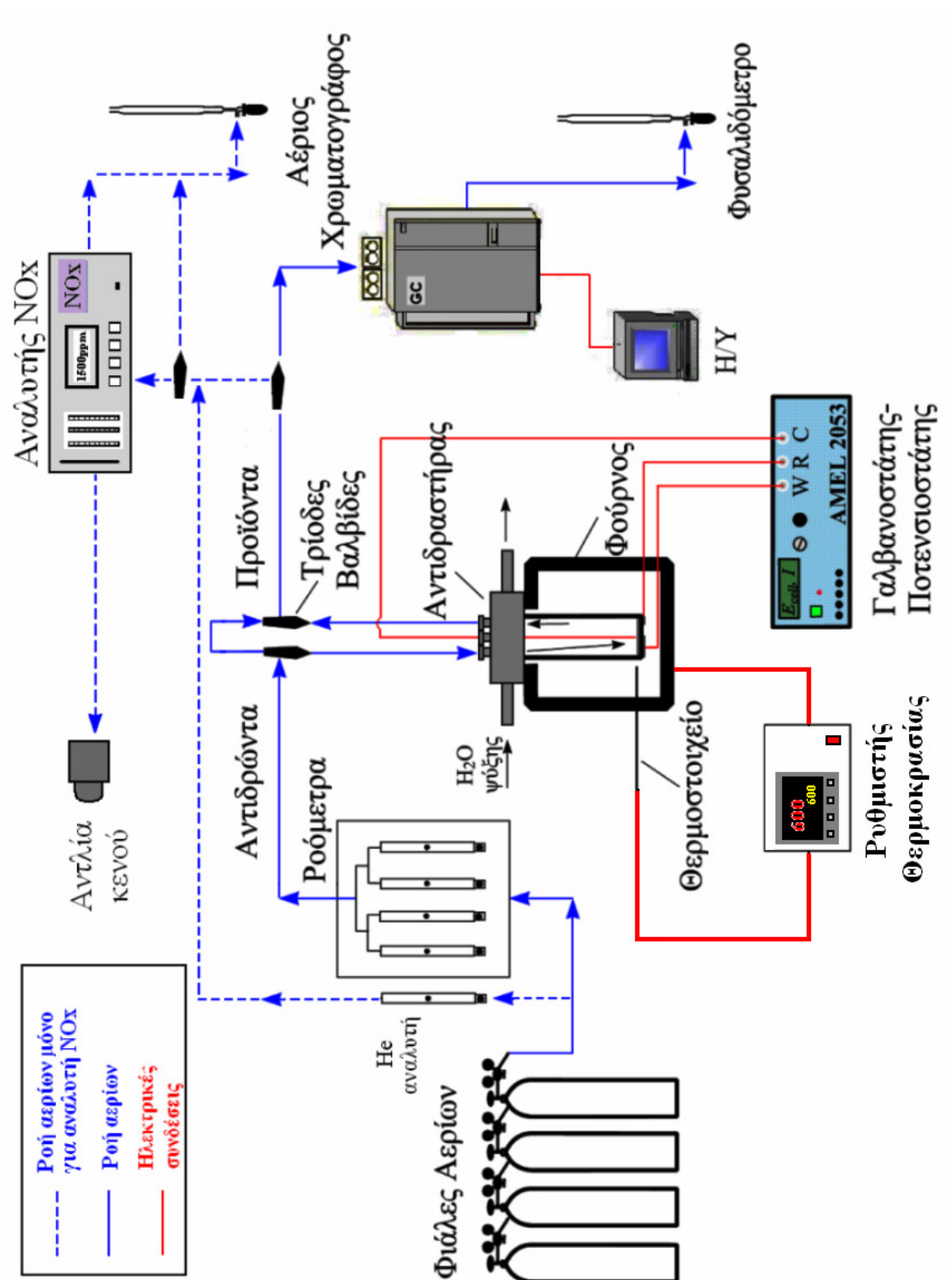
Και στις δύο περιπτώσεις το διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε περιλαμβάνει τα εξής τμήματα:

- το σύστημα ρύθμισης και τροφοδοσίας των αντιδρώντων αερίων



- το σύστημα ανάλυσης αντιδρώντων και προϊόντων
- το σύστημα των ηλεκτρικών μετρήσεων
- το σύστημα ψύξης – θέρμανσης του αντιδραστήρα
- τον αντιδραστήρα μεμβράνης

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε, διέφερε σε κάποια σημεία στις δύο κατηγορίες πειραμάτων, τόσο στην συνδεσμολογία όσο και στις χρησιμοποιούμενες συσκευές. Συγκεκριμένα, κατά την ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του μονοξειδίου του αζώτου χρησιμοποιήθηκε και αναλυτής  $\text{NO}_x$ , συσκευή που δεν συμπεριλαμβανόταν στην μελέτη των υπόλοιπων αντιδράσεων (παραγωγής υδρογόνου, αναγωγής  $\text{N}_2\text{O}$ ). Η ροή των αερίων που έφτανε στην είσοδο του αναλυτή, έπρεπε να είναι της τάξης των  $260 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Αντίθετα η ροή των αερίων που περνούσε μέσα από τον αντιδραστήρα έπρεπε να είναι μικρή, της τάξης περίπου των  $45 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Έτσι, προκειμένου να αναλυθούν τα αέρια μέσω αναλυτή, προστέθηκε επιπλέον ροή  $\text{He}$  από ξεχωριστό ροόμετρο, στην συνολική ροή του αερίου μίγματος μέχρι να επιτευχθεί  $F_T \approx 260 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Στην περίπτωση της ηλεκτρόλυσης με ατμό, προσαρμόστηκε πριν την είσοδο του εξωτερικού θαλάμου του αντιδραστήρα μεμβράνης αγωγού πρωτονίων, κορεστής, για να συμπαρασύρει τους υδρατμούς στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Παρακάτω παρατίθεται ένα διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης, το οποίο περιγράφεται αναλυτικά στις παραγράφους που ακολουθούν.



Σχήμα 3.1. Διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης.

### **3.2. Περιγραφή Διαγράμματος Ροής**

#### **3.2.1. Σύστημα Τροφοδοσίας Αντιδρώντων**

Τα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, ήταν καθαρά συστατικά υψηλής καθαρότητας (99,999%) ή μίγματα αερίων σε He. Η προμήθεια των αερίων έγινε από την Air Liquide Hellas. Το σύστημα τροφοδοσίας και ρύθμισης των αντιδρώντων περιλαμβάνει:

- Τις φιάλες υψηλής πίεσης (200bar) των αντιδρώντων αερίων, εφοδιασμένες με μανοεκτονωτές μεταβλητής πίεσης.
- Τέσσερις βαλβίδες αντεπιστροφής, για την ασφάλεια του περιεχομένου των φιαλών υψηλής πίεσης.
- Πέντε ροόμετρα μεταβλητής παροχής (Fischer & Porter) για τον καθορισμό της επιθυμητής ροής των προτύπων αερίων μιγμάτων από τις φιάλες υψηλής πίεσης του κάθε αντιδρώντος.
- Δύο τρίοδες βαλβίδες συνδεδεμένες στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα, οι οποίες παρείχαν την δυνατότητα στο αντιδρών μίγμα είτε να κατευθύνεται προς τον αντιδραστήρα είτε να τον παρακάμπτει και να οδηγείται στο σύστημα ανάλυσης.
- Ένα ροόμετρο φυσαλίδας στην έξοδο της διεργασίας προς τον απαγωγό για την μέτρηση της ροής από το αντίστοιχο ροόμετρο μεταβλητής παροχής ή για τη μέτρηση της συνολικής παροχής αντιδρώντων (όταν η ροή παρέκαμπε τον αντιδραστήρα) ή των προϊόντων (όταν η ροή κατευθύνονταν στον αντιδραστήρα).
- Το σύστημα ροής ήταν από πλαστικούς σωλήνες πολυαιθυλενίου (HDPE) διαμέτρου 1/8in.

Για την επίτευξη της επιθυμητής σύστασης και ογκομετρικής παροχής εισόδου στον αντιδραστήρα αρχικά επιτυγχάνονταν η ογκομετρική παροχή του κάθε συστατικού του αντιδρώντος μίγματος με την ρύθμιση του αντίστοιχου ροομέτρου μεταβλητής παροχής και τη μέτρησή της στο ροόμετρο φυσαλίδας. Η συνολική ογκομετρική παροχή του αντιδρώντος μίγματος καθορίζονταν στην επιθυμητή τιμή με

την αραίωση του αντιδρώντος μίγματος σε καθαρό He. Μετά την αρχική ρύθμιση του αντιδρώντος μίγματος, το συνολικό ρεύμα κατευθύνονταν με τη βοήθεια του συστήματος τρίοδων βαλβίδων στο σύστημα ανάλυσης για το έλεγχο της σύστασης. Αν η σύσταση των αντιδρώντων απέκλινε από τις επιθυμητές τιμές διορθώνονταν οι παροχές στα ροόμετρα μεταβλητής παροχής και τα αντιδρώντα κατευθύνονταν εκ νέου στο σύστημα ανάλυσης για έλεγχο της σύστασής τους. Η συνολική παροχή των αντιδρώντων, ανάλογα με τις απαιτήσεις των πειραμάτων, κυμάνθηκε από 30 έως 270 cm<sup>3</sup>/min ενώ οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε συνολική πίεση 1 atm. Ο έλεγχος για τυχόν διαρροές αερίων από το σύστημα γινόταν με τη χρήση σαπυνοδιαλύματος στις συνδέσεις των συσκευών και των σωληνώσεων και τη σύγκριση της ογκομετρικής παροχής κατά τη διέλευση ή την παράκαμψη του αντιδραστήρα.

### 3.2.2. Σύστημα Ανάλυσης

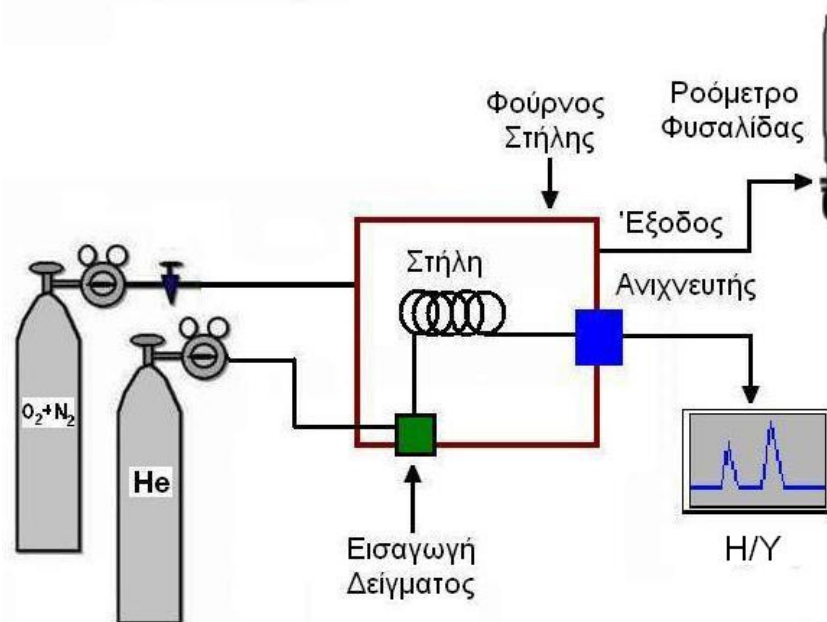
Το σύστημα ανάλυσης των αντιδρώντων και των προϊόντων αποτελείται από τους:

- Αέριο χρωματογράφο (Gas Chromatographer).
- Αναλυτή Οξειδίων του Αζώτου (NO<sub>x</sub> Analyzer).

#### 3.2.2.1. Αέριος Χρωματογράφος

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 3.2. 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 είτε με μια σύριγγα που τρυπάει ένα λεπτό ελαστικό δίσκο, είτε με μια ειδική βαλβίδα εισαγωγής. 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.

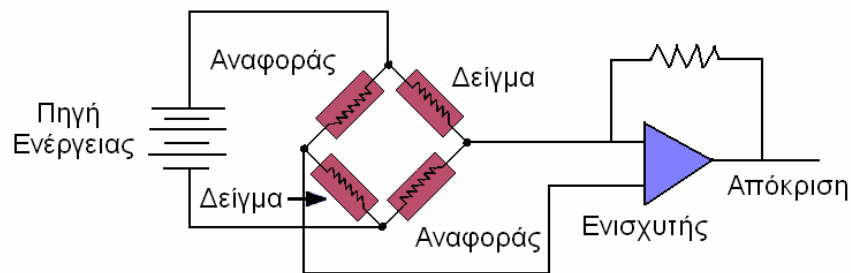


**Σχήμα 3.2.** Βασικά χαρακτηριστικά ενός συστήματος Αέριας Χρωματογραφίας.

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.

Ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD) αποτελείται από ένα μεταλλικό πλαίσιο, το οποίο περιέχει στις τέσσερις πλευρές του τέσσερις αντιστάσεις (σχήμα 3.3). 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. 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.



**Σχήμα 3.3.** Ανιχνευτής Θερμικής Αγωγιμότητας.

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

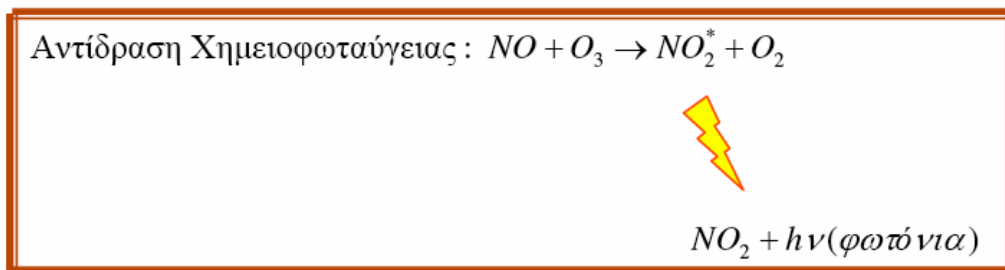
πλήρωσης επιτρέπει στα μικρότερα μόρια να φτάνουν γρηγορότερα στον αναλυτή απ' ότι τα μεγαλύτερα γιατί συναντούν μικρότερη αντίσταση. Έτσι, με βάση το χρόνο που τα μόρια του κάθε συστατικού φτάνουν στον αναλυτή (χρόνος συγκράτησης – retention time), επιτυγχάνεται ένας ποιοτικός διαχωρισμός των συστατικών του μίγματος. Ο τύπος της στήλης που χρησιμοποιείται εξαρτάται από το μέσο μοριακό μέγεθος των ειδών που θα αναλυθούν. Σε ορισμένες περιπτώσεις είναι απαραίτητη η χρησιμοποίηση δύο ή περισσότερων στηλών σε σειρά.

Το σύστημα ανάλυσης περιλάμβανε 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  $\Lambda$  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  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  και των μεγάλων υδρογονανθράκων ( $C \geq 2$ ) λάμβανε χώρα στη χρωματογραφική στήλη Porapak QS. Τα αέρια  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$  και  $\text{N}_2$  αναλύονταν 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.

#### 3.2.2.2. Αναλυτής Οξειδίων του Αζώτου ( $\text{NO}_x$ )

Οι αναλυτές αερίων είναι ειδικές συσκευές οι οποίες αναγνωρίζουν και μετρούν το ποσοστό κάποιου στοιχείου σε ένα μίγμα άγνωστης σύστασης. Με τους αναλυτές είναι δυνατή η συνεχής μέτρηση του αερίου, με πολύ μεγάλη ακρίβεια (ppm). Μπορούν να χαρακτηριστούν ιδανικά εργαλεία για την παρακολούθηση μεταβολών σε συγκεντρώσεις αερίων που παίρνουν μέρος σε χημικές αντιδράσεις καθώς και πολύ χρήσιμα στη βαθμονόμηση άλλων πιο σύνθετων οργάνων, όπως πχ. ο χρωματογράφος αερίων.

Η ακριβής μέτρηση της συγκέντρωσης των NO<sub>x</sub> πραγματοποιείται με τη χρήση αναλυτή οξειδίων του αζώτου. Η βασική αρχή στην οποία βασίζεται η μέτρηση των NO<sub>x</sub> είναι η χημειοφωταύγεια [1] (Σχήμα 3.4). Η συγκέντρωση του NO<sub>2</sub> καθορίζεται έμμεσα από τη διαφορά ανάμεσα στις συγκεντρώσεις του NO και του συνόλου των NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>) στο δείγμα. Αυτές οι συγκεντρώσεις καθορίζονται από τη μέτρηση του φωτός που εκλύεται από την χημειοφωταυγειακή αντίδραση του NO με το O<sub>3</sub>, μόνο που το O<sub>3</sub> παρέχεται σε σταθερή υψηλή συγκέντρωση, έτσι ώστε η παραγωγή φωτός να είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του NO που βρίσκεται στο ρεύμα (δείγμα) του ατμοσφαιρικού αέρα. Δηλαδή,  $\frac{d[\text{φωτονίων}]}{dt} \propto [O_3][NO]$ .



**Σχήμα 3.4.** Αρχή (χημειοφωταύγεια) στην οποία βασίζεται η μέτρηση των NO<sub>x</sub> (NO και NO<sub>2</sub>).

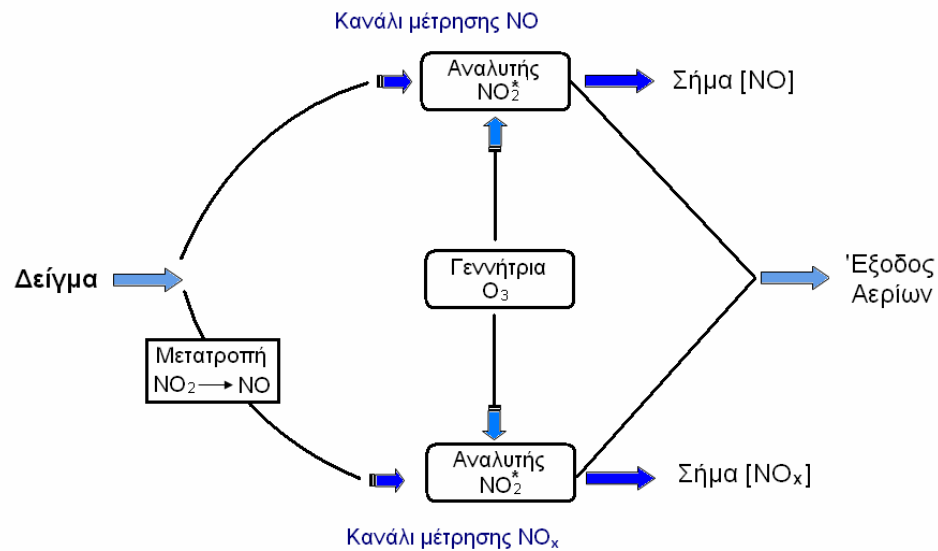
Το σχήμα 3.5 δείχνει την τεχνική η οποία ακολουθείται βασιζόμενη στην παραπάνω αρχή του σχήματος 3.4. Για να προσδιοριστεί η συγκέντρωση του NO<sub>2</sub>, μετριέται τόσο η συγκέντρωση του NO όσο και η συνολική των NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>). Το διάγραμμα δείχνει ένα δρόμο δυο καναλιών στο όργανο. Τα πρώτο κανάλι είναι για να μετράει το NO και το άλλο για να μετράει το σύνολο των NO<sub>x</sub>.

Το κανάλι του NO περιλαμβάνει: το ρεύμα του δείγματος του ατμοσφαιρικού αέρα που περιέχει NO (καθώς επίσης και NO<sub>2</sub>), ένα ρεύμα όζοντος από τη γεννήτρια όζοντος, ένα θάλαμο αντίδρασης, ένα φωτοπολλαπλασιαστή και ένα κύκλωμα επεξεργασίας του σήματος. Το δεύτερο κανάλι μέτρησης του συνόλου των NO<sub>x</sub>, έχει τα ίδια εξαρτήματα και επιπλέον ένα μετατροπέα για ποσοτική μετατροπή του NO<sub>2</sub> σε NO.

Ο αέρας περνώντας μέσω του καναλιού του NO εισέρχεται στο θάλαμο αντίδρασης, όπου το NO αντιδρά με το όζον. Το φως που παράγεται μετριέται από τον



σωλήνα του φωτοπολλαπλασιαστή και μετατρέπεται σε συγκέντρωση NO. Το NO<sub>2</sub> κατά την ροή του αέρα στο κανάλι αυτό παραμένει αμετάβλητο και έτσι δεν συνεισφέρει στο σήμα.



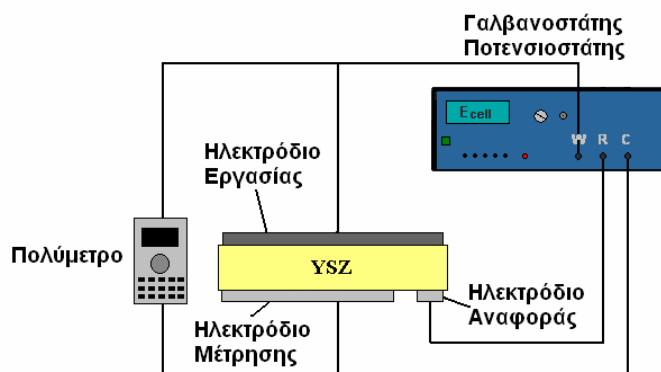
**Σχήμα 3.5.** Σχηματικό διάγραμμα συσκευής μέτρησης NO και NO<sub>2</sub> [1].

Στο κανάλι των NO<sub>x</sub>, το δείγμα που εμπεριέχει και NO και NO<sub>2</sub>, εισέρχεται στον μετατροπέα, όπου το NO<sub>2</sub> ανάγεται ποσοτικά σε NO. Έτσι τώρα το σύνολο των NO<sub>x</sub> εξέρχεται από τον μετατροπέα σαν NO και εισέρχεται στο θάλαμο αντίδρασης. Το NO αντιδρά με O<sub>3</sub> και το σήμα που προκύπτει είναι η συνολική συγκέντρωση των NO<sub>x</sub>. Η συγκέντρωση του NO<sub>2</sub> στο αρχικό δείγμα του αέρα είναι η διαφορά μεταξύ των σημάτων των δυο δρόμων (NO<sub>x</sub>-NO). Οι τεχνικές βαθμονόμησης χρησιμοποιούν τιτλοδότηση από ένα πρότυπο (δηλ., καθορισμένης σύστασης) μίγμα NO με O<sub>3</sub> ή μία συσκευή διοχέτευσης NO<sub>2</sub>. Το σύστημα ανάλυσης περιλάμβανε έναν αναλυτή οξειδίων του αζώτου Enviromax Model 2020 Chemiluminescent NO<sub>x</sub> Analyzer που η λειτουργία του βασίζεται στην αρχή της χημειοφωταύγειας όπως αναφέρθηκε παραπάνω.

### 3.2.3. Σύστημα Ηλεκτρικών Μετρήσεων

Το σύστημα ηλεκτρικών μετρήσεων (σχήμα 3.6) χρησιμοποιήθηκε για την λήψη των καμπύλων πόλωσης συνεχούς ρεύματος των ηλεκτροδίων παλλαδίου

λευκόχρυσου και σιδήρου καθώς και για την εφαρμογή των τεχνικών SEP και EOP κατά την διάρκεια της καταλυτικής και ηλεκτροκαταλυτικής μελέτης των αντιδράσεων. Το σύστημα ηλεκτρικών μετρήσεων περιλάμβανε:



**Σχήμα 3.6.** Σύστημα ηλεκτρικών μετρήσεων.

- Ένα ψηφιακό πολύμετρο DT9205A για την συνεχή μέτρηση της διαφοράς δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και μέτρησης σε συνθήκες ανοικτού ή κλειστού κυκλώματος.
- Ποτενσιοστάτη-Γαλβανοστάτη, (AMEL INSTRUMENTS, MODEL 2053) με ηλεκτρομετρική είσοδο και εξόδους που επιτρέπουν τη συνεχή καταγραφή του ρεύματος και του δυναμικού. Το όργανο αυτό χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση των δυναμικών ανοικτού κυκλώματος μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και αναφοράς και για την επιβολή συγκεκριμένου σταθερού ρεύματος (γαλβανοστατική λειτουργία) ή διαφοράς δυναμικού (ποτενσιοστατική λειτουργία) μεταξύ του ηλεκτροδίου μέτρησης και του ηλεκτροδίου εργασίας.
- LCRmeter, τύπου Agilent 4284A Precision για τη μέτρηση της ωμικής αντίστασης του κελίου.

#### 3.2.4. Το σύστημα αντίδρασης

Η διεξαγωγή των πειραμάτων έγινε σε τρεις τύπους ηλεκτροχημικών αντιδραστήρων. Ο αντιδραστήρας περιλαμβάνει, σε κάθε περίπτωση έναν κύλινδρο οξειδίου του ζirkονίου ( $ZrO_2$ ) σταθεροποιημένου με 8% mol οξείδιο του υτρίου

(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Yttria Stabilized Zirconia, YSZ), μήκους 15 cm, εξωτερικής διαμέτρου 1,95 cm, εσωτερικής διαμέτρου 1,6cm και συνολικού όγκου 30 cm<sup>3</sup>.

#### 3.2.4.1. Πειραματικός Ηλεκτροχημικός Αντιδραστήρας Αγωγών Ιόντων Οξυγόνου

Στην περίπτωση των αντιδραστήρων αγωγών ιόντων οξυγόνου, ο κύλινδρος είναι κλειστός στο ένα του άκρο με επίπεδο πυθμένα. Το αντιδρών μίγμα διοχετεύεται στο εσωτερικό του κυλίνδρου YSZ (εσωτερικός θάλαμος), ενώ ο ατμοσφαιρικός αέρας, στο εξωτερικό του κυλίνδρου (εξωτερικός θάλαμος) αποτελεί την πηγή του οξυγόνου που τροφοδοτείται ηλεκτροχημικά στον θάλαμο αντίδρασης (εσωτερικός θάλαμος). Στο εσωτερικό του πυθμένα του κυλίνδρου YSZ εναποτίθεται πορώδες υμένιο μετάλλου ή οξειδίου το οποίο εξυπηρετεί ως το ηλεκτρόδιο εργασίας του ηλεκτροκαταλυτικού αντιδραστήρα και ως καταλύτης της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα εκεί. Στο εξωτερικό του πυθμένα του κυλίνδρου YSZ, δύο ακόμη πορώδη υμένια εξυπηρετούν ως ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς, ενώ το πρώτο εξυπηρετεί και ως καταλύτης για την ηλεκτροχημική αναγωγή του οξυγόνου.

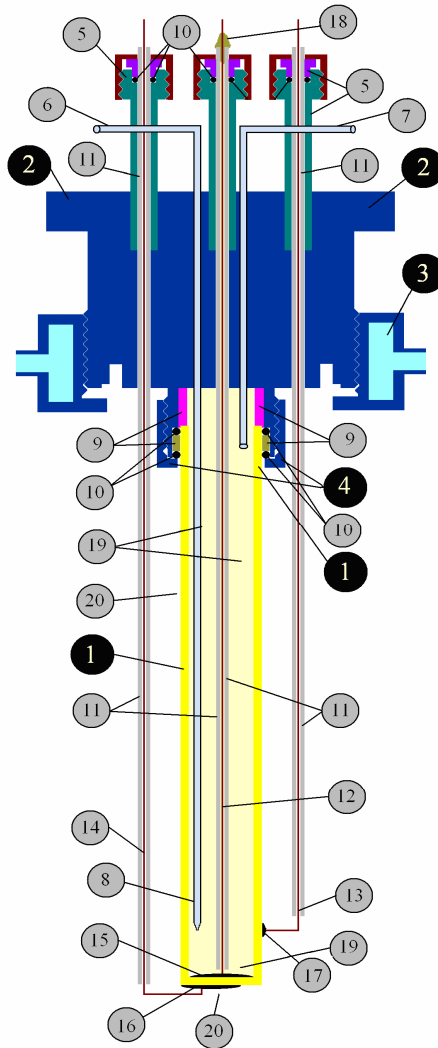
Στο επάνω ανοικτό άκρο του κυλίνδρου YSZ (1)<sup>2</sup> προσαρμόζεται κεφαλή από ανοξείδωτο χάλυβα (2). Μεταξύ του σωλήνα YSZ και της κεφαλής παρεμβάλλεται κυλινδρική βάση από teflon (9). Η σύσφιξη του επάνω ανοικτού άκρου του αντιδραστήρα από ειδικό δακτύλιο (4), εξασφαλίζει την αεροστεγή προσαρμογή του σωλήνα YSZ στην κεφαλή με τη χρήση ελαστικού O-ring (10) και ενός δακτυλίου από teflon (9). Το τμήμα αυτό του αντιδραστήρα ψύχεται με νερό που διέρχεται από δεύτερο δακτύλιο ανοξείδωτου χάλυβα (3), προσαρμοσμένου κατάλληλα στην κεφαλή, έτσι ώστε η θερμοκρασία να μην υπερβαίνει τους 100°C. Η είσοδος των αντιδρώντων (6) και η έξοδος των προϊόντων (7), πραγματοποιείται με τη βοήθεια ειδικά τοποθετημένων στην κεφαλή διόδων από σωλήνα ανοξείδωτου χάλυβα εξωτερικής διαμέτρου 1/8 in, οι οποίες έφταναν μέχρι το επάνω μέρος του σωλήνα YSZ. Στο άκρο του αγωγού εισόδου των αντιδρώντων προσαρμόζεται ακροφύσιο από χαλαζία (8), με τριχοειδή στένωση στο κάτω άκρο, σε απόσταση 1cm περίπου πάνω από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας. Με τη διαμόρφωση αυτή τα αντιδρώντα

<sup>2</sup> Οι αριθμοί με το μπλε χρώμα αντιστοιχούν στο σχήμα 3.7.

προσक्रούουν στον καταλύτη δημιουργώντας τύρβη γεγονός που βοηθά στη συνεχή τους ανάμιξη, έτσι ώστε ο αντιδραστήρας να προσομοιάζει με αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας πλήρους ανάμιξης (CSTR). Η κεφαλή από ανοξείδωτο χάλυβα φέρει επίσης ανοίγματα με ειδική διάταξη στεγανοποίησης υψηλής πίεσης (5) από τα οποία διέρχονται σωλήνες χαλαζία 1/8 in O.D (11). Οι σωλήνες αυτοί περιβάλλουν σύρματα αργύρου και εκτείνονταν μέχρι περίπου 1 cm από τον πυθμένα του σωλήνα YSZ.

Τα σύρματα αργύρου (12, 13, 14) βρίσκονται σε επαφή με τα πορώδη στρώματα των ηλεκτροδίων εργασίας (15), μέτρησης (16) και αναφοράς (17), εξασφαλίζοντας την ηλεκτρική σύνδεσή τους με την υπόλοιπη οργανολογία ηλεκτρικών μετρήσεων της πειραματικής διάταξης (εξωτερική πηγή ρεύματος, βολτόμετρο κ.α.). Η στεγανοποίηση του σύρματος αργύρου στο εσωτερικό του σωλήνα χαλαζία (μόνο για το ηλεκτρόδιο εργασίας) επιτυγχάνονταν με έκχυση τηγμένης σιλικόνης (18) στο άνω άκρο των κυλίνδρων χαλαζία, το οποίο εξείχε του αντιδραστήρα. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα στον εσωτερικό θάλαμο (19) του κυλίνδρου YSZ (1), ο οποίος περιβάλλεται από ατμοσφαιρικό αέρα (20). Ο ατμοσφαιρικός αέρας αποτελεί την πηγή οξυγόνου για την ηλεκτροχημική τροφοδοσία του από το ηλεκτρόδιο μέτρησης (16) στο ηλεκτρόδιο εργασίας – καταλύτη (15).

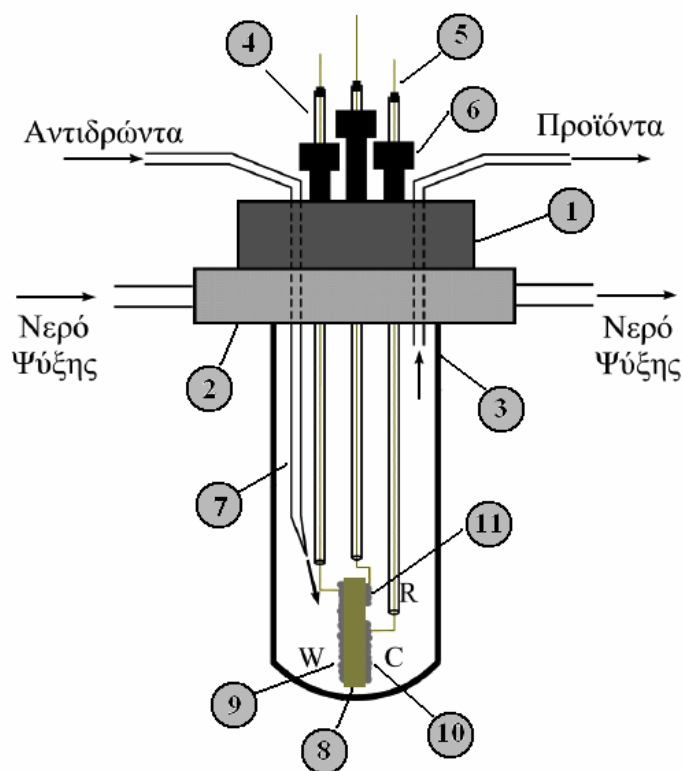
Η διάταξη βρισκόταν σε φούρνο μέγιστης θερμοκρασίας 1000 °C. Η επιθυμητή θερμοκρασία επιτυγχάνονταν με τη βοήθεια κατάλληλου θερμορυθμιστή και ενός θερμοστοιχείου τύπου K, τοποθετημένου στο εσωτερικό του φούρνου σε μικρή απόσταση από τον πυθμένα του αντιδραστήρα. Ο φούρνος έφερε άνοιγμα στο οποίο τοποθετούνταν ο αντιδραστήρας με την κεφαλή του. Στο επάνω μέρος του ανοίγματος η θερμική μόνωση επιτυγχάνονταν με την προσαρμογή φύλλων πετροβάμβακα.



**Σχήμα 3.7.** Ηλεκτροχημικός Αντιδραστήρας Μembrάνης Αγωγού Ιόντων Οξυγόνου. (1:Κύλινδρος YSZ, 2:Κεφαλή Αντιδραστήρα από ανοξείδωτο χάλυβα, 3:Περιμετρικός θάλαμος κυκλοφορίας νερού ψύξης, 4:Δακτύλιος Στεγανοποίησης, 5:Σύστημα Στεγανοποίησης Υψηλής Πίεσης, 6:Σωλήνας ανοξείδωτου χάλυβα 1/8'' για είσοδο των αντιδρώντων, 7:Σωλήνας ανοξείδωτου χάλυβα 1/8'' για την έξοδο των προϊόντων, 8:Σωλήνας χαλαζία με ακροφύσιο για την είσοδο των αντιδρώντων, 9:Δακτύλιος Teflon, 10:O-rings στεγανοποίησης, 11:Σωλήνας χαλαζία ηλεκτρικής μόνωσης, 12:Ηλεκτρική σύνδεση αργύρου του Ηλεκτροδίου Εργασίας, 13:Ηλεκτρική σύνδεση αργύρου του Ηλεκτροδίου Μέτρησης, 14:Ηλεκτρική σύνδεση αργύρου του Ηλεκτροδίου Αναφοράς, 15:Πορώδες στρώμα Ηλεκτροδίου Εργασίας, 16:Πορώδες στρώμα Ηλεκτροδίου Μέτρησης, 17:Πορώδες στρώμα Ηλεκτροδίου Αναφοράς, 18:Σιλικόνη στεγανοποίησης, 19:Θάλαμος Αντίδρασης, 20:Ατμοσφαιρικός Αέρας).

3.2.4.2. Πειραματικός Ηλεκτροχημικός Αντιδραστήρας Αγωγών Πρωτονίων

α) Στην μία περίπτωση των αντιδραστήρων αγωγών πρωτονίων, χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας απλού θαλάμου (Single Chamber Cell Reactor). Σ' αυτόν τον αντιδραστήρα υπάρχει ένας μόνο θάλαμος, στον οποίο συντροφοδοτούνται τα αντιδρώντα αέρια και από τον οποίο εξέρχονται τα προϊόντα της αντίδρασης μαζί με τα αντιδρώντα που δεν έχουν αντιδράσει. Στο Σχήμα 3.8 παριστάνεται σχηματικά ένας τέτοιος αντιδραστήρας και αναφέρονται με νούμερα τα κυριότερα εξαρτήματα από τα οποία αποτελείται.



**Σχήμα 3.8.** Ηλεκτροχημικός Αντιδραστήρας Μembrάνης Αγωγού Πρωτονίων Σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα απλού θαλάμου.

(1: κεφαλή, 2: σύστημα ψύξης, 3: κέλυφος χαλαζία (quartz), 4: σωληνάκια χαλαζία, 5: σύρματα αργύρου, 6: προσαρμοστές ultra toigt, 7: ακροφύσιο χαλαζία, 8: πρωτονιακός αγωγός, 9: ηλεκτρόδιο εργασίας, 10: ηλεκτρόδιο μέτρησης, 11: ηλεκτρόδιο αναφοράς).

Ο αντιδραστήρας αποτελείται από μια μεταλλική κεφαλή ανοξείδωτου χάλυβα (1)<sup>3</sup>, πάνω στην οποία προσαρμόζεται ένας σωλήνας από χαλαζία (3) μήκους περίπου 18 cm, κλειστός στο κάτω άκρο του. Ο όγκος του θαλάμου αντίδρασης είναι δηλαδή περίπου 90 cm<sup>3</sup>. Ο σωλήνας του χαλαζία συνδέεται με την κεφαλή με ένα ανοξείδωτο επίσης καπάκι (2). Το τμήμα αυτό του αντιδραστήρα ψύχεται με νερό, λειτουργεί δηλαδή σαν ψύκτης της κεφαλής, για να μην καταστραφεί το o-ring που χρησιμοποιείται για τη στεγανοποίηση της σύνδεσης κεφαλής-χαλαζία. Επιπλέον, αυξάνει την ασφάλεια κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, γιατί δεν επιτρέπει την αύξηση της θερμοκρασίας της κεφαλής πάνω από τους 100°C. Μέσα στο κέλυφος τοποθετείται το κελίο του στερεού ηλεκτρολύτη κατά τέτοιο τρόπο ώστε να αιωρείται πολύ κοντά στον πυθμένα του. Το κελίο αποτελείται από ένα δισκίο πρωτονιακού αγωγού SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub> (1-2 mm πάχος και 1,9 cm διάμετρο) (8), πάνω στο οποίο έχει γίνει η εναπόθεση των ηλεκτροδίων. Στη μία πλευρά βρίσκεται το ηλεκτρόδιο εργασίας (9) από πάστα σιδήρου (Fe) και στην άλλη πλευρά βρίσκονται τα ηλεκτρόδια μέτρησης (10) και αναφοράς (11) από πάστα χρυσού (Au).

Τα τρία ηλεκτρόδια συνδέονται μηχανικά με σύρματα αργύρου διαμέτρου 0,04 cm (5), τα οποία αφενός κρατούν το κελίο σε αιώρηση, αφετέρου λειτουργούν σαν ηλεκτρικοί αγωγοί για τη σύνδεση του κελίου με το εξωτερικό κύκλωμα (γαλβανοστάτης - ποτενσιοστάτης). Για να αποφευχθεί λοιπόν η περίπτωση βραχυκυκλώματος με τη μεταξύ τους επαφή ή/και με τη μεταλλική κεφαλή του αντιδραστήρα, τα σύρματα διέρχονται μέσα από λεπτούς σωλήνες χαλαζία (4) εξωτερικής διαμέτρου 0,3 cm και πάχους 0,1 cm. Οι σωλήνες χαλαζία εξέρχονται από την κεφαλή μέσω ενός προσαρμοστή τύπου Ultra Torr (Ultra Torr fitting) (6) που χρησιμοποιεί o-ring κι εξασφαλίζει τη στεγανότητα. Η στεγανοποίηση των σωλήνων χαλαζία στο σημείο που εξέρχονται τα σύρματα αργύρου γίνεται με τη χρήση πολυαιθυλενίου, το οποίο θερμαίνεται μέχρι να φτάσει σε ημίρρευστη κατάσταση, οπότε κατά την πήξη του δημιουργεί τη στεγανότητα. Γενικότερα η χρήση χαλαζία σαν υλικού τόσο για το κέλυφος όσο και για την κάλυψη των συρμάτων αργύρου έχει μεγάλη σημασία. Ο χαλαζίας είναι θερμοανθεκτικό υλικό, κακός αγωγός του ηλεκτρισμού, με υψηλή χημική σταθερότητα και εξαιρετική χημική αδράνεια. Έτσι,

<sup>3</sup> Οι αριθμοί με το μπλε χρώμα αντιστοιχούν στο σχήμα 3.8.

μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις υψηλές θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων, που μπορεί να φτάνουν και τους 800°C, χωρίς να καταστρέφεται και ταυτόχρονα χωρίς να συμμετέχει σε διάφορες χημικές αντιδράσεις που μπορεί να λάβουν χώρα στις συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα. Η είσοδος των αντιδρώντων και η έξοδος των προϊόντων γίνεται με ανοξειδωτους σωλήνες εξωτερικής διαμέτρου 1/8 in. Εσωτερικά του κελύφους ο αγωγός εισόδου συνδέεται μηχανικά με ένα ακροφύσιο από χαλαζία, το οποίο φτάνει περίπου μέχρι το σημείο που βρίσκεται το κελίο. Με αυτή τη διαμόρφωση του αγωγού εισόδου, τα αντιδρώντα προσκρούουν πάνω στον καταλύτη δημιουργώντας έντονη τύρβη (πρόσκρουση υπό μορφή jet). Έτσι επιτυγχάνεται η πλήρης ανάμιξή τους, ώστε ο αντιδραστήρας να προσομοιάζει τον αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας και πλήρους ανάμιξης (CSTR). Αντίθετα, ο αγωγός εξόδου εισαγόταν ελάχιστα μέσα στο κέλυφος.

β) Στη δεύτερη περίπτωση των αντιδραστήρων αγωγών πρωτονίων, χρησιμοποιήθηκε ένας αντιδραστήρας διπλού θαλάμου, ο οποίος παριστάνεται στο σχήμα 3.9. Τα κυριότερα εξαρτήματά του αριθμούνται με όμοιο τρόπο όπως και στον αντιδραστήρα απλού θαλάμου. Στο σχήμα απεικονίζεται και ο κορεστής των υδρατμών, συνδεδεμένος με τον εξωτερικό θάλαμο του αντιδραστήρα. Σε έναν αντιδραστήρα αυτού του τύπου υπάρχουν δύο ξεχωριστοί θάλαμοι, ο καθένας με δική του είσοδο και έξοδο. Αποτελείται και αυτός από μια κεφαλή ανοξειδωτου χάλυβα (1), πάνω στην οποία προσαρμόζεται ένας σωλήνας χαλαζία (3) εξωτερικής διαμέτρου 4,2 cm και πάχους 0,2 cm, με μήκος 20 cm. Η σύνδεση γίνεται με έναν ανοξειδωτο ψύκτη νερού και η στεγανοποίηση επιτυγχάνεται με ένα o-ring από νίτον, με τον ίδιο ακριβώς τρόπο όπως και στον αντιδραστήρα απλού θαλάμου. Εσωτερικά όμως του σωλήνα χαλαζία, υπάρχει ένας δεύτερος κεραμικός σωλήνας, από YSZ (11), ο οποίος επίσης συνδέεται με την κεφαλή με ένα δεύτερο ανοξειδωτο καπάκι, εσωτερικά του ψύκτη, γι' αυτό και δεν απεικονίζεται στο σχήμα. Χρησιμοποιείται και σε αυτή την περίπτωση o-ring από νίτον για τη στεγανοποίηση. Ο σωλήνας YSZ έχει εξωτερική διάμετρο 19 mm και εσωτερική διάμετρο 16 mm ενώ το μήκος του είναι 15 cm. Στο σημείο της κεφαλής που εφάπτεται με το σωλήνα YSZ υπάρχει κατάλληλα διαμορφωμένη υποδοχή από Teflon, η οποία μπορεί να περιστραφεί, για την αποφυγή



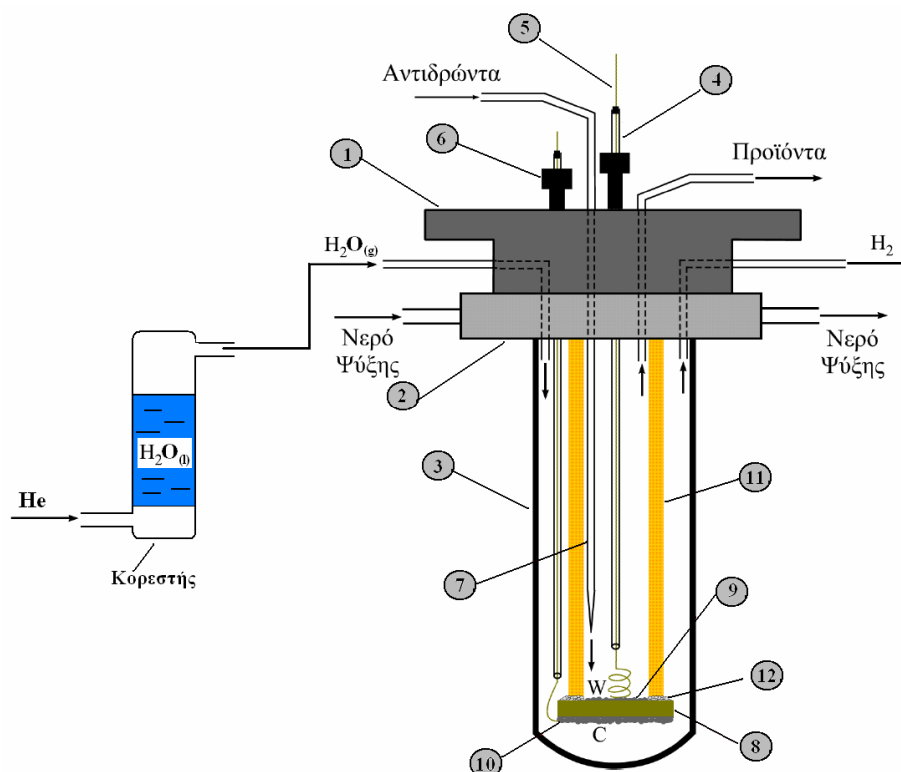
ανάπτυξης τάσεων και προστριβών του σωλήνα YSZ με την κεφαλή στη διαδικασία σύνδεσης. Στο κάτω άκρο του σωλήνα YSZ έχει συγκολληθεί με στεγανό τρόπο ένα δισκίο πρωτονιακού αγωγού SCY (8). Στην επιφάνεια του δισκίου εσωτερικά του σωλήνα εναποτίθεται το ηλεκτρόδιο εργασίας (9) και εξωτερικά ένα κοινό ηλεκτρόδιο μέτρησης-αναφοράς (10). Η ύπαρξη δύο ξεχωριστών ηλεκτροδίων μέτρησης αναφοράς στον αντιδραστήρα αυτού του τύπου θα αύξανε τη συνθετότητα της κατασκευής και θα μείωνε τις πιθανότητες επιτυχημένης λειτουργίας του αντιδραστήρα. Επιπλέον, για τα πειράματα που διεξήχθησαν στον αντιδραστήρα αυτού του τύπου δεν υπήρχε η αναγκαιότητα χρήσης ξεχωριστού ηλεκτροδίου αναφοράς. Για το λόγο αυτό κρίθηκε σκόπιμο να χρησιμοποιηθεί κοινό ηλεκτρόδιο μέτρησης-αναφοράς. Τα ηλεκτρόδια συνδέονται με μηχανικό τρόπο με σύρματα αργύρου, τα οποία διέρχονται μέσα από λεπτούς σωλήνες χαλαζία όμοιους με αυτούς που χρησιμοποιήθηκαν και στον αντιδραστήρα απλού θαλάμου. Η έξοδος των σωλήνων χαλαζία από την κεφαλή γίνεται και σε αυτή την περίπτωση με προσαρμοστές τύπου Ultra Torr (6) και με o-ring από νίτον. Η είσοδος και η έξοδος των αερίων σε κάθε θάλαμο πραγματοποιείται με ανοξειδωτους σωλήνες εξωτερικής διαμέτρου 1/8 in. Στην περίπτωση του αγωγού εισόδου του εσωτερικού θαλάμου, αυτός συνδέεται μηχανικά με ένα ακροφύσιο χαλαζία, ο οποίος φτάνει λίγο ψηλότερα από το επίπεδο που βρίσκεται το δισκίο του πρωτονιακού αγωγού. Οι λόγοι εξηγήθηκαν στην περιγραφή του αντιδραστήρα απλού θαλάμου. Η έξοδος του εσωτερικού θαλάμου, καθώς επίσης και η είσοδος και η έξοδος του εξωτερικού θαλάμου βρίσκονται πολύ κοντά στην κεφαλή.

Όπως έχει γίνει κατανοητό από τη θέση του ηλεκτροδίου εργασίας, ο θάλαμος αντίδρασης είναι αυτός που βρίσκεται εσωτερικά του σωλήνα YSZ. Μένει λοιπόν να εξηγηθεί η χρήση του εξωτερικού θαλάμου, ο οποίος αποτελεί βοηθητικό θάλαμο, όπου ανάλογα με τις απαιτήσεις ρέει He, Ar ή H<sub>2</sub>. Στην περίπτωση που το εσωτερικό ηλεκτρόδιο (εργασίας) λειτουργεί σαν κάθοδος και το εξωτερικό σαν άνοδος, υπάρχει δηλαδή η απαίτηση τροφοδοσίας του καταλύτη με πρωτόνια, τότε στον εξωτερικό θάλαμο τροφοδοτείται H<sub>2</sub>. Σε αντίθετη περίπτωση, όταν δηλαδή η επιβολή ρεύματος απομακρύνει πρωτόνια από την καταλυτική επιφάνεια, τότε στον εξωτερικό θάλαμο τροφοδοτείται He με σκοπό να απομακρύνει το H<sub>2</sub> που μεταφέρεται από το θάλαμο

αντίδρασης. Και στις δύο αυτές περιπτώσεις η ροή του He και του H<sub>2</sub> διατηρείται σχετικά μικρή (περίπου 10 cm<sup>3</sup> STP/min). Σύμφωνα με τη διαμόρφωση του αντιδραστήρα διπλού θαλάμου το μόνο συστατικό που μπορεί να μεταφερθεί από τον ένα θάλαμο στον άλλο είναι το H<sub>2</sub> με τη μορφή πρωτονίων, μέσω του πρωτονιακού αγωγού. Αυτό προϋποθέτει βέβαια την απόλυτα στεγανή συγκόλληση του δισκίου του πρωτονιακού αγωγού στο σωλήνα YSZ, η οποία είναι κεφαλαιώδους σημασίας για τη λειτουργία του αντιδραστήρα.

Η συγκόλληση του αντιδραστήρα διπλού θαλάμου, για την διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας διατριβής πραγματοποιήθηκε στο Ινστιτούτο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών (ITXHD). Για τον σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκε μία συγκολλητική ουσία από μίγμα οξειδίων SiO<sub>2</sub> και BaO, σε μορφή σκόνης, η οποία αφού λειοτριβηθεί, για να μειωθεί το μέγεθος των κόκκων του, διαλύεται σε αιθυλενογλυκόλη ώστε να πάρει τη μορφή αιωρήματος υψηλού ιξώδους. Αρχικά φέρεται σε επαφή η βάση του σωλήνα YSZ με την επιφάνεια του πρωτονιακού δισκίου και έπειτα περιβρέχουμε το σημείο επαφής μεταξύ του σωλήνα και του πρωτονιακού αγωγού, που είναι και το σημείο συγκόλλησης, με το μίγμα barium silicate – αιθυλενογλυκόλη. Στη συνέχεια ο σωλήνας YSZ μαζί με το δισκίο, τοποθετούνται σε σωλήνα χαλαζία και το σύστημα εισάγεται μέσα στο φούρνο. Η θερμοκρασία αυξάνεται με ρυθμό 300 °C/hr (5 °C/min) έως τη θερμοκρασία των 930 °C, που είναι το σημείο τήξης του μίγματος SiO<sub>2</sub>-BaO. Το σύστημα διατηρείται στη θερμοκρασία αυτή για 15 min και στη συνέχεια η θερμοκρασία του φούρνου μειώνεται με τον ίδιο ρυθμό που αυξήθηκε προηγουμένως.

Το τελευταίο στάδιο στην όλη διαδικασία αποτελεί ο έλεγχος διαρροών στο σημείο συγκόλλησης. Εξωτερικά του σωλήνα ζιρκονίας, τροφοδοτείται 100% υδρογόνο με ροή 10 cm<sup>3</sup>/min, ενώ εσωτερικά εισέρχεται άζωτο. Η εσωτερική ροή του θαλάμου ρυθμίζεται στη χαμηλότερη ροή, στην οποία θα διεξαχθούν τα πειράματα. Ο έλεγχος πραγματοποιείται στο θερμοκρασιακό εύρος των πειραμάτων συμπεριλαμβανομένης και της θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Στο χρωματογράφο μετράται η συγκέντρωση του H<sub>2</sub> στον εσωτερικό θάλαμο λειτουργίας του αντιδραστήρα.



**Σχήμα 3.9.** Ηλεκτροχημικός Αντιδραστήρας Μεμβράνης Αγωγού Πρωτονίων. Σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα διπλού θαλάμου. (1:κεφαλή, 2:ψύκτης νερού, 3:κελυφος χαλαζία, 4:σωληνάκια χαλαζία, 5:σύρματα αργύρου, 6:προσαρμοστές ultra torr, 7:ακροφύσιο χαλαζία, 8:πρωτονιακός αγωγός, 9:ηλεκτρόδιο εργασίας, 10:ηλεκτρόδιο μέτρησης-αναφοράς, 11:σωλήνας YSZ, 12:γυαλί στεγανοποίησης).

### 3.3. Πειραματικές Τεχνικές

Οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της παρούσας διατριβής αφορούν:

- στην εναπόθεση των ηλεκτροδίων στον κεραμικό σωλήνα
- στον υπολογισμό της ωμικής αντίστασης του κελίου με την τεχνική της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης
- στην λήψη των καμπύλων πόλωσης των ηλεκτροδίων εργασίας στον αντιδραστήρα μεμβράνης κατά τη διέλευση συνεχούς ρεύματος

- στην εφαρμογή της τεχνικής SEP για τον προσδιορισμό της ενεργότητας του ροφημένου οξυγόνου και της οξειδωτικής κατάστασης του ηλεκτροδίου
- στους υπολογισμούς χημικής κινητικής των αντιδράσεων και συγκεκριμένα στην μέτρηση του ρυθμού της αντίδρασης, της μετατροπής και της εκλεκτικότητας των διαφόρων προϊόντων
- στις μετρήσεις της ηλεκτροχημικής τροποποίησης της κινητικής και της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ενεργοποίησης του μεθανίου κατά την επιβολή συνεχούς ρεύματος στον αντιδραστήρα και
- στην λήψη των τυπικών καμπύλων κελίου καυσίμου τάσης / πυκνότητας ρεύματος / πυκνότητας ισχύος

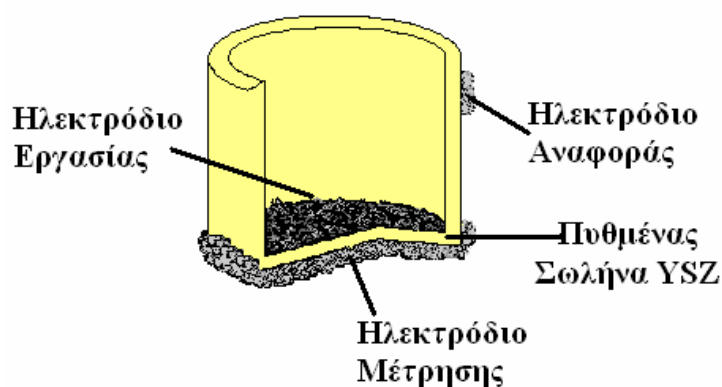
Στις παραγράφους που ακολουθούν περιγράφονται αναλυτικά οι διαδικασίες διεξαγωγής των παραπάνω τεχνικών καθώς και οι βασικοί υπολογισμοί επεξεργασίας των πειραματικών αποτελεσμάτων.

### *3.3.1. Τεχνική εναπόθεσης των ηλεκτροδίων*

Στο εσωτερικό και στο εξωτερικό τοίχωμα του πυθμένα του σωλήνα YSZ εναποθέτονται τα πορώδη στρώματα των ηλεκτροδίων εργασίας, αναφοράς και μέτρησης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.10. Τα μεταλλικά ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται, είναι πυκνόρρευστα διαλύματα οργανομεταλλικών ενώσεων σε οργανικούς διαλύτες (πάστες). Στη συγκεκριμένη διατριβή στα περισσότερα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν Pd για το ηλεκτρόδιο εργασίας (καταλύτης) και Ag για τα ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς, σε κάποια Pt τόσο για το ηλεκτρόδιο εργασίας όσο και για τα ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς και σε κάποια πειράματα Fe για το ηλεκτρόδιο εργασίας (καταλύτης) και Au για τα ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς. Οι χρησιμοποιούμενες πάστες των μεταλλικών ηλεκτροδίων Pd (A2985), Pt (A1121), Fe (OL-56C) και Au (A118) ήταν της εταιρίας Engelhard, ενώ η πάστα του Ag ήταν Silver Print της εταιρίας GC Electronics.

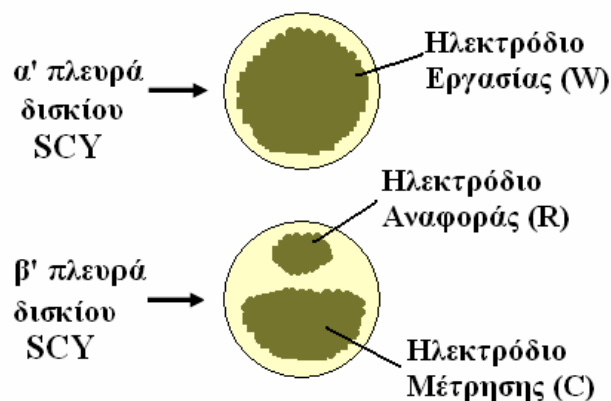
Ο καταλύτης (ηλεκτρόδιο εργασίας) εναποτίθεται στον εσωτερικό πυθμένα της ζirkονίας, το ηλεκτρόδιο μέτρησης στον εξωτερικό πυθμένα της ζirkονίας, ενώ το

ηλεκτρόδιο αναφοράς εναποτίθεται στο εξωτερικό τοίχωμα της ζirkονίας σε ύψος περίπου 2,5 - 3cm από το ηλεκτρόδιο μέτρησης. Στη συνέχεια η ζirkονία θερμαίνεται μέχρι τους 850 °C, με ρυθμό 2 °C/min. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται μέχρι να δημιουργηθούν ικανοποιητικά πορώδη στρώματα ηλεκτροδίων, φαινόμενης επιφάνειας 0,2 cm<sup>2</sup> για το ηλεκτρόδιο αναφοράς και 1 cm<sup>2</sup>, για τα ηλεκτρόδια εργασίας και μέτρησης.



**Σχήμα 3.10.** Ο πυθμένας του αντιδραστήρα μεμβράνης YSZ, με σύστημα τριών ηλεκτροδίων.

Ανάλογη είναι και η διαδικασία για την εναπόθεση των ηλεκτροδίων στον πρωτονιακό αγωγό που έχει τη μορφή δισκίου. Στην μία πλευρά του δισκίου εναποτίθεται μία λεπτή στρώση πάστας σιδήρου (φαινόμενη επιφάνεια 2,5 cm<sup>2</sup>), ενώ από την άλλη πλευρά εναποτίθενται δύο διαφορετικά ηλεκτρόδια. Το ένα είναι το ηλεκτρόδιο μέτρησης (φαινόμενη επιφάνεια 0,8 cm<sup>2</sup>) και το άλλο το ηλεκτρόδιο αναφοράς (φαινόμενη επιφάνεια 0,2 cm<sup>2</sup>). Όλα τα ηλεκτρόδια θερμαίνονται στους 800 °C για δύο ώρες με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας περίπου ίσο με 10 °C/min, προκειμένου να επιτευχθεί καλή επαφή ανάμεσα στον στερεό ηλεκτρολύτη και στα εναποτιθέμενα στις δύο πλευρές του δισκίου, ηλεκτρόδια. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται μέχρι να δημιουργηθούν ικανοποιητικά πορώδη στρώματα ηλεκτροδίων της επιθυμητής, για το καθένα, φαινόμενης επιφάνειας.



**Σχήμα 3.11.** Ο δίσκος του αντιδραστήρα μεμβράνης SCY, με σύστημα τριών ηλεκτροδίων στις δύο πλευρές του δισκίου.

Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η προκατεργασία του καταλύτη, τόσο μικρότερο είναι το πορώδες του, λόγω της εκτεταμένης πυροσυσσωμάτωσης που λαμβάνει χώρα [2]. Αυτό συνεπάγεται επίσης, μείωση της τριεπιφάνειας αερίου / ηλεκτροδίου / ηλεκτρολύτη. Η επιλογή της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης γίνεται συνήθως σύμφωνα με τη μέγιστη θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων. Συγκεκριμένα η πρώτη πρέπει να είναι τουλάχιστον 50 °C μεγαλύτερη από τη δεύτερη, διότι διαφορετικά μπορεί να οδηγηθούμε σε λανθασμένα συμπεράσματα ως προς την κινητική της υπό μελέτη αντίδρασης.

### 3.3.2. Τεχνική της Φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης

Στα κελιά στερεών ηλεκτρολυτών οι απώλειες δυναμικού οφείλονται στις ηλεκτροχημικές δράσεις και τα φαινόμενα πόλωσης που αναπτύσσονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και στην διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη καθώς και στην ωμική πόλωση κυρίως του ηλεκτρολύτη, αλλά και των υπολοίπων στοιχείων του κυκλώματος (πορώδη ηλεκτρόδια, ηλεκτρικές συνδέσεις κ.α.). Η ηλεκτροχημική και η ωμική πόλωση του συστήματος εμφανίζουν διαφορετική εξάρτηση από το δυναμικό, τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση των αντιδρώντων και πρέπει σε κάθε περίπτωση

να διαχωρίζονται και να μελετώνται ανεξάρτητα η μία από την άλλη. Επιπλέον, η ωμική πτώση τάσης  $I \cdot R_s$  δεν συσχετίζεται με τις ηλεκτροχημικές δράσεις στη διεπιφάνεια και η παρουσία της παραμορφώνει τις καμπύλες πόλωσης καθιστώντας αδύνατη την εξαγωγή συμπερασμάτων για τον μηχανισμό των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων. Η θεωρία της παραγράφου 2.7.2 αφορά στις καμπύλες  $I - \eta$  των ηλεκτροδίων οι οποίες προκύπτουν από τις καμπύλες  $I - V_{WR}$  με την αφαίρεση της ωμικής πτώσης τάσης από τις τιμές του δυναμικού του ηλεκτροδίου. Η καθαρή υπέρταση του κελίου,  $\eta$ , υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\eta = V_{WR} - V_{WR}^0 - I \cdot R_s \quad (3.1)$$

όπου

$\eta$ : η καθαρή υπέρταση του κελίου 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

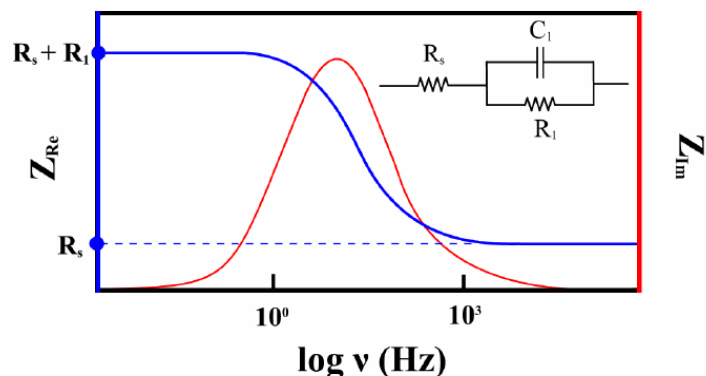
$I$ : η ένταση του ρεύματος που διαρρέει το κελίο σε A

$R_s$ : η ωμική αντίσταση του κελίου σε  $\Omega$

Ο όρος  $I \cdot R_s$  αντιστοιχεί στην ωμική πτώση τάσης μεταξύ των παραπάνω ηλεκτροδίων και για κάθε τιμή του εφαρμοζόμενου ρεύματος η τιμή της προσδιορίζεται με την τεχνική της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης (εμπέδηση).

Η Φασματοσκοπία Σύνθετης Αντίστασης είναι μια πολύ χρήσιμη τεχνική για την ηλεκτροχημεία [2]. Στην τεχνική αυτή, εφαρμόζεται μία εναλλασσόμενη τάση συχνότητας  $\nu$  μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και αναφοράς, και μετρούνται το πραγματικό  $Z_{Re}$  και το φανταστικό μέρος  $Z_{Im}$  της εμπέδησης  $Z$ , η οποία ορίζεται από την εξίσωση:

$$Z = \frac{dV_{WR}}{dI} = Z_{Re} + i \cdot Z_{Im} \quad (3.2)$$



**Σχήμα 3.12.** Διάγραμμα Bode για το απλούστερο μοντέλο ηλεκτροχημικού κελίου. Με μπλε χρώμα παριστάνεται το πραγματικό μέρος της εμπέδησης ( $Z_{Re}$ ) και με κόκκινο το φανταστικό ( $Z_{Im}$ ) [2].

Έτσι, αν το κελίο προσομοιαστεί με ένα ισοδύναμο κύκλωμα από δύο αντιστάσεις και έναν πυκνωτή, μπορεί να κατασκευαστεί ένα διάγραμμα Bode, όπως αυτό του σχήματος 3.12. Για πολύ μικρές συχνότητες, η ολική αντίσταση είναι το άθροισμα των αντιστάσεων  $R_s + R_l$ . Όσο αυξάνεται η συχνότητα, η συνεισφορά της  $R_l$  στη συνολική αντίσταση μειώνεται, επομένως σε πολύ υψηλές συχνότητες η συνολική αντίσταση είναι ουσιαστικά ίση με την αντίσταση  $R_s$ .

Στην παρούσα διατριβή, η τεχνική αυτή εφαρμόστηκε στα πειράματα της μελέτης των φαινομένων πόλωσης των ηλεκτροδίων. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η τιμή της υπέρτασης που θα χρησιμοποιηθεί για τον σχεδιασμό των καμπύλων ρεύματος – υπέρτασης και για τον υπολογισμό των ηλεκτροχημικών παραμέτρων από τις εξισώσεις τύπου Butler-Volmer, δεν θα πρέπει να εμπεριέχει την ωμική συνεισφορά. Κατά συνέπεια, είναι απαραίτητος ο υπολογισμός της ωμικής αντίστασης του κελίου. Η τιμή αυτή μπορεί να υπολογιστεί εάν κατασκευαστεί ένα διάγραμμα Bode, και μάλιστα μόνο το τμήμα του που αναφέρεται στο πραγματικό μέρος της εμπέδησης. Έτσι, για μεγάλες τιμές της συχνότητας της εναλλασσόμενης τάσης, η εμπέδηση τείνει να αποκτήσει μόνο ωμικό χαρακτήρα. Η τιμή αυτή αποτελεί την ωμική αντίσταση του κελίου, η οποία είναι πρακτικά ίση με την ωμική αντίσταση του ηλεκτρολύτη. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκε LCRmeter, τύπου Agilent 4284A Precision.



**3.3.3. Καμπύλες Ρεύματος - Υπέρτασης**

Πρόκειται για πειράματα κατά τα οποία λαμβάνονται δεδομένα ρεύματος – υπέρτασης σε διάφορες θερμοκρασίες και σε διάφορες συστάσεις του αντιδρώντος μίγματος και αφορούν τη μελέτη των φαινομένων πόλωσης του ηλεκτροδίου. Στα κελιά στερεού ηλεκτρολύτη, είναι σημαντική η ακριβής μέτρηση του δυναμικού που αναπτύσσεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Κατά την λήψη των καμπύλων  $I - \eta$  (έντασης – υπέρτασης) το ηλεκτρικό πεδίο που εξαναγκάζει σε κίνηση τα ιόντα  $O^{2-}$  ή  $H^+$  αναπτύσσεται μεταξύ των ηλεκτροδίων μέτρησης και εργασίας. Η ένταση και η φορά του πεδίου καθορίζεται από την επιβολή μίας αντίστοιχης 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 ποτενσιοστάτης – γαλβανοστάτης ρυθμίζεται σε ποτενσιοστατική λειτουργία και ξεκινώντας από το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος επιβάλλονται διαφορετικές τάσεις στο κελίο, 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 και του δυναμικού του κελίου, με άλλα λόγια οι μετρήσεις λαμβάνονταν σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης. Η ακολουθία των σημείων που αποτελούσαν την  $I-V$  καμπύλη του κελίου λαμβάνονταν με τη διαδοχική εφαρμογή υψηλότερων δυναμικών. Η ποτενσιοστατική μέθοδος εξασφάλιζε σταθερό και ελεγχόμενο βήμα εφαρμοζόμενου δυναμικού και χρησιμοποιήθηκε για την λήψη των καμπύλων  $I-V$ .

Το ηλεκτρικό ρεύμα εφαρμοζόταν μεταξύ των ηλεκτροδίων μέτρησης και εργασίας με αποτέλεσμα το δυναμικό  $V_{WC}$  μεταξύ των παραπάνω ηλεκτροδίων να είναι υψηλότερο από το αντίστοιχο δυναμικό  $V_{WR}$  μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και αναφοράς. Έτσι οι μέγιστες τιμές του εφαρμοζόμενου δυναμικού  $V_{WR}$  περιορίζονταν από την τιμή του δυναμικού  $V_{WC}$  η οποία δεν έπρεπε να υπερβαίνει το δυναμικό αναγωγής του ηλεκτρολύτη. Το δυναμικό αναγωγής του  $ZrO_2$  είναι περίπου 2,5 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  $R_s$  του κελίου σε κάθε μελετώμενη θερμοκρασία με την τεχνική της φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης.

Στη συνέχεια κατασκευάζονται τα διαγράμματα  $I - \eta$  (το  $\eta$  είναι απαλλαγμένο από την ωμική αντίσταση του κελίου = καθαρή υπέρταση) που έχουν τη μορφή των καμπύλων του σχήματος 2.11. 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 της παραγράφου 2.7.2. είναι δυνατός ο προσδιορισμός των σπουδαίων ηλεκτροχημικών παραμέτρων  $\alpha_a$ ,  $\alpha_c$ ,  $I_0$ ,  $I_{L,c}$  και  $I_{L,a}$  και κατά συνέπεια η διερεύνηση του μηχανισμού της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου. Η διαδικασία αυτή θα παρουσιαστεί αναλυτικότερα κατά την παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων.

#### *3.3.4. Ποτενσιοστατική και Γαλβανοστατική λειτουργία κλειστού κυκλώματος.*

Κατά την ποτενσιοστατική λειτουργία του κλειστού κυκλώματος, εφαρμόζεται στο κελίο μία σταθερή διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και αναφοράς. Με τον τρόπο αυτό επιβάλλεται ρεύμα μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και μέτρησης, η ένταση του οποίου μεταβάλλεται αρχικά μέχρι να ισορροπήσει σε μια τελική τιμή. Αντίθετα, κατά την γαλβανοστατική λειτουργία κλειστού κυκλώματος εφαρμόζεται στο κελίο ρεύμα σταθερής έντασης μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και μέτρησης και μετριέται το δυναμικό που αναπτύσσεται ανάμεσα στα ηλεκτρόδια

εργασίας και αναφοράς. Το δυναμικό αυτό μεταβάλλεται αρχικά μέχρι να αποκτήσει μία σταθερή τιμή. Ο χρόνος που απαιτείται για να σταθεροποιηθεί τόσο το ρεύμα κατά την ποτενσιοστατική λειτουργία, όσο και το δυναμικό κατά την γαλβανοστατική λειτουργία, εξαρτάται από την υπό μελέτη αντίδραση, τη φύση του ηλεκτροδίου και γενικότερα από τις συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος. Ο χρόνος αυτός συνήθως αντιστοιχεί σε μερικά λεπτά της ώρας και ποικίλει ανάλογα με την κλίμακα ανάγνωσης της μονάδας μέτρησης της τιμής. Αυτό συμβαίνει γιατί όσο μεγαλύτερη είναι η κλίμακα τόσο λιγότερα είναι τα δεκαδικά ψηφία που μεταβάλλονται και τόσο πιο σταθερή είναι η επιθυμητή τιμή.

Για την επιβολή ρεύματος, είτε αυτή γίνεται ποτενσιοστατικά είτε γαλβανοστατικά, χρησιμοποιείται το σύστημα των ηλεκτρικών μετρήσεων όπως αυτό αναφέρθηκε προηγουμένως. Συγκεκριμένα η επιβολή του ρεύματος γίνεται μέσω του ποτενσιοστάτη – γαλβανοστάτη AMEL MODEL 2053, ενώ για την διασταύρωση της τιμής του δυναμικού που διαβάζεται από την ένδειξη του γαλβανοστάτη – ποτενσιοστάτη χρησιμοποιείται ψηφιακό πολύμετρο. Επίσης με το πολύμετρο ελέγχεται η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα ηλεκτρόδια εργασίας και μέτρησης ( $V_{WC}$ ), έτσι ώστε η τιμή της τελευταίας να μην ξεπεράσει 2500 mV ( $V_{WC} < 2500$  mV).

### *3.3.5. Μετρήσεις Χημικής Κινητικής*

Οι μετρήσεις χημικής κινητικής αφορούν στα Κεφάλαια 4, 5 και 6 της παρούσας διατριβής, στα οποία εξετάζεται η ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του  $N_2O$  σε Pd και Pt και του NO σε Pd, σε YSZ και σε αγωγό πρωτονίων SCY, καθώς και η παραγωγή υδρογόνου μέσω της αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου και της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου.

Οι ηλεκτροχημικοί αντιδραστήρες μεμβράνης που χρησιμοποιήθηκαν, έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα σε παρόμοιες μελέτες και θεωρείται ότι προσομοιάζουν ικανοποιητικά τον αντιδραστήρα συνεχούς ροής και πλήρους ανάμιξης. Οι μετρήσεις της μετατροπής των αντιδρώντων, οι εκλεκτικότητες των αντιδρώντων και ο ρυθμός της αντίδρασης υπολογίστηκαν με βάση τις ενδείξεις του αερίου χρωματογράφου και

του αναλυτή NO<sub>x</sub> (όπου χρησιμοποιήθηκε). Η μετατροπή για το κάθε αντιδρών i δίνεται από τη σχέση :

$$\text{μετατροπή} = \frac{[i_{,in}] - [i_{,out}]}{[i_{,in}]} \times 100 \quad [\%] \quad (3.3)$$

όπου [i<sub>,in</sub>], [i<sub>,out</sub>] 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 :

$$r_i = - \frac{[i_{in}] \times F_{T,in} - [i_{out}] \times F_{T,out}}{100 \times 22400 \times 60} \quad [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (3.4)$$

$$r_j = \frac{[j] \times F_{T,out}}{100 \times 22400 \times 60} \quad [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (3.5)$$

όπου  $F_{T,in}$  και  $F_{T,out}$  η συνολική ογκομετρική παροχή στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα σε cm<sup>3</sup>(STP)/s, ενώ τα 22400cm<sup>3</sup>(STP)/mol και 60s/min, χρησιμοποιούνται για την τακτοποίηση των μονάδων στο SI. Τα [i<sub>in</sub>], [i<sub>out</sub>] 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. Η εκλεκτικότητα του προϊόντος j ορίζεται ως ο ρυθμός σχηματισμού του, προς το άθροισμα των ρυθμών σχηματισμού όλων των προϊόντων και υπολογίστηκε με βάση τη σχέση :

$$S_j = \frac{r_j}{\sum_j r_j} \times 100 \quad [\%] \quad (3.6)$$

*3.3.6. Μετρήσεις Ηλεκτροχημικής Τροποποίησης του Καταλυτικού Ρυθμού*

Κατά την παρούσα διατριβή επιχειρήθηκε η τροποποίηση της καταλυτικής ενεργότητας των ηλεκτροδίων Pd και Pt με τη βοήθεια της τεχνικής της ηλεκτροχημικής άντλησης ιόντων (EIP). Η θεωρία και οι εφαρμογές της τεχνικής EIP περιγράφονται αναλυτικά στην Παράγραφο 2.5. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, η επιβολή εξωτερικού ρεύματος ή δυναμικού στο κελίο μεταβάλλει το ρυθμό ή/και την εκλεκτικότητα της χημικής αντίδρασης που διεξάγεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας της διάταξης. Η επιβολή εξωτερικών ρευμάτων ή δυναμικών πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια του γαλβανοστάτη-ποτενσιοστάτη του Σχήματος 3.6. Τα πορώδη καταλυτικά στρώματα των ηλεκτροδίων εργασίας, αναφοράς και μέτρησης των σχημάτων 3.10 και 3.11, βρίσκονταν σε καλή επαφή με σύρματα αργύρου, όπως φαίνεται στα σχήματα 3.7, 3.8 και 3.9. Τα σύρματα αυτά συνδέονταν με τις υποδοχές εργασίας, αναφοράς και μέτρησης του γαλβανοστάτη-ποτενσιοστάτη καθώς και με το πολύμετρο του Σχήματος 3.6.

Κατά την εφαρμογή της τεχνικής EIP, ο γαλβανοστάτης - ποτενσιοστάτης επέβαλλε την επιθυμητή τιμή δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων μέτρησης και αναφοράς, ενώ παράλληλα μετρούσε την ένταση του ρεύματος που αναπτυσσόταν μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και μέτρησης. Το δυναμικό μεταξύ των ηλεκτροδίων μέτρησης και εργασίας  $V_{WC}$  καταγράφονταν από το αντίστοιχο πολύμετρο του Σχήματος 3.6 και ήταν σε κάθε περίπτωση υψηλότερο από το  $V_{WR}$ . Η διαφορά στην τιμή των δύο δυναμικών οφείλεται στο γεγονός ότι το ρεύμα επιβάλλεται μεταξύ των ηλεκτροδίων μέτρησης και εργασίας, ενώ το ηλεκτρόδιο αναφοράς δεν συμμετέχει στο κύκλωμα. Η διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος πολώνει επιπλέον τις διεπιφάνειες επαφής των πορωδών στρωμάτων εργασίας και μέτρησης με τον ηλεκτρολύτη, αυξάνοντας το μεταξύ τους δυναμικό. Η μέγιστη τιμή ηλεκτρικού ρεύματος που ήταν δυνατόν να επιβληθεί στο κελίο περιορίζονταν από τη μέγιστη τιμή του δυναμικού  $V_{WC}$ , η οποία δεν έπρεπε σε καμία περίπτωση να ξεπεράσει το δυναμικό αναγωγής του χρησιμοποιούμενου ηλεκτρολύτη. Το δυναμικό αναγωγής του ηλεκτρολύτη 9%mol  $Y_2O_3 - ZrO_2$  που χρησιμοποιήθηκε είναι 2,5 V. Για να αποφευχθεί ο κίνδυνος αναγωγής του ηλεκτρολύτη κατά τη διάρκεια των μετρήσεων,

τα ρεύματα που επιβάλλονταν στο κελίο ήταν τέτοια, ώστε το δυναμικό  $V_{WC}$  να μην υπερέβαινε τα 2,5 V.

Η διέλευση ρεύματος  $I$  μεταξύ των ηλεκτροδίων μέτρησης και εργασίας μεταφράζεται, σύμφωνα με το νόμο του Faraday, σε μία ισοδύναμη ροή ιόντων  $O^{2-}$  ίση με  $I/2F$  g-atomO/s προς ή από το ηλεκτρόδιο εργασίας [3]. Το ρεύμα που επιβάλλεται στο κελίο ορίζεται κατά σύμβαση ως θετικό όταν τα ιόντα  $O^{2-}$  ή  $H^+$  κινούνται προς την άνοδο, ενώ αντίθετα ορίζεται ως αρνητικό όταν τα ιόντα  $O^{2-}$  ή  $H^+$  απομακρύνονται από την άνοδο προς την κάθοδο [4]. Η ηλεκτροχημική τροφοδοσία  $O^{2-}$  ή  $H^+$  προς ή από το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι δυνατόν να επηρεάσει το ρυθμό και την εκλεκτικότητα μιας αντίδρασης.

### *3.3.7. Λήψη τυπικών καμπύλων τάσης / πυκνότητας ρεύματος / πυκνότητας ισχύος κελίου καυσίμου*

Για τη λήψη των τυπικών καμπύλων του κελίου τάσης / πυκνότητας ρεύματος / πυκνότητας ισχύος χρησιμοποιήθηκε σύστημα μέτρησης εξωτερικού κυκλώματος. Το σύστημα αυτό αποτελείται από δύο απλές συσκευές, ένα ψηφιακό πολύμετρο DT9205A, σε ρόλο βολτομέτρου, και έναν γαλβανοστάτη – ποτενσιοστάτη AMEL MODEL 2053 για την μεταβολή του δυναμικού του κελίου και την επιβολή των ρευμάτων. Το πολύμετρο συνδέεται με τα ηλεκτρόδια εργασίας και μέτρησης του αντιδραστήρα, ενώ ο γαλβανοστάτης – ποτενσιοστάτης και με τα τρία ηλεκτρόδια, εργασίας, μέτρησης και αναφοράς. Το πολύμετρο ουσιαστικά χρησιμοποιείται για την διασταύρωση της τιμής του δυναμικού που διαβάζεται από την ένδειξη του γαλβανοστάτη – ποτενσιοστάτη, καθώς και για τον έλεγχο της τιμής του δυναμικού που αναπτύσσεται ανάμεσα στα ηλεκτρόδια εργασίας και μέτρησης ( $V_{WC}$ ). Το δυναμικό αυτό δεν πρέπει να ξεπεράσει τα 2500mV ( $V_{WC} < 2500mV$ ). Σύμφωνα με τη διαδικασία μέτρησης, πραγματοποιείται διαδοχική μείωση της τάσης που κελίου, ενώ ταυτόχρονα καταγράφεται και η τιμή της αντίστοιχης έντασης του ρεύματος που διαρρέει το κελίο. Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος για κελίο καθαρού υδρογόνου και αέρα είναι περίπου -1000 mV στους 700 °C. Το δυναμικό του κελίου ελαττώνεται

σταδιακά μέχρι τα 0 mV, καθώς αυτό διαρρέεται από ρεύμα, λόγω της πόλωσης του συστήματος.

Η συνολική υπέρταση είναι ίση με το άθροισμα της πόλωσης της ανόδου  $n_a$ , της καθόδου,  $n_c$  και της ωμικής πτώσης τάσης του συστήματος ή της ωμικής υπέρτασης,  $n_r$ . Τα αποτελέσματα των μετρήσεων είναι δυνατόν να παρασταθούν γραφικά σε διαγράμματα τριών αξόνων τάσης / πυκνότητας ρεύματος / πυκνότητας ισχύος, παρέχοντας πληροφορίες για τη συμπεριφορά του κελίου καυσίμου και από τα οποία λαμβάνεται η μέγιστη απόδοση λειτουργίας του κελίου, για συγκεκριμένη τιμή τάσης και έντασης. Η πόλωση των κελιών καυσίμου εξαρτάται από τα υλικά των ηλεκτροδίων, το υλικό και το πάχος του στερεού ηλεκτρολύτη, την αλληλεπίδραση του ηλεκτρολύτη με τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου, την μορφολογία των διεπιφανειών ηλεκτρολύτη / ηλεκτροδίων, την θερμοκρασία λειτουργίας, το χρησιμοποιούμενο καύσιμο, καθώς και άλλους παράγοντες.

**3.4. Βιβλιογραφία**

- 
- [1] I.B. Γεντεκάκης, *Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Επιπτώσεις, Έλεγχος και Εναλλακτικές Τεχνολογίες*, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη 2003
- [2] S. Zisekas, *PhD Thesis*, Aristotle University of Thessaloniki, (2005)
- [3] M. Stoukides, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **42** (2000) 1
- [4] 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



## 4

# ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ ΣΕ ΑΜΣΗ ΑΓΩΓΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΟΞΥΓΟΝΟΥ

## 4. Αναγωγή των Οξειδίων του Αζώτου σε ΑΜΣΗ Αγωγών Ιόντων Οξυγόνου

Με το γενικό όρο οξείδια του αζώτου ορίζονται γενικά οι ενώσεις αζώτου με οξυγόνο σε διάφορες αναλογίες. Οι κυριότερες και συνηθέστερες ενώσεις από αυτές είναι το μονοξείδιο του αζώτου  $NO$ , το διοξείδιο του αζώτου  $NO_2$  και το υποξείδιο του αζώτου  $N_2O$ . Ο όρος “ $NO_x$ ” αναφέρεται σε όλα τα οξείδια του αζώτου, αλλά στην αέρια ρύπανση το  $NO_x$  γενικά αναφέρεται μόνον στα  $NO$  και  $NO_2$ . Τα περισσότερα από αυτά τα οξείδια είναι άχρωμα και άοσμα. Σχηματίζονται κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων. Σε υψηλές θερμοκρασίες, το  $N_2$  και το  $O_2$  της ατμόσφαιρας αντιδρούν για να σχηματίσουν  $NO$  και  $NO_2$ . Επίσης, ουσιαστική συνεισφορά στις εκπομπές  $NO_x$  μπορεί να έχουν και τα δεσμευμένα σε οργανικές ενώσεις άτομα αζώτου που παρουσιάζονται σε ορισμένα καύσιμα. Οι εκπομπές των  $NO_x$  προέρχονται τόσο από σταθερές όσο και από κινητές πηγές καύσης.

Τα οξείδια του αζώτου συνεισφέρουν στον σχηματισμό της αιθαλομίχλης, είναι επιβλαβή για τα φυτά και τα ζώα και μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την ανθρώπινη υγεία. Το  $NO_x$  συνεισφέρει στην όξινη βροχή (υγρή εναπόθεση). Επιπρόσθετα, αντιδρά με χημικά ενεργές οργανικές πτητικές ενώσεις (VOCs) παρουσία φωτός, οπότε σχηματίζονται φωτοχημικοί οξειδωτικοί παράγοντες. Υπερβολικές συγκεντρώσεις  $NO_x$  στην ατμόσφαιρα έχουν ως αποτέλεσμα ένα

καστανωπό χρώμα, γιατί το αέριο απορροφά ισχυρά στην περιοχή μπλε-πράσινο του ορατού φάσματος. Αυτός ο αποχρωματισμός είναι αισθητικά ενοχλητικός και μπορεί να μειώσει την ορατότητα. Κύριο χαρακτηριστικό των οξειδίων του αζώτου και των παραγώγων τους ρύπων, είναι ότι μεταφέρονται ακόμα και σε μεγάλες αποστάσεις ακολουθώντας την πορεία των ανέμων που επικρατούν στην περιοχή. Το γεγονός αυτό, κάνει τις δυσμενείς επιπτώσεις τους να εμφανίζονται σε ευρύτερες περιοχές από την εστία παραγωγής τους.

Στα τέλη της δεκαετίας του 1940, ο A.J. Haagen-Smit και οι συνεργάτες του ανακάλυψαν ότι ένα συγκεκριμένο είδος νέφους προέρχονταν από αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα η οποία περιείχε οξείδια του αζώτου και ενεργούς υδρογονάνθρακες. Μετά από αυτή την αποκάλυψη, οι περισσότερες από τις αρχικές προσπάθειες για τον έλεγχο του *φωτοχημικού νέφους* (photochemical smog) κατευθύνονταν προς τη μείωση των εκπομπών των υδρογονανθράκων, ίσως επειδή αυτό ήταν το πιο εύκολο πρόβλημα για να επιλυθεί. Ωστόσο, η έρευνα στράφηκε επίσης και προς τη μείωση των εκπομπών των οξειδίων του αζώτου. Κατά τη διάρκεια των δύο τελευταίων δεκαετιών κατανοήθηκε σε μεγάλο βαθμό ο μηχανισμός σχηματισμού των οξειδίων του αζώτου και η γνώση αυτή οδήγησε στην ανάπτυξη κάποιων καινοτόμων τεχνολογιών ελέγχου των οξειδίων του αζώτου. Επιπρόσθετα, το ενδιαφέρον για τον έλεγχο των NO<sub>x</sub> αυξήθηκε τα τελευταία χρόνια λόγω της έντονης παρουσίας του φωτοχημικού νέφους σε πολλές αστικές περιοχές.

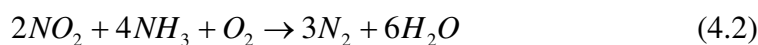
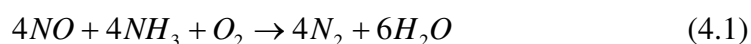
Περίπου το 95% όλων των NO<sub>x</sub> από σταθερές πηγές καύσης εκπέμπεται ως NO. Το μονοξείδιο του αζώτου σχηματίζεται είτε ως θερμικό NO<sub>x</sub> είτε ως καύσιμο NO<sub>x</sub> [1]. Το *θερμικό NO<sub>x</sub>* είναι το NO<sub>x</sub> που σχηματίζεται από αντιδράσεις μεταξύ αζώτου και οξυγόνου του αέρα που χρησιμοποιείται στις καύσεις. Ο ρυθμός σχηματισμού του θερμικού NO<sub>x</sub> είναι εξαιρετικά ευαίσθητος στη θερμοκρασία και γίνεται πολύ γρήγορα μόνον σε θερμοκρασία “φλόγας” (3000-3600 °F). Το *καύσιμο NO<sub>x</sub>* προέρχεται από τα καύσιμα που περιέχουν οργανικό άζωτο. Ο σχηματισμός καύσιμου NO<sub>x</sub> εξαρτάται από τις τοπικές συνθήκες καύσης (συγκέντρωση οξυγόνου και μοντέλα ανάμιξης) και της περιεκτικότητας του καυσίμου σε άζωτο.

Ο επιτυχημένος έλεγχος των NO<sub>x</sub> εξαρτάται από την κατανόηση των βασικών αρχών του σχηματισμού των NO<sub>x</sub>. Οι δύο κύριες κατηγορίες ελέγχων των NO<sub>x</sub> είναι οι μεταβολές στην καύση και οι τεχνικές επεξεργασίας αερίων καύσης [1]. Οι μεταβολές στην καύση χρησιμοποιούνται για να περιορίσουν το σχηματισμό NO<sub>x</sub> κατά τη διάρκεια της πραγματικής καύσης. Οι τεχνικές επεξεργασίας των αερίων

καύσης χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των NO<sub>x</sub> από τα αέρια καύσης αφού έχουν ήδη σχηματιστεί τα NO<sub>x</sub>. Η *επεξεργασία απαερίων καύσης* (flue gas treatment-FGT) για την απομάκρυνση NO<sub>x</sub>, είναι χρήσιμη στις περιπτώσεις όπου απαιτούνται υψηλότερες αποδόσεις απομάκρυνσης από εκείνες που μπορούν να επιτευχθούν από τους ελέγχους καύσης. Η επεξεργασία των απαερίων επίσης χρησιμοποιείται όπου δεν εφαρμόζεται έλεγχος καύσης (όπως στον έλεγχο των εκπομπών NO<sub>x</sub> από εργοστάσια HNO<sub>3</sub>). Οι τεχνικές FGT γενικά ταξινομούνται σε ξηρές και υγρές τεχνικές. Οι ξηρές τεχνικές περιλαμβάνουν την καταλυτική αναγωγή, τη μη καταλυτική αναγωγή και την προσρόφηση ενώ η υγρή διεργασία αφορά την απορρόφηση.

**Καταλυτική Αναγωγή** [1]. Η πιο προχωρημένη μέθοδος FGT είναι η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (selective catalytic reduction-SCR). Στην εκλεκτική καταλυτική αναγωγή, ανάγονται μόνον τα NO<sub>x</sub> (τελικά σε αέριο N<sub>2</sub>). Η μη εκλεκτική καταλυτική αναγωγή μπορεί να χρησιμοποιηθεί, αλλά είναι λιγότερο επιθυμητή από την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή διότι το ελεύθερο οξυγόνο καθώς και τα NO<sub>x</sub> καταναλώνονται από το αναγωγικό μέσο.

Με τη χρήση κατάλληλου καταλύτη, η NH<sub>3</sub>, το H<sub>2</sub>, το CO ή ακόμα και το H<sub>2</sub>S μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αναγωγικά μέσα. Το πλέον κοινό αναγωγικό μέσο που χρησιμοποιείται είναι η NH<sub>3</sub>. Ο καταλύτης αποτελείται από ένα μίγμα οξειδίων τιτανίου και βαναδίου και μορφοποιείται σε πελέτες ή σε κυψελοειδή μορφή. Οι στοιχειομετρικές των αντιδράσεων είναι:



Η θερμοκρασιακή περιοχή για την βέλτιστη καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα για SCR είναι από 300 έως 400 °C (600 έως 800 °F). Η αμμωνία εξατμίζεται και εισάγεται υπό πίεση καθοδικά από τη μονάδα εξοικονόμησης ενέργειας. Οι μονάδες SCR τυπικά επιτυγχάνουν περίπου 80% αναγωγή των NO<sub>x</sub>. Η απενεργοποίηση του καταλύτη αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα στα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιούν άνθρακα ως καύσιμο.

## 4.1. Πηγές εκπομπών και Επιπτώσεις των Οξειδίων του Αζώτου

## 4.1.1. Πηγές εκπομπών των Οξειδίων του Αζώτου

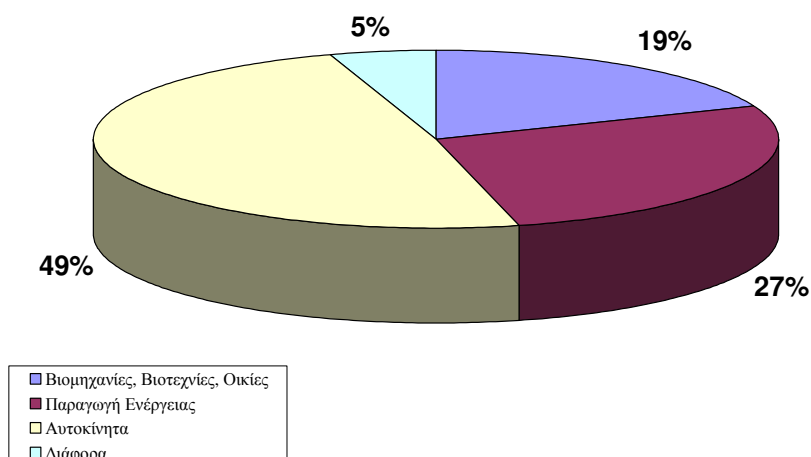
Κύρια πηγή των οξειδίων του αζώτου είναι η καύση των ορυκτών καυσίμων, όπως ο άνθρακας, που χρησιμοποιείται στα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ή το πετρέλαιο στις μηχανές των οχημάτων και των αεροπλάνων [2]. Και στις δύο περιπτώσεις, η διεργασία είναι τόσο γρήγορη με αποτέλεσμα να μην είναι εφικτή η προσέγγιση της θερμοδυναμικής ισορροπίας (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O). Για τον λόγο αυτό, τα καυσαέρια περιέχουν προϊόντα ατελούς καύσης, όπως αιθάλη ή μονοξείδιο του άνθρακα. Επίσης, σχηματίζονται οξείδια του αζώτου, από τα οποία το μονοξείδιο του αζώτου (NO) αποτελεί το 95% των συνολικών εκπομπών των οξειδίων του αζώτου. Από θερμοδυναμικής απόψεως, η ένωση αυτή είναι ασταθής [3] ( $\text{NO} \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ ;  $\Delta G_f^0 = -86 \text{ kJ/mol}$ ). Το μεγαλύτερο ποσοστό του NO σχηματίζεται από την αντίδραση ανάμεσα στο άζωτο και το οξυγόνο, σύμφωνα με τον μηχανισμό του Zeldovich [4]:



Αν υποθέσουμε ότι έχουμε μία σταθερή συγκέντρωση των N<sup>\*</sup> ριζών και μεγάλη περιεκτικότητα σε οξυγόνο, σε σχέση με την περιεκτικότητα το NO, τότε προκύπτει η παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 2 \cdot k \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{O}^*] \quad (4.6)$$

Η εξίσωση (4.6) υποδηλώνει ότι ο σχηματισμός του NO καθορίζεται ουσιαστικά από την αντίδραση (4.3). Επίσης, είναι εμφανής η σημασία τόσο της θερμοκρασίας όσο και της συγκέντρωσης του ατομικού οξυγόνου.



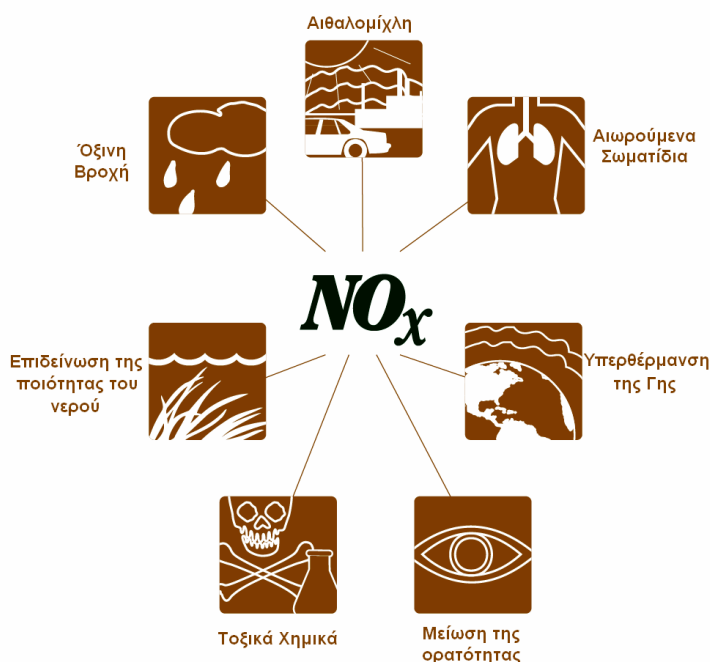
**Σχήμα 4.1.** Πηγές εκπομπών Οξειδίων του Αζώτου.

#### 4.1.2. Επιπτώσεις στην Υγεία

Μέχρι σήμερα, έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες σε διάφορους τομείς τις επιστήμης της βιολογίας που αποκαλύπτουν τη σημασία των οξειδίων του αζώτου για την υγεία των ζωντανών οργανισμών. Σε πολλές από αυτές, το NO αναφέρεται [5] ως ένας σημαντικός αγγειοφόρος, ο οποίος μεταφέρει τις απαραίτητες πληροφορίες στα λευκά αιμοσφαίρια, που βρίσκονται μέσα στο αίμα, για να καταστρέψουν τα καρκινογενή κύτταρα και τα σχετικά βακτήρια, και σε δευτερεύον ρόλο στους νευροδιαβιβαστές για να διαστείλουν τις φλέβες. Το βιολογικά ενεργό NO είναι ένα τοξικό προϊόν, που προκύπτει από την *in vivo* ένζυμο – καταλυτική μετατροπή του αμινοξέος αργινίνη και συντηρείται μόνο σε συγκεντρώσεις που δεν είναι επιβλαβείς. Παρόλα αυτά, το γεγονός ότι εκλύεται ελεύθερα στην ατμόσφαιρα, από τις μηχανές των αυτοκινήτων, αποτελεί έναν πραγματικό τοξικό κίνδυνο.

Παρουσία του αέρα, το NO οξειδώνεται προς NO<sub>2</sub>, μετατροπή που γίνεται με υψηλούς ρυθμούς σε μεγάλες συγκεντρώσεις, και επιταχύνεται ακόμη περισσότερο παρουσία φωτός και υδρογονανθράκων που προέρχονται από την άκαυστη βενζίνη. Το οξείδιο αυτό είναι δηλητηριώδες για το αναπνευστικό σύστημα προκαλώντας τόσο νόσους του πνεύμονα, όσο και αναπνευστικές αλλεργίες. Επιδημιολογικές μελέτες έχουν δείξει ότι συγκεντρώσεις των οξειδίων του αζώτου μεγαλύτερες από 0,05 ppm και έκθεση σε αυτές για περίπου 24 ώρες, έχουν επικίνδυνες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία [2]. Παρόλα αυτά, συνήθως η συγκέντρωση των NO<sub>x</sub>

υπερβαίνει την τιμή αυτή, σε πόλεις με αυξημένη κίνηση κατά τις ώρες αιχμής ή κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Έκθεση μικρής διάρκειας (π.χ. για λιγότερο από 3 ώρες) σε τρέχοντα επίπεδα NO<sub>2</sub>, πιθανόν να οδηγήσει σε δυσλειτουργίες της αναπνευστικής ανταπόκρισης και αύξηση των ποσοστών εμφάνισης αναπνευστικών νόσων, όπως το παιδικό άσθμα (5-12 ετών). Παρατεταμένη έκθεση προκαλεί ευαισθησία του αναπνευστικού συστήματος και δύναται να οδηγήσει σε σοβαρές, μόνιμες αλλοιώσεις των πνευμόνων.



**Σχήμα 4.2.** Επιπτώσεις των NO<sub>x</sub>  
(USA – EPA, <http://www.epa.gov/air/urbanair/nox/>).

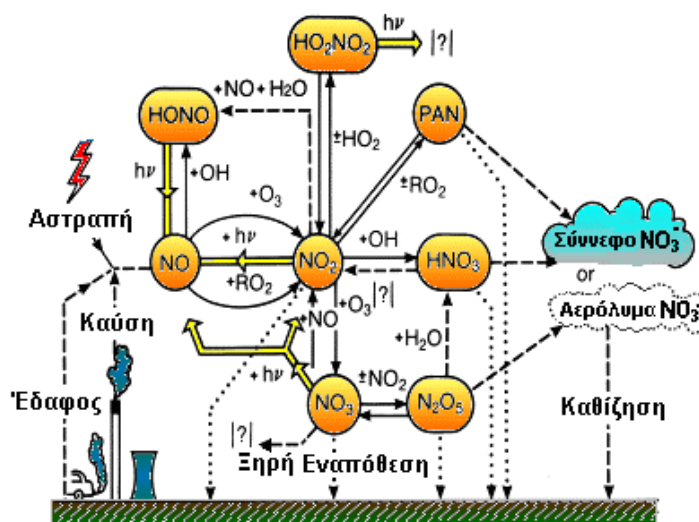
#### 4.1.3. Επιπτώσεις στο Φυσικό Περιβάλλον

Τα οξείδια του αζώτου συμμετέχουν στην εμφάνιση ποικιλίας αρνητικών επιπτώσεων στο περιβάλλον, όπως οι σημαντικές αλλαγές στη σύσταση ορισμένων ειδών βλάστησης υδροβιοτόπων και χερσαίων εκτάσεων, η εμφάνιση της όξινης βροχής, η οξίνιση και ο ευτροφισμός γλυκών υδάτων, η μειωμένη ορατότητα, η αύξηση επιπέδων τοξινών διαφόρων ειδών ψαριών και άλλων υδρόβιων ζώων, κ.ά.

Ευθύνονται για τη μόλυνση της ατμόσφαιρας και με έμμεσους τρόπους αφού όλα τα οξείδια του αζώτου είναι αέρια πολύ δραστικά και πραγματοποιούν εύκολα αντιδράσεις μέσα στην ατμόσφαιρα επηρεάζοντας τη χημεία της και κατά συνέπεια τη σύστασή της με την παραγωγή νέων δευτερογενών ρύπων. *Πρωτογενείς*

ονομάζονται οι ρύποι που εκπέμπονται απευθείας από μία πηγή, ενώ εκείνοι που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα από πρωτογενείς ρύπους έπειτα από χημικές αντιδράσεις χαρακτηρίζονται ως δευτερογενείς. Έτσι, τα οξείδια του αζώτου συνεισφέρουν στην δημιουργία του όζοντος, διαφόρων τοξικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα, στη δημιουργία όξινης βροχής με όλες τις συνέπειες στον υδροφόρο ορίζοντα, στην αύξηση των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας που μειώνουν την ορατότητά της. Τέλος ευθύνονται για την αλλοίωση του κλίματος και συνεισφέρουν σημαντικά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου του πλανήτη, καθώς επηρεάζουν καθοριστικά την φωτοχημεία τόσο της τροπόσφαιρας όσο και της στρατόσφαιρας.

Οι χημικές μετατροπές των NO<sub>x</sub> συνοψίζονται στο σχήμα 4.3. Το μονοξείδιο του αζώτου (NO) οξειδώνεται γρήγορα από το όζον (O<sub>3</sub>), ενώ ρίζες OH\* και HO<sub>2</sub> μετατρέπονται σε NO<sub>2</sub>, HNO<sub>2</sub> και HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> [6]. Η όξινη βροχή συνήθως σχηματίζεται ψηλά στα σύννεφα, όπου τα οξείδια του αζώτου αντιδρούν με νερό, οξυγόνο και άλλες οξειδωτικές ουσίες. Οι ενώσεις αυτές μετατρέπονται σε νιτρικό οξύ (HNO<sub>3</sub>), το οποίο τότε οξινίζει τη βροχή, το χιόνι ή την ομίχλη λόγω της διαλυτότητάς του στο νερό. Αυτές οι όξινες κατακρημνίσεις διαταράσσουν σοβαρά την ισορροπία των υδατικών οικοσυστημάτων και μπορούν να προκαλέσουν τον βιολογικό θάνατο λιμνών και ποταμών.



**Σχήμα 4.3.** Χημικές μετατροπές των ατμοσφαιρικών NO<sub>x</sub> [7].

(⇒) φωτοχημικές διεργασίες, (→) θερμικές διεργασίες αέριας φάσης, (.....>) ξηρή απόθεση, και (---->) ετερογενείς αντιδράσεις

Τα οξειδία του αζώτου συμμετέχουν σε μεγάλο αριθμό φωτοχημικών αντιδράσεων [8]. Η απορρόφηση ακτινοβολίας προκαλεί διέγερση του NO<sub>2</sub>, το οποίο αποδιεγειρόμενο εκπέμπει ακτινοβολία στην ορατή περιοχή του φάσματος.



Η απορρόφηση ακτινοβολίας σε μικρότερα μήκη κύματος ( $295 < \lambda < 430$  nm) προκαλεί φωτοδιάσπαση του NO<sub>2</sub>:



Η αντίδραση αυτή θεωρείται η αρχή σχηματισμού του φωτοχημικού νέφους, επειδή τα άτομα οξυγόνου που σχηματίζονται αντιδρούν με το μοριακό οξυγόνο δίνοντας όζον:



Ο κύκλος συμπληρώνεται με την αντίδραση του όζοντος με το NO προς επανασηματισμό του NO<sub>2</sub>.



Οι τρεις παραπάνω αντιδράσεις αποτελούν το λεγόμενο φωτολυτικό κύκλο των οξειδίων του αζώτου. Επίσης, έχει βρεθεί ότι από φωτοχημικές αντιδράσεις σχηματίζονται κι άλλες ενώσεις όπως περοξυακετυλενικά νιτρικά άλατα (PAN) [9]. Οι ενώσεις αυτές, συμβάλλουν επίσης στην παγκόσμια φωτο-οξειδωτική μόλυνση και μάλιστα έχουν αποδειχθεί πιο επιβλαβείς από το όζον, τόσο για τους ανθρώπους όσο και για τη βλάστηση.

Το υποξείδιο του αζώτου (N<sub>2</sub>O) είναι γνωστό και ως «λαρυντικό αέριο» επειδή η εισπνοή του προκαλεί σύσπαση των μιμητικών μυών του προσώπου και δημιουργεί της εντύπωση του γέλιου [8]. Μέχρι σήμερα, χαρακτηριζόταν ως ακίνδυνο μη τοξικό αέριο, γι' αυτό και δεν απασχόλησε πολύ τους επιστήμονες. Σήμερα, όμως, είναι πλέον γνωστές οι βλαβερές επιπτώσεις του στο περιβάλλον. Στις συγκεντρώσεις με τις οποίες εμφανίζεται στην ατμόσφαιρα, δεν είναι άμεσα τοξικό [10]. Η τιμή αυτή κυμαίνεται στο επίπεδο των 0,25 ppm και παραμένει σταθερή σχεδόν σε όλη την τροπόσφαιρα. Στο τελείωμα αυτής της ζώνης, η συγκέντρωσή του αρχίζει να ελαττώνεται σταδιακά με το ύψος, λόγω φωτοδιάσπασης ή λόγω της αντίδρασής του με το οξυγόνο.







Το ατμοσφαιρικό N<sub>2</sub>O έχει σαν σημαντικότερη πηγή το έδαφος, όπου διάφοροι μικροοργανισμοί (απονιτροτικά βακτήρια) του εδάφους αποδομούν το πρωτεϊνικό άζωτο σε αέριο άζωτο και N<sub>2</sub>O. Υπάρχουν επίσης μικροοργανισμοί που ανάγουν το N<sub>2</sub>O σε αναερόβιες συνθήκες. Επικρατεί η αντίληψη ότι αυτός είναι ο κύριος μηχανισμός καταστροφής του N<sub>2</sub>O που διαλύεται στα νερά των λιμνών, θαλασσών και ωκεανών. Στην ατμόσφαιρα, το N<sub>2</sub>O καταστρέφεται κατά κύριο λόγο από τις προαναφερθείσες αντιδράσεις φωτοαποσύνθεσης. Ο βασικός λοιπόν κύκλος του N<sub>2</sub>O στην φύση είναι (i) η παραγωγή του στο έδαφος, (ii) η διάχυσή του στην στρατόσφαιρα, η οποία συμβαίνει κατά κύριο λόγο και (iii) η φωτοαποσύνθεσή του.

Ο σχηματισμός του NO από τις παραπάνω αντιδράσεις είναι μεγάλης σημασίας για το περιβάλλον. Το σχηματιζόμενο NO δρα ως καταλύτης για τη διάσπαση του στρατοσφαιρικού όζοντος (δηλαδή του «καλού» όζοντος). Για το λόγο αυτό το N<sub>2</sub>O αποτελεί μείζον αέριο του θερμοκηπίου.

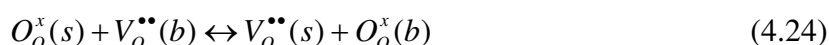
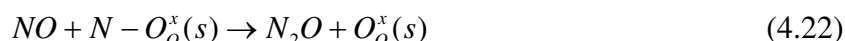


#### 4.2. Ηλεκτροχημική ενίσχυση της αναγωγής των Οξειδίων του Αζώτου

Για την αντιμετώπιση της ρύπανσης της ατμόσφαιρας από τα οξείδια του αζώτου, έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι οι οποίες αφορούν κυρίως, στην χημική κατεργασία των αερολυμάτων. Πρόκειται για διεργασίες που περιλαμβάνουν χημικές αντιδράσεις, που οδηγούν στη μείωση των εκπεμπόμενων NO<sub>x</sub>. Οι διεργασίες αυτές, βασίζονται κατά κύριο λόγο, στην αναγωγή των οξειδίων του αζώτου παρουσία αναγωγικών μέσων. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται με τη μεγαλύτερη συχνότητα

για το σκοπό αυτό, είναι η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (SCR). Η μελέτη της μεθόδου αυτής, έχει πραγματοποιηθεί εκτενώς σε αντιδραστήρες μεμβράνης στερεού ηλεκτρολύτη (ΑΜΣΗ) τόσο καταλυτικά όσο και ηλεκτροκαταλυτικά και αποτελεί αντικείμενο έρευνας με ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Η αναγωγή του NO, ηλεκτροχημικά σε ΑΜΣΗ, προτάθηκε για πρώτη φορά από τον Pancharatnam [11] και τους συνεργάτες του, το 1975. Σε ένα ηλεκτροχημικό κελίο, στερεού ηλεκτρολύτη SSZ (Scandia stabilized Zirconia), και σε κάθοδο από πορώδη λευκόχρυσο ή χρυσό, τροφοδοτήθηκε αέριο μίγμα που περιείχε NO. Το μονοξείδιο του αζώτου (NO), ανάχθηκε στην κάθοδο του κελίου προς άζωτο και ιόντα οξυγόνου, σε ένα θερμοκρασιακό εύρος 600-800 °C. Εφαρμόζοντας υψηλές υπερτάσεις, ο ρυθμός της αναγωγής του NO ξεπερνούσε την καθαρά Φαρανταϊκή τιμή κατά ένα συντελεστή ίσο με χίλια. Επειδή, ο χρυσός δεν εμφανίζει καταλυτική ενεργότητα, ως προς την αναγωγή του NO, οι παραπάνω συγγραφείς πρότειναν ότι η διάσπαση του NO λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια της ζirkονίας (YSZ) και όχι στο ηλεκτρόδιο αυτό καθαυτό. Εφαρμόζοντας στο κελίο, υψηλές καθοδικές υπερτάσεις, η ζirkονία ανάγεται (blackening) σχηματίζοντας στην επιφάνειά της κέντρα F, δηλαδή ουδέτερες κενές πλεγματικές θέσεις οξυγόνου. Σύμφωνα με όλα τα παραπάνω, προτάθηκε ο ακόλουθος μηχανισμός:



όπου  $V_o^x$  είναι ένα κέντρο F, το (s) υποδηλώνει την επιφάνεια του ηλεκτρολύτη και το (b) την κύρια μάζα του ηλεκτρολύτη. Στην τελευταία εργασία των Gur και Huggins [12], όπου χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρόδια Au και Pt, επιβεβαιώθηκε η υπόθεση αυτή. Ωστόσο, σε καμία από τις μελέτες δεν συντροφοδοτήθηκε οξυγόνο στον αντιδραστήρα και επομένως δεν παρουσιάστηκαν αποτελέσματα ως προς την εκλεκτικότητα. Το 1988, οι Gessner et al. [13], μελέτησαν την ενεργότητα αερίων μιγμάτων που περιείχαν μονοξείδιο του αζώτου, διοξείδιο του αζώτου και οξυγόνο σε ηλεκτρόδια λευκόχρυσου, σε ΑΜΣΗ YSZ και σε θερμοκρασίες 600-800 °C. Οι

τελευταίοι κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η ανταλλαγή οξυγόνου δεν αποτελεί πάντοτε την κυριότερη αντίδραση μεταφοράς φορτίου. Βρήκαν λοιπόν, ότι η αναγωγή του διοξειδίου του αζώτου σε μονοξείδιο του αζώτου και η οξείδωση του μονοξειδίου του αζώτου σε διοξείδιο του αζώτου είναι οι κυριότερες αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου.

Το 1990, αναφέρεται στη βιβλιογραφία, η πρώτη εργασία αναγωγής του μονοξειδίου του αζώτου παρουσία οξυγόνου, χρησιμοποιώντας κάθοδο από μεταλλικό οξείδιο [14]. Στην μελέτη αυτή παρουσιάστηκε ότι το NO ανάχθηκε κατά 91%, στο θερμοκρασιακό εύρος 650-1050 °C, παρουσία οξυγόνου έως και 8% στο αντιδρών μίγμα. Ωστόσο δεν δίνεται καμία πληροφορία για την ακριβή σύσταση του ηλεκτροδίου ή για την απόδοση της επιβολής ρεύματος (current efficiency) ως προς την αναγωγή του NO.

Οι Reinhardt et al. [15] μελέτησαν την αλληλεπίδραση της παρουσίας του μονοξειδίου του αζώτου και του διοξειδίου του αζώτου στην αναγωγή του οξυγόνου σε καθοδικά ηλεκτρόδια του τύπου  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$  και σε θερμοκρασιακό εύρος 500-900 °C. Βρέθηκε ότι η παρουσία του μονοξειδίου του αζώτου, αύξησε σημαντικά τον ρυθμό αναγωγής του οξυγόνου. Ωστόσο, οι συγγραφείς δεν πραγματοποίησαν αέρια ανάλυση των προϊόντων της αντίδρασης για να επαληθεύσουν τα συμπεράσματά τους. Η αυξημένη ενεργότητα της αναγωγής του οξυγόνου θα μπορούσε κατά συνέπεια να οφείλεται στην ταυτόχρονη αναγωγή του μονοξειδίου του αζώτου στην κάθοδο.

Στην αρχή μιας σειράς δημοσιεύσεων ο Hibino [16] διερεύνησε την ταυτόχρονη αναγωγή του μονοξειδίου του αζώτου και την οξείδωση του μεθανίου. Σε ένα κελίο του τύπου Pd/YSZ/Pd και σε θερμοκρασία 700 °C, τροφοδοτήθηκε ένα αέριο μίγμα από μονοξείδιο του αζώτου (1000ppm), οξυγόνο (2-10%) και μεθάνιο (1000ppm). Βρέθηκε ότι το μονοξείδιο του αζώτου ανάχθηκε προς άζωτο στην κάθοδο και ότι το μεθάνιο οξειδώθηκε προς διοξείδιο του άνθρακα στην άνοδο. Σε μια τελευταία, από τον ίδιο συγγραφέα εργασία, προτάθηκε ότι το μονοξείδιο του αζώτου ανάχθηκε προς άζωτο στην κάθοδο (και όχι στην επιφάνεια της ζιρκονίας) [17]:



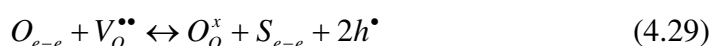
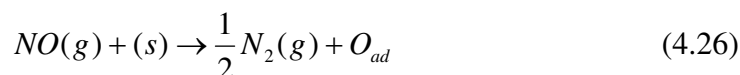
Η αναγωγή, σύμφωνα με την αντίδραση 4.25, έλαβε χώρα ανταγωνιστικά με την αναγωγή του οξυγόνου. Σε ακόλουθη εργασία, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε κελίο του ίδιου τύπου και σε θερμοκρασιακό εύρος 550 – 900 °C [18]. Η απόδοση του ρεύματος, για την αναγωγή του NO, αναφέρθηκε να είναι αρκετά χαμηλή και περίπου 1,5%, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία λειτουργίας του κελίου. Αργότερα ο Hibino και οι συνεργάτες του [19], χρησιμοποίησαν την τεχνική της Ποτενσιομετρίας Στερεού Ηλεκτρολύτη (SEP) προκειμένου να διερευνήσουν τον μηχανισμό της αναγωγής του NO σε ηλεκτρόδια παλλαδίου χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρολύτη  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ . Βρέθηκε ότι, όσο μικρότερη ήταν η ικανότητα του κελίου ως προς την άντληση οξυγόνου, τόσο μεγαλύτερη ήταν η απόδοση του ρεύματος ως προς την αναγωγή του NO. Αυτό σημαίνει ότι αν η τριεπιφάνεια (trb) είναι πολύ μικρή τότε ο ρυθμός της διάσπασης του οξυγόνου είναι πολύ χαμηλός (όπως συμβαίνει κατά κύριο λόγο στην τριεπιφάνεια, trb). Στην περίπτωση αυτή, η απόδοση του ρεύματος θα αυξηθεί.

Το 1996, η ίδια ερευνητική ομάδα [20] μελέτησε την επίδραση του νερού και του οξυγόνου στο ρυθμό της αναγωγής του NO, σε ηλεκτρολύτη CGO και ηλεκτρόδια παλλαδίου. Αποδείχθηκε ότι και το οξυγόνο και το νερό είχαν αρνητική επίδραση στην αναγωγή του NO. Βρέθηκε ότι ο ρυθμός της διάσπασης του NO εξαρτιόταν από τον ρυθμό άντλησης οξυγόνου. Όσο περισσότερο οξυγόνο απομακρυνόταν από την κάθοδο τόσο μεγαλύτερος ήταν ο ρυθμός της διάσπασης του NO. Την ίδια χρονιά, οι Nakatani et al. [21], ανέφεραν ότι τα ηλεκτρόδια παλλαδίου κατεργασμένα σε υψηλή θερμοκρασία και επικαλυμμένα με  $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ , παρουσίασαν σχετικά υψηλή ενεργότητα ως προς την αναγωγή του NO, σε οξειδωτικές συνθήκες. Το συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο παλλαδίου φάνηκε να σχηματίζει μία πυκνή στιβάδα στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη μειώνοντας το μήκος της τριεπιφάνειας trb. Συνεπώς, το συμπαγές ηλεκτρόδιο του παλλαδίου παρεμποδίζει την αναγωγή του οξυγόνου. Ωστόσο, τα κελία παρουσίασαν υψηλή εσωτερική αντίσταση και ο μέγιστος ρυθμός αναγωγής του NO περιοριζόταν από τον ρυθμό αναγωγής του οξυγόνου.

Σε μια επόμενη μελέτη της ίδιας ερευνητικής ομάδας, διάφορα οξειδία προστέθηκαν σε ένα συμπαγές ηλεκτρόδιο αργύρου το οποίο στη συνέχεια εναποτέθηκε σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ [22]. Ανάμεσα στα διάφορα οξειδία που χρησιμοποιήθηκαν, τα ηλεκτρόδια αργύρου που ήταν επικαλυμμένα με  $RuO_2$  παρουσίασαν υψηλή ενεργότητα ως προς την αναγωγή του NO και παρατηρήθηκε

απόδοση του ρεύματος μέχρι και 12% σε μια θερμοκρασία ίση με 500 °C. Αυτή είναι η μεγαλύτερη απόδοση ρεύματος που έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία μέχρι σήμερα. Ωστόσο, το RuO<sub>2</sub> είναι καρκινογόνο και από αυτό σχηματίζονται άλλα οξείδια του Ru σε οξειδωτικές συνθήκες, τα οποία είναι πτητικά. Για τους λόγους αυτούς το RuO<sub>2</sub> δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πρακτικές εφαρμογές.

Μία λεπτομερής κινητική μελέτη, πραγματοποιήθηκε από τους Walsh και Fedkiw, σε ηλεκτρόδια λευκόχρυσου [23] και ιριδίου [24] σε YSZ. Ενώ τα ηλεκτρόδια του λευκόχρυσου δεν παρουσίασαν εκλεκτικότητα, τα ηλεκτρόδια του ιριδίου παρουσίασαν μία περιορισμένη εκλεκτικότητα ως προς την αναγωγή των οξειδίων του αζώτου. Η τεχνική της κυκλικής βολταμετρίας έδειξε ότι το ηλεκτρόδιο Pt είναι περισσότερο ενεργό ως προς την αναγωγή του NO όταν ο λευκόχρυσος βρίσκεται στη μεταλλική του κατάσταση και όχι σε εκείνη του διοξειδίου του λευκόχρυσου. Το ίδιο ισχύει και για το ιρίδιο, όπου αποδείχθηκε ότι το μεταλλικό ιρίδιο ανάγει εκλεκτικά το NO παρουσία οξυγόνου. Ωστόσο, ο ρυθμός αναγωγής του NO ήταν μόνο 1,6 φορές υψηλότερος από τον ρυθμό αναγωγής του οξυγόνου. Βρέθηκε ότι η εκλεκτικότητα αυξανόταν με τη μείωση της θερμοκρασίας και προτάθηκε ο παρακάτω μηχανισμός για τα ηλεκτρόδια του ιριδίου:



όπου το  $S_{e-e}$  υποδηλώνει μία θέση στην επιφάνεια ηλεκτροδίου - ηλεκτρολύτη. Σε μια πιο πρόσφατη μελέτη οι Hibino et al. [25,26] ερεύνησαν την επίδραση της επιβολής εναλλασσόμενου ρεύματος σε κελία από YSZ με πορώδη ηλεκτρόδια χρυσού, παλλαδίου, λευκόχρυσου ή ροδίου, αντί να χρησιμοποιηθεί συνεχές ρεύμα. Η απόδοση της επιβολής ρεύματος ήταν μεγαλύτερη στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο παλλαδίου σε συνδυασμό με ένα επιβαλλόμενο εναλλασσόμενο δυναμικό μεγαλύτερο από 3V. Όταν επιβαλλόταν δυναμικά μικρότερα από 3V στο κελίο, το συνεχές ρεύμα ήταν περισσότερο αποτελεσματικό. Τα κελία παρουσίασαν τη μεγαλύτερη απόδοση στη χαμηλότερη θερμοκρασία.

Ωστόσο, σε ένα αντιδρών μίγμα που περιείχε 1500ppm NO και 3% οξυγόνο, η απόδοση ήταν μόνο 2%, σε θερμοκρασία 450 °C.

Το 2000 οι Kaneko et al. [27] ανέφεραν ότι το οξείδιο του αζώτου μπορεί να αναχθεί σε θερμοκρασία 800 °C, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια λευκόχρυσου εναποτεθειμένα σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ και κατά την επιβολή σχετικά υψηλών δυναμικών (-500 mV). Εντούτοις, δεν τροφοδοτήθηκε οξυγόνο στον αντιδραστήρα. Οι Bredikhin et al. [28,29,30,31,32] εξέτασαν την επίδραση της μικροδομής στην συμπεριφορά διαφόρων ηλεκτροδίων σε οξειδωτική ατμόσφαιρα, χρησιμοποιώντας ως κάθοδο μίγματα NiO και YSZ και ως ηλεκτρολύτη YSZ. Αποδείχθηκε ότι μεταβάλλοντας κατάλληλα τη μικροδομή ήταν δυνατόν να επιτευχθεί ο ίδιος ρυθμός αναγωγής του NO, επιβάλλοντας χαμηλότερα δυναμικά και κατά συνέπεια ρεύματα. Οι Matsuda et al. [33,34] ανέφεραν ότι η ενεργότητα και η απόδοση επιβολής ρεύματος, μπορούν να αυξηθούν σημαντικά, εφόσον τα NiO και YSZ αναμιχθούν στην κατάλληλη αναλογία. Η μεγαλύτερη ενεργότητα και απόδοση επιτεύχθηκαν σε ένα μίγμα που περιείχε 35 vol.% NiO και 65 vol. % YSZ. Ωστόσο, η απόδοση ήταν και πάλι πολύ μικρή.

Συνοψίζοντας, στη βιβλιογραφία παρουσιάζονται δύο διαφορετικοί μέθοδοι για την αναγωγή του μονοξειδίου του αζώτου σε ΑΜΣΗ οξυγόνου. Η αναγωγή του NO μπορεί να λάβει χώρα είτε στην επιφάνεια της καθόδου είτε στην επιφάνεια του στερεού ηλεκτρολύτη. Η διαφορά ανάμεσα στις δύο μεθόδους έγκειται στο μέγεθος του επιβαλλόμενου δυναμικού. Σε δυναμικά χαμηλότερα από περίπου -2,2V, η αναγωγή πραγματοποιείται στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη. Σε υψηλότερα επιβαλλόμενα δυναμικά, η αναγωγή πραγματοποιείται στο ηλεκτρόδιο. Μπορεί να πει κανείς, λοιπόν, ότι σε υψηλά εφαρμοζόμενα δυναμικά χρησιμοποιούνται οι καταλυτικές ιδιότητες του ηλεκτροδίου, ενώ σε χαμηλά εφαρμοζόμενα δυναμικά χρησιμοποιούνται οι καταλυτικές ιδιότητες της (ανηγμένης) ζirkονίας. Άλλη μία πολύ σημαντική πληροφορία, που προκύπτει από τη βιβλιογραφία, είναι ότι η μείωση της περιοχής της τριεπιφάνειας (tpb) ενισχύει την εκλεκτικότητα της καθόδου. Η τρίτη σημαντική πληροφορία, αφορά στην επίδραση της θερμοκρασίας. Μια γενική τάση, που προκύπτει από τη βιβλιογραφία, είναι ότι μία ελάττωση της θερμοκρασίας λειτουργίας αυξάνει αντίστοιχα την εκλεκτικότητα. Επίσης, έχει αποδειχθεί ότι το κατάλληλο καθοδικό ηλεκτρόδιο θα πρέπει να αποτελείται από ένα υλικό με υψηλή οξειδοαναγωγική ικανότητα και μεγάλο αριθμό κενών θέσεων οξυγόνου.

Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί πολλά παραδείγματα αντιδράσεων που εμφάνισαν το φαινόμενο NEMCA [35]. Το 1997, οι Marwood και Vayenas [36] μελέτησαν την αναγωγή του NO και του N<sub>2</sub>O, χρησιμοποιώντας ως αναγωγικό μέσο το CO. Απέδειξαν ότι, η αναγωγή του NO με CO, μπορεί να ενισχυθεί σημαντικά όταν χρησιμοποιείται ως καταλύτης παλλάδιο εναποθεθειμένος σε YSZ και ότι επιβάλλοντας αρνητικά δυναμικά στο κελίο, ιόντα οξυγόνου απομακρύνονται από την επιφάνεια του καταλύτη. Η ενίσχυση του ρυθμού αποδόθηκε στην αυξανόμενη διάσπαση του NO. Η μελέτη της επίδρασης της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης στην αντίδραση αναγωγής του N<sub>2</sub>O από το CO [36], οφείλεται στο γεγονός ότι και τα δύο αυτά αντιδρώντα είναι παρόντα στην αέρια φάση, κατά την αντίδραση NO + CO. Σε μία μελέτη των Belyaev et al. [37], διερευνήθηκε η αναγωγή του υποξειδίου του αζώτου, N<sub>2</sub>O, από το μονοξείδιο του άνθρακα σε καταλύτη λευκόχρυσο εναποθεθειμένο σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ. Βρέθηκε ότι, ο ρυθμός αναγωγής του N<sub>2</sub>O, ενισχυόταν ελαφρώς με την επιβολή καθοδικού ρεύματος.

Οι Pliangos et al. μελέτησαν την ηλεκτροχημική ενίσχυση της αναγωγής του NO με προπυλένιο [38], παρουσία περίσσειας οξυγόνου. Χρησιμοποιώντας καταλύτη Rh σε ηλεκτρολύτη YSZ, η αναγωγή του NO ενισχύθηκε σημαντικά κατά την εφαρμογή θετικού δυναμικού. Στην περίπτωση του προπυλενίου, βρέθηκε ένας συντελεστής ενίσχυσης της τάξης του 150, ενώ στην περίπτωση του μονοξειδίου του άνθρακα [39] βρέθηκε  $\Lambda \approx 20$ . Επίσης, από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι ο ρυθμός ενισχύεται τόσο από την εφαρμογή θετικών όσο και αρνητικών δυναμικών. Οι Williams et al. [40] αναφέρουν βελτιστοποίηση της αναγωγής του NO με προπυλένιο, στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε διμεταλλικός καταλύτης Rh - Ag σε YSZ. Με την εφαρμογή θετικών υπερτάσεων, ο ρυθμός σχηματισμού του N<sub>2</sub> αυξήθηκε κατά έναν συντελεστή 8, ενώ αυξήθηκε και η εκλεκτικότητα ως προς το σχηματισμό του N<sub>2</sub>.

### 4.3. Φαινόμενα πόλωσης στη διεπιφάνεια Pd/YSZ.

#### 4.3.1. Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστεί η μελέτη των φαινομένων πόλωσης ηλεκτροδίου στη διεπιφάνεια Pd/YSZ. Ο όρος «φαινόμενα πόλωσης» αναφέρεται στην εξάρτηση που υπάρχει μεταξύ της έντασης του ρεύματος  $I$  που διαρρέει ένα ηλεκτροχημικό κελίο και της αναπτυσσόμενης υπέρτασης  $\eta$ . Από την εξάρτηση αυτή – που παριστάνεται με τη μορφή των διαγραμμάτων ρεύματος- υπέρτασης – μπορούν να εξαχθούν πολύτιμα συμπεράσματα σχετικά με τη συμπεριφορά ενός συστήματος ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, στις συνθήκες λειτουργίας ενός κελίου καυσίμου ή ενός ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα, και να υπολογιστούν οι ηλεκτροκινητικές παράμετροι του συστήματος (παράγραφος 2.7.2.), όπως το ρεύμα ανταλλαγής  $I_0$  και οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου  $a_a$  και  $a_c$ . Έτσι δύναται να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με το μηχανισμό της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα και να εντοπιστεί το βραδύτερο στάδιο του μηχανισμού, που καθορίζει τον ρυθμό εξέλιξης του συνολικού φαινομένου.

Το παλλάδιο είναι ένα υλικό με υψηλή οξειδοαναγωγική ικανότητα, γεγονός που το καθιστά κατάλληλο καθοδικό υλικό για την αναγωγή των NO<sub>x</sub>. Αποτελεί έναν από τους ισχυρότερους καταλύτες καύσης [41] και για το λόγο αυτό θα μπορούσε να αποτελέσει ένα από τα αποτελεσματικότερα ηλεκτρόδια σε κελία καυσίμου [42]. Εκτός από το υψηλό του κόστος, που αποτελεί το κυριότερο πρόβλημα της εμπορικής εξάπλωσης των εφαρμογών του στην κατάλυση και την ηλεκτροκατάλυση, η αλληλεπίδρασή του με το οξυγόνο εμφανίζεται αρκετά περίπλοκη, γι' αυτό και έχει αποτελέσει αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας. Από τη θερμοδυναμική της αντίδρασης οξείδωσης του παλλαδίου σε οξείδιο του παλλαδίου, προκύπτει ότι στις συνήθεις θερμοκρασίες των βιομηχανικών καταλυτικών αντιδράσεων, το παλλάδιο ενδέχεται να μεταπίπτει διαδοχικά από την κατάσταση του οξειδίου σε αυτή του μετάλλου [43].

Οι αντιστρεπτές μεταβολές της οξειδωτικής του κατάστασης καθιστούν την καταλυτική του συμπεριφορά απρόβλεπτη, ιδίως κατά την μεταβολή των συνθηκών της αντίδρασης, τόσο γιατί το PdO είναι σημαντικά πιο ενεργό από το Pd όσο και λόγω των μεταβολών στην έκταση της ενεργής επιφάνειας, που επιφέρουν οι



μεταβολές αυτές [43,44]. Η αλληλεπίδραση του παλλαδίου με το οξυγόνο, δεν περιορίζεται μόνο στο σχηματισμό του στοιχειομετρικού PdO, αλλά ανάλογα με τη θερμοκρασία και την περιεχόμενη ποσότητα οξυγόνου/ή καυσίμου στην αέρια φάση, είναι δυνατόν να οδηγήσει στο σχηματισμό και υποστοιχειομετρικών οξειδίων με γενικό τύπο PdO<sub>x</sub> (0<x<1), τα οποία μπορεί να είναι εξαιρετικά σταθερά και επηρεάζουν την ηλεκτροδιακή συμπεριφορά του καταλύτη [44,45,46,47]. Ιδιαίτερα στην περίπτωση των ηλεκτροδίων του παλλαδίου, μπορούν να λάβουν χώρα, τοπικές ή ολικές μεταβολές της φάσης, ανάλογα με την εφαρμοζόμενη υπέρταση στο ηλεκτρόδιο ή την ποσότητα των O<sup>2-</sup> που τροφοδοτούνται ή απομακρύνονται από το ηλεκτρόδιο [45].

Η μεταφορά μάζας και φορτίου, στην τριεπιφάνεια μεταξύ αερίου / ηλεκτροδίου / ηλεκτρολύτη, παίζει καθοριστικό ρόλο στην συνολική συμπεριφορά μιας ηλεκτροκαταλυτικής συσκευής [48]. Στην περίπτωση των ΑΜΣΗ και συγκεκριμένα στην αντίδραση αναγωγής των NO<sub>x</sub>, ο ρυθμός της διεργασίας μεταφοράς φορτίου καθορίζει και τον ρυθμό αναγωγής των NO<sub>x</sub>. Όπως προαναφέρθηκε, μία από τις πιο γνωστές μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τη διερεύνηση της κινητικής των φαινομένων αυτών, είναι η μελέτη των φαινομένων πόλωσης του ηλεκτροδίου σε συνδυασμό με την τεχνική της διακοπής του ρεύματος και/ή με τη φασματοσκοπία εμπέδησης [49]. Από τις μετρήσεις των φαινομένων πόλωσης του ηλεκτροδίου, είναι δυνατόν να προκύψουν χρήσιμες πληροφορίες για τον μηχανισμό της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου, για την διαδοχική σειρά των επιμέρους σταδίων της αντίδρασης και για την επίδραση του κάθε σταδίου στον ρυθμό της συνολικής αντίδρασης της οξειδοαναγωγής του οξυγόνου [49].

Η μελέτη των φαινομένων πόλωσης, έχει πραγματοποιηθεί σε πολλά ηλεκτρόδια [43,49,50], τόσο παρουσία όσο και απουσία καυσίμου (π.χ. H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO). Η διεπιφάνεια Pd/YSZ έχει μελετηθεί από τους Badwall και de Bruin [45], Kaneko et al. [46], Vayenas et al. [47] και Athanasiou et al. [44]. Έχει επιβεβαιωθεί ότι κατά τη διάρκεια της πόλωσης, λαμβάνουν χώρα αλληπαλλήλες μεταβολές ανάμεσα στις φάσεις Pd – PdO [45]. Έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί ανάλογα με την οξειδωτική κατάσταση του παλλαδίου. Η διασπαστική ρόφηση του οξυγόνου προς ροφημένα άτομα οξυγόνου, η διασπαστική [45] και μοριακή ρόφηση του οξυγόνου με την ταυτόχρονη πρόσληψη ενός ηλεκτρονίου και η ένταξη ενός μονοσθενούς φορτισμένου ροφημένου ατόμου οξυγόνου στο πλέγμα του ηλεκτροδίου κατά την αλληλεπίδρασή του με δύο άτομα παλλαδίου [44] του

κρυσταλλικού πλέγματος του τελευταίου, έχουν προταθεί ως πιθανά στάδια, του μηχανισμού της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου, τα οποία καθορίζουν τον ρυθμό της αντίδρασης.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε η μελέτη των φαινομένων πόλωσης της διεπιφάνειας O<sub>2</sub>, Pd/YSZ σε συνθήκες κοντά στη θερμοδυναμική ισορροπία Pd – PdO. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας και της μερική πίεσης του οξυγόνου στα χαρακτηριστικά των καμπύλων ρεύματος – υπέρτασης για την διερεύνηση του μηχανισμού της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου.

#### *4.3.2. Πειραματικό Μέρος*

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη έχει περιγραφεί σε προηγούμενο κεφάλαιο και περιλαμβάνει το σύστημα ρύθμισης και τροφοδοσίας των αντιδρώντων αερίων, το σύστημα ανάλυσης αντιδρώντων και προϊόντων, το σύστημα των ηλεκτρικών μετρήσεων και τον αντιδραστήρα μεμβράνης. Η συνολική ροή των αερίων, ήταν ίδια σε όλα τα πειράματα και ίση με 100 cm<sup>3</sup>/min, σε συνθήκες STP. Το σύστημα ανάλυσης περιλάμβανε έναν αέριο χρωματογράφο Shimadzu (GC-14B), ενώ τόσο για την επιβολή ρευμάτων όσο και για τη μέτρηση των δυναμικών ανοικτού κυκλώματος χρησιμοποιήθηκαν ένας ποτενσιοστάτης – γαλβανοστάτης AMEL MODEL 2053 και ένα ψηφιακό πολύμετρο DT9205A. Τέλος, για τον υπολογισμό της ωμικής αντίστασης του κελίου χρησιμοποιήθηκε LCR Meter Agilent 4284A Precision.

Για το ηλεκτρόδιο εργασίας, χρησιμοποιήθηκε αιώρημα παλλαδίου, το οποίο εναποτέθηκε στον εσωτερικό πυθμένα του σωλήνα της YSZ. Για τα ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς χρησιμοποιήθηκε αιώρημα αργύρου, λόγω του ότι ο άργυρος προσκολλάται στην επιφάνεια της YSZ πιο ισχυρά σε σχέση με το παλλάδιο. Περισσότερες πληροφορίες για την προετοιμασία των ηλεκτροδίων, αναφέρονται στο πειραματικό μέρος όπου περιγράφεται η τεχνική εναπόθεσης των ηλεκτροδίων.

#### *4.3.3. Θεωρία*

Η επιλογή των πειραματικών συνθηκών έγινε έτσι ώστε να διασφαλιστεί ότι η θερμοδυναμικά σταθερή οξειδωτική μορφή του ηλεκτροδίου, είναι είτε εκείνη του

μεταλλικού παλλαδίου (Pd) είτε εκείνη του στοιχειομετρικού οξειδίου του (PdO). Έχει αποδειχθεί ότι με την μέθοδο της Ποτενσιομετρίας Στερεού Ηλεκτρολύτη (SEP) [51], είναι δυνατόν να υπολογιστεί «in situ» η θερμοδυναμική ενεργότητα,  $\alpha_o$ , του οξυγόνου, που έχει ροφηθεί στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας, σύμφωνα με την εξίσωση του Nernst:

$$\alpha_o = (0,21)^{1/2} \exp\left(\frac{2 \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right) \quad (4.30)$$

όπου  $E$  είναι το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος του κελίου,  $F$  η σταθερά του Faraday,  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων,  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία και  $\alpha_o$  η ενεργότητα του ατομικά προσροφημένου οξυγόνου στην επιφάνεια του καταλύτη, η οποία ορίζεται από τη σχέση:

$$\alpha_o = \sqrt{P_{O_2}} \quad (4.31)$$

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το ηλεκτρόδιο μπορεί να είναι είτε μεταλλικό παλλάδιο είτε οξείδιο του παλλαδίου, σύμφωνα με τη θερμοδυναμική ισορροπία της αντίδρασης:



Η σταθερά ισορροπίας της παραπάνω αντίδρασης ισούται με:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{R \cdot T}\right) = \frac{1}{\sqrt{P_{O_2}}} = \frac{1}{\alpha_o} \quad (4.33)$$

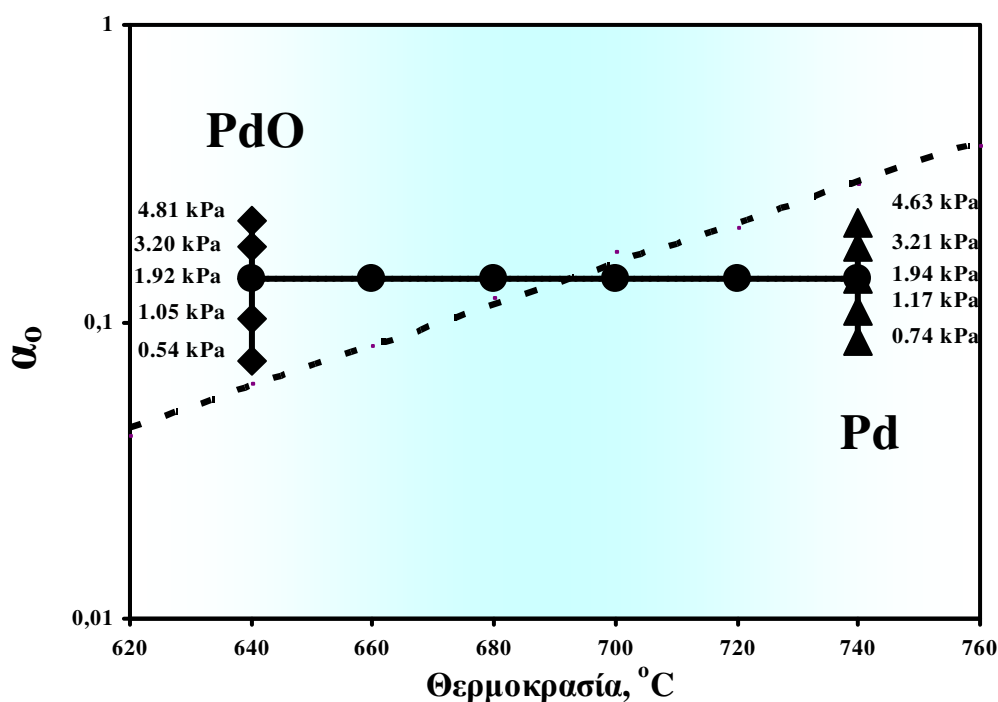
Έτσι, υπολογίζοντας την ελεύθερη ενέργεια του Gibbs ( $\Delta G = f(T)$ ), από τη σχέση εξάρτησής της από την απόλυτη θερμοκρασία,  $T$ :

$$\Delta G = -\frac{0,58 \times 10^2}{T} - 5,38 \times 10^{-3} \times T \times \ln T + 0,136 \times T - 112 + 0,61 \times 10^{-6} \times T^2 \quad (4.34)$$

μπορούν να υπολογιστούν οι τιμές της ενεργότητας του οξυγόνου, για τη θερμοδυναμική ισορροπία Pd – PdO, σε κάθε θερμοκρασία:

$$\alpha_o = \exp\left(-\frac{0,58 \times 10^2}{R \cdot T^2} - \frac{112}{R \cdot T} + \frac{0,136}{R} - \frac{5,38 \times 10^{-3}}{R} \ln T + \frac{0,61 \times 10^{-6} \times T}{R}\right) \quad (4.35)$$

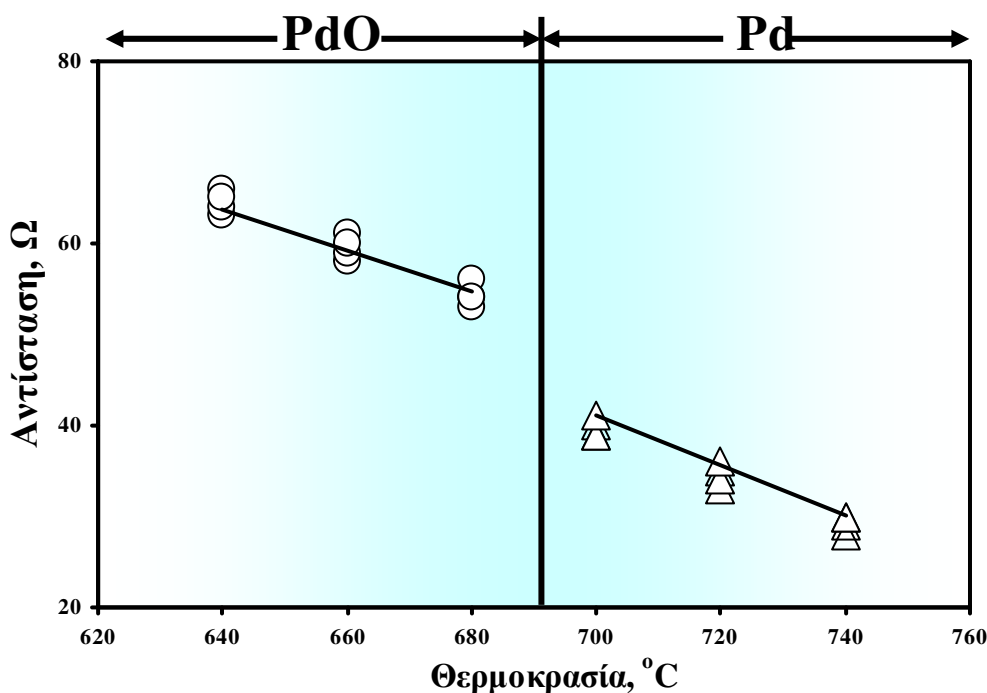
Επομένως, είναι δυνατό να προσδιοριστεί η θερμοδυναμικά σταθερή οξειδωτική κατάσταση του ηλεκτροδίου του παλλαδίου, μετρώντας πειραματικά την τιμή του  $\alpha_o$  από την εξίσωση 4.30 και συγκρίνοντάς την με την τιμή που αντιστοιχεί στην θερμοδυναμική ισορροπία Pd – PdO από την εξίσωση 4.35.



**Σχήμα 4.4.** Εξακρίβωση της οξειδωτικής κατάστασης του ηλεκτροδίου, στις εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες, μέσω των μετρήσεων SEP. Η διακεκομμένη γραμμή απεικονίζει τη θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ Pd και PdO.

Στο σχήμα 4.4 απεικονίζονται οι τιμές του  $\alpha_o$ , σε σχέση με την ισορροπία Pd/PdO (διακεκομμένη γραμμή). Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με σταθερή μερική πίεση οξυγόνου  $P_{O_2} = 2 \text{ kPa}$ , σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από τους 640 έως τους 740 °C, δηλαδή πριν και μετά την ισοβαρή μετατροπή του Pd σε PdO. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε σταθερές θερμοκρασίες όπου μεταβαλλόταν η μερική πίεση του οξυγόνου. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.4, η οξειδωτική κατάσταση του ηλεκτροδίου δεν επηρεαζόταν από την αλλαγή της  $P_{O_2}$  και παρέμενε PdO για τους 640 °C και Pd για τους 740 °C.

Η τιμή της υπέρτασης που θα χρησιμοποιηθεί στις εξισώσεις της ηλεκτροχημικής κινητικής, δεν πρέπει να εμπεριέχει την ωμική συνεισφορά. Επομένως, απαιτείται ο υπολογισμός της ωμικής αντίστασης του κελίου, ο οποίος πραγματοποιείται με μετρήσεις αγωγιμότητας. Η ωμική αντίσταση του ηλεκτροχημικού κελίου Pd/YSZ/Ag, σε διάφορες θερμοκρασίες, απεικονίζεται στο σχήμα 4.5. Παρατηρήθηκε πτώση της ωμικής αντίστασης με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ η μεταβολή της μερικής πίεσης του οξυγόνου δεν φάνηκε να επηρεάζει την ωμική αντίσταση. Σύμφωνα, πάλι με το σχήμα 4.5 μετρήθηκε μία πτώση της ωμική αντίστασης κατά τη μετάβαση από τη φάση του PdO στην φάση του μεταλλικού Pd, η οποία μπορεί να αποδοθεί στην ενισχυμένη ηλεκτρική αγωγιμότητα της μεταλλικής φάσης, συγκρινόμενης με εκείνη της φάσης του οξειδίου του μετάλλου.



Σχήμα 4.5. Η ωμική αντίσταση του κελίου Ag/YSZ/Pd σε διάφορες θερμοκρασίες.

Η κυρίως ηλεκτροχημική αντίδραση, που λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια  $O_2$ -Pd-YSZ, είναι η ανταλλαγή οξυγόνου ανάμεσα στην αέρια φάση και τον ηλεκτρολύτη. Η κινητική συμπεριφορά της αντίδρασης αυτής, μπορεί να ερμηνευτεί με τους όρους της εξίσωσης Butler-Volmer [49]. Η τελευταία παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον όσον αφορά την οριακή της μορφή για υψηλές τιμές υπέρτασης ( $\eta > 70\text{mV}$ ):

$$\ln|I| = \ln|I_o| + \alpha \left( \frac{F}{R \cdot T} \right) \eta \quad (4.36)$$

όπου το  $\alpha$  είναι είτε το  $\alpha_c$  είτε το  $\alpha_a$ , και αναφέρεται στον καθοδικό ή τον ανοδικό συντελεστή μεταφοράς φορτίου, αντίστοιχα,  $I_o$  είναι η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής και  $\eta$  η υπέρταση του ηλεκτροδίου. Η εξίσωση 4.36 είναι γνωστή ως εξίσωση Tafel. Από τις γραφικές παραστάσεις της εξίσωσης αυτής ( $\eta$  vs  $\ln I$ ), τα ονομαζόμενα διαγράμματα Tafel, προκύπτει ότι για μεγάλες τιμές της υπέρτασης, η εξάρτηση της υπέρτασης από τον λογάριθμο της πυκνότητας ρεύματος,  $\ln I$ , είναι γραμμική (ευθείες Tafel), ενώ από τις κλίσεις Tafel της αντίστοιχης ανοδικής και καθοδικής λειτουργίας προσδιορίζεται ο ανοδικός και ο καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου,  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$ , αντίστοιχα. Ακόμη, από την τεταγμένη επί την αρχή των αξόνων της καθοδικής ή της ανοδικής ευθείας Tafel είναι δυνατό να προσδιοριστεί η τιμή του ρεύματος ανταλλαγής,  $I_o$ , της αντίστοιχης αντίδρασης.

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



τα συνολικά ηλεκτρόνια που μεταφέρονται είναι  $n = 4$ . Για την αντίδραση αυτή ο ανοδικός και ο καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου δίνονται από τις ακόλουθες σχέσεις [49]:

$$\alpha_a = \frac{\gamma_a}{\nu} + (1 - \beta)r \quad (2.57)$$

$$\alpha_c = \frac{\gamma_b}{\nu} + \beta \cdot r \quad (2.58)$$

$$\alpha_a + \alpha_c = \frac{n}{\nu} \quad (2.59)$$

$$n = \gamma_a + \gamma_b + r\nu \quad (2.60)$$

όπου  $\gamma_a, \gamma_b$ : αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται μετά και πριν από το βραδύ στάδιο (rds), αντίστοιχα,  $r$ : αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται στο rds,  $\nu$ : αριθμός των επαναλήψεων του rds,  $\beta$ : παράγοντας συμμετρίας,  $n$ : ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται. Ο παράγοντας συμμετρίας  $\beta$  παίρνει τιμές  $0 < \beta < 1$ , αλλά όταν ο υπολογισμός του με άμεση μέτρηση δεν είναι εφικτός, τότε θεωρείται περίπου ίσος με 0,5 [49].

Από τις παραπάνω εξισώσεις, υπολογίζεται το πλήθος των ηλεκτρονίων που εναλλάσσεται πριν, μετά και κατά τη διάρκεια του rds της ηλεκτροκαταλυτικής αντίδρασης, μετρώντας πειραματικά τις τιμές των συντελεστών μεταφοράς φορτίου  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$ . Έτσι, γνωρίζοντας όλες τις παραπάνω πληροφορίες, είναι δυνατόν να προσδιοριστεί ένας πιθανός μηχανισμός, που να περιγράφει συνολικά την ηλεκτροχημική αντίδραση [52].

Μία εμπειρική σχέση που συναντιέται συχνά, είναι η εκθετική εξάρτηση του ρεύματος ανταλλαγής από τη μερική πίεση του οξυγόνου [53] :

$$I_o \propto P_{O_2}^m \quad (2.74)$$

Σύμφωνα με την ανάλυση του Winnubst [54] ο εκθέτης  $m$  της εξάρτησης του  $I_o$  από την  $P_{O_2}$  καθορίζεται από το αν το οξυγόνο συμμετέχει στο rds με την ατομική ή την μοριακή του μορφή. Έτσι, ανάλογα με το είδος του οξυγόνου που συμμετέχει στο rds, ο εκθέτης  $m$  συνδέεται με τον φαινόμενο ανοδικό και καθοδικό συντελεστή μεταφοράς φορτίου, με τις ακόλουθες σχέσεις:

$$m = \frac{\alpha_a}{2(\alpha_a + \alpha_c)} \quad (\text{για ατομικό οξυγόνο}) \quad (2.75)$$

$$m = \frac{\alpha_a}{\alpha_a + \alpha_c} \quad (\text{για μοριακό οξυγόνο}) \quad (2.76)$$

Επιπρόσθετα, το  $m$  μπορεί να υπολογιστεί κατά προσέγγιση, από την κλίση της ευθείας που προκύπτει από το διάγραμμα του λογαρίθμου του  $I_o$  ως προς το λογάριθμο της μερικής πίεσης του οξυγόνου ( $\ln I_o$  vs  $\ln P_{O_2}$ ). Επομένως, μελετώντας τη σχέση ρεύματος – υπέρτασης του κελίου, σε διάφορες θερμοκρασίες και σε διάφορες μερικές πιέσεις οξυγόνου, και υπολογίζοντας τις τιμές των  $I_o$ ,  $\alpha_c$ ,  $\alpha_a$ , είναι δυνατό να προσδιοριστεί η αλληλουχία των επιμέρους σταδίων της συνολικής αντίδρασης (4.37), το βραδύ στάδιο (rds) και η μεταφορά φορτίου και μάζας κατά τη διάρκεια του τελευταίου.

Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι η ανάλυση που ακολουθεί, είναι παρόμοια με την πρότυπη μέθοδο που χρησιμοποιείται στην υγρή ηλεκτροχημεία. Στην περίπτωση όμως της ηλεκτροχημείας στερεής κατάστασης είναι δυνατό να μην αποτυπώνεται πλήρως η πραγματικότητα, λόγω της υφιστάμενης πολυπλοκότητας. Στην προκειμένη περίπτωση, η τριεπιφάνεια (triple-phase boundary, trpb)

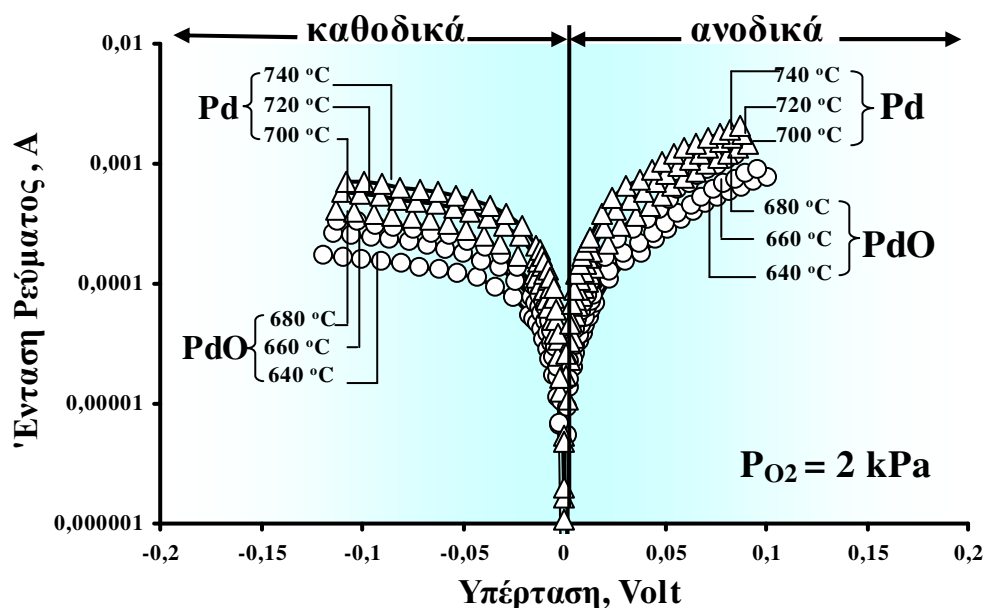
διαδραματίζει ένα σημαντικό ρόλο γιατί αποτελείται από μία μεταβαλλόμενη ενεργή επιφάνεια που επεκτείνεται προς τις επιφάνειες τόσο του ηλεκτρολύτη όσο και του ηλεκτροδίου, κατά την επιβολή δυναμικού. Κατά συνέπεια, είναι δυνατό να θεωρηθεί ότι τα πειραματικά αποτελέσματα πρέπει να αξιολογηθούν ως ενδείξεις και όχι ως αποδείξεις.

#### 4.3.4. Αποτελέσματα

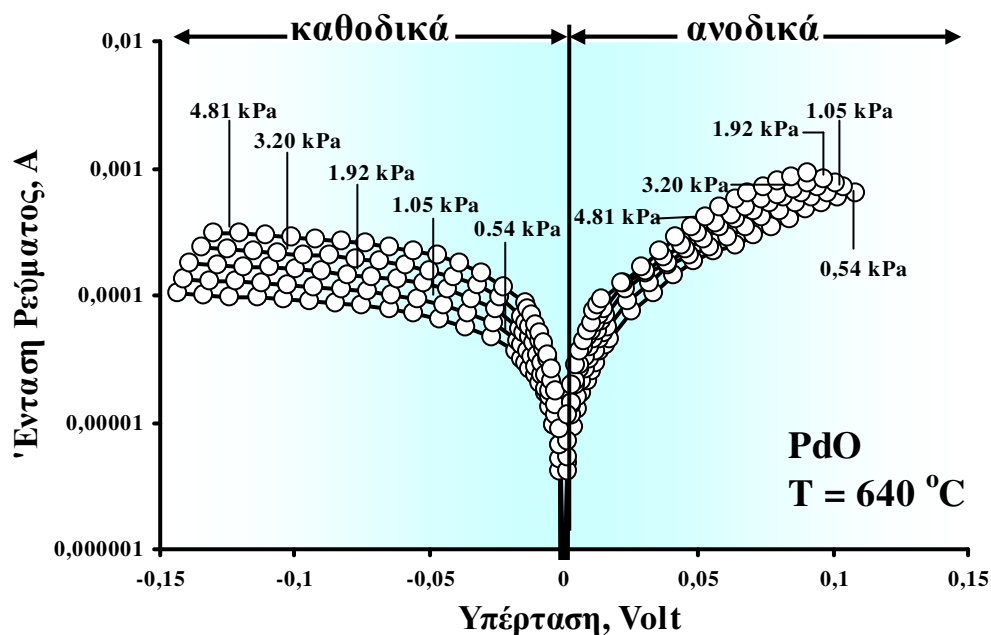
Στο σχήμα 4.6 απεικονίζονται τα διαγράμματα Tafel, του κελίου Pd/YSZ/Ag, σε συνθήκες σταθερής μερικής πίεσης οξυγόνου  $P_{O_2} = 2$  kPa και σε θερμοκρασίες μεταξύ 640 και 740 °C. Σύμφωνα με την προαναφερθείσα τεχνική της Ποτενσιομετρίας Στερεού Ηλεκτρολύτη (SEP), για τη συγκεκριμένη μερική πίεση του οξυγόνου και για το εύρος των θερμοκρασιών από 640 έως 680 °C, η θερμοδυναμικά σταθερή φάση του ηλεκτροδίου είναι εκείνη του οξειδίου του παλλαδίου, ενώ στο θερμοκρασιακό εύρος από 700 έως 740 °C, θερμοδυναμικά σταθερό είναι το μεταλλικό παλλάδιο. Σε όλες τις συνθήκες λειτουργίας του πειράματος, καμία καμπύλη δεν φαίνεται να προσεγγίζει κάποιο οριακό ρεύμα στο εύρος των εξεταζόμενων υπερτάσεων (από -150 έως +150mV), ενώ όπως ήταν αναμενόμενο, το ρεύμα για τις ίδιες τιμές υπερτάσεων, αυξάνει με τη θερμοκρασία.

Από τα ευθύγραμμα τμήματα των καμπύλων  $\ln I - \eta$ , για ανοδικές υπερτάσεις 0,03-0,07V και καθοδικές υπερτάσεις από -0,06 έως -0,12V, υπολογίστηκαν οι τιμές των εντάσεων του ρεύματος ανταλλαγής ( $I_{o_a}$  για την ανοδική αντίδραση και  $I_{o_c}$  για την καθοδική αντίδραση αντίστοιχα) και των φαινόμενων συντελεστών μεταφοράς φορτίου ( $\alpha_a$  για την ανοδική αντίδραση και  $\alpha_c$  για την καθοδική αντίδραση, αντίστοιχα).





Σχήμα 4.6. Διαγράμματα Tafel σε σταθερή  $P_{O_2} = 2$  kPa και σε θερμοκρασίες που αντιστοιχούν στις οξειδωτικές καταστάσεις του Pd και του PdO.

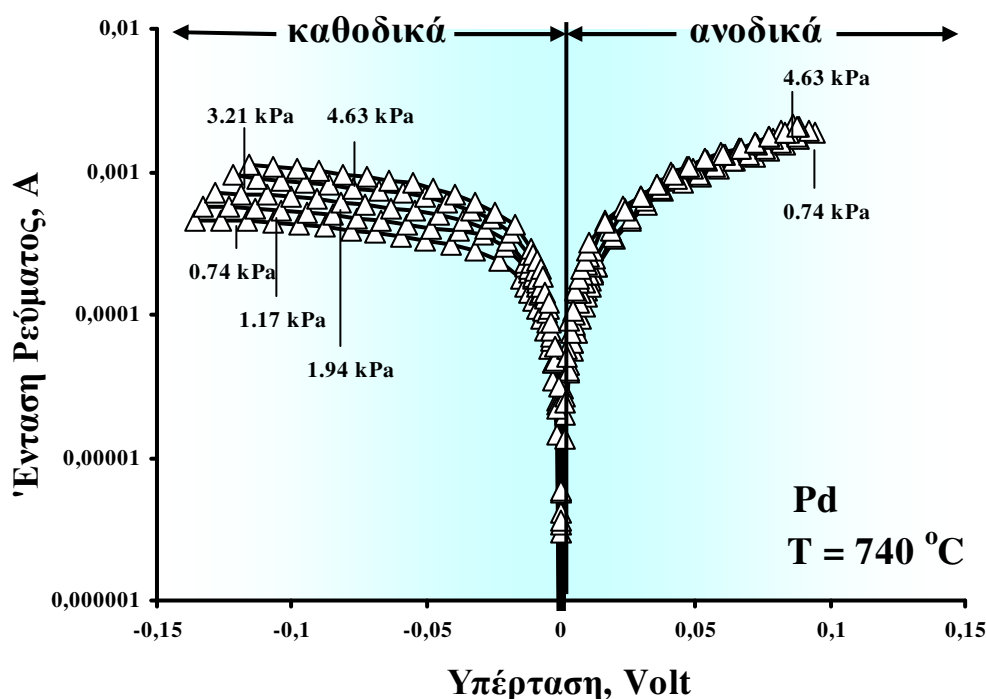


Σχήμα 4.7. Διαγράμματα Tafel σε σταθερή θερμοκρασία,  $T = 640$  °C (σταθερή οξειδωτική μορφή εκείνη του PdO) και σε διάφορες  $P_{O_2}$ .

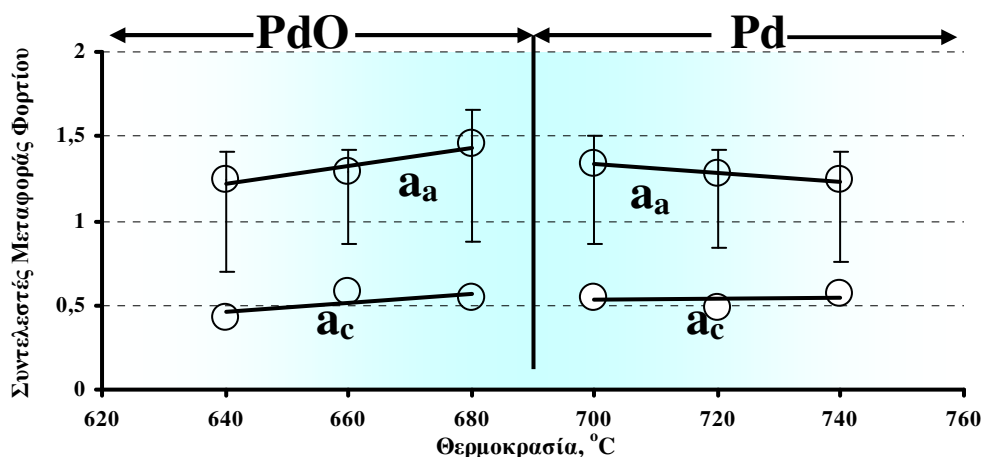
Στο σχήμα 4.7 φαίνονται τα διαγράμματα Tafel, του κελίου Pd/YSZ/Ag, σε θερμοκρασία 640 °C, όπου η θερμοδυναμικά σταθερή οξειδωτική μορφή του ηλεκτροδίου είναι το PdO, σε διάφορες μερικές πιέσεις οξυγόνου. Οι ανοδικές και οι

καθοδικές καμπύλες είναι επίσης μη συμμετρικές, ενώ το ρεύμα για τις ίδιες τιμές υπερτάσεων, αυξάνει με τη μερική πίεση του οξυγόνου, τόσο κατά την ανοδική όσο και κατά την καθοδική λειτουργία του κελίου. Από τα ευθύγραμμα τμήματα των ανοδικών και καθοδικών καμπύλων  $\ln I - \eta$ , υπολογίστηκαν οι τιμές των  $I_{o_a}, I_{o_c}, \alpha_a$  και  $\alpha_c$ .

Ανάλογα, στο σχήμα 4.8 απεικονίζονται τα διαγράμματα Tafel, του κελίου Pd/YSZ/Ag, σε θερμοκρασία 740 °C, απ' όπου υπολογίστηκαν οι τιμές των  $I_{o_a}, I_{o_c}, \alpha_a$  και  $\alpha_c$ . Στην περίπτωση αυτή η θερμοδυναμικά σταθερή οξειδωτική μορφή του ηλεκτροδίου είναι το μεταλλικό Pd, σε όλο το εύρος των μερικών πιέσεων οξυγόνου που μελετήθηκαν (οι τιμές των  $P_{O_2}$  φαίνονται στο σχήμα 4.4).



Σχήμα 4.8. Διαγράμματα Tafel σε σταθερή θερμοκρασία,  $T = 740 \text{ }^\circ\text{C}$  (σταθερή οξειδωτική μορφή εκείνη του Pd) και σε διάφορες  $P_{O_2}$ .

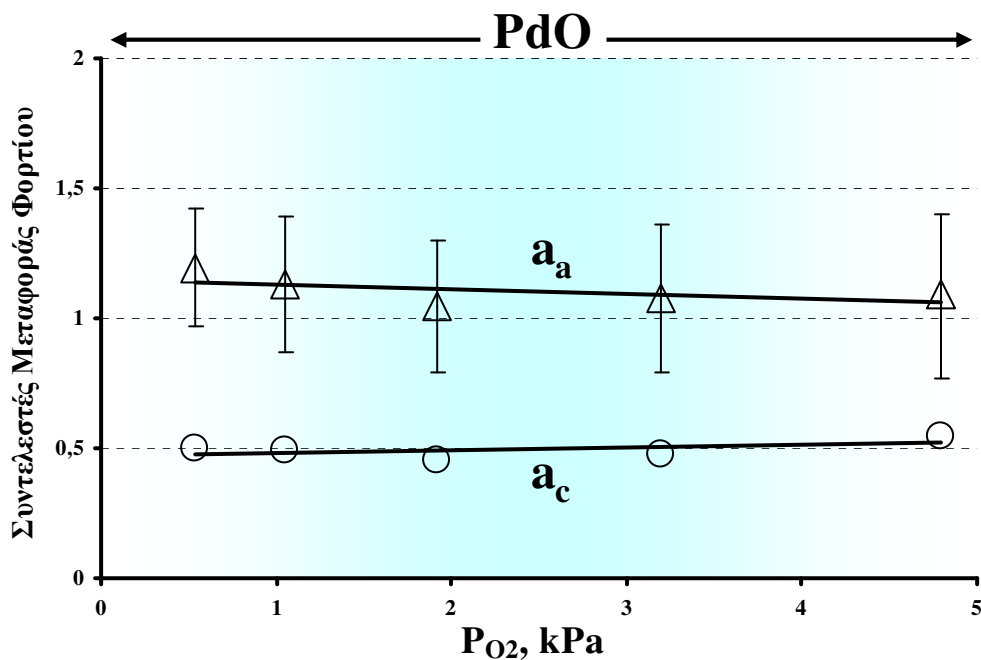


**Σχήμα 4.9.** Οι φαινόμενοι ανοδικοί και καθοδικοί συντελεστές μεταφοράς φορτίου, σε διάφορες θερμοκρασίες και για  $P_{O_2} = 2$  kPa. Στους 690 °C η θερμοδυναμικά σταθερή φάση του ηλεκτροδίου μεταβάλλεται από PdO (< 690 °C) σε μεταλλικό Pd (> 690 °C).

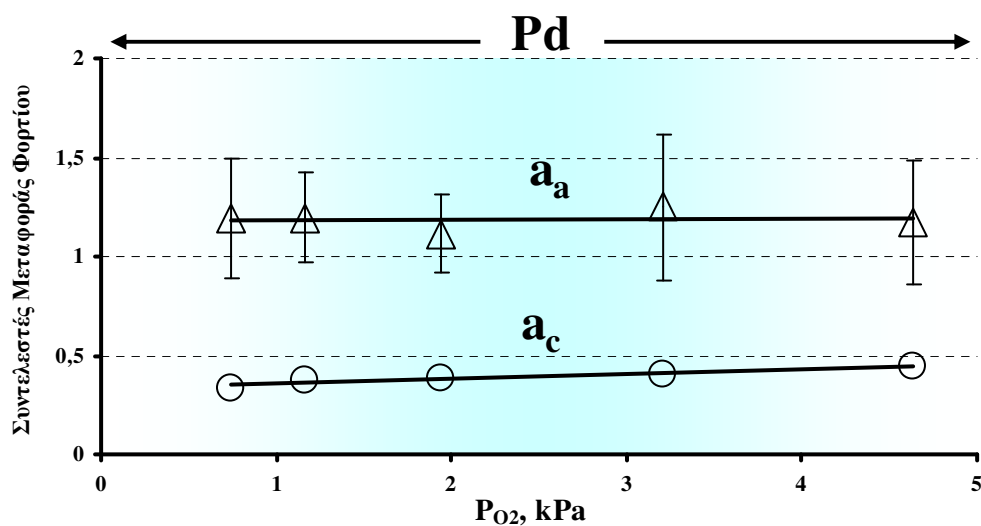
Οι τιμές των  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$  στις διάφορες θερμοκρασίες και τις διάφορες μερικές πιέσεις οξυγόνου, για τα ηλεκτρόδια PdO και Pd ( που έχουν υπολογιστεί από στα σχήματα 4.6, 4.7, 4.8, αντίστοιχα) παρουσιάζονται στα σχήματα 4.9 – 4.11. Παρατηρείται ότι οι τιμές των  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$  είναι περίπου 1-1,5 και 0,5, αντίστοιχα, ανεξάρτητα από την οξειδωτική μορφή του ηλεκτροδίου. Αναλόγως, στα σχήματα 4.12 – 4.14 παρουσιάζονται οι τιμές των  $I_{o_a}$  και  $I_{o_c}$  ως προς την μερική πίεση του οξυγόνου στους 640 και 740 °C, και ως προς τη θερμοκρασία σε σταθερή  $P_{O_2} = 2$  kPa, αντίστοιχα. Από τα σχήματα 4.12 και 4.13, προκύπτει ότι ο συντελεστής  $m$  της εξάρτησης της  $P_{O_2}$  από το  $I_{o_c}$  είναι ίσος με 0,48 και 0,41 για το PdO (640 °C) και για το Pd (740 °C), αντίστοιχα. Από την άλλη ο συντελεστής  $m$  της εξάρτησης της  $P_{O_2}$  από το  $I_{o_a}$  ισούται με 0,31 και 0,15.

Στο σχήμα 4.14 υπολογίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης των  $I_{o_a}$  και  $I_{o_c}$  στα ηλεκτρόδια PdO και Pd, από τις αντίστοιχες κλίσεις των καμπύλων  $\ln I_o$  ως προς  $1/T$ . Η ενέργεια ενεργοποίησης του  $I_{o_c}$  φαίνεται να μην επηρεάζεται από την οξειδωτική κατάσταση του ηλεκτροδίου και είναι περίπου ίση με  $101,4 \pm 3,6$  kJ/mol στην περίπτωση του PdO και  $111,8 \pm 16,6$  kJ/mol στην περίπτωση του Pd (διάστημα εμπιστοσύνης 95%). Αντιθέτως, η ενέργεια ενεργοποίησης του  $I_{o_a}$  μεταβάλλεται

σημαντικά από το ηλεκτρόδιο του PdO ( $48,7 \pm 27,6$  kJ/mol), στο ηλεκτρόδιο του μεταλλικού Pd ( $123,2 \pm 22,3$  kJ/mol) (διάστημα εμπιστοσύνης 95%).



**Σχήμα 4.10.** Φαινόμενοι ανοδικοί και καθοδικοί συντελεστές μεταφοράς φορτίου σε διάφορες μερικές πιέσεις, στους 640 °C. Θερμοδυναμικά σταθερό είναι το PdO.



**Σχήμα 4.11.** Φαινόμενοι ανοδικοί και καθοδικοί συντελεστές μεταφοράς φορτίου σε διάφορες μερικές πιέσεις, στους 740 °C. Θερμοδυναμικά σταθερό είναι το μεταλλικό Pd.

## 4.3.5. Ανάλυση των Αποτελεσμάτων

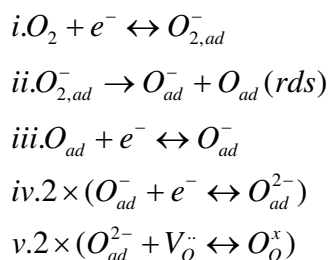
Η συνολική διεργασία μεταφοράς φορτίου, που λαμβάνει χώρα στην τριεπιφάνεια αερίου-ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη, μπορεί να διαιρεθεί σε έναν αριθμό διαδοχικών σταδίων: (α) προσρόφηση, (β) διάχυση και (γ) μεταφορά φορτίου. Προτού πραγματοποιηθεί οποιαδήποτε μεταφορά φορτίου, το οξυγόνο προσροφάται είτε στο ηλεκτρόδιο είτε στην επιφάνεια του στερεού ηλεκτρολύτη. Στα συγκεκριμένα σημεία, θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα η μεταφορά φορτίου προς τα προσροφημένα χημικά είδη του οξυγόνου. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, διακρίνονται τρία πρότυπα αντιδράσεων που μπορούν να περιγράψουν την αντίδραση μεταφοράς φορτίου. Το πρώτο πρότυπο θεωρεί ότι η μεταφορά φορτίου στο ηλεκτρόδιο, αποτελεί το βραδύ στάδιο [54,55,56]. Το δεύτερο πρότυπο θεωρεί ότι υπάρχει ένας ανταγωνισμός ανάμεσα στις διεργασίες μεταφοράς φορτίου και μεταφοράς μάζας των προσροφημένων χημικών ειδών οξυγόνου κατά μήκος της διεπιφάνειας μεταξύ ηλεκτροδίου και στερεού ηλεκτρολύτη [57,58,59,60,61]. Το τρίτο πρότυπο θεωρεί ότι ο ρυθμός της μεταφοράς φορτίου διαμέσου της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/στερεού ηλεκτρολύτη είναι πολύ γρήγορος και ότι είτε η προσρόφηση/εκρόφιση του οξυγόνου στην τριεπιφάνεια (trb) είτε η διάχυση των χημικών ειδών του οξυγόνου προς την trb αποτελούν τα πιθανά στάδια που καθορίζουν τον ρυθμό της αντίδρασης [56,62,63].

Λόγω του ότι τα  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$  είναι ίσα με 1,5 και 0,5, αντίστοιχα, σε όλες τις μελετώμενες περιπτώσεις, και χρησιμοποιώντας την εξίσωση 2.59, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το βραδύ στάδιο πρέπει να λάβει χώρα δύο φορές προκειμένου να ολοκληρωθεί η συνολική αντίδραση (4.37). Συνεπώς, για  $v=2$ , οι εξισώσεις 2.57 και 2.58 μπορούν να έχουν μόνο δύο λογικές λύσεις:

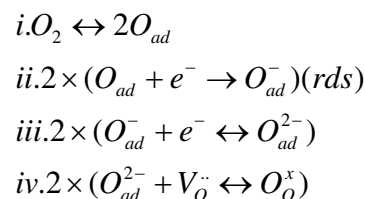
1 <sup>η</sup> Λύση: $\gamma_b = 1$	2 <sup>η</sup> Λύση: $\gamma_b = 0$
$r = 0$	$r = 1$
$\gamma_a = 3$	$\gamma_a = 3$
$n = \gamma_b + v \times r + \gamma_a$	$n = \gamma_b + v \times r + \gamma_a$
$= 1 + 2 \times 0 + 3 = 4$	$= 0 + 2 \times 1 + 3 = 5$

σύμφωνα με τις οποίες μπορούν να θεωρηθούν οι παρακάτω μηχανισμοί για την καθοδική αντίδραση:

Μηχανισμός Α (1<sup>η</sup> Λύση)



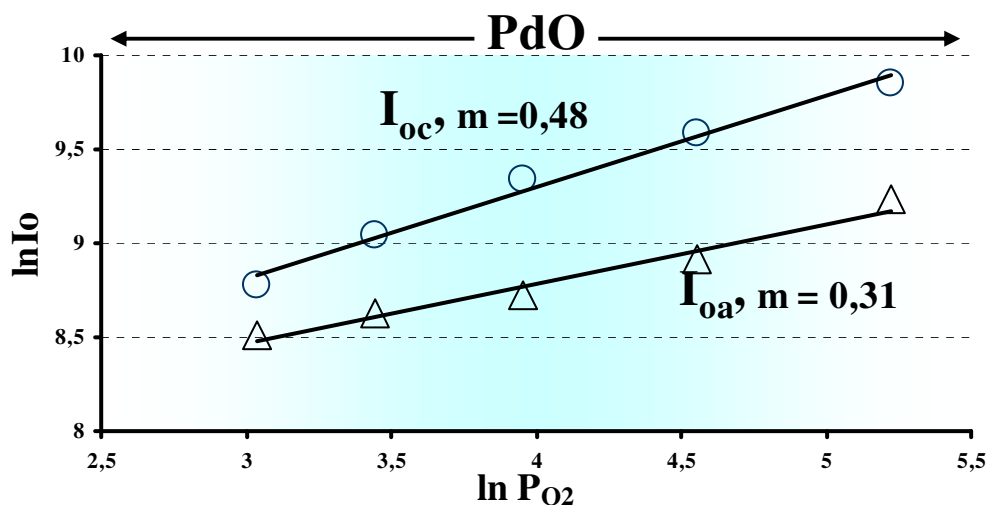
Μηχανισμός Β (2<sup>η</sup> Λύση)



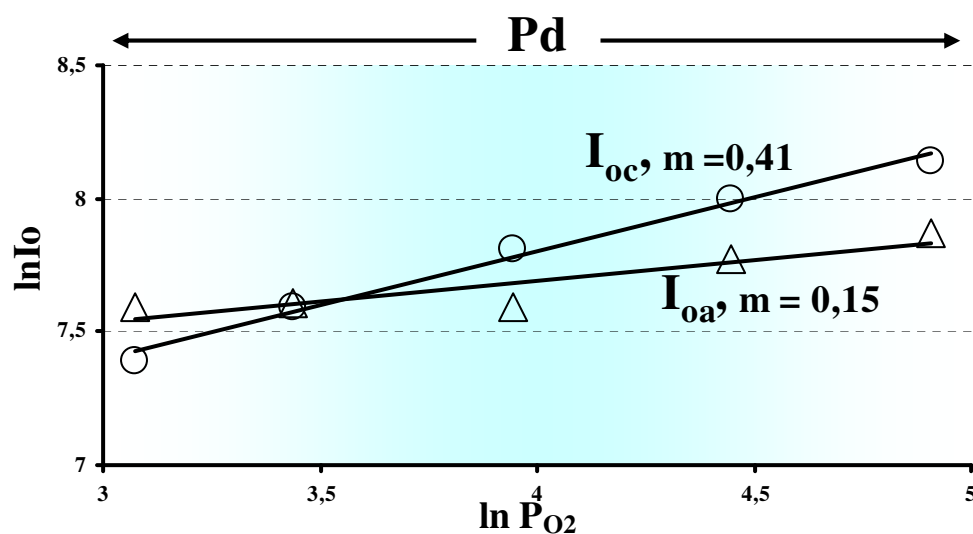
Εν τούτοις, ο μηχανισμός Α δεν είναι συμβατός με τον περιορισμό ότι το βραδύ στάδιο (rds) πρέπει να πραγματοποιηθεί δύο φορές, προκειμένου να ολοκληρωθεί η συνολική αντίδραση (σύμφωνα με την εξίσωση 2.59). Επομένως, μόνο ο μηχανισμός Β είναι δυνατός, κατά τον οποίο το rds είναι ο μοναδιαίος ιονισμός δύο διασπαστικά προσροφημένων ατόμων οξυγόνου. Στο σύστημα Au/YSZ, η ιδιαίτερα αναλυτική προσέγγιση του Burggraaf και των συνεργατών του κατέληξε σε παρόμοια συμπεράσματα και χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος μηχανισμός για την ερμηνεία των πειραματικών τους αποτελεσμάτων [43,53]. Σύμφωνα με τους προαναφερθέντες, όταν οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου λαμβάνουν τις τιμές  $\alpha_a=1,5$  και  $\alpha_c=0,5$ , αυτό συνεπάγεται ότι η μεταφορά φορτίου ελέγχει τον ρυθμό της συνολικής αντίδρασης, ενώ όταν η μεταφορά μάζας, κατά μήκος της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη (στάδιο iv.) είναι αρκετά αργή, έτσι ώστε να μην μπορεί να συναγωνιστεί με τη μεταφορά φορτίου, τότε τα  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$  τείνουν να εξισωθούν με τη μονάδα ( $\alpha_a=\alpha_c=1$ ). Στην πρώτη περίπτωση το  $m$  πρέπει να είναι ίσο με 0,375, ενώ στη δεύτερη περίπτωση ίσο με 0,25.

Οι τιμές του  $m$ , που υπολογίστηκαν πειραματικά, ήταν κοντά στην τιμή 0,375 μόνο στην περίπτωση του καθοδικού ρεύματος ανταλλαγής στο ηλεκτρόδιο του μεταλλικού παλλαδίου, ενώ στις περιπτώσεις των  $I_{o_c}$  στο PdO, του  $I_{o_a}$  στο PdO και του  $I_{o_a}$  στο Pd, οι τιμές του  $m$  αποκλίνουν και είναι περίπου ίσες με 0,5, 0,3 και 0,15 αντίστοιχα (σχήματα 4.12 και 4.13). Αποκλίσεις προς υψηλότερες τιμές, για  $\alpha_a=1,5$  και  $\alpha_c=0,5$ , παρατηρήθηκαν επίσης από τον Burggraaf (π.χ.  $m=0,6$ ) και τον Nguyen (π.χ.  $m=0,55$ ) και θεωρήθηκαν ως μέτρο της συνεισφοράς της μεταφοράς μάζας στον έλεγχο της κινητικής της αντίδρασης (4.37) [43,59]. Από την άλλη μεριά, τιμές του  $m$  κοντά στο 0,25 (εμφανώς κοντά στις πειραματικές τιμές που ελήφθησαν στη συγκεκριμένη μελέτη) παρατηρήθηκαν μόνο στην περίπτωση που  $\alpha_a=\alpha_c=1$  και αποδόθηκαν στον έλεγχο της κινητικής των ηλεκτροδιακών φαινομένων από τη

διάχυση των μονοσθενώς φορτισμένων προσροφημένων ατόμων οξυγόνου στην τρβ, σε ηλεκτρόδια Pt και σε θερμοκρασίες μεταξύ 600 και 800 °C [57].



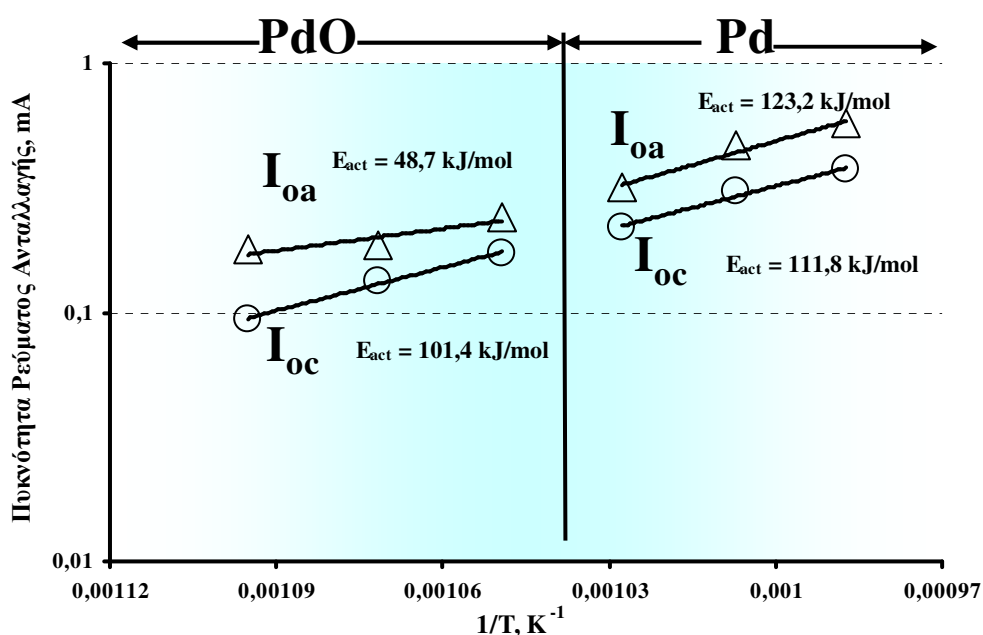
**Σχήμα 4.12.** Τα φαινόμενα ανοδικά και καθοδικά ρεύματα ανταλλαγής, σε διάφορες  $P_{O_2}$ , στους 640 °C. Θερμοδυναμικά σταθερή φάση του ηλεκτροδίου είναι εκείνη του PdO.



**Σχήμα 4.13.** Τα φαινόμενα ανοδικά και καθοδικά ρεύματα ανταλλαγής, σε διάφορες  $P_{O_2}$ , στους 740 °C. Θερμοδυναμικά σταθερή φάση του ηλεκτροδίου είναι εκείνη του μεταλλικού Pd.

Για το λόγο αυτό, στην παρούσα μελέτη, φαίνεται πως η καθοδική αντίδραση (δηλαδή η μεταφορά των  $O^{2-}$  από το ηλεκτρόδιο προς τον ηλεκτρολύτη) στην περιοχή του Pd, ελέγχεται κινητικά από τον ιονισμό των προσροφημένων ατόμων οξυγόνου, ενώ στην περιοχή του PdO, η ένταξη των  $O^{2-}$  στο πλέγμα της YSZ (στάδιο iv στο Μηχανισμό B) επίσης επηρεάζει τον ρυθμό της συνολικής αντίδρασης. Αυτό

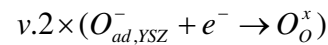
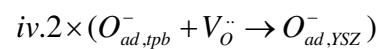
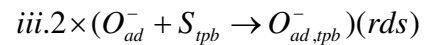
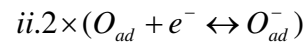
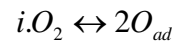
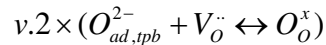
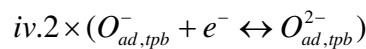
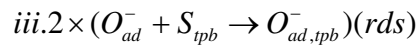
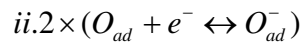
μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός, ότι όταν το PdO είναι θερμοδυναμικά σταθερό, η απομάκρυνση ενός  $O^{2-}$  από το ηλεκτρόδιο, προκειμένου αυτό να μετακινηθεί προς το πλέγμα της YSZ, υποδηλώνει τη διάσπαση του δεσμού  $Pd^{2+} - O^{2-}$  στο πλέγμα του PdO. Η δυσκολία, αυτή, μεταβάλλει τις τιμές του  $m$  του  $I_{oc}$  στο 0,48, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.12. Δεσμός αυτής της μορφής, δεν είναι εφικτός στις συνθήκες του σχήματος 4.13, όπου η αντίστοιχη τιμή του  $m$  (0,41) βρίσκεται σε συμφωνία με την αναμενόμενη τιμή 0,375, για τιμές  $\alpha_a = 1,5$  και  $\alpha_c = 0,5$ , και για το μηχανισμό B.



**Σχήμα 4.14.** Τα φαινόμενα ανοδικά και καθοδικά ρεύματα ανταλλαγής, σε διάφορες θερμοκρασίες και για  $P_{O_2} = 2\text{kPa}$ . Στους  $690^\circ\text{C}$  η θερμοδυναμικά σταθερή φάση του ηλεκτροδίου μεταβαίνει από εκείνη του PdO ( $<690^\circ\text{C}$ ) σε εκείνη του μεταλλικού Pd ( $>690^\circ\text{C}$ ).

Όσον αφορά το ρεύμα ανταλλαγής της ανοδικής αντίδρασης (4.37) ( $I_{oa}$ ), τα πράγματα είναι κάπως διαφορετικά. Η τιμή του  $m$ , για την περιοχή του PdO, είναι ίση με 0,31 και μπορεί να θεωρηθεί, εντός πειραματικού σφάλματος, κοντά στην αναμενόμενη τιμή 0,375, οπότε ισχύει ο μηχανισμός B. Επίσης, εντός πειραματικού σφάλματος, μπορεί να θεωρηθεί κοντά στην τιμή 0,25, η οποία αντιστοιχεί σε  $\alpha_a = \alpha_c = 1$  ή ακόμα και σε  $\alpha_a = \alpha_c = 0,5$ . Αν και οι τιμές  $\alpha_a = \alpha_c = 1$ , δεν επιβεβαιώθηκαν από τα παρόντα πειραματικά δεδομένα, είναι αρκετά συνηθισμένες για τα ηλεκτρόδια των ευγενών μετάλλων και οδηγούν σε μία σειρά από πιθανούς μηχανισμούς:





Σύμφωνα με τους παραπάνω μηχανισμούς, ως βραδύ στάδιο, θεωρείται η διάχυση των προσροφημένων ατόμων οξυγόνου ή μονοσθενώς φορτισμένων προσροφημένων ατόμων οξυγόνου στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη [43,53,57,64]. Από την άλλη πλευρά, οι τιμές  $\alpha_a=\alpha_c=0,5$ , υποδηλώνουν την αλληλεπίδραση ενός μονοσθενώς φορτισμένου προσροφημένου ατόμου οξυγόνου με δύο κατιόντα Pd<sup>2+</sup> του πλέγματος του ηλεκτροδίου [44]. Σε κάθε περίπτωση, η τιμή  $m=0,25$  συσχετίζεται με την δέσμευση του οξυγόνου με άτομα παλλαδίου είτε κατά τη διάχυση του πρώτου πάνω στο δεύτερο ( $\alpha_a=\alpha_c=1$ ) είτε περισσότερο ισχυρά όταν  $\alpha_a=\alpha_c=0,5$ .

Το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης O-Pd στην κινητική συμπεριφορά των ηλεκτροδίων Pd, έχει σχολιαστεί πολλές φορές στη βιβλιογραφία [44,45]. Η απόκλιση του  $m$  σε χαμηλότερες τιμές ή ακόμα και σε αρνητικές τιμές, είναι δύσκολο να εξηγηθεί και έχει αποδοθεί στην επίδραση της επιφανειακής διάχυσης των O<sub>ad</sub> στον ρυθμό της συνολικής αντίδρασης [57]. Όσον αφορά την αλληλεπίδραση Pd-O, οι Badwal και de Bruin [45], ανέφεραν ότι σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από το όριο διάσπασης του PdO επικρατεί μία εξάρτηση από την P<sub>O<sub>2</sub></sub>, της τάξης του 0,15. Οι παραπάνω ερευνητές, στην σχετική τους μελέτη [45], υποστηρίζουν, σχετικά με το συγκεκριμένο στάδιο της αντίδρασης, ότι το Pd δεν αποτελεί μόνο μία πηγή ή δεξαμενή ηλεκτρονίων κατά τις Φαρανταϊκές αντιδράσεις που περιλαμβάνουν οξυγόνο, αλλά στην πραγματικότητα συμμετέχει στις δικές του οξειδοαναγωγικές διεργασίες [45].

Συνεπώς, όσον αφορά το ανοδικό ρεύμα ανταλλαγής, η τιμή του  $m=0,31$ , στην περιοχή του PdO, υποδηλώνει την επίδραση της διάχυσης των O<sub>ad</sub><sup>-</sup>, και κατά συνέπεια της αλληλεπίδρασης O<sub>ad</sub>-Pd, στον ρυθμό ο οποίος ελέγχεται από τη μονοσθενή φόρτιση των O<sub>ad</sub>. Η συγκεκριμένη αλληλεπίδραση επηρεάζει σημαντικά τα φαινόμενα πόλωσης ακόμα και στην περίπτωση όπου ο σχηματισμός του PdO δεν

ευνοείται από τη θερμοδυναμική, όπως υποδηλώνεται από την τιμή του  $m = 0,15$  στους 740°C.

Σε προηγούμενες μελέτες σε μεταλλικά ηλεκτρόδια [43,59] και σε PdO [44] η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης ήταν της τάξης των 110 kJ/mol. Οι συγκεκριμένες τιμές είναι δυνατό να αποδοθούν είτε στην χημική αλληλεπίδραση των μονοσθενώς φορτισμένων ατομικά ροφημένων οξυγόνων με τα κατιόντα του ηλεκτροδίου Pd<sup>+2</sup> στις συνθήκες όπου ο σχηματισμός του PdO ευνοείται από τη θερμοδυναμική [44] είτε σε μηχανισμό παρόμοιο με τον Μηχανισμό B, στον οποίο ο συνολικός ρυθμός ελέγχεται τόσο από την αντίδραση μεταφοράς φορτίου όσο και από την διάχυση [43,59]. Τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης της τάξεως των 140 kJ/mol, οι οποίες επιτεύχθηκαν στην περιοχή του μεταλλικού παλλαδίου, είναι δυνατό να αποδοθούν στην αλληλεπίδραση O<sub>ad</sub>-Pd, στην οποία οφείλονται και οι χαμηλές τιμές του  $m$  [45]. Η χαμηλή τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης, E<sub>act</sub>= 48 kJ/mol, η οποία επιτεύχθηκε κατά την ανοδική λειτουργία σε συνθήκες οξειδίου του παλλαδίου, συνήθως αποδίδεται στην ρόφηση στα ηλεκτρόδια παλλαδίου.

#### 4.3.6. Συμπεράσματα

Μελετήθηκαν διεξοδικά, η επίδραση της θερμοκρασίας και η επίδραση των μερικών πιέσεων του οξυγόνου στην αγωγιμότητα και στα φαινόμενα πόλωσης της τριεπιφάνειας O<sub>2</sub>, Pd/YSZ. Η επιλογή των πειραματικών συνθηκών έγινε με σκοπό να εστιάσουμε στην μεταβολή της φάσης του ηλεκτροδίου μεταξύ Pd – PdO και πιο συγκεκριμένα να προσδιορίσουμε την επίδραση της παραπάνω μετάβασης στο μηχανισμό της συνολικής αντίδρασης μεταφοράς φορτίου. Οι μετρήσεις αγωγιμότητας έδειξαν ότι η μεταλλική φάση παρουσίασε ενισχυμένη ηλεκτρική αγωγιμότητα, σε σύγκριση με την φάση του οξειδίου του παλλαδίου.

Οι μετρήσεις των φαινομένων πόλωσης πραγματοποιήθηκαν σε διάφορες συνθήκες και οι ανοδικοί και καθοδικοί συντελεστές μεταφοράς φορτίου βρέθηκαν ίσοι με 1,5 και 0,5, αντίστοιχα. Επιπλέον, υπολογίστηκε η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης του ρεύματος ανταλλαγής, και βρέθηκε σύμφωνη με προηγούμενες μελέτες.

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, παρατηρήθηκε ότι τόσο στη φάση του μεταλλικού Pd όσο και στη φάση του PdO, επικρατεί ο ίδιος μηχανισμός

της αντίδρασης, όπου το βραδύ στάδιο, είναι η μονοσθενής φόρτιση των δύο διασπαστικά προσροφημένων ατόμων οξυγόνου. Ωστόσο, φαίνεται ότι η καθοδική αντίδραση (δηλ. η μεταφορά των  $O^{2-}$  από το ηλεκτρόδιο στον ηλεκτρολύτη) στην περιοχή του Pd ελέγχεται κινητικά από τον ιονισμό των προσροφημένων ατόμων οξυγόνου, ενώ στην περιοχή του PdO, η ένταξη των  $O^{2-}$  στο πλέγμα της YSZ (στάδιο iv στο μηχανισμό B) επίσης επηρεάζει τον ρυθμό της συνολικής αντίδρασης.

Με άλλα λόγια, φαίνεται πως η διαδικασία μεταφοράς φορτίου που λαμβάνει χώρα στο ηλεκτρόδιο, καθορίζει τη συνολική κινητική στην περίπτωση της ανοδικής λειτουργίας σε ηλεκτρόδιο PdO και της καθοδικής λειτουργίας σε ηλεκτρόδιο μεταλλικού Pd. Αντίθετα, στην περίπτωση της καθοδικής λειτουργίας σε ηλεκτρόδιο PdO και της ανοδικής λειτουργίας σε ηλεκτρόδιο μεταλλικού Pd (παραβίαση της φυσικής κατάστασης του ηλεκτροδίου), η μεταφορά μάζας των προσροφημένων χημικών ειδών οξυγόνου κατά μήκος της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/στερεού ηλεκτρολύτη, ανταγωνίζεται με την μεταφορά φορτίου, ενώ και οι δύο διεργασίες επηρεάζουν την κινητική και το μηχανισμό της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου.

**4.4. Ηλεκτροκαταλυτική Αναγωγή του N<sub>2</sub>O σε ΑΜΣΗ αγωγό ιόντων οξυγόνου****4.4.1. Εισαγωγή**

Το Υποξείδιο του Αζώτου, N<sub>2</sub>O, γνωστό επίσης και ως «ιλαρυντικό αέριο», αποτελεί αέριο του θερμοκηπίου, το οποίο μέχρι και πρόσφατα δεν θεωρούνταν επικίνδυνος ατμοσφαιρικός ρύπος [65]. Παρόλα αυτά, το N<sub>2</sub>O έχει μεγάλο χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα, περίπου ίσο με 150 χρόνια και είναι 310 φορές πιο ενεργό από το CO<sub>2</sub>, ως προς την συνεισφορά του στο φαινόμενο του θερμοκηπίου [65,66,67]. Το N<sub>2</sub>O, αποσυντίθεται στην στρατόσφαιρα, μέσω της φωτόλυσης [68] και ορισμένων αντιδράσεων οξειδωσης, λειτουργώντας έτσι ως μία πηγή παραγωγής οξειδίων του αζώτου στην στρατόσφαιρα. Τα τελευταία, με τη σειρά τους, ξεκινούν μία αλυσίδα κυκλικών αντιδράσεων που οδηγούν στην μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος [65-68]. Το N<sub>2</sub>O εκλύεται τόσο από φυσικές, όσο και από ανθρώπινες δραστηριότητες [65,66,69]. Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες περιλαμβάνουν σταθερές και κινητές πηγές, όπως διεργασίες καύσης, χημικές διεργασίες (π.χ. παραγωγή αδιπικού οξέος, νιτρικού οξέος κ.τ.λ.) ή άλλες ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως είναι η χρήση λιπασμάτων για την καλλιέργεια της γης [65,68,69].

Το **Πρωτόκολλο του Κιότο** αποτελεί μια πρώτη προσπάθεια ελέγχου των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου. Σύμφωνα με το Πρωτόκολλο αυτό, τα κράτη που το υπέγραψαν, δεσμεύονται να πετύχουν μείωση της συγκέντρωσης των αερίων που συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, κατά 5,2% κατά τη περίοδο 2008-2012, σε σύγκριση με τις εκπομπές του έτους αναφοράς (1990) [70]. Επιπλέον, υπολογίστηκε ότι οι ανθρωπογενείς εκπομπές του N<sub>2</sub>O στην Ευρώπη, θα πρέπει να μειωθούν σε λιγότερο από 220 kton N<sub>2</sub>O–N ανά έτος, προκειμένου να επιτευχθεί ο κλιματολογικός στόχος που περιορίζει την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη σε 0,1°C ανά δεκαετία [69]. Κατά συνέπεια, ο περιορισμός των ανθρωπογενών εκπομπών του N<sub>2</sub>O από βιομηχανικές διεργασίες [66,71,72] και από τις μηχανές εσωτερικής καύσης (MEK) των αυτοκινήτων που λειτουργούν σε περίσσεια οξυγόνου [66,73], αποτελεί έναν από τους κυριότερους στόχους παγκοσμίως (κυβερνήσεις, ερευνητές, οικολογικές ομάδες).

Η μείωση των εκπομπών του N<sub>2</sub>O μπορεί, σε μια πρώτη φάση, να πραγματοποιηθεί με δύο τρόπους. Είτε εμποδίζοντας το σχηματισμό του, είτε εφόσον

σχηματιστεί, εφαρμόζοντας κάποιες τεχνικές επεξεργασίας των απαερίων. Στο πεδίο αυτό, η κατάλυση προσφέρει τη δυνατότητα της μείωσης του N<sub>2</sub>O μέσω της άμεσης αποσύνθεσής του προς άζωτο και οξυγόνο [66]. Παράμετροι, όπως η θερμοκρασία των απαερίων, ο όγκος και η σύσταση, η συγκέντρωση του N<sub>2</sub>O, η % περίσσεια του οξυγόνου και η παρουσία δηλητηριωδών αερίων (όπως ενώσεις του S και το H<sub>2</sub>O) είναι σημαντικοί για την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου αναγωγής/αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O.

Τα κελία καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά το 1975 για την βελτίωση της απόδοσης των ετερογενών καταλυτών, την περίοδο που ο Mason και οι συνεργάτες του [74] μελετούσαν την διάσπαση του NO σε ηλεκτρόδιο Pt εναποτεθειμένο σε στερεό ηλεκτρολύτη Scandia-stabilised Zirconia (SSZ). Αυτό που παρατήρησαν είναι ότι αντλώντας οξυγόνο από τον καταλύτη/ηλεκτρόδιο (Pt) με την επιβολή ρεύματος, ο ρυθμός της αντίδρασης διάσπασης του NO βελτιωνόταν σημαντικά σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή σε ανοικτό κύκλωμα. Επιπλέον, οι Mason et al. [74] απέδειξαν ότι ο ρυθμός της διάσπασης του NO στον Pt, δεν υπερέβαινε τον ρυθμό μεταφοράς των ιόντων οξυγόνου διαμέσου της ζirkονίας (YSZ), δηλαδή το παρατηρούμενο φαινόμενο ήταν καθαρά Φαρανταϊκό.

Από τότε και μετά, η χρήση των κελίων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη για την ενίσχυση του ρυθμού καταλυτικών ετερογενών αντιδράσεων, παρουσίασε έντονο ενδιαφέρον [75]. Στο συγκεκριμένο πεδίο έρευνας, σημαντική είναι η προσφορά της ερευνητικής ομάδας του Vayenas [76] οι οποίοι επικεντρώθηκαν στην ηλεκτροχημική ενίσχυση (Electrochemical Promotion, EP) των μεταλλικών καταλυτών/ηλεκτροδίων. Πολλές ερευνητικές ομάδες [76,77,78,79] έχουν διερευνήσει τη χρήση της τεχνικής της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, με σκοπό τη βελτίωση της απόδοσης των καταλυτών, για την αναγωγή του NO παρουσία περίσσειας οξυγόνου. Η παραπάνω τεχνική, είναι δυνατό να επιτύχει τον παραπάνω στόχο, καθώς επιτρέπει τη μεταβολή των χαρακτηριστικών του καταλύτη προς την επιθυμητή κατεύθυνση. Μία παρόμοια προσπάθεια μπορεί να πραγματοποιηθεί και για την περίπτωση της ηλεκτροκαταλυτικής αναγωγής του N<sub>2</sub>O, λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι ο σχηματισμός του N<sub>2</sub>O αποτελεί ενδιάμεσο στάδιο του μηχανισμού της αντίδρασης αναγωγής του NO [79,80,81].

Ο κύριος σκοπός της εργασίας αυτής, είναι αρχικά η μελέτη της καταλυτικής ενεργότητας ενός κελίου στερεού ηλεκτρολύτη, με καταλύτη Pt και Pd, ως προς την διάσπαση /αναγωγή του N<sub>2</sub>O, χρησιμοποιώντας ως αναγωγικά μέσα H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ή C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

και έπειτα η μελέτη της επίδρασης της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης (EP) στην απόδοση του ηλεκτροδίου. Για το λόγο αυτό, μελετήθηκε η επίδραση της επιβολής του ρεύματος, η επίδραση της θερμοκρασίας, της μερικής πίεσης του N<sub>2</sub>O και της παρουσίας αναγωγικών μέσων, στην κινητική και στον μηχανισμό της αντίδρασης αναγωγής/διάσπασης του N<sub>2</sub>O. Από όλους τους στερεούς ηλεκτρολύτες, επιλέχθηκε η ζirkονία (YSZ), ως υπόστρωμα του καταλύτη, για πολλούς λόγους. Πέραν του γεγονότος ότι αυτό το υλικό εμφανίζει υψηλή αγωγιμότητα και λειτουργεί ως καθαρός αγωγός ιόντων οξυγόνου, έχει ήδη χρησιμοποιηθεί σε συστήματα αυτοκινήτων, ως το κυρίως συστατικό των αισθητήρων οξυγόνου, κάτι που στο προσεχές μέλλον μπορεί να συνδυαστεί απευθείας με τον ηλεκτρο-καταλυτικό μετατροπέα, καθώς ο τελευταίος, επίσης παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα κάτω από ποικίλες συνθήκες λειτουργίας [82].

Ο λευκόχρυσος αποτελεί έναν καταλύτη με μεγάλη ενεργότητα ως προς την αντίδραση αναγωγής/διάσπασης του N<sub>2</sub>O, με έξοχη συμπεριφορά ως προς τις αντιδράσεις οξειδωσης των υδρογονανθράκων, αλλά με ασήμαντη ενεργότητα για τις αντιδράσεις αναγωγής των NO<sub>x</sub>. Ωστόσο, για έναν καταλύτη που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανικές εφαρμογές, η ενεργότητα δεν είναι η μοναδική παράμετρος που πρέπει να ληφθεί υπόψη. Η σταθερότητα του καταλύτη, είναι ένα πολύ σημαντικό ζήτημα, καθώς στα καυσαέρια το N<sub>2</sub>O συνήθως συνοδεύεται από διάφορες προσμίξεις (H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>) που δηλητηριάζουν τον καταλύτη, οδηγώντας τελικά στην απενεργοποίησή του. Ο λευκόχρυσος είναι πολύ ανθεκτικός στη δηλητηρίαση (περισσότερο από το Pd).

Το παλλάδιο παρουσιάζει εξαιρετική ενεργότητα ως προς την οξειδωση των υδρογονανθράκων. Η αναγωγική του δράση ως προς τις αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του αζώτου είναι καλύτερη από εκείνη του λευκόχρυσου, εντούτοις δεν είναι επαρκής για να αποτελέσει την επιθυμητή λύση. Ωστόσο, τα οξείδια του αζώτου προσροφώνται διασπαστικά στο παλλάδιο και η διαδικασία αυτή ελέγχεται από την θερμοκρασία. Τέλος, τόσο το παλλάδιο όσο και ο λευκόχρυσος αποτελούν καταλυτικά ενεργές φάσεις του τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα (Tree Way Converters, TWC). Ανάμεσα στις κυριότερες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε έναν καταλυτικό μετατροπέα (για την μετατροπή των εκπεμπόμενων ρύπων, από τα καυσαέρια των αυτοκινήτων, σε αβλαβή) περιλαμβάνονται και οι αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του αζώτου. Επομένως, η μελέτη των αντιδράσεων αυτών, στους δύο παραπάνω καταλύτες, με σκοπό τη βελτίωση της απόδοσής τους

παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Καθώς το παλλάδιο, είναι πιο φθινό από τα άλλα ευγενή μέταλλα που περιέχει ένας καταλυτικός μετατροπέας, το ερευνητικό και πρακτικό ενδιαφέρον για την επέκταση της χρήσης του είναι υψηλό.

Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να μιλήσουμε για την πρωτοτυπία της μεθόδου. Η χρήση των εκλυόμενων άκαυστων υδρογονανθράκων των ίδιων των απαερίων, ως αναγωγικού μέσου, είναι μία ενδιαφέρουσα προοπτική μειωμένου κόστους και αυξημένης αποτελεσματικότητας, αναγνωρισμένη διεθνώς. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η ελάττωση τόσο των NO<sub>x</sub> όσο και των εκλυόμενων υδρογονανθράκων, οι οποίοι επίσης αποτελούν αέριους ρύπους. Σε σχέση με τη συμβατική μέθοδο αναγωγής των οξειδίων του αζώτου με τη χρήση αμμωνίας, η προτεινόμενη μέθοδος, παρουσιάζει τα παρακάτω πλεονεκτήματα:

- ταυτόχρονη μετατροπή δύο κατηγοριών αερίων ρύπων
- απλοποιημένη διεργασία, με την απευθείας τροφοδοσία των απαερίων στον καταλυτικό ή τον ηλεκτροκαταλυτικό αντιδραστήρα
- εγκατάσταση χαμηλού κόστους, χωρίς δεξαμενές αποθήκευσης αμμωνίας, διάταξη τροφοδοσίας, ανοξείδωτο εξοπλισμό κ.α.
- ελάχιστο λειτουργικό κόστος
- αποφυγή ανεπιθύμητων δευτερογενών αερίων ρύπων
- απλή καταλυτική διεργασία οξειδοαναγωγής
- ασφαλής διεργασία (απαλλαγμένη τοξικών) για τους εργαζόμενους και το εργασιακό περιβάλλον

#### *4.4.2. Πειραματικό Μέρος*

##### *4.4.2.1 Πειραματική Διάταξη*

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις ηλεκτροκαταλυτικές μετρήσεις περιλάμβανε μία μονάδα τροφοδοσίας, έναν αντιδραστήρα – κελίο και το σύστημα ανάλυσης. Η ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων πραγματοποιήθηκε σε έναν αέριο χρωματογράφο, SHIMADJU 14B. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν ένας γαλβανοστάτης – ποτενσιοστάτης τύπου AMEL 2053 και δύο διαφορικά βολτόμετρα, για την επιβολή ρευμάτων και την μέτρηση των δυναμικών του κελίου.

Για την παρασκευή των ηλεκτροδίων, στην μία περίπτωση χρησιμοποιήθηκε αιώρημα λευκόχρυσου (Pt) τόσο για το ηλεκτρόδιο εργασίας, το οποίο εναποτέθηκε στον εσωτερικό πυθμένα του σωλήνα της ζirkονίας (YSZ), όσο και για τα ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς. Ανάλογα, στη δεύτερη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε αιώρημα παλλαδίου (Pd) για το ηλεκτρόδιο εργασίας και αιώρημα αργύρου για τα ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς. Ο ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα, έχει περιγραφεί λεπτομερώς στο 3<sup>ο</sup> κεφάλαιο και περιλάμβανε ένα σωλήνα ζirkονίας YSZ κλειστό στο ένα του άκρο.

#### 4.4.2.2 Πειραματική Διαδικασία

Η αντίδραση διάσπασης του N<sub>2</sub>O πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τυπικές συστάσεις μιγμάτων 0,15%-1,8% N<sub>2</sub>O σε He, σε θερμοκρασίες μεταξύ 450 και 750 °C. Προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση της παρουσίας H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> και C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> στην διάσπαση του N<sub>2</sub>O σε καταλύτη Pt, χρησιμοποιήθηκαν μίγματα τροφοδοσίας 0,8% CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ή H<sub>2</sub> και 0,8% N<sub>2</sub>O αραιωμένα σε He. Προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση της παρουσίας C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> στην διάσπαση του N<sub>2</sub>O σε καταλύτη Pd, χρησιμοποιήθηκαν μίγματα τροφοδοσίας 0,2% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> και 0,8% N<sub>2</sub>O αραιωμένα σε He. Η τεχνική της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή αρνητικών δυναμικών που κυμαίνονταν από 0 (ανοικτό κύκλωμα) έως -2000 mV σε όλα τα αντιδρώντα αέρια μίγματα. Σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε μία συνολική ογκομετρική ροή ίση με 40 cm<sup>3</sup>/min σε συνθήκες STP. Τέλος, χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες εξισώσεις (4.38 και 4.39) για τον υπολογισμό της μετατροπής (%) του N<sub>2</sub>O και του ρυθμού της αντίδρασης διάσπασης (moles/s). Η συγκέντρωση του N<sub>2</sub>O, [N<sub>2</sub>O], είναι εκφρασμένη σε ποσοστό %.

$$\text{Μετατροπή του } N_2O \text{ (\%)} = \frac{[N_2O]_{in} - [N_2O]_{out}}{[N_2O]_{in}} \cdot 100 \quad (4.38)$$

$$\text{Ρυθμός Αποσύνθεσης του } N_2O \text{ (mol/sec)} = \frac{([N_2O]_{in} - [N_2O]_{out}) \cdot \text{Ογκ.Ροή (cm}^3 \text{/min)}}{[60 \text{ (sec/min)} \cdot 22400 \text{ (cm}^3 \text{/mol)} \cdot 100]} \quad (4.39)$$



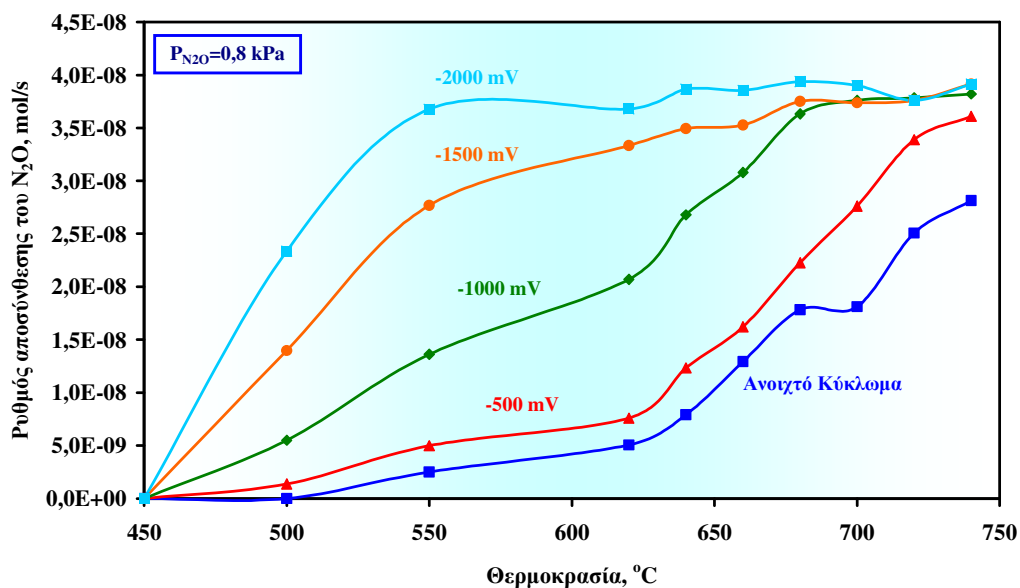
#### *4.4.3. Παρουσίαση και ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων*

##### *4.4.3.1 Ηλεκτροκαταλυτική διάσπαση του N<sub>2</sub>O*

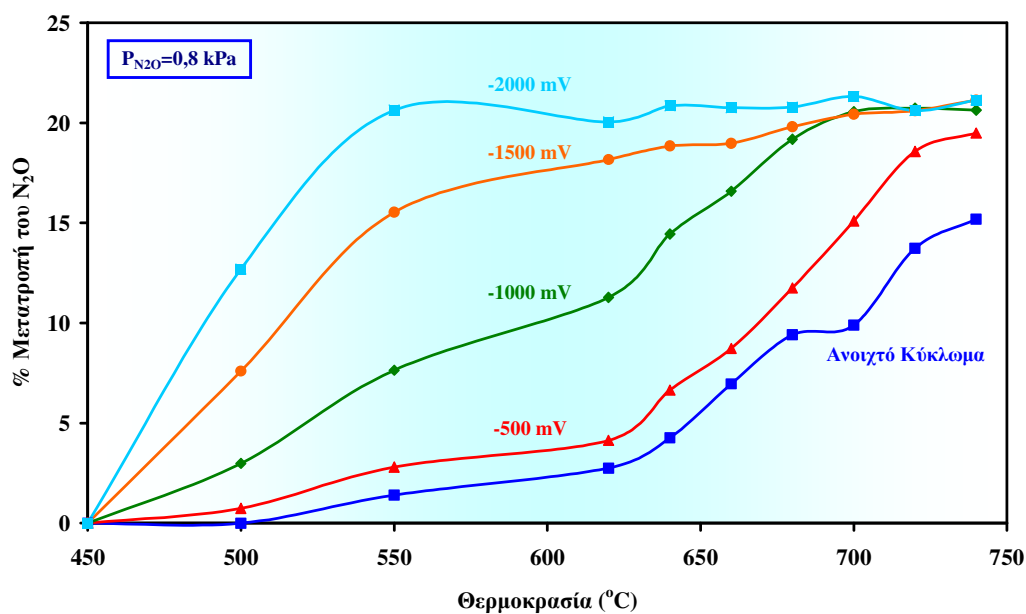
Αρχικά, εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό της διάσπασης του N<sub>2</sub>O σε συνθήκες λειτουργίας τόσο ανοικτού όσο και κλειστού (αρνητικά επιβαλλόμενα δυναμικά) κυκλώματος. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην επιβολή καθοδικών δυναμικών, δηλαδή στην απομάκρυνση ιόντων οξυγόνου από τον θάλαμο αντίδρασης προς την κάθοδο, διαμέσου της μεμβράνης του στερεού ηλεκτρολύτη. Τα σχήματα 4.15α και 4.15β δείχνουν αντίστοιχα την εξάρτηση του ρυθμού αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O και της μετατροπής του σε συνάρτηση με την θερμοκρασία του κελίου (450 – 740 °C), για διάφορες τιμές επιβαλλόμενης καθοδικής τάσης (0, -500, -1000, -1500 και τελικά -2000mV) σε καταλύτη Pt. Τα σχήματα 4.16α και 4.16β είναι τα αντίστοιχα σχήματα όταν καταλύτης είναι το Pd. Σε όλες τις περιπτώσεις, αυξάνοντας την θερμοκρασία του κελίου, ο ρυθμός αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O αυξάνεται. Από τα σχήματα 4.15β και 4.16β φαίνεται ότι η συμπεριφορά των δύο καταλυτών είναι παρόμοια σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, ενώ σε κλειστό κύκλωμα ο Pt ενεργοποιείται πιο εύκολα από το Pd και η ενεργοποίησή του αυτή ξεκινάει από πιο χαμηλή θερμοκρασία.

Είναι φανερό ότι ο ρυθμός ενισχύθηκε κατά την επιβολή δυναμικού, σε όλες τις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν. Σε καταλύτη Pt, η ενίσχυση ήταν σημαντική και γινόταν πιο ευδιάκριτη σε περιοχές χαμηλών θερμοκρασιών, όπως π.χ. στους 550 °C όπου ο ρυθμός αυξάνεται περίπου κατά 1500%, εφαρμόζοντας δυναμικό -2000 mV (I = -8,2 mA), συγκρινόμενος με το ρυθμό αντίδρασης ανοικτού κυκλώματος. Επίσης όπως ήταν αναμενόμενο, με αύξηση του επιβαλλόμενου καθοδικού δυναμικού, ο ρυθμός αποσύνθεσης και η μετατροπή του N<sub>2</sub>O αυξάνονται. Όμως καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία φαίνεται ότι οι καμπύλες τείνουν να συγκλίνουν. Ειδικότερα, σε χαμηλές θερμοκρασίες, κάτω των 650 °C, ο ρυθμός αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O αυξάνει γραμμικά και με την θερμοκρασία της αντίδρασης και το δυναμικό του κελίου, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρείται μια περιορισμένη ενίσχυση του ρυθμού αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O, η οποία τελικά προσεγγίζει πλατώ σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 670 °C για δυναμικά : -1000, -2000 mV. Θα πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι σ' αυτήν την περίπτωση παρατηρείται η μεγαλύτερη μετατροπή του N<sub>2</sub>O, που είναι περίπου ίση με 23%.

α.

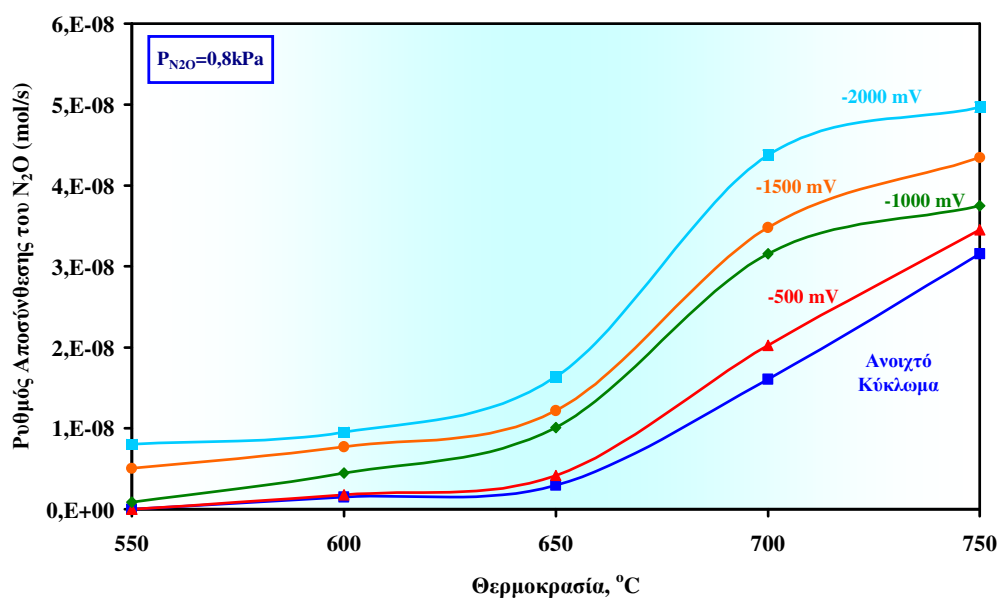


β.

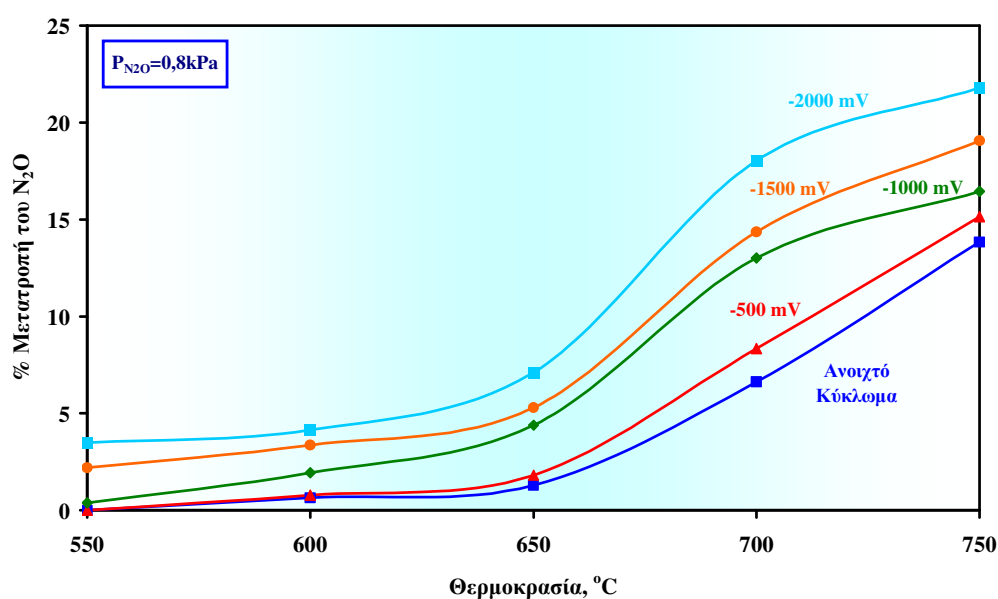


Σχήμα 4.15. Επίδραση της θερμοκρασίας α) στο ρυθμό διάσπασης του  $N_2O$  σε ανοικτό και κλειστό κύκλωμα και β) στη μετατροπή του  $N_2O$ , σε καταλύτη Pt,  $P_{N_2O} = 0,8$  kPa,  $F = 40$   $cm^3/min$ .

α.



β.



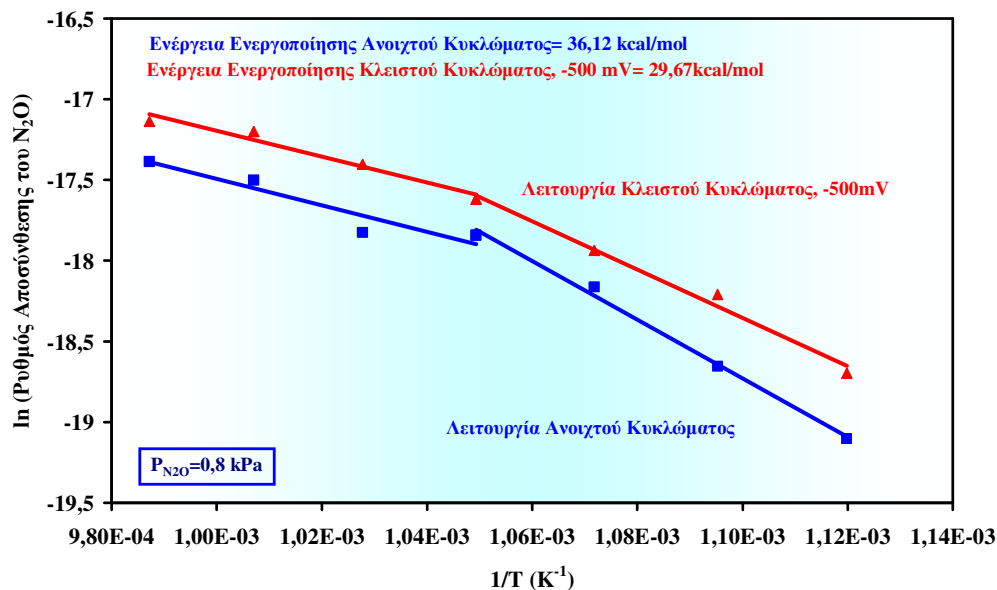
**Σχήμα 4.16.** Επίδραση της θερμοκρασίας α) στο ρυθμό διάσπασης του  $N_2O$  σε ανοιχτό και κλειστό κύκλωμα και β) στη μετατροπή του  $N_2O$ , σε καταλύτη Pd,  $P_{N_2O} = 0,8$  kPa,  $F = 40$   $cm^3/min$ .

Σε καταλύτη Pd, παρατηρείται επίσης αύξηση του ρυθμού αποσύνθεσης και της μετατροπής του  $N_2O$  με αύξηση του επιβαλλόμενου καθοδικού δυναμικού. Σε θερμοκρασίες υψηλότερες των  $650$   $^{\circ}C$ , ο ρυθμός αποσύνθεσης του  $N_2O$  αυξάνει

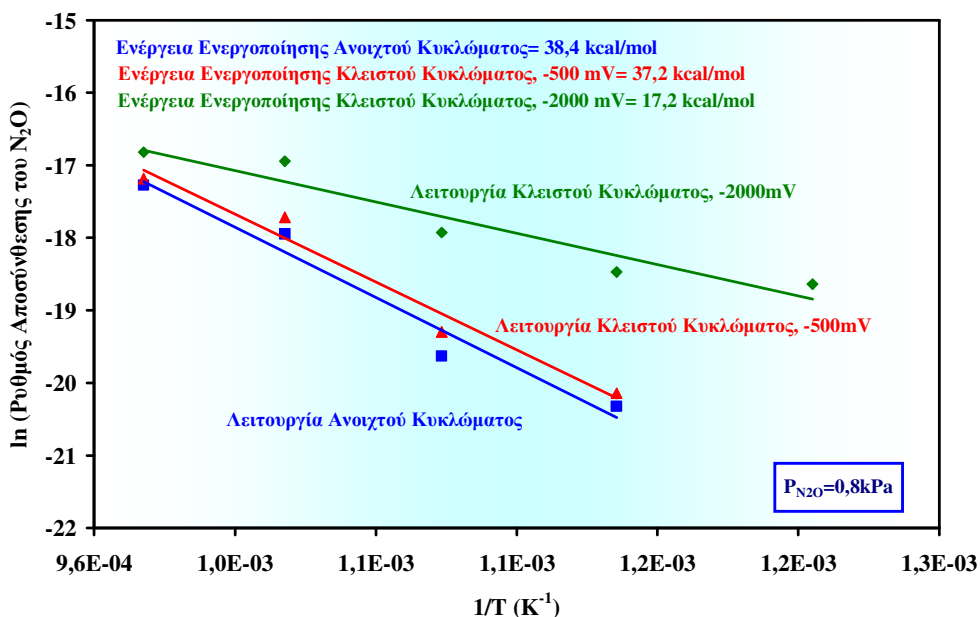
γραμμικά και με την θερμοκρασία της αντίδρασης και με το δυναμικό του κελίου, ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες οι καμπύλες παρουσιάζουν πολύ μικρή αύξηση με τη θερμοκρασία. Συγκεκριμένα, στους 650 °C, ο ρυθμός ανοικτού κυκλώματος ενισχύθηκε κατά 550%, στο μέγιστο επιβαλλόμενο αρνητικό δυναμικό. Η ενίσχυση στην περίπτωση αυτή δεν πραγματοποιείται τόσο απότομα σε σχέση με τον προηγούμενο καταλύτη. Ωστόσο, στο μέγιστο επιβαλλόμενο δυναμικό και στη μέγιστη θερμοκρασία, η μεγαλύτερη μετατροπή του N<sub>2</sub>O είναι περίπου ίση με 22%, τιμή περίπου ίδια με εκείνη του Pt. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στον πεπερασμένο αριθμό των καταλυτικών ενεργών θέσεων που είναι διαθέσιμες για την προσρόφηση του N<sub>2</sub>O. Δηλαδή, σε αυτή την περιοχή έχουμε επίδραση των φαινομένων διάχυσης.

Για να αποσαφηνιστεί η επίδραση του δυναμικού στον μηχανισμό της αντίδρασης, δημιουργούμε το διάγραμμα του αντιστρόφου της απόλυτης θερμοκρασίας με το λογάριθμο του ρυθμού αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O. Έτσι, τα σχήματα 4.17 και 4.18 απεικονίζουν τυπικά διαγράμματα Arrhenius σε συνθήκες λειτουργίας ανοικτού και κλειστού κυκλώματος, για καταλύτη Pt και για καταλύτη Pd, αντίστοιχα. Οι ενέργειες ενεργοποίησης, υπολογίστηκαν από την κλίση των ευθειών και βρέθηκαν ίσες με 36,1 και 29,7 kcal/mol, σε συνθήκες ανοικτού και κλειστού (-500 mV) κυκλώματος αντίστοιχα για τον Pt, ενώ για το Pd βρέθηκαν ίσες με 38,4, 37,2 και 17,2 kcal/mol, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος και για επιβαλλόμενα δυναμικά -500 mV και -2000 mV, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα είναι παρόμοια με εκείνα που αναφέρονται στην βιβλιογραφία [66,83]. Για τον Pt, η αλλαγή στην κλίση για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης μετά τη θερμοκρασία των 670 °C μπορεί να αποδοθεί σε φαινόμενα μεταφοράς μάζας, όπου η μετατροπή του N<sub>2</sub>O ξεπερνά το 10% (Σχήμα 4.15β). Επομένως, η ενέργεια ενεργοποίησης δεν μπορεί να υπολογιστεί σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 700 °C, καθώς οι διαφορικές συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα παύουν να ισχύουν.

Από την άλλη, όπως φαίνεται, παρατηρήθηκε μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης μεταξύ αυτής του ανοικτού κυκλώματος και του κλειστού κυκλώματος με επιβαλλόμενη τάση. Η διαφορά αυτή εξηγεί τον ευεργετικό ρόλο του επιβαλλόμενου αρνητικού δυναμικού στη διεργασία αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O, η οποία είναι δυνατό να αποδοθεί στην ενίσχυση του ρυθμού διάχυσης των προσροφημένων ατόμων οξυγόνου στην επιφάνεια του (ηλεκτρο-) καταλύτη προς την εισαγωγή τους στο κρυσταλλικό πλέγμα της YSZ.



Σχήμα 4.17. Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού της αντίδρασης διάσπασης του N<sub>2</sub>O σε λειτουργία ανοικτού και κλειστού (-500 mV) κυκλώματος, σε καταλύτη Pt, T= 450-750 °C, P<sub>N<sub>2</sub>O</sub> = 0,8 kPa, F= 40 cm<sup>3</sup>/min.

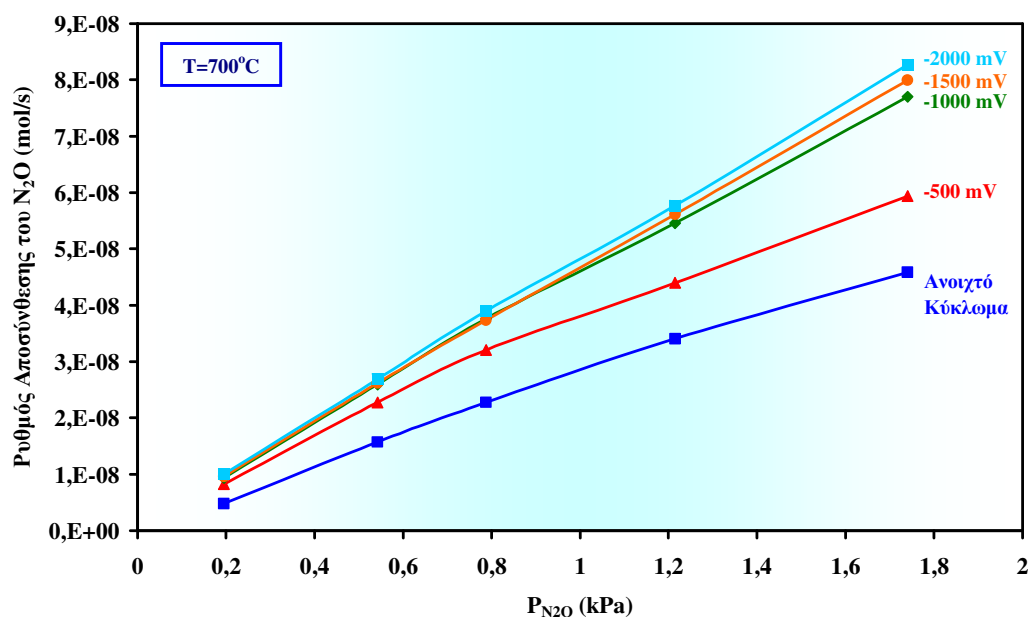


Σχήμα 4.18. Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού της αντίδρασης διάσπασης του N<sub>2</sub>O σε λειτουργία ανοικτού και κλειστού (-500 mV και -2000 mV) κυκλώματος σε καταλύτη Pd, T= 550-750 °C, P<sub>N<sub>2</sub>O</sub> = 0,8 kPa, F= 40 cm<sup>3</sup>/min.

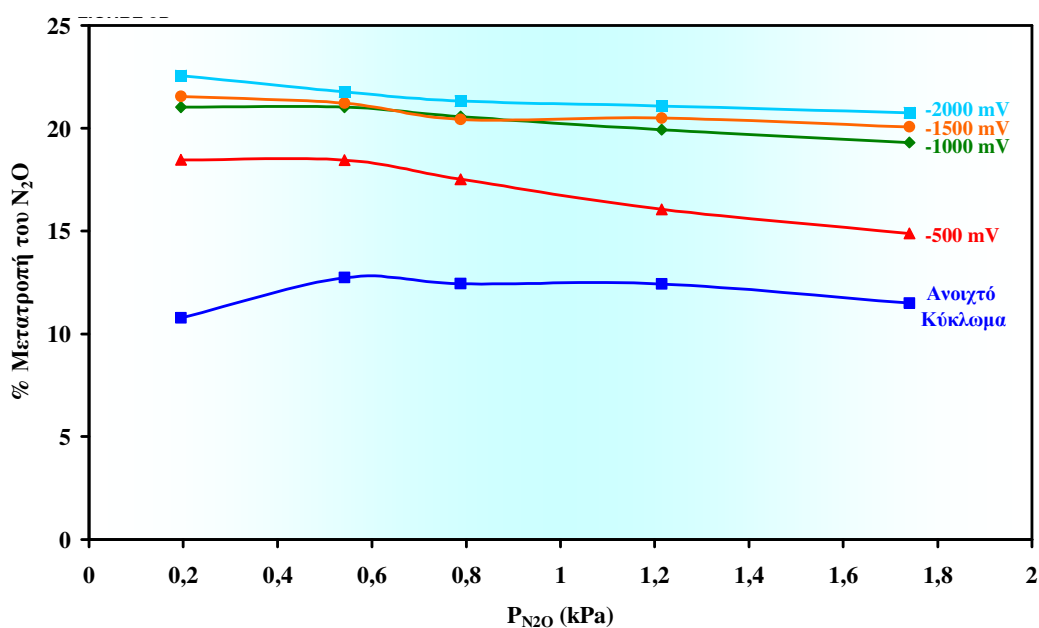
Πρέπει να σημειωθεί σ' αυτό το σημείο, ότι ο λόγος που οι ενέργειες ενεργοποίησης ανοικτού κυκλώματος και οι ενέργειες ενεργοποίησης για

επιβαλλόμενο δυναμικό -500 mV, είναι σχεδόν παρόμοιες οφείλεται πιθανώς στην ύπαρξη ενός κοινού σταδίου-βήματος, που καθορίζει τον ρυθμό της αντίδρασης.

α.

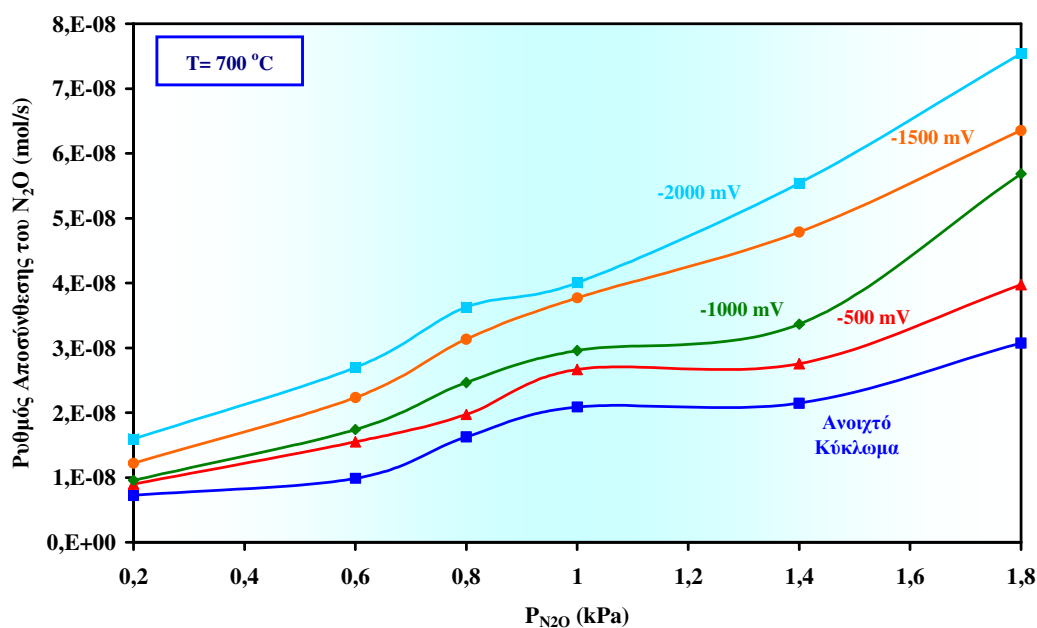


β.

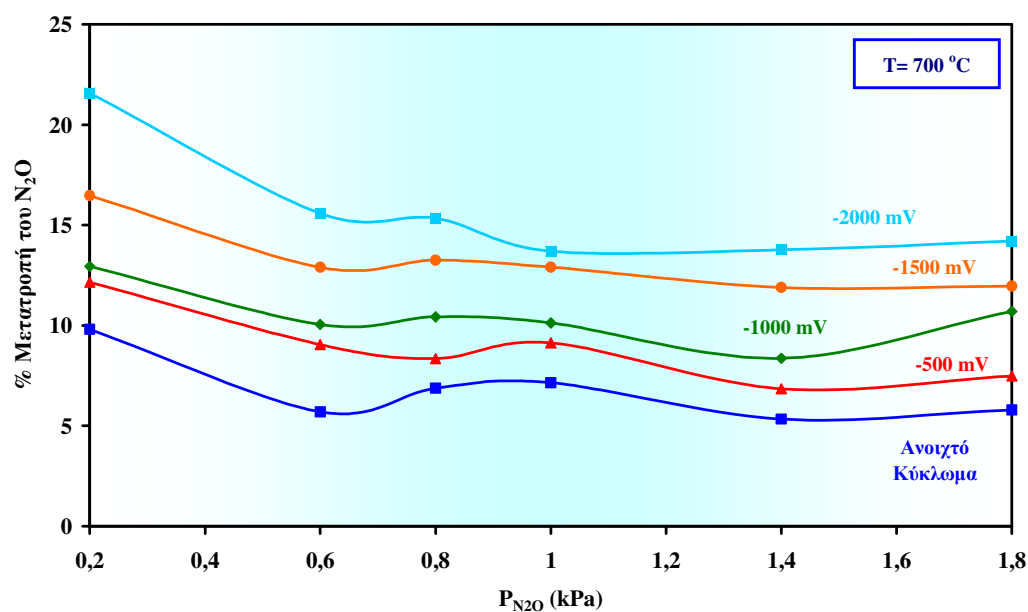


Σχήμα 4.19. Επίδραση της  $P_{N_2O}$  α) στο ρυθμό διάσπασης του  $N_2O$  και β) στην μετατροπή του, σε ανοικτό και κλειστό κύκλωμα, σε καταλύτη Pt,  $T=690^\circ C$ ,  $F= 40 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

α.



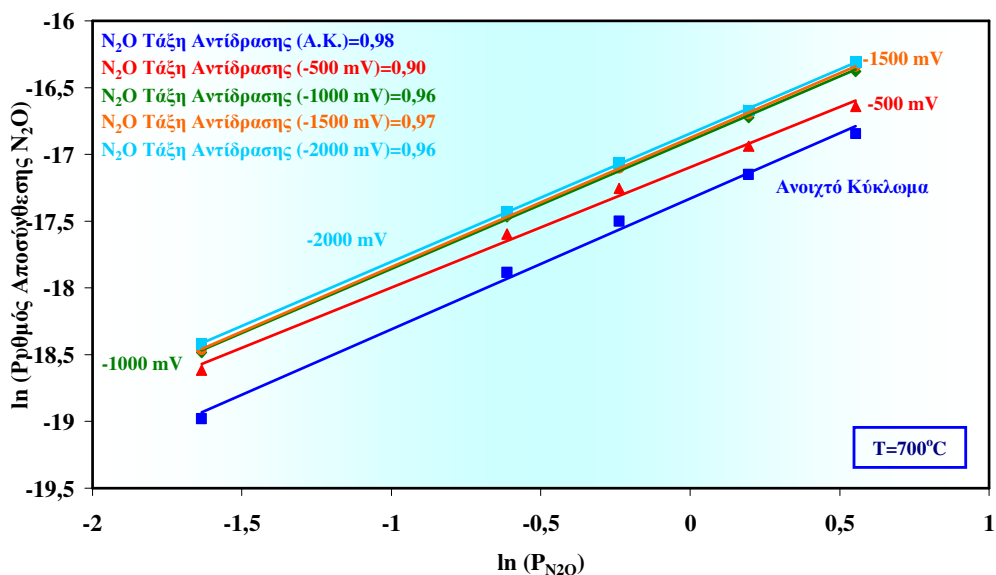
β.



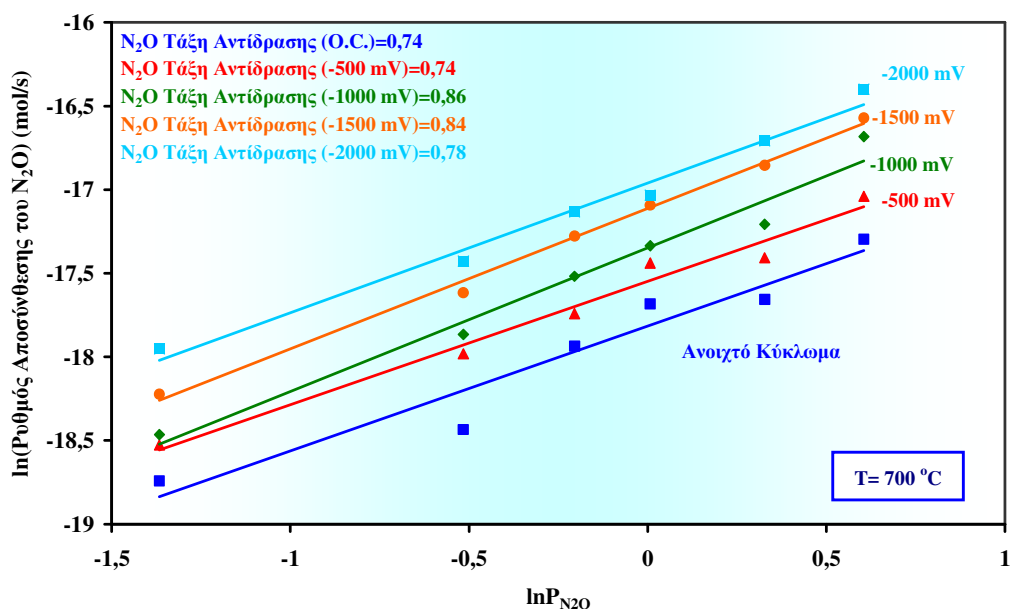
**Σχήμα 4.20.** Επίδραση της  $P_{N_2O}$  α) στο ρυθμό διάσπασης του  $N_2O$  και β) στην μετατροπή του, σε ανοικτό και κλειστό κύκλωμα, σε καταλύτη Pd,  $T=700^\circ C$ ,  $F=40 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Στα σχήματα 4.19 και 4.20 παρουσιάζεται η επίδραση της μερικής πίεσης του  $N_2O$  στον ρυθμό της αντίδρασης αποσύνθεσής του (Σχήμα 4.19α και 4.20α) και της μετατροπής του (Σχήμα 4.19β και 4.20β) σε σταθερή θερμοκρασία, σε συνθήκες λειτουργίας ανοικτού και κλειστού (αρνητικό δυναμικό) κυκλώματος. Είναι εμφανές

ότι ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνει γραμμικά με την αύξηση της μερικής πίεσης του N<sub>2</sub>O σε όλες τις περιπτώσεις, καθώς επίσης αυξάνει και με την αύξηση του επιβαλλόμενου αρνητικού δυναμικού. Από την άλλη, η μετατροπή του N<sub>2</sub>O φαίνεται ότι είναι ανεξάρτητη από την μερική του πίεση, επαληθεύοντας ότι ο ΑΜΣΗ λειτουργεί υπό διαφορετικές συνθήκες.



**Σχήμα 4.21.** Επίδραση του λογαρίθμου της μερικής πίεσης του N<sub>2</sub>O στον λογάριθμο του ρυθμού της αντίδρασης διάσπασης του N<sub>2</sub>O, σε ανοικτό και κλειστό κύκλωμα, σε καταλύτη Pt, T=690 °C, P<sub>N<sub>2</sub>O</sub> = 0,2-1,8 kPa, F = 40 cm<sup>3</sup>/min.



**Σχήμα 4.22.** Επίδραση του λογαρίθμου της μερικής πίεσης του N<sub>2</sub>O στον λογάριθμο του ρυθμού της αντίδρασης διάσπασης του N<sub>2</sub>O, σε ανοικτό και κλειστό κύκλωμα, σε καταλύτη Pd, T=700 °C, P<sub>N<sub>2</sub>O</sub> = 0,2-1,8 kPa, F = 40 cm<sup>3</sup>/min.



Στα σχήματα 4.21 και 4.22 παρουσιάζεται η εξάρτηση του λογάριθμου του ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O από τον λογάριθμο της μερικής του πίεσης, σε καταλύτες Pt και Pd, αντίστοιχα. Από την κλίση της ευθείας μπορεί να υπολογιστεί η φαινόμενη τάξη της αντίδρασης, η οποία σε όλες τις περιπτώσεις είναι περίπου ίση με την μονάδα, μια τιμή η οποία συμφωνεί με τις αντίστοιχες τιμές που αναφέρονται στην βιβλιογραφία [66,83].

Αυτή η καθαρή βελτίωση που παρατηρήθηκε στο ρυθμό αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O εξηγείται με βάση τη θεωρία της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης (Electrochemical promotion) που αναπτύχθηκε από τον Vayenas και τους συνεργάτες του [76]. Το έργο εξόδου  $\Phi$  μιας επιφάνειας είναι η ελάχιστη ενέργεια την οποία πρέπει να διαθέτει ένα ηλεκτρόνιο για να «αποδράσει» από την επιφάνεια, όταν αυτή είναι ηλεκτρικά ουδέτερη [76]. Είναι γνωστό ότι η επιβολή ενός ορισμένου δυναμικού (είτε αρνητικού, είτε θετικού) στον καταλύτη-ηλεκτρόδιο, προκαλεί μια αντίστοιχη μεταβολή στο έργο εξόδου του καταλύτη. Η μεταβολή αυτή είναι υπεύθυνη για την ηλεκτροχημική ενίσχυση που παρατηρείται στην περίπτωσή μας, και συνδέεται άμεσα με την αύξηση του ρυθμού προσρόφησης του N<sub>2</sub>O στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η αντίδραση αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O εμφανίζει μια καθαρά ηλεκτρονιόφιλη συμπεριφορά. Μία καταλυτική αντίδραση ονομάζεται ηλεκτρονιόφιλη όταν ο ρυθμός της αυξάνεται με την μείωση του έργου εξόδου του καταλύτη, μία συμπεριφορά η οποία παρατηρήθηκε σε όλα τα πειράματα που ο ρυθμός αντίδρασης αυξανόταν με την αύξηση του αρνητικού δυναμικού. Όμως, αυτή η ηλεκτρονιόφιλη συμπεριφορά εξαρτάται αρκετά από τα χαρακτηριστικά του δέκτη ηλεκτρονίων της προσροφημένης ένωσης και της δύναμης του δεσμού μεταξύ του ροφημένου είδους και της επιφάνειας.

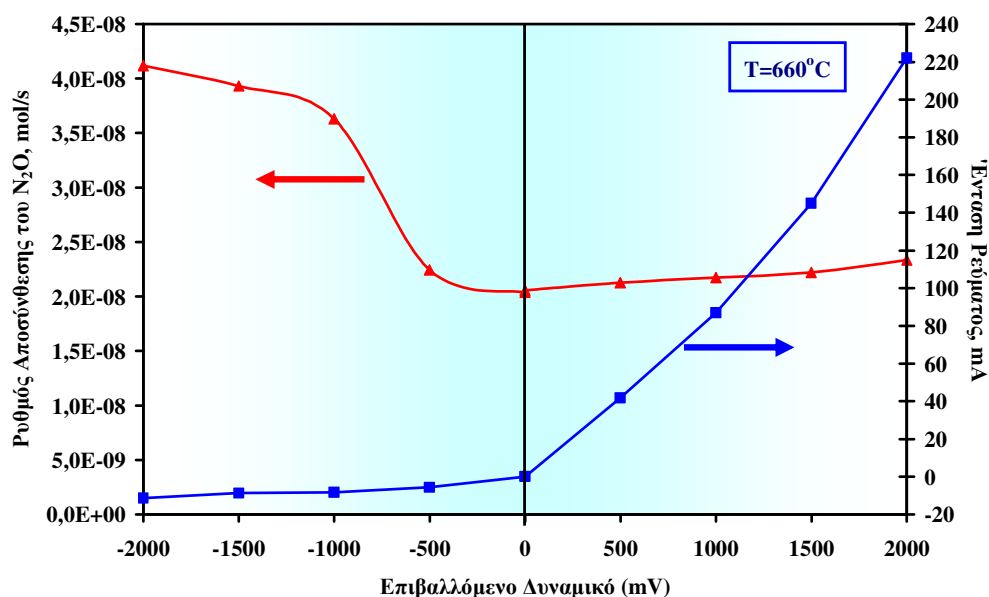
Στην περίπτωση της ηλεκτρονιόφιλης αντίδρασης, όπως είναι αυτή της αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O, η μείωση του έργου εξόδου είναι γνωστό ότι ενισχύει το δεσμό ηλεκτροδίου - ροφημένου είδους εξασθενώντας έτσι τους δεσμούς του προσροφημένου χημικού είδους, η διάσπαση των οποίων συνήθως περιορίζει τον ρυθμό της αντίδρασης. Αυτό σημαίνει ότι όταν εφαρμόζονται αρνητικά δυναμικά (όπως στην περίπτωσή μας), που η εξωτερική επιφάνεια καταλύτη – ηλεκτροδίου είναι αρνητικά φορτισμένη, το N<sub>2</sub>O ως δέκτης ηλεκτρονίων (παρατηρείται αύξηση της ηλεκτρεγερτικής δύναμης με την αύξηση της μερικής πίεσης του N<sub>2</sub>O), έλκεται ισχυρά από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Το αποτέλεσμα είναι η διασπαστική προσρόφηση του N<sub>2</sub>O και συνεπώς ο ρυθμός αποσύνθεσης του υποξειδίου του

αζώτου να βελτιώνεται θεαματικά. Η παραπάνω ανάλυση επαληθεύεται και από τους κανόνες της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, έτσι όπως διατυπώνονται από τους Vayenas et al. [76], δηλ. : “Μία αντίδραση εμφανίζει καθαρά ηλεκτρόφιλη συμπεριφορά [ $(\Delta\Gamma/\Delta\Phi)<0$ ], όταν η κινητική είναι θετικής τάξης για τον δέκτη ηλεκτρονίων και αρνητικής ή μηδενικής τάξης για τον δότη ηλεκτρονίων”. Η παρατήρηση αυτή είναι εξίσου σημαντική για τα πειράματά μας, στα οποία βρέθηκε ότι η τάξη της αντίδρασης του N<sub>2</sub>O ήταν περίπου ίση με τη μονάδα.

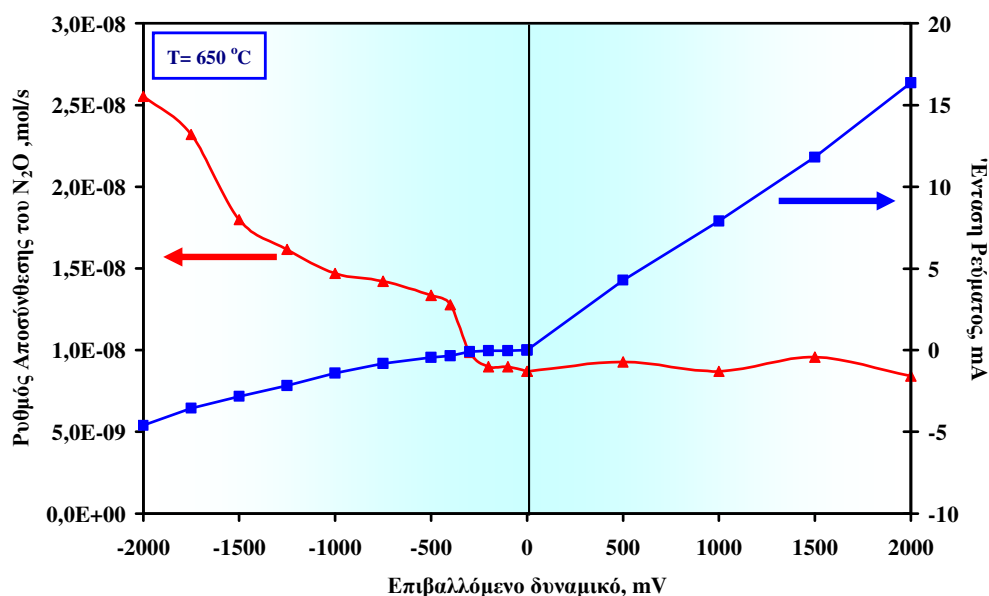
Ένα άλλο σημαντικό θέμα που πρέπει να τονιστεί εδώ, είναι ότι τα ιόντα οξυγόνου είναι τα μόνα ιοντικά χημικά είδη που διαπερνούν το κρυσταλλικό πλέγμα του στερεού ηλεκτρολύτη. Επομένως, εφαρμόζοντας την τεχνική της ηλεκτροχημικής άντλησης ιόντων, μπορούμε να ελέγξουμε ηλεκτροχημικά την μεταφορά των ιοντικών χημικών ειδών προς μια ορισμένη κατεύθυνση, δηλαδή ανιόντα οξυγόνου μετακινούνται από την κάθοδο στην άνοδο στην περίπτωση ανοδικών δυναμικών, ενώ εφαρμόζοντας αρνητικά δυναμικά (όπως στην περίπτωση μας) τα προσροφημένα χημικά είδη οξυγόνου μετακινούνται από την άνοδο προς την κάθοδο. Στο σημείο αυτό, πρέπει να ληφθεί υπόψη, ότι το N<sub>2</sub>O προσροφάται διασπαστικά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, οδηγώντας σε αέριο άζωτο και σε προσροφημένα άτομα οξυγόνου τα οποία καλύπτουν έναν ορισμένο αριθμό διαθέσιμων ενεργών θέσεων για επιπλέον αντίδραση. Εφαρμόζοντας αρνητικό δυναμικό, μπορεί να ελεγχθεί η μετακίνηση των προσροφημένων ατόμων οξυγόνου προς το πλέγμα της YSZ και επομένως να ελευθερωθούν καλυμμένες ενεργές θέσεις.

Όλα τα παραπάνω παρουσιάζονται στα σχήματα 4.23 και 4.24, όπου απεικονίζεται η επίδραση του επιβαλλόμενου δυναμικού [από (-2000) έως 2000 mV] στον ρυθμό αντίδρασης της αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O, σε σταθερή θερμοκρασία. Ο λευκόχρυσος παρουσιάζει μεγαλύτερη αγωγιμότητα από το παλλάδιο, καθώς επιτρέπει τη διέλευση ρευμάτων μεγαλύτερης, κατά απόλυτη τιμή, έντασης. Είναι εμφανές ότι αυξάνοντας το καθοδικό δυναμικό (δηλ. όταν O<sup>2-</sup> αντλούνται από την άνοδο στην κάθοδο) ο ρυθμός ενισχύεται, ενώ αντίθετα, ο ρυθμός φαίνεται να μένει ανεπηρέαστος κατά την επιβολή ανοδικών δυναμικών (δηλαδή όταν ανιόντα οξυγόνου μεταφέρονται από την κάθοδο στην άνοδο). Τώρα είναι ξεκάθαρο ότι αυτή η συγκεκριμένη αντίδραση εμφανίζει καθαρά ηλεκτρονιόφιλη συμπεριφορά και ότι το N<sub>2</sub>O αποτελεί έναν γνήσιο δέκτη ηλεκτρονίων, όπου ο δεσμός του με το ηλεκτρόδιο ενισχύεται με τη μείωση του έργου εξόδου του ηλεκτροδίου. Επιπλέον, στην περίπτωση της επιβολής του ανοδικού δυναμικού, η επιφάνεια του ηλεκτροδίου

γεμίζει από ανιόντα οξυγόνου τα οποία καλύπτουν τα ελεύθερα ενεργά κέντρα, παρεμποδίζοντας έτσι την περαιτέρω προσρόφηση του  $N_2O$  και κατά συνέπεια την αποσύνθεσή του.



Σχήμα 4.23. Εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης διάσπασης του  $N_2O$  από τα εφαρμοζόμενα δυναμικά, σε καταλύτη Pt,  $T=660^{\circ}C$ ,  $P_{N_2O} = 0,8$  kPa,  $F= 40$   $cm^3/min$ .



Σχήμα 4.24. Εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης διάσπασης του  $N_2O$  από τα εφαρμοζόμενα δυναμικά, σε καταλύτη Pd,  $T=650^{\circ}C$ ,  $P_{N_2O} = 0,8$  kPa,  $F= 40$   $cm^3/min$ .

Παρά την θεαματική ενίσχυση του ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης του  $N_2O$ , το φαινόμενο θεωρείται καθαρά Φαρανταϊκό. Πολλές φορές στο παρελθόν, είχε

υποστηριχθεί ότι αυτή η ευεργετική επίδραση δεν αποτελούσε φαρανταϊκό φαινόμενο, όπως στην περίπτωση της αναγωγής του NO από CO, κατά την οποία η αύξηση του ρυθμού που επιτεύχθηκε, σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος, ήταν 700 φορές μεγαλύτερη από εκείνη του ρυθμού απομάκρυνσης των O<sup>2-</sup> από το ηλεκτρόδιο/καταλύτη [82]. Το φαινόμενο αυτό που ονομάζεται NEMCA (Non – Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity) [Μη-Φαρανταϊκή Ηλεκτροχημική τροποποίηση της Ενεργότητας του Καταλύτη] εφευρέθηκε από την ερευνητική ομάδα του Vayenas και περιγράφεται σε πλήθος δημοσιεύσεων [75,76]. Όπως είναι γνωστό, ένα (συνεχές) ρεύμα  $I$  αντιστοιχεί σε  $I/4F$  γραμμομόρια οξυγόνου ανά δευτερόλεπτο, που μεταφέρονται μέσω του στερεού ηλεκτρολύτη (όπου  $F$  είναι η σταθερά του Faraday). Σε πρόσφατες έρευνες, στις οποίες η συνολική απαιτούμενη, για την αντίδραση, ποσότητα οξυγόνου χορηγούνταν αποκλειστικά ηλεκτροχημικά σαν O<sup>2-</sup>, ο μέγιστος εφικτός ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου στην άνοδο, ήταν ίσος με το ρυθμό μεταφοράς O<sup>2-</sup> μέσω του στερεού ηλεκτρολύτη. Αυτή είναι η περίπτωση της Φαρανταϊκής λειτουργίας. Εάν όμως, ο ρυθμός κατανάλωσης του οξυγόνου ξεπερνούσε τον ρυθμό της ηλεκτροχημικής μεταφοράς του O<sup>2-</sup>, η επίδραση ήταν μη Φαρανταϊκή. Η προαναφερθείσα ερευνητική ομάδα όρισε τον συντελεστή ενίσχυσης  $\Lambda$ , ως [76]:

$$|\Lambda| = \frac{\Delta r}{I/4F} \quad (4.40)$$

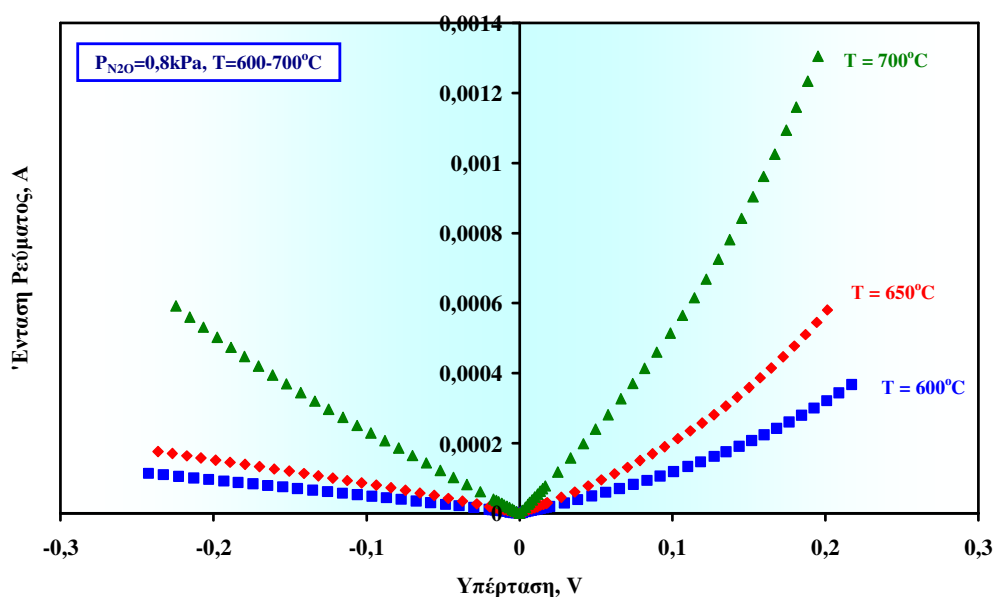
όπου  $\Delta r$  είναι η αύξηση του καταλυτικού ρυθμού της αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O (εκφρασμένη σε g-mol οξυγόνου ανά δευτερόλεπτο) και  $I/4F$  είναι η επιβαλλόμενη ροή των O<sup>2-</sup> μέσω του ηλεκτρολύτη (επίσης εκφρασμένη σε g-mol οξυγόνου ανά δευτερόλεπτο). Στην περίπτωση του Φαρανταϊκού φαινομένου, ο συντελεστής  $\Lambda$  είναι ίσος με τη μονάδα, όπως προέκυψε και στα πειράματά μας, εν αντιθέσει με τις τιμές του  $\Lambda$  της τάξης του 10<sup>5</sup> που έχουν αναφερθεί στο παρελθόν για την αντίδραση οξείδωσης του αιθυλενίου [76].

Αυτή η καθαρά Φαρανταϊκή συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, στις οποίες μπορεί να επιτευχθεί υψηλή ιοντική (O<sup>2-</sup>) αγωγιμότητα. Το μέγεθος του  $|\Lambda|$  για κάθε αντίδραση μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω εξίσωση [76] :

$$|\Lambda| \approx \frac{2Fr_0}{I_0} \tag{4.41}$$

όπου  $r_0$  είναι ο μη ενισχυμένος καταλυτικός ρυθμός (σε ανοιχτό κύκλωμα) και  $I_0$  είναι το ρεύμα ανταλλαγής της διεπιφάνειας καταλύτη-στερεού ηλεκτρολύτη, και το οποίο περιγράφει την ικανότητα των ιοντικών χημικών ειδών να μετακινούνται από την διεπιφάνεια προς την δομή του πλέγματος του στερεού ηλεκτρολύτη. Φαίνεται ότι στη δική μας περίπτωση, το  $I_0$  ήταν αρκετά μεγάλο και για τον λόγο αυτό δεν επιτεύχθηκαν υψηλές τιμές του  $\Lambda$ .

Μελετήθηκαν, επίσης τα φαινόμενα πόλωσης του συστήματος για το ηλεκτρόδιο του Pd. Τα πειράματα διεξήχθησαν στο θερμοκρασιακό εύρος 600-700 °C για σταθερή μερική πίεση του N<sub>2</sub>O, ίση με 0,8kPa. Επιπρόσθετα, μελετήθηκε η επίδραση της μερικής πίεσης του N<sub>2</sub>O στην θερμοκρασία των 650 °C. Όλα τα πειράματα έλαβαν χώρα σε ατμοσφαιρική πίεση με συνολική ογκομετρική παροχή ίση με 40 cm<sup>3</sup>/min σε συνθήκες STP.



**Σχήμα 4.25.** Διαγράμματα Tafel σε σταθερή  $P_{N_2O}=0,8$  kPa και σε θερμοκρασίες από 600 έως 700 °C, σε καταλύτη Pd,  $F = 40$  cm<sup>3</sup>/min.

Σε όλες τις συνθήκες λειτουργίας του πειράματος, καμία καμπύλη δεν φαίνεται να προσεγγίζει κάποιο οριακό ρεύμα στο εύρος των εξεταζόμενων υπερτάσεων, ενώ όπως ήταν αναμενόμενο, το ρεύμα για τις ίδιες τιμές υπερτάσεων, αυξάνει με τη θερμοκρασία. Από τις καμπύλες  $I - \eta$ , για ανοδικές υπερτάσεις και

καθοδικές υπερτάσεις, υπολογίστηκαν οι τιμές των εντάσεων του ρεύματος ανταλλαγής ( $I_{o_a}$  για την ανοδική αντίδραση και  $I_{o_c}$  για την καθοδική αντίδραση αντίστοιχα) και των φαινόμενων συντελεστών μεταφοράς φορτίου ( $\alpha_a$  και  $\alpha_c$  για την ανοδική αντίδραση και για την καθοδική αντίδραση). Ο υπολογισμός των παραπάνω ηλεκτροχημικών παραμέτρων έγινε βάση της εξίσωσης Butler-Volmer, ενώ για τον έλεγχο και την τεκμηρίωση των πειραματικών δεδομένων, χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό πρόγραμμα ORIGIN (Version 7.0). Οι τιμές των  $I_o$ ,  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$ , για ανοδική και καθοδική λειτουργία, στις διάφορες θερμοκρασίες και τις διάφορες μερικές πιέσεις N<sub>2</sub>O, παρουσιάζονται στον πίνακα 4.1. Η επίδραση της μερικής πίεσης του N<sub>2</sub>O σε σταθερή θερμοκρασία, ουσιαστικά δεν επηρεάζει τις τιμές των ηλεκτροχημικών παραμέτρων, σε αντίθεση με την επίδραση της θερμοκρασίας.

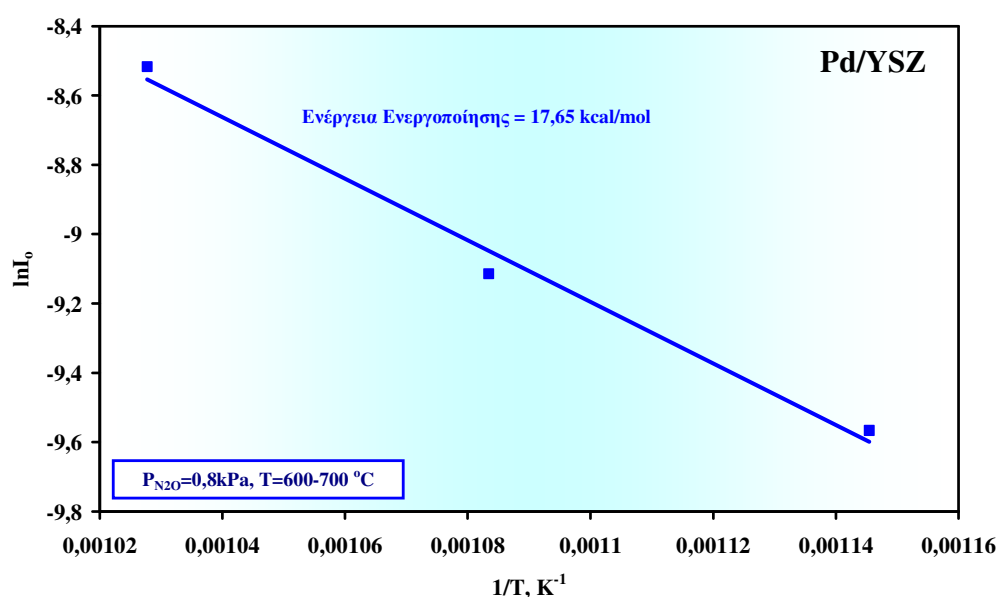
**Πίνακας 4.1.** Τιμές των εντάσεων των ρευμάτων ανταλλαγής ( $I_{o_a}, I_{o_c}$ ) και των αντίστοιχων ανοδικών και καθοδικών συντελεστών μεταφοράς φορτίου, για όλες τις πειραματικές συνθήκες, αντιδρώντα: N<sub>2</sub>O σε He, καταλύτης Pd.

Pd	Ανοδικά			Καθοδικά		
	T (°C)	$I_{o(a)}$ , mA/cm <sup>2</sup>	$\alpha_{a(a)}$	$\alpha_{c(a)}$	$I_{o(c)}$ , mA/cm <sup>2</sup>	$\alpha_{a(c)}$
<b>600</b>	0,05	0,5	0,2	0,035	0,4	0,2
<b>650</b>	0,08	0,57	0,2	0,055	0,53	0,2
<b>700</b>	0,175	0,6	0,5	0,1	0,6	0,43
<b><math>E_{act}</math> (kcal/mol)</b>	<b>21</b>			<b>17,65</b>		
<b>T=650°C</b>						
<b><math>P_{N_2O} = 0,25</math> kPa</b>	0,095	0,57	0,2	0,055	0,53	0,2
<b><math>P_{N_2O} = 0,8</math> kPa</b>	0,08	0,57	0,2	0,055	0,53	0,2
<b><math>P_{N_2O} = 1,5</math> kPa</b>	0,105	0,57	0,2	0,06	0,56	0,21

Κατά την καθοδική, λοιπόν, λειτουργία παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αντίστοιχα αύξηση και της έντασης του ρεύματος ανταλλαγής, με μια μικρή διαφοροποίηση στις τιμές των  $\alpha_{a(c)}$  και  $\alpha_{c(c)}$ . Θα μπορούσαμε να πούμε πως διακρίνονται δύο θερμοκρασιακές περιοχές, μία για τις θερμοκρασίες 600-650°C, όπου είναι  $\alpha_{a(c)}=0,5$  και  $\alpha_{c(c)}=0,2$ , και μία για τους 700°C, όπου είναι  $\alpha_{a(c)}=0,6$  και  $\alpha_{c(c)}=0,43$ . Η διαφορά αυτή στις τιμές των συντελεστών μεταφοράς φορτίου, υποδηλώνει ότι στις δύο αυτές περιοχές θερμοκρασιών, η αντίδραση μεταφοράς φορτίου πραγματοποιείται με διαφορετικό μηχανισμό. Επίσης, η διαφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στη διαφορετική οξειδωτική κατάσταση του

παλλαδίου (ισορροπία Pd-PdO). Συγκεκριμένα, για τις θερμοκρασίες 600-650 °C το παλλάδιο βρίσκεται με τη μορφή του οξειδίου του παλλαδίου, ενώ στους 700 °C επικρατεί το μεταλλικό παλλάδιο. Όπως είναι γνωστό, όταν εφαρμόζουμε αρνητικό δυναμικό, απομακρύνουμε ηλεκτροχημικό οξυγόνο από το ηλεκτρόδιο-καταλύτη. Συνεπώς, όταν ο καταλύτης βρίσκεται με τη μορφή του οξειδίου του μετάλλου, προκειμένου να διατηρήσει την οξειδωτική του κατάσταση, αντιστέκεται στην απομάκρυνση του οξυγόνου, ενισχύεται δηλαδή η αντίσταση στη μεταφορά μάζας. Στο γεγονός αυτό οφείλονται και οι χαμηλότερες τιμές των  $a_{a(c)}$  και  $a_{c(c)}$  στους 600-650 °C, σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές για τους 700 °C.

Από τις τιμές των εντάσεων των καθοδικών ρευμάτων ανταλλαγής  $I_o$ , σε σχέση με τη θερμοκρασία (πίνακας 4.1), σχεδιάστηκε διάγραμμα Arrhenius (σχήμα 4.26) και από την κλίση της ευθείας υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης, η οποία βρέθηκε ίση με 17,65 kcal/mol.



**Σχήμα 4.26.** Διάγραμμα Arrhenius των καθοδικών ρευμάτων ανταλλαγής,  $I_o$ , ως προς το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας σε καταλύτη Pd, T=600-700 °C,  $P_{N_2O} = 0,8$  kPa,  $F = 40$  cm<sup>3</sup>/min.

4.4.3.2. Μελέτη της επίδρασης των αναγωγικών παραγόντων στην Ηλεκτρο-καταλυτική αναγωγή του  $N_2O$ , σε καταλύτη Pt.

Παρακάτω θα εστιάσουμε στην επίδραση των αναγωγικών παραγόντων, όπως το  $H_2$ , το  $CH_4$ , ή το  $C_3H_8$ , στον ρυθμό της αντίδρασης διάσπασης/αναγωγής του  $N_2O$ .

Πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι για συγκριτικούς λόγους, έχουμε χρησιμοποιήσει την ίδια συγκέντρωση για όλους τους αναγωγικούς παράγοντες, η οποία ήταν σχεδόν ίση με 0,8 kPa. Στο σχήμα 4.27α απεικονίζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στον ρυθμό της αντίδρασης, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος για διάφορα αντιδρώντα μίγματα. Προκειμένου να αποκτήσουμε μια καλύτερη άποψη της επίδρασης των αναγωγικών παραγόντων, στο ίδιο σχήμα παρουσιάζεται ο αντίστοιχος ρυθμός αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O, απουσία, όμως αναγωγικών. Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται μια παρόμοια χαρακτηριστική σιγμοειδής καμπύλη. Είναι εμφανές, ότι αυξάνοντας την θερμοκρασία του κελίου, αυξάνει και ο ρυθμός της αντίδρασης, ενώ η παρουσία αναγωγικών παραγόντων, βελτιώνει αρκετά την διάσπαση του N<sub>2</sub>O. Παρόλα αυτά, στο σημείο αυτό, πρέπει να δοθεί έμφαση στο γεγονός ότι όλες οι καμπύλες φαίνεται να συγκλίνουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες (για μετατροπή N<sub>2</sub>O λίγο μεγαλύτερη του 23%).

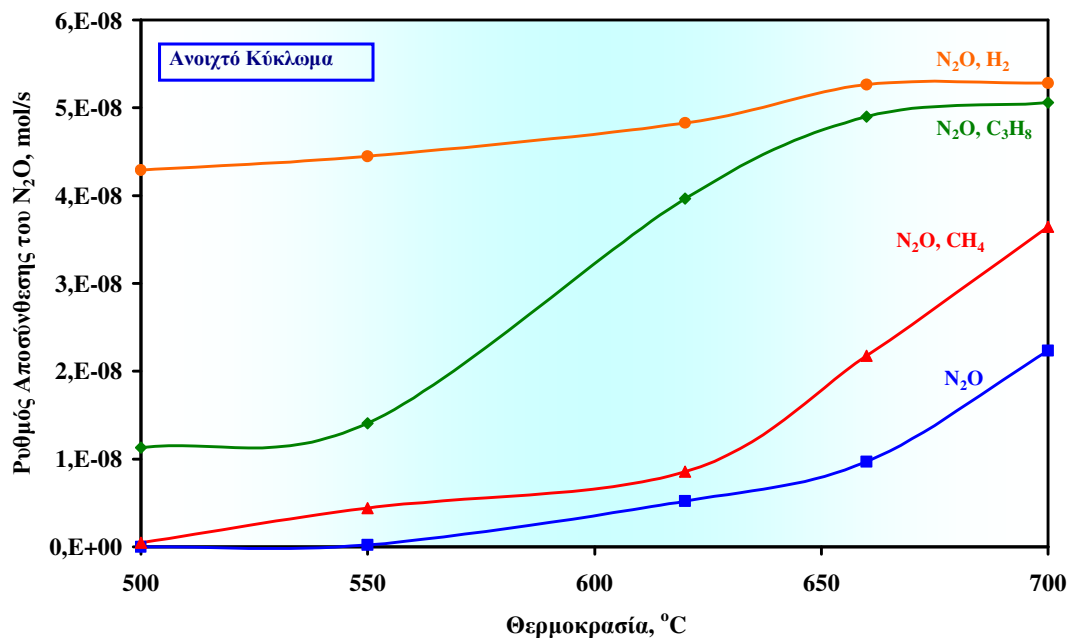
Η ίδια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και απουσία αναγωγικών παραγόντων (Σχήμα 4.15) και η οποία όπως ήδη αναφέρθηκε μπορεί να αποδοθεί στον περιορισμένο αριθμό ενεργών κέντρων που είναι διαθέσιμα για την αντίδραση. Ειδικότερα, η παρουσία CH<sub>4</sub> είχε την μικρότερη επίδραση βελτίωσης στον ρυθμό της αντίδρασης. Μία πιθανή εξήγηση της συμπεριφοράς αυτής, είναι ότι το μεθάνιο ενεργοποιείται μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ στις χαμηλές παραμένει ένα μάλλον αδρανές μόριο. Μία αξιοσημείωτη επίδραση παρατηρήθηκε όταν χρησιμοποιήθηκε ως αναγωγικός παράγοντας το C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, το οποίο προκάλεσε ραγδαία αύξηση του ρυθμού αντίδρασης με την αύξηση της θερμοκρασίας. Επίσης αξιοσημείωτο ήταν και το αποτέλεσμα της χρήσης του H<sub>2</sub>, κατά την οποία επιτεύχθηκε μεγάλος ρυθμός αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επομένως, μπορούμε να ταξινομήσουμε τους αναγωγικούς παράγοντες με βάση την ικανότητα τους για την αποσύνθεση του N<sub>2</sub>O ως εξής : υδρογόνο> προπάνιο> μεθάνιο.

Στο σχήμα 4.27β απεικονίζεται η επίδραση των αναγωγικών παραγόντων όπως και στο σχήμα 4.27α, αλλά εδώ παρουσιάζεται η περίπτωση συνθηκών λειτουργίας κλειστού κυκλώματος, υπό την επιβολή δυναμικού -1000mV. Και σ' αυτή την περίπτωση, ο ρυθμός αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και/ή με την παρουσία αναγωγικών μέσων στα αντιδρώντα μίγματα. Όμως, όλες οι καμπύλες είναι πολύ κοντά η μία στην άλλη και όλες συγκλίνουν (λόγω των περιορισμένων

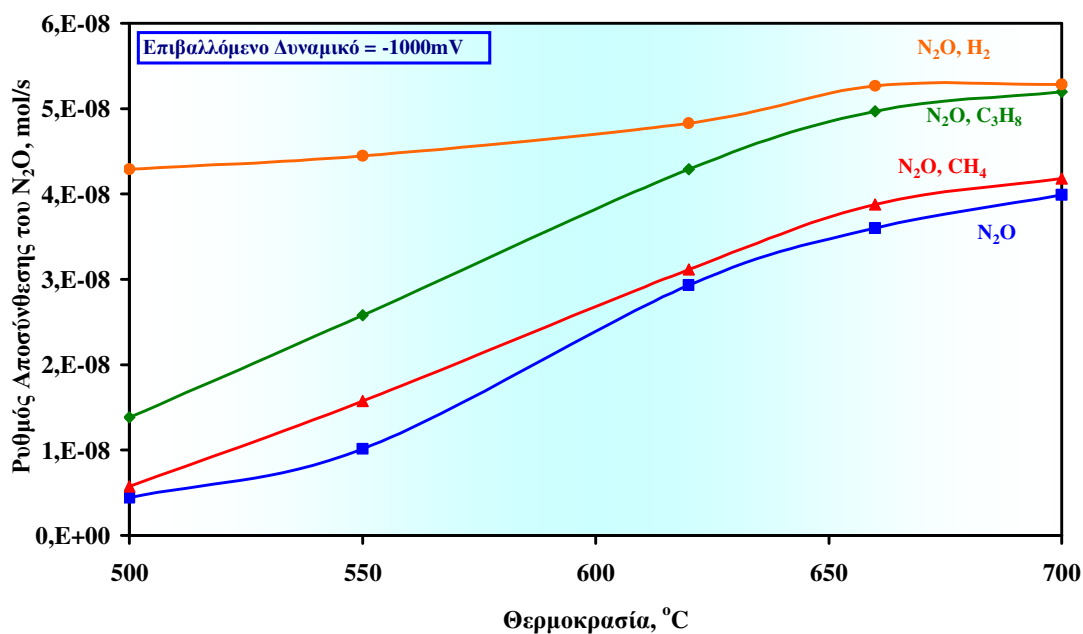


ενεργών θέσεων) σε χαμηλότερη θερμοκρασία σε σύγκριση με την προηγούμενη περίπτωση, της λειτουργίας ανοικτού κυκλώματος.

α.



β.



Σχήμα 4.27. Επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας (500-700°C) στο ρυθμό διάσπασης του  $N_2O$  α) σε ανοιχτό κύκλωμα και β) σε κλειστό κύκλωμα (-1000mV) παρουσία αναγωγικών παραγόντων,  $P_{N_2O} = P_{H_2} = 0,8\text{kPa}$ ,  $P_{N_2O} = P_{CH_4} = 0,8\text{kPa}$ ,  $P_{N_2O} = P_{C_3H_8} = 0,8\text{kPa}$ ,  $F = 40\text{ cm}^3/\text{min}$ .

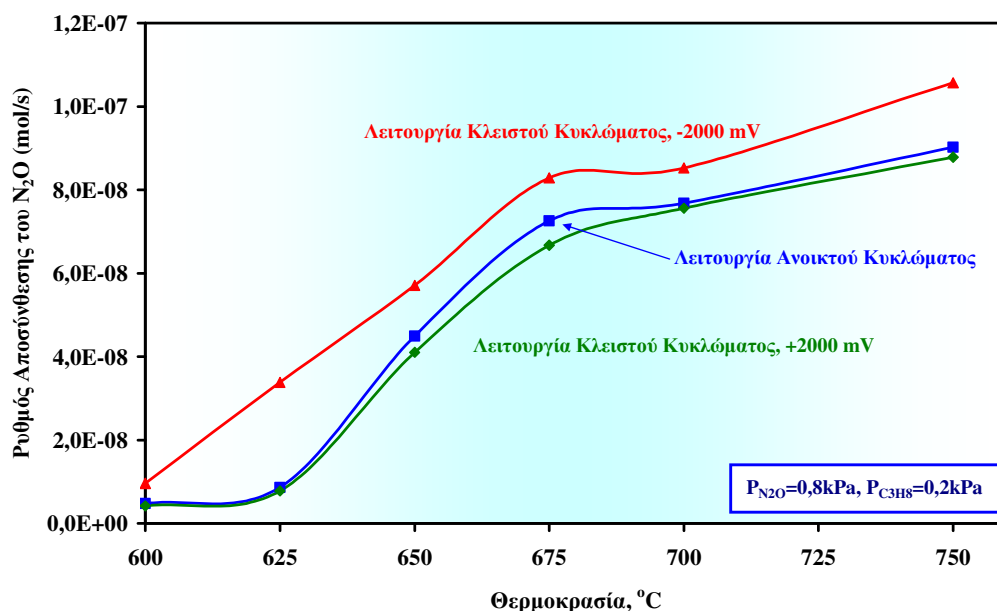
Συγκρίνοντας τα πειραματικά αποτελέσματα των σχημάτων 4.27α και 4.27β, παρατηρείται ότι καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, η ενισχυτική επίδραση του επιβαλλόμενου καθοδικού δυναμικού μειώνεται, ενώ ειδικότερα παρουσία H<sub>2</sub>, η εφαρμογή του καθοδικού δυναμικού δεν φαίνεται να βελτιώνει τον ρυθμό αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O. Όμως, η πιο ενδιαφέρουσα παρατήρηση είναι ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες (μέχρι και τους 600°C) φαίνεται να δημιουργείται μια συνεργιστική επίδραση στον ρυθμό της αντίδρασης αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O, μεταξύ της παρουσίας των αναγωγικών παραγόντων (ανοιχτό κύκλωμα) και του επιβαλλόμενου καθοδικού δυναμικού. Με άλλα λόγια, μπορεί να σημειωθεί ότι ο συνολικός ρυθμός αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O, είναι το άθροισμα του ρυθμού που επιτεύχθηκε κατά την παρουσία αναγωγικών παραγόντων και του ρυθμού αντίδρασης του κλειστού κυκλώματος κατά την απουσία των αναγωγικών παραγόντων. Αυτή η συνεργιστική συμπεριφορά εξαλείφεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όπου η αντίσταση στη μεταφορά μάζας καθορίζει τον ρυθμό της αντίδρασης.

#### 4.4.3.3. Ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του N<sub>2</sub>O παρουσία C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, σε καταλύτη Pd.

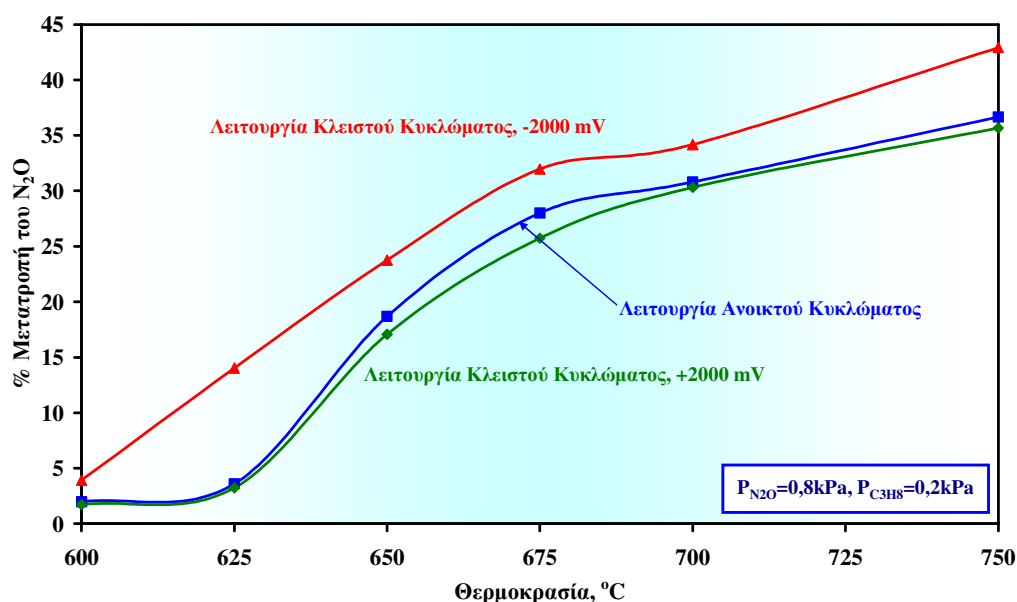
Στα καυσαέρια των MEK και των απαερίων από μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, το N<sub>2</sub>O συνοδεύεται συνήθως από άκαυστους υδρογονάνθρακες. Για καλύτερη προσομοίωση των απαερίων αυτών, η αναγωγή του N<sub>2</sub>O μελετήθηκε επίσης και παρουσία προπανίου. Χρησιμοποιήθηκαν μίγματα 0,8% N<sub>2</sub>O, 0,2% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> στα οποία μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, η επίδραση της μερικής πίεσης τόσο του N<sub>2</sub>O όσο και του C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> και η επίδραση της επιβολής καθοδικών ρευμάτων. Στο σχήμα 4.28 απεικονίζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό της αντίδρασης και στη μετατροπή του N<sub>2</sub>O, σε συνθήκες ανοιχτού και κλειστού κυκλώματος, κατά την επιβολή τόσο αρνητικών όσο και θετικών δυναμικών. Είναι εμφανές ότι τόσο ο ρυθμός όσο και η μετατροπή, αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ιδιαίτερα απότομη αύξηση παρατηρείται στο θερμοκρασιακό διάστημα 625-675 °C, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρούνται μικρότερες μεταβολές. Πιθανότατα, στο παραπάνω θερμοκρασιακό διάστημα, ενεργοποιείται σημαντικά ο καταλύτης με αποτέλεσμα να ενισχύεται η αντίδραση, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες λόγω του περιορισμένου αριθμού των διαθέσιμων για αντίδραση ενεργών κέντρων και λόγω ίσως των περιορισμών στη

διάχυση και μεταφορά μάζας, οι αλλαγές αυτές είναι πιο μικρές. Με την επιβολή αρνητικών δυναμικών παρατηρείται ότι ο ρυθμός της αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O αυξάνει, ενώ με την επιβολή θετικών δυναμικών παρατηρείται μικρή μείωση του ρυθμού.

α.

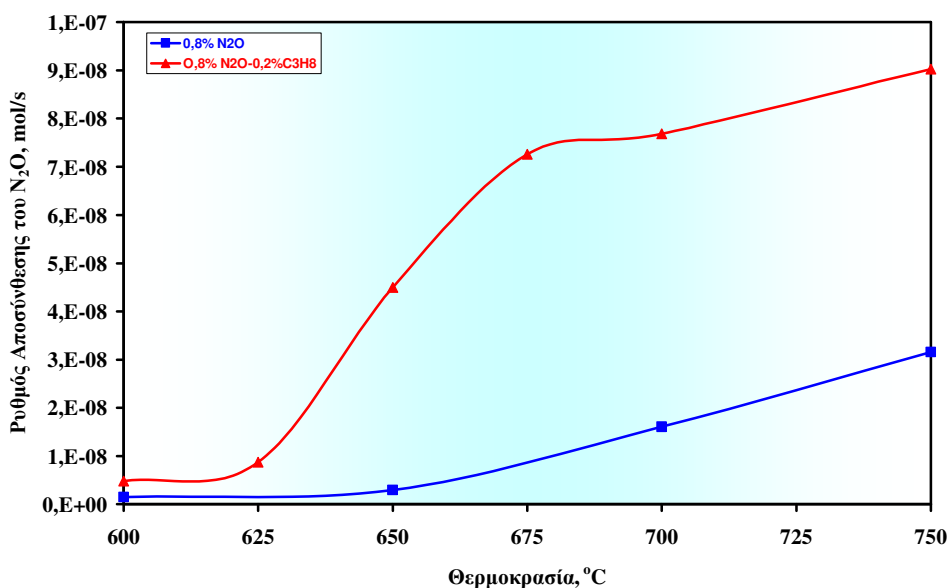


β.



Σχήμα 4.28. Επίδραση της θερμοκρασίας α) στο ρυθμό διάσπασης του N<sub>2</sub>O και β) στη μετατροπή του N<sub>2</sub>O, σε ανοιχτό και κλειστό κύκλωμα (+2000 mV και -2000 mV), T=600-750 °C, P<sub>N<sub>2</sub>O</sub>=0,8 kPa, P<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub>=0,2 kPa, F=40cm<sup>3</sup>/min.

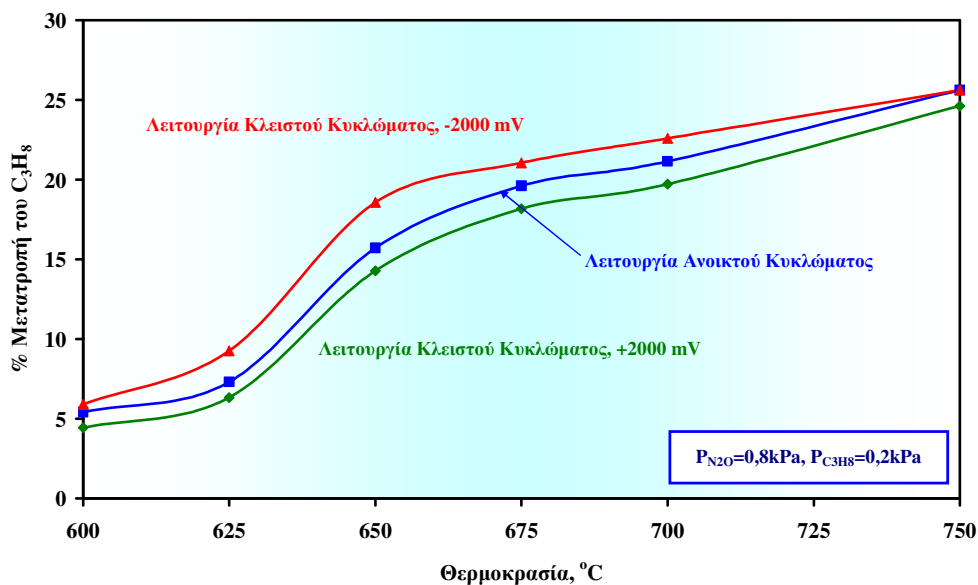
Για να μελετήσουμε την επίδραση του C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> στη διάσπαση / αναγωγή του N<sub>2</sub>O, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ενεργότητας (επίδραση της θερμοκρασίας) στα εξής αντιδρώντα μίγματα: 1. 0,8% N<sub>2</sub>O σε He, 2. 0,8% N<sub>2</sub>O , 0,2% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> σε He (σχήμα 4.29). Είναι φανερό ότι σε όλο το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος και ιδιαίτερα μετά τους 625 °C, η συμπεριφορά του αντιδρώντος μίγματος N<sub>2</sub>O/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, είναι πολύ καλύτερη εκείνης του μίγματος απουσία C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Αυτή η συμπεριφορά είναι δυνατόν να αποδοθεί στην ενεργοποίηση της αντίδρασης οξείδωσης του C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> και κατά συνέπεια στον καθαρισμό των κατειλημμένων ενεργών θέσεων από τα προσροφημένα άτομα οξυγόνου, διευκολύνοντας με αυτό τον τρόπο την περαιτέρω προσρόφιση του N<sub>2</sub>O. Το γεγονός αυτό αποδεικνύεται και από το διάγραμμα 4.30, όπου είναι εμφανής η απότομη αύξηση της μετατροπής του προπανίου, μετά τους 625 °C. Επίσης παρατηρείται ότι με την επιβολή καθοδικού δυναμικού αυξάνεται η μετατροπή, ενώ αντίθετα μειώνεται όταν επιβάλλεται ανοδικό δυναμικό.



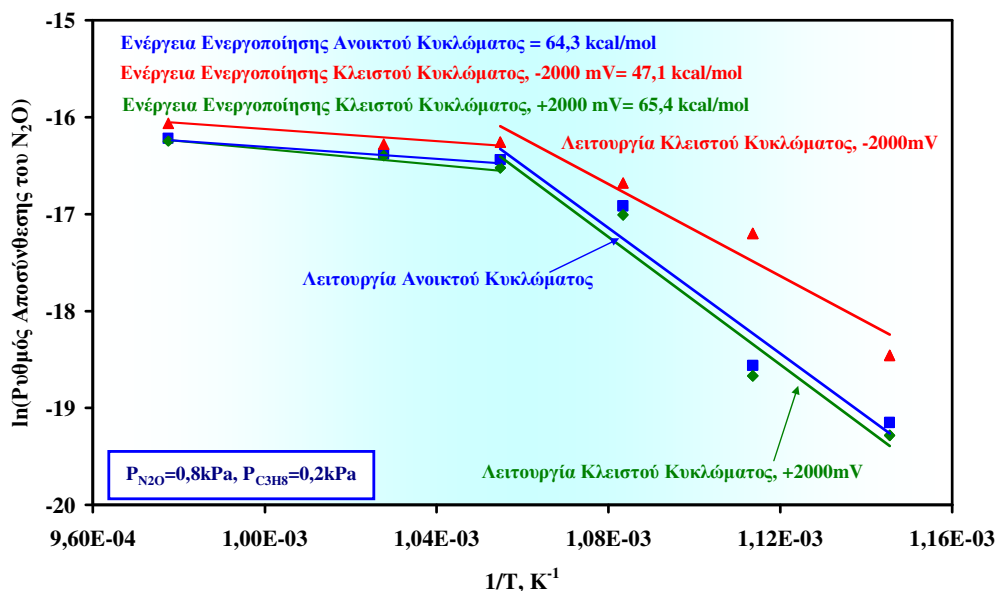
**Σχήμα 4.29.** Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό διάσπασης του N<sub>2</sub>O σε δύο διαφορετικά αέρια μίγματα, F=40cm<sup>3</sup>/min.

Στο σχήμα 4.31 απεικονίζεται ένα τυπικό διάγραμμα Arrhenius για συνθήκες λειτουργίας ανοικτού και κλειστού (+2000mV και -2000mV) κυκλώματος. Οι ενέργειες ενεργοποίησης υπολογίστηκαν από την κλίση των αντίστοιχων ευθειών και βρέθηκαν ίσες με 64,3 kcal/mol για το ανοικτό κύκλωμα, 65,4 kcal/mol για το μέγιστο ανοδικό επιβαλλόμενο δυναμικό και 47,1 kcal/mol για το μέγιστο καθοδικό επιβαλλόμενο δυναμικό. Σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος και ανοδικών επιβαλλόμενων δυναμικών, οι τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης είναι παρόμοιες,

γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη του ίδιου σταδίου που καθορίζει τον ρυθμό της αντίδρασης. Όσον αφορά την περίπτωση του μέγιστου επιβαλλόμενου καθοδικού δυναμικού, η εμφανής μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης, σε σχέση με το ανοικτό κύκλωμα, φανερώνει την ευεργετική δράση της επιβολής αρνητικών δυναμικών, η οποία διευκολύνει αισθητά την αντίδραση αναγωγής του N<sub>2</sub>O.

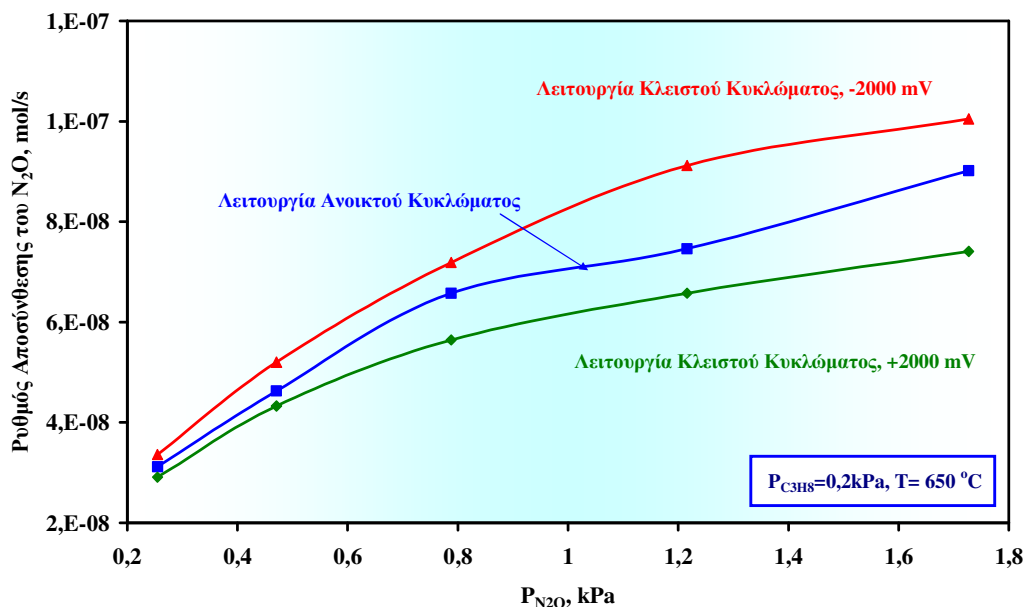


Σχήμα 4.30. Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή του C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, σε ανοικτό και κλειστό κύκλωμα (+2000 mV και -2000 mV), T=600-750°C, P<sub>N<sub>2</sub>O</sub>=0,8 kPa, P<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub>=0,2 kPa, F=40cm<sup>3</sup>/min.

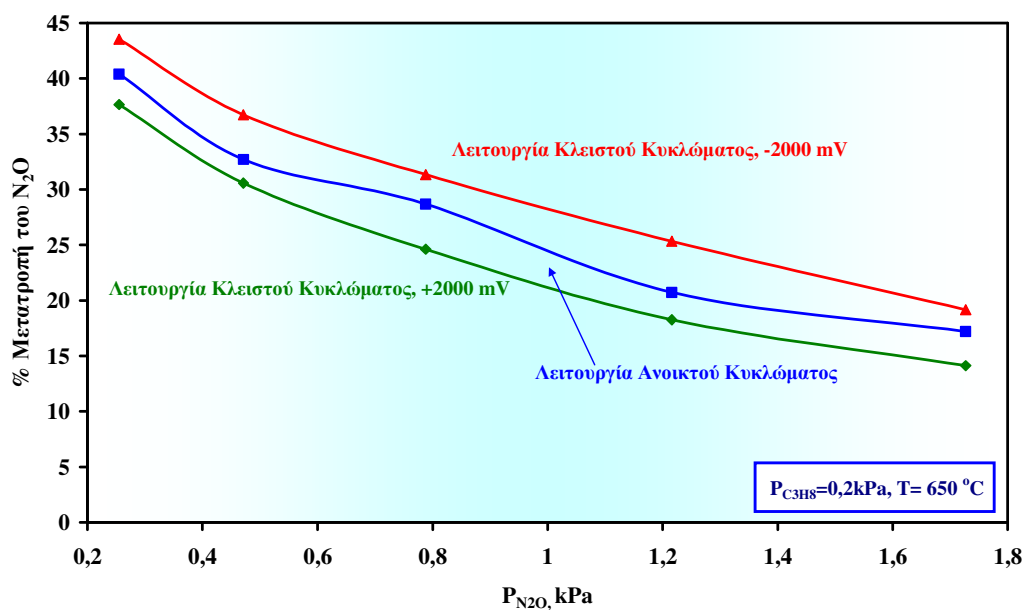


Σχήμα 4.31. Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού της αντίδρασης διάσπασης του N<sub>2</sub>O σε λειτουργία ανοικτού και κλειστού (-2000 mV και +2000 mV) κυκλώματος, T=600-750 °C, P<sub>N<sub>2</sub>O</sub>=0,8 kPa, P<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub>=0,2 kPa, F=40cm<sup>3</sup>/min.

α.



β.



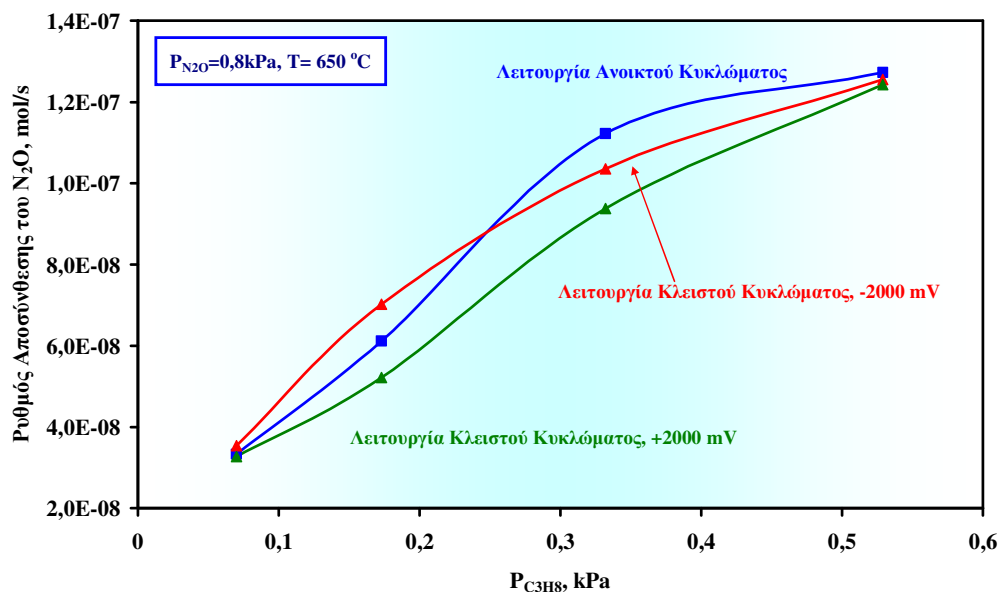
**Σχήμα 4.32.** Επίδραση της μερικής πίεσης του  $N_2O$  α) στο ρυθμό αποσύνθεσης του  $N_2O$  και β) στη μετατροπή του  $N_2O$ , σε ανοικτό και κλειστό κύκλωμα (+2000mV και -2000mV),  $T=650^\circ C$ ,  $P_{N_2O}=0,25-1,73$  kPa,  $P_{C_3H_8}=0,2$  kPa,  $F=40\text{cm}^3/\text{min}$ .

Στο σχήμα 4.32, απεικονίζεται η επίδραση της μερικής πίεσης του  $N_2O$  στο ρυθμό αποσύνθεσης και στην μετατροπή του  $N_2O$ . Είναι φανερό, ότι η αύξηση της μερικής πίεσης του  $N_2O$  προκαλεί μείωση της μετατροπής του  $N_2O$ , ενώ αντίθετα ο ρυθμός της αποσύνθεσής του αυξάνει. Καθώς αυξάνει η μερική πίεση του  $N_2O$ ,

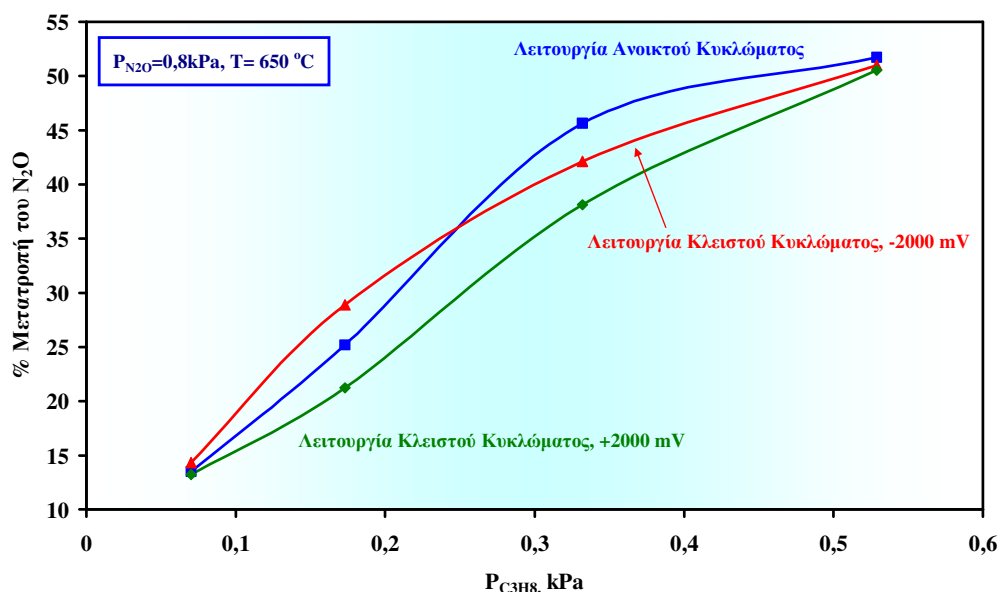
υπάρχουν όλο και περισσότερα μόρια N<sub>2</sub>O τα οποία επιθυμούν να προσροφηθούν στα ενεργά κέντρα του καταλύτη. Το C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (σταθερή συγκέντρωση) καθαρίζει την επιφάνεια του καταλύτη από τα προσροφημένα άτομα οξυγόνου, αποδεσμεύοντας έτσι τα ενεργά κέντρα. Η μείωση της μετατροπής του N<sub>2</sub>O με αύξηση της μερικής πίεσης του N<sub>2</sub>O, υποδηλώνει την περιορισμένη ικανότητα του C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (σταθερή συγκέντρωση), να απελευθερώνει τα ενεργά κέντρα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ώστε να ανάγονται περισσότερα μόρια N<sub>2</sub>O. Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να τονίσουμε ότι σε σχέση με την λειτουργία ανοικτού κυκλώματος, η επιβολή του μέγιστου καθοδικού δυναμικού (-2000mV) προκαλεί ενίσχυση του ρυθμού της αντίδρασης αναγωγής του N<sub>2</sub>O, ενώ η επιβολή του μέγιστου ανοδικού δυναμικού (+2000mV) προκαλεί μικρή μείωση του ρυθμού της αντίδρασης, σε όλες τις συνθήκες.

Στο σχήμα 4.33, απεικονίζεται η επίδραση της μερικής πίεσης του C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> στο ρυθμό αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O και στην μετατροπή του N<sub>2</sub>O. Τόσο στο σχήμα 4.33α όσο και στο σχήμα 4.33β, μπορούμε να διακρίνουμε δύο περιοχές μερικών πιέσεων του C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, η μία περιοχή είναι η 0,07-0,25 kPa, ενώ η δεύτερη είναι η 0,25-0,53 kPa. Στην πρώτη περιοχή, η οποία περιλαμβάνει και την μερική πίεση του C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> που κυρίως μελετήσαμε (μίγμα 0,8kPa N<sub>2</sub>O, 0,2kPa C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), η μεγαλύτερη μετατροπή του N<sub>2</sub>O και ο μεγαλύτερος ρυθμός, παρατηρούνται κατά την καθοδική λειτουργία του κελίου, μετά ακολουθεί η λειτουργία ανοικτού κυκλώματος, ενώ η μικρότερη μετατροπή παρουσιάζεται κατά την ανοδική λειτουργία. Στη δεύτερη περιοχή μερικών πιέσεων (0,25-0,53 kPa), το ανοικτό κύκλωμα και η καθοδική λειτουργία παρουσιάζουν αντίστροφες συμπεριφορές, ως προς τη μετατροπή και το ρυθμό αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O, ενώ η ανοδική λειτουργία εξακολουθεί να παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά.

α.

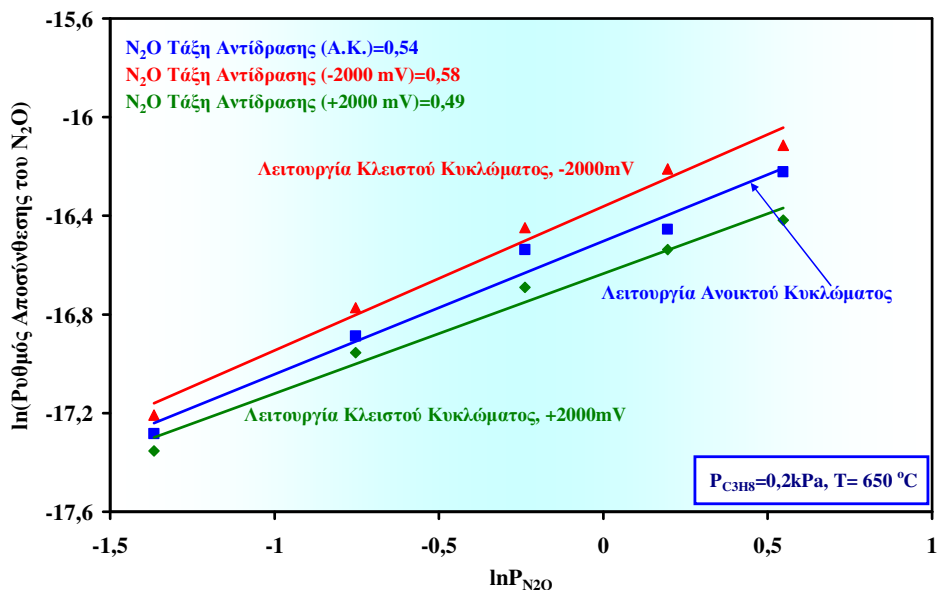


β.

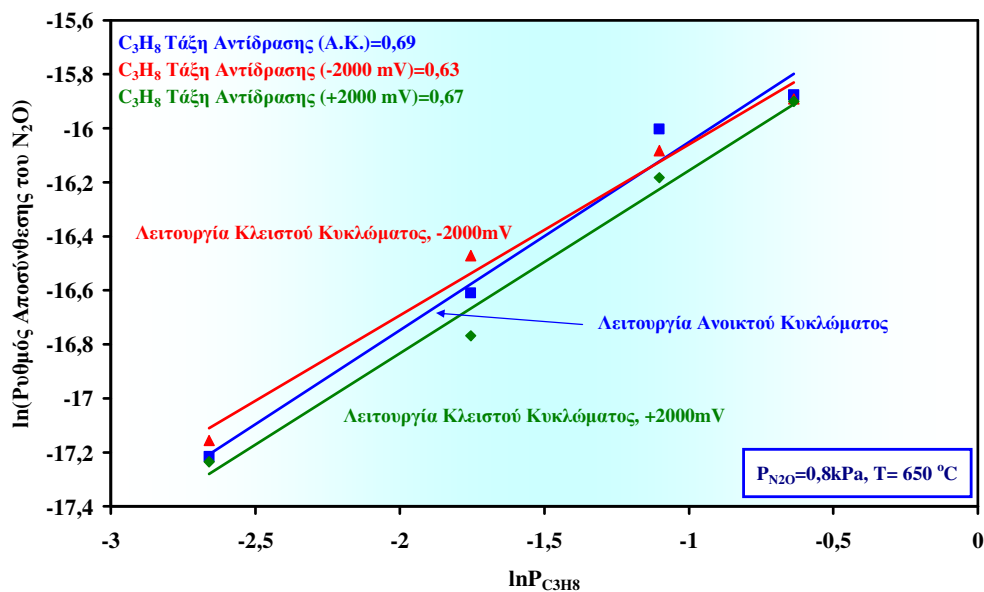


**Σχήμα 4.33.** Επίδραση της μερικής πίεσης του  $C_3H_8$  α) στο ρυθμό αποσύνθεσης του  $N_2O$  και β) στη μετατροπή του  $N_2O$ , σε ανοιχτό και κλειστό κύκλωμα ( $+2000 \text{ mV}$  και  $-2000 \text{ mV}$ ),  $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{N_2O} = 0.8 \text{ kPa}$ ,  $P_{C_3H_8} = 0.07\text{-}0.53 \text{ kPa}$ ,  $F = 40 \text{ cm}^3/\text{min}$ .





**Σχήμα 4.34.** Επίδραση του λογαρίθμου της μερικής πίεσης του N<sub>2</sub>O στον λογάριθμο του ρυθμού της αντίδρασης διάσπασης του N<sub>2</sub>O, σε ανοιχτό και κλειστό κύκλωμα (+2000mV και -2000mV), T=650°C, P<sub>N<sub>2</sub>O</sub>=0,25-1,73kPa, P<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub>=0,2kPa, F=40 cm<sup>3</sup>/min.



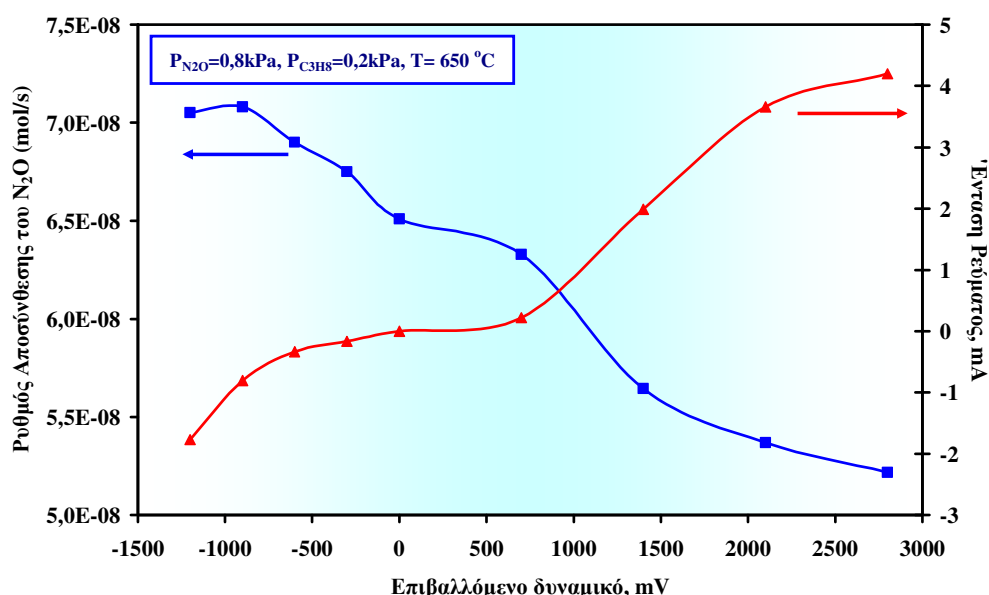
**Σχήμα 4.35.** Επίδραση του λογαρίθμου της μερικής πίεσης του C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> στον λογάριθμο του ρυθμού της αντίδρασης διάσπασης του N<sub>2</sub>O, σε ανοιχτό και κλειστό κύκλωμα (+2000mV και -2000mV), T=650°C, P<sub>N<sub>2</sub>O</sub>=0,8kPa, P<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub>=0,07-0,53kPa, F=40 cm<sup>3</sup>/min.

Στα σχήματα 4.34 και 4.35 απεικονίζεται η εξάρτηση του λογαρίθμου του ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O από τον λογάριθμο της μερικής

πίεσης του N<sub>2</sub>O και από τον λογάριθμο της μερικής πίεσης του C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, αντίστοιχα, σε συνθήκες ανοικτού και κλειστού (+2000mV και -2000mV) κυκλώματος. Από τις κλίσεις των ευθειών μπορεί να υπολογιστεί η φαινόμενη τάξη της αντίδρασης ως προς το N<sub>2</sub>O και ως προς το C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Βρέθηκε ότι η φαινόμενη τάξη της αντίδρασης είναι περίπου 0,5 ως προς το N<sub>2</sub>O και 0,65 ως προς το C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, για όλες τις περιπτώσεις (ανοικτό και κλειστό κύκλωμα), υποδηλώνοντας ότι στο βραδύ στάδιο της αντίδρασης συμμετέχουν τα ίδια χημικά είδη, που προέρχονται από το N<sub>2</sub>O και το C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Θα μπορούσε λοιπόν ο νόμος της ταχύτητας της αντίδρασης αναγωγής του N<sub>2</sub>O παρουσία C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, να γραφεί ως εξής:

$$r = k \cdot [N_2O]^{0,5} \cdot [C_3H_8]^{0,65} \quad (4.42)$$

Η επίδραση της επιβολής διαφόρων δυναμικών, από -1200mV έως +2800mV, στον ρυθμό της αντίδρασης αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O και στην ένταση του ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτροχημικό κελίο, απεικονίζεται στο σχήμα 4.36. Οι τιμές αυτές αντιστοιχούν στο καθαρά επιβαλλόμενο δυναμικό. Είναι φανερό ότι καθώς αυξάνεται κατά απόλυτη τιμή το εφαρμοζόμενο καθοδικό δυναμικό ενισχύεται ο ρυθμός της αντίδρασης αποσύνθεσης. Αντίθετα, καθώς αυξάνεται το εφαρμοζόμενο θετικό δυναμικό ο ρυθμός της αντίδρασης αποσύνθεσης μειώνεται.



**Σχήμα 4.36.** Εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O και της έντασης του ρεύματος από τα εφαρμοζόμενα δυναμικά, T=700 °C, P<sub>N<sub>2</sub>O</sub> = 0,8 kPa, P<sub>O<sub>2</sub></sub> =0,5 kPa, P<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> =0,2 kPa, F = 40 cm<sup>3</sup>/min.

## 4.4.3.4. Ανάλυση του μηχανισμού

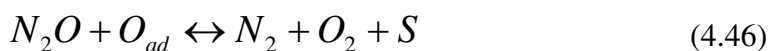
Στην τελευταία ενότητα, θα προσπαθήσουμε να προτείνουμε πιθανούς μηχανισμούς αντίδρασης που να βρίσκονται σε συμφωνία με τα πειραματικά μας αποτελέσματα. Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα της κινητικής ανοικτού κυκλώματος και την βιβλιογραφία [66], μπορούμε να θεωρήσουμε ότι ο μηχανισμός της καταλυτικής αντίδρασης της αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O βασίζεται στην προσρόφηση του N<sub>2</sub>O στα ενεργά κέντρα, S, (κέντρα Pt ή Pd στην περίπτωση μας):



ακολουθούμενη από ένα στάδιο αποσύνθεσης που οδηγεί στο σχηματισμό αέριου N<sub>2</sub> και ενός προσροφημένου ατόμου οξυγόνου :



τα οποία μπορούν να εκροφηθούν είτε με την ένωσή τους με ένα άλλο προσροφημένο άτομο οξυγόνου [Αντίδραση (4.45)] είτε με την απ' ευθείας αντίδραση με ένα άλλο μόριο N<sub>2</sub>O [Αντίδραση (4.46)].



Είναι πιθανό ότι και η διασπαστική ρόφηση του N<sub>2</sub>O και η εκρόφηση του O<sub>2</sub> είναι αντιδράσεις αναστρεπτές, ενώ όλα τα άλλα στάδια (αντιδράσεις) είναι μη αναστρεπτά.

Αυτός ο μηχανισμός αντίδρασης εξηγεί και την ενίσχυση που προκαλεί η παρουσία των αναγωγικών παραγόντων στην τροφοδοσία, τα οποία λειτουργούν ως “καθαριστές” του οξυγόνου από τις ενεργές θέσεις και οπότε τις ανανεώνουν για περαιτέρω προσρόφηση N<sub>2</sub>O και επομένως περαιτέρω διάσπαση (αντίδραση). Πρέπει να σημειωθεί εδώ, ότι όλοι οι αναγωγικοί παράγοντες δεν αλληλεπιδρούν άμεσα με το N<sub>2</sub>O, γιατί αν ίσχυε κάτι τέτοιο, θα αναμενόταν ένας μηχανισμός Langmuir – Hinselwood (L – H). Ο μηχανισμός L – H αποτυπώνεται με καμπύλες (ρυθμός αντίδρασης ως προς τη θερμοκρασία) τύπου ηφαιστείου παρόμοιες με εκείνες της περίπτωσης της εκλεκτικής καταλυτικής αναγωγής των NO<sub>x</sub> από

υδρογονάνθρακες, όπου ο μέγιστος ρυθμός επιτυγχάνεται σε θερμοκρασίες κατά τις οποίες η ανταγωνιστική προσρόφηση των αντιδρώντων αρχίζει να ελέγχει τον συνολικό ρυθμό. Από την άλλη, η σιγμοειδής καμπύλη που παρατηρείται, επιβεβαιώνει την υπόθεση ότι οι αναγωγικοί παράγοντες λειτουργούν αποκλειστικά ως “καθαριστές” οξυγόνου και όχι ως αναγωγικά μέσα του N<sub>2</sub>O.

Η κατάταξη των αναγωγικών παραγόντων είναι επίσης σύμφωνη με τις προηγούμενες έρευνες που αφορούν τις μεθόδους DeNO<sub>x</sub> [65,66], σύμφωνα με τις οποίες το CH<sub>4</sub> θεωρείται ένας ανενεργός αναγωγικός παράγοντας καθώς είναι δύσκολο να ενεργοποιηθεί σε σχέση με τους υδρογονάνθρακες με μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα (π.χ. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>). Από την άλλη, το H<sub>2</sub> είναι γνωστό ότι χαρακτηρίζεται από μεγάλη αναγωγική ενεργότητα. Επομένως, η καταλυτική συμπεριφορά του κάθε αναγωγικού παράγοντα, οφείλεται στην ικανότητά του να βελτιώνει τον ρυθμό του αργού βήματος (απομάκρυνση των προσροφημένων ατόμων οξυγόνου από τις ενεργές θέσεις).

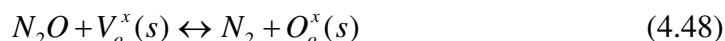
Στην περίπτωση της λειτουργίας κλειστού κυκλώματος και συγκεκριμένα με την εφαρμογή καθοδικού δυναμικού στο κελίο, παρατηρήθηκε μια σημαντική αύξηση του ρυθμού αντίδρασης, η οποία και στις δύο περιπτώσεις αποδόθηκε τόσο στις ανάλογες μεταβολές του έργου εξόδου του καταλύτη όσο και στον σχηματισμό κέντρων F (ουδέτερες κενές πλεγματικές θέσεις οξυγόνου) στην τριεπιφάνεια (trb) λόγω της αναγωγής της YSZ, οδηγώντας στη βελτίωση της προσρόφησης του N<sub>2</sub>O, και κατά συνέπεια στον ταχύτερο ρυθμό διάσπασης του N<sub>2</sub>O. Ωστόσο, η ενίσχυση αυτή, μπορεί με ασφάλεια να συσχετισθεί με την απομάκρυνση των ανιόντων οξυγόνου από την άνοδο στην κάθοδο (Λ=1). Επομένως μπορεί να θεωρηθεί ότι αυτή η ένα προς ένα αναλογία συσχετίζεται με τα ακόλουθα δύο βήματα : α) άμεση διάσπαση του N<sub>2</sub>O σε ένα άδειο κέντρο F και β) καθαρισμός των κατειλημμένων ενεργών θέσεων από τα προσροφημένα άτομα οξυγόνου. Επομένως, εφαρμόζοντας αρνητικό δυναμικό στο κελίο, σχηματίζονται F – κέντρα :



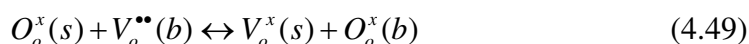
όπου :  $V_o^{**}(s)$ , είναι η κενή πλεγματική θέση οξυγόνου στην επιφάνεια του στερεού ηλεκτρολύτη,  $V_o^x(s)$  είναι το F – κέντρο (ουδέτερη κενή πλεγματική θέση οξυγόνου)

και  $h_{electrode}^{\bullet}$  είναι οι οπές ηλεκτρονίων που μεταφέρονται από τον ηλεκτρολύτη στο ηλεκτρόδιο.

Στη συνέχεια αυτά τα F – κέντρα μπορούν να αλληλεπιδράσουν άμεσα με το N<sub>2</sub>O και να το αποσυνθέσουν :

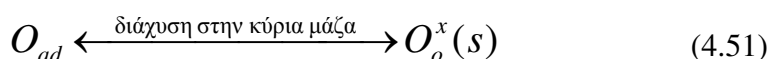
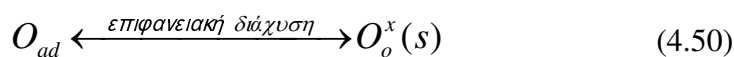


όπου  $O_o^x(s)$  είναι το πλεγματικό οξυγόνο στην επιφάνεια της YSZ, το οποίο θα εισαχθεί στη δομή του πλέγματος της YSZ:



το (s) υποδηλώνει την επιφάνεια του ηλεκτρολύτη (είτε την τριεπιφάνεια ανάμεσα στην αέρια φάση – το ηλεκτρόδιο – και τον στερεό ηλεκτρολύτη, είτε στην διεπιφάνεια ανάμεσα στην αέρια φάση και αυτή του στερεού ηλεκτρολύτη). Το (b) υποδηλώνει την κύρια μάζα του ηλεκτρολύτη.

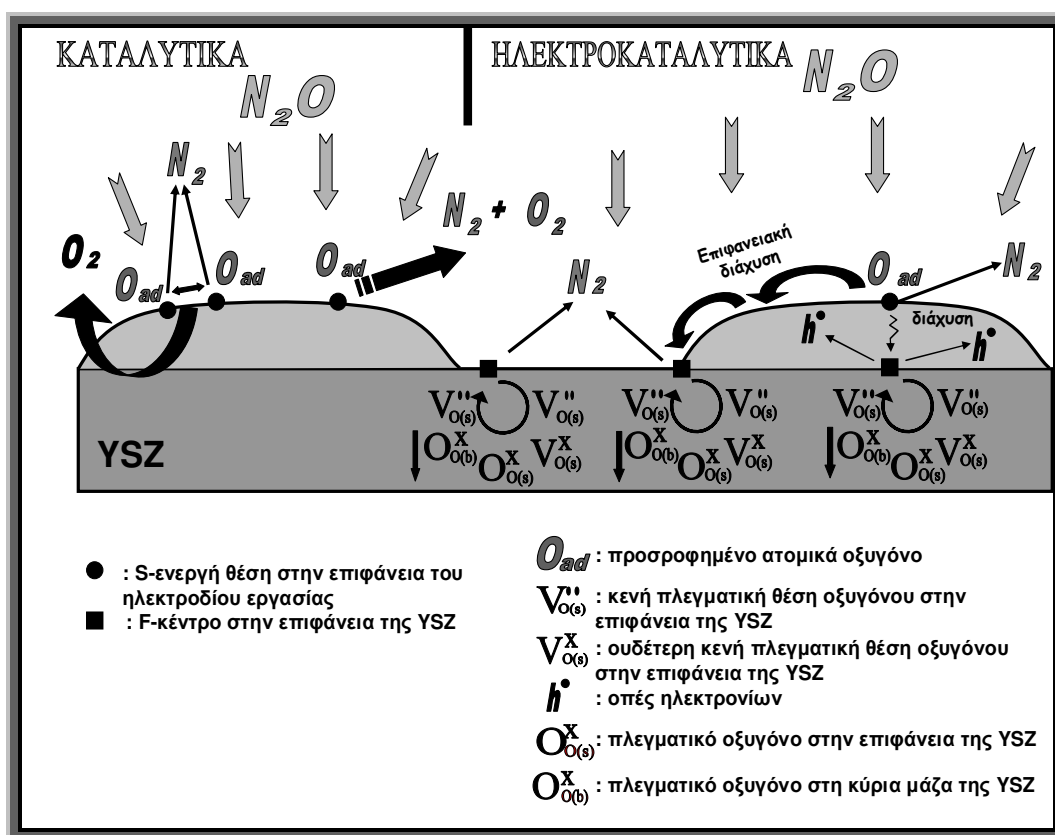
Όπως αναλύθηκε λεπτομερώς στην παράγραφο 4.4.3.1, η εφαρμογή αρνητικών δυναμικών μπορεί να βελτιώσει την επιφανειακή διάχυση ή την διάχυση, στην κύρια μάζα του ηλεκτροδίου, των προσροφημένων ατόμων του οξυγόνου, που σχηματίζονται μέσω της προσρόφησης του N<sub>2</sub>O [εξίσωση (4.44)], από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου προς τα F – κέντρα, που βρίσκονται στην τριεπιφάνεια αερίου-ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη (trb), στη διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου-στερεού ηλεκτρολύτη, ή στη διεπιφάνεια στερεού ηλεκτρολύτη-αέριας φάσης.



Τελικά, μέσω της αντίδρασης (4.49) το πλεγματικό οξυγόνο, εισέρχεται απευθείας στην κύρια μάζα του στερεού ηλεκτρολύτη, YSZ.

Εδώ πρέπει να αναφερθεί ότι η πλειοψηφία των μορίων του N<sub>2</sub>O της αέριας φάσης, προσροφώνται περισσότερο στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου παρά στην τριεπιφάνεια (trb) ή στην διεπιφάνεια στερεού ηλεκτρολύτη-αέριας φάσης. Επίσης,

είναι περισσότερο πιθανό, τα προσροφημένα άτομα του οξυγόνου να διαχέονται μέσω της επιφάνειας του ηλεκτροδίου προς τα F-κέντρα, παρά μέσω της κύριας μάζας του ηλεκτροδίου. Επιπλέον, όπως ήδη αναφέρθηκε, σε όλες τις περιπτώσεις η μέγιστη μετατροπή που μπορούσε να επιτευχθεί ήταν περίπου 23%. Τα προηγούμενα σχήματα που παρουσιάστηκαν, μπορούν επίσης να εξηγήσουν αυτή τη συμπεριφορά, λόγω του περιορισμένου αριθμού ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου αλλά και των F – κέντρων στην επιφάνεια του στερεού ηλεκτρολύτη [84]. Προκειμένου να διευκρινιστούν οι παραπάνω μηχανισμοί δίδεται το σχήμα 4.21.



Σχήμα 4.37. Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού διάσπασης/αναγωγής του  $N_2O$  σε συνθήκες λειτουργίας ανοικτού και κλειστού κυκλώματος.

#### 4.4.4. Συμπεράσματα

Εξετάστηκε (ηλεκτρο)-κινητικά η καταλυτική διάσπαση/αναγωγή του  $N_2O$  σε ΑΜΣΗ, αγωγό ιόντων οξυγόνου της μορφής Pt/YSZ/Pt και σε ΑΜΣΗ, αγωγό ιόντων οξυγόνου της μορφής Pd/YSZ/Ag. Κατά την επιβολή αρνητικών δυναμικών

παρατηρήθηκε ενίσχυση του ρυθμού, αν και το φαινόμενο ήταν καθαρά Φαρανταϊκό ( $\Lambda=1$ ). Σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος η ενέργεια ενεργοποίησης ήταν ίση με 36 kcal/mol σε καταλύτη Pt, και 38 kcal/mol σε καταλύτη Pd, ενώ η μερική τάξη της αντίδρασης ως προς το N<sub>2</sub>O ήταν περίπου ίση με 1 και για τους δύο καταλύτες. Ο μηχανισμός της αντίδρασης περιλαμβάνει την προσρόφηση του N<sub>2</sub>O είτε στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου-καταλύτη, είτε στην τριεπιφάνεια N<sub>2</sub>O-καταλύτης-YSZ, είτε στην διεπιφάνεια N<sub>2</sub>O-YSZ. Η εφαρμογή καθοδικών δυναμικών βελτίωσε την προσρόφηση του N<sub>2</sub>O και επιτάχυνε την απελευθέρωση ενεργών κέντρων από τα προσροφημένα άτομα οξυγόνου. Επίσης, η δημιουργία των F-κέντρων επιτάχυνε την άμεση (ηλεκτρο)-διάσπαση του N<sub>2</sub>O. Η μελέτη των φαινομένων πόλωσης του κελίου Pd/YSZ/Ag παρουσία N<sub>2</sub>O, έδειξε ότι κατά την καθοδική λειτουργία στις θερμοκρασίες 600-650 °C επικρατεί το οξείδιο του παλλαδίου, ενώ στους 700 °C επικρατεί το μεταλλικό παλλάδιο. Κατά συνέπεια, στις δύο αυτές περιοχές θερμοκρασιών η αντίδραση μεταφοράς φορτίου πραγματοποιείται με διαφορετικό μηχανισμό, ενώ παρατηρούνται φαινόμενα αντίστασης στη μεταφορά μάζας σε καταλύτη PdO, που χαμηλώνουν τις τιμές των  $\alpha_{a(c)}$  και  $\alpha_{c(c)}$ .

Η παρουσία των αναγωγικών μέσων ενίσχυσε την αναγωγή του N<sub>2</sub>O σε N<sub>2</sub>. Όσον αφορά το σύστημα Pt/YSZ/Pt, σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 600 °C και σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος παρατηρήθηκε ένα συνεργιστικό φαινόμενο στην αύξηση του ρυθμού τόσο λόγω της παρουσίας των αναγωγικών όσο και λόγω της επιβολής αρνητικών δυναμικών. Ο καλύτερος αναγωγικός παράγοντας ήταν το H<sub>2</sub>, ακολουθούμενος από το C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> και τέλος το CH<sub>4</sub>. Όσον αφορά το σύστημα Pd/YSZ/Ag, για αντιδρών μίγμα N<sub>2</sub>O/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, η επιβολή καθοδικών δυναμικών ενισχύει την αντίδραση, ενώ η επιβολή ανοδικών δυναμικών φαίνεται να προκαλεί μία μικρή παρεμπόδιση. Σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος η ενέργεια ενεργοποίησης ήταν ίση με 64,3 kcal/mol, σε συνθήκες ανοδικής λειτουργίας ήταν ίση με 65,4 kcal/mol και σε συνθήκες καθοδικής λειτουργίας ήταν ίση με 47,1 kcal/mol. Η μερική τάξη της αντίδρασης ως προς το N<sub>2</sub>O ήταν περίπου ίση με 0,5, ενώ η μερική τάξη της αντίδρασης ως προς το C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, ήταν περίπου 0,65.

Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώνουν για μια ακόμα φορά το σημαντικό ρόλο που μπορεί να διαδραματίσει η τεχνική της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης στην βελτίωση της απόδοσης σημαντικών βιομηχανικών ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων.

## 4.5. Βιβλιογραφία

- [1] C.D. Cooper, F.C. Alley, *Έλεγχος Αέριας Ρύπανσης, Σχεδιασμός Αντιρρυπαντικής Τεχνολογίας*, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη 2004
- [2] A. Fritz and V. Pitchon, *Applied Catal. B: Environmental*, **13** (1997) 1
- [3] H. Glick, J.J. Klien and W. Squire, *J. Chem. Phys.*, **27** (1957) 850
- [4] Y.B. Zeldovich, *Acta Physico-chem. URSS*, **21** (1946) 577 - 656
- [5] S. Snyder and D. Bredt, *Pour la Science*, **177** (1992) 70
- [6] J.H. Seinfeld, *Science*, **243** (1989) 745
- [7] H. Bosch and F. Janseen, *Catal. Today*, **2** (1988) 369
- [8] Θ. Κουϊμπζής, Κ. Φυτιάνος και Κ. Σαμαρά-Κωνσταντίνου, *Χημεία Περιβάλλοντος*, Εκδόσεις University Studio Press, Θεσσαλονίκη 1998
- [9] I. De Kermikri, *La recherche*, **279** (1995) 887
- [10] I.B. Γεντεκάκης, *Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Επιπτώσεις, Έλεγχος & Εναλλακτικές Τεχνολογίες*, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη 2003
- [11] S. Pancharatnam, R.A. Huggins, D.M. Mason, *J. Electrochem. Soc.* **122** (1975) 869
- [12] T.M. Gur, R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **126** (1979) 1067
- [13] M.A. Gessner, S.J. Nagy, *J.N. Michaels, J. Electrochem. Soc.* **135** (1988) 1294
- [14] D. Cicero, L.A. Jarr, *Sep. Sci. Technol.* **25** (1990) 1455
- [15] G. Reinhardt, H.-D. Wiemhofer, W. Gopel, *Ionics* **1** (1995) 32
- [16] T. Hibino, *Chem. Lett.* **927** (1994)
- [17] T. Hibino, *J. Appl. Electrochem.* **25** (1995) 203
- [18] T. Hibino, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **91** (1995) 1955
- [19] T. Hibino, K. Ushiki, Y. Kuwahara, *Solid State Ionics* **98** (1997) 185
- [20] T. Hibino, K. Ushiki, Y. Kuwahara, M. Mizuno, *Solid State Ionics* **89** (1996) 13
- [21] J. Nakatani, Y. Ozeki, K. Sakamoto, K. Iwayama, *Chem. Lett.* **315** (1996)
- [22] K. Iwayama, X. Wang, *Appl. Catal. B: Environ.* **19** (1998) 137
- [23] K.J. Walsh, P.S. Fedkiw, *Solid State Ionics* **93** (1997) 17
- [24] K.J. Walsh, P.S. Fedkiw, *Solid State Ionics* **104** (1997) 97
- [25] T. Hibino, T. Inoue, M. Sano, *Solid State Ionics* **130** (2000) 19
- [26] T. Hibino, T. Inoue, M. Sano, *Solid State Ionics* **130** (2000) 31
- [27] H. Kaneko, H. Taimatsu, H. Isaji, K. Sugano, *Solid State Ionics* **136-137** (2000) 607
- [28] S. Bredikhin, K. Maeda, M. Awano, *Ionics* **7** (2001) 109
- [29] S. Bredikhin, K. Maeda, M. Awano, *Solid State Ionics* **114** (2001) 1
- [30] S. Bredikhin, K. Maeda, M. Awano, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) D133-D138
- [31] S. Bredikhin, K. Maeda, M. Awano, *Solid State Ionics* **149** (2002) 327
- [32] S. Bredikhin, K. Maeda, M. Awano, *Solid State Ionics* **152-153** (2002) 727
- [33] K. Matsuda, S. Bredikhin, K. Maeda, *J. Am. Ceram. Soc.* **86** (2003) 1155
- [34] K. Matsuda, S. Bredikhin, K. Maeda, M. Awano, *Solid State Ionics* **156** (2003) 223
- [35] C.G. Vayenas, S. Bebelis, *Catal. Today* **51** (1999) 581
- [36] M. Marwood, C.G. Vayenas, *J. Catal.* **170** (1997) 275
- [37] V.D. Belyaev, T.I. Politova, V.A. Sobyenin, *Catal. Lett.* **43** (1999) 57
- [38] C. Pliangos, C. Raptis, Th. Badas, C.G. Vayenas, *Solid State Ionics* **136-137** (2000) 767
- [39] C. Pliangos, C. Raptis, Th. Badas, D. Tsiplakides, C.G. Vayenas, *Electrochimica Acta* **46** (2000) 331
- [40] F.J. Williams, N. Macleod, S.M.S. Tikhov, R.M. Lambert, *Electrochem. Acta* **47** (2002) 1259
- [41] J. van Giezen, F. van den Berg, J. Kleinen, A. van Dillen, J. Geus, *Catal. Today*, **47** (1999) 287.
- [42] T. R. Baldwin, R. Burch, *Appl. Catal.*, **A 66** (1995) 359
- [43] B.A. van Hassel, B.A. Boukamp, A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics*, **48** (1-2) (1991) 155
- [44] C. Athanasiou, G. Karagiannakis, S. Zisekas, M. Stoukides, *Solid State Ionics*, **136/137** (2000) 873
- [45] S.P.S. Badwal, H.J. de Bruin, *J. Electrochem. Soc.*, **129** (1982) 1921
- [46] H. Kaneko, A. Nagai, H. Taimatsu, *Solid State Ionics*, **35** (1989) 257
- [47] A.D. Frantzis, S. Bebelis, C.G. Vayenas, *Solid State Ionics*, **136-137** (2000) 863
- [48] J.T.S. Irvine, A. Sauvet, *Fuel Cells*, **1** (3-4) (2001) 205
- [49] J.O.M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1977
- [50] C. Schwandt, W. Weppner, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (11) (1997) 3728
- [51] M. Stoukides, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **42** (2000) 1



- [52] J.O.M. Bockris and A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, A Plenum/Rosetta vol. 2, ch. 9, (1973)
- [53] B.A. van Hassel, B.A. Boukamp, A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics*, **48** (1991) 139
- [54] A.J.A. Winnubst, A.H.A. Scharenborg, A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics*, **14** (1984) 319
- [55] H. Okamoto, G. Kawamura, T. Kudo, *Electrochim.Acta*, **28** (1983) 379
- [56] M.J. Verkerk, M.W.J. Hammink, A.J. Burggraaf, *J. Electrochem. Soc.*, **130** (1983) 70
- [57] D.Y. Wang, A.S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1981) 55
- [58] I.V. Murygin, V.N. Chebotin, *Sov. Electrochem. Engl. Tr.*, **15** (1997) 1647
- [59] B.C. Nguyen, L.M. Rincon-Rubio, D.M. Mason, *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1986) 1860
- [60] N.L. Robertson, J.N. Michaels, *AIChE (Symp. Series 254)*, 83 (1987) 56
- [61] D.R. Franceschetti, A.P. Ross, *Appl. Phys.*, **A49** (1989) 111
- [62] M.J. Verkerk, M.V.J. Hammink, A.J. Burggraaf, *J. Electrochem. Soc.*, **130** (1983) 78
- [63] J. Mizusaki, K. Amano, S. Yamauchi, K. Fueki, *Solid State Ionics*, **22** (1987) 313
- [64] P. Tsiakaras, G. Marnellos, C. Athanasiou, M. Stoukides, J.E. ten Elshhof, H.J.M. Bouwmeester, H. Verweij, *Solid State Ionics*, **86-88** (2) (1996) 1451
- [65] J. Pérez-Ramírez, F. Kapteijn, K. Schöffel and J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B*, **44** (2003) 117.
- [66] F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* **9** (1996) 25.
- [67] G. Centi, S. Perathoner and F. Vazzana, *CHEMTECH* **29** (1999), p. 48
- [68] M.A. Wojtowicz, J.R. Pels, J.A. Moulijn, *Fuel Process. Techn.* **34** (1993) 1.
- [69] C. Kroeze, *Sci. Total Environ.* **152** (1994) 189.
- [70] <http://www.unfccc.int/resource/convkp/kpeng.pdf>.
- [71] R.M. Heck, *Catal. Today* **53** (1999) 519.
- [72] G. Centi and F. Vazzana, *Catal. Today* **53** (1999) 683.
- [73] N.W. Cant, D.E. Angove, D.C. Chambers, *Appl. Catal. B* **17** (1998) 63.
- [74] S. Pancharatnam, R.A. Huggins, D.M. Mason, *J. Electrochem. Soc.* **122** (1975) 869.
- [75] M. Stoukides, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **42** (2000) 1.
- [76] C.G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda, D. Tsiplakides, *Electrochemical Activation of Catalysis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York 2001.
- [77] G. Fóti, O. Lavanchy, C. Comninellis, *J. Appl. Electrochem.* **30** (2000) 1223.
- [78] C. Pliangos, C. Raptis, T. Badas, C.G. Vayenas, *Sol. St. Ionics* **136-137** (2000) 767.
- [79] K. Kammer, *Appl. Catal. B* **58** (2005) 33.
- [80] H. Takashi, I. Takao, S Mitsuru, *Sol. St. Ionics* **130** (2000) 19.
- [81] R. Sadhankar, J. Ye, D.T. Lynch, *J. Catal.* **146** (1994) 511.
- [82] M. Marwood and C. G. Vayenas, *J. Catal.* **170** (1997) 275.
- [83] C.G. Takoudis and L.D. Schmidt, *J. Catal.* **80** (1983) 274.
- [84] Hwa-Seob Song, Jooho Moon, Hae Jin Hwang, *J. Europ. Ceram. Soc.* **26(6)** (2006) 981.

## 5

ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ  
ΣΕ ΑΜΣΗ ΑΓΩΓΩΝ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ**5. Αναγωγή των Οξειδίων του Αζώτου σε ΑΜΣΗ αγωγών πρωτονίων**

Στο προηγούμενο κεφάλαιο πραγματοποιήθηκε εκτεταμένη αναφορά στα οξείδια του αζώτου και σε ότι αφορά στην χημεία τους στην ατμόσφαιρα. Αποτελούν αδιαμφισβήτητα σημαντικούς ατμοσφαιρικούς ρύπους υπεύθυνους τόσο για τη φωτοχημική ομίχλη, την όξινη βροχή, την καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος, και επίσης συμβάλλουν με άμεσο και έμμεσο τρόπο στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Για τους παραπάνω λόγους, έχουν αναπτυχθεί πολυάριθμες τεχνικές/μέθοδοι για τον έλεγχο των εκπομπών των οξειδίων του αζώτου, οι οποίες αναφέρθηκαν συνοπτικά στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Μία από τις τεχνικές που παρουσιάζουν έντονο ερευνητικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον, είναι η Εκλεκτική Καταλυτική Αναγωγή και συγκεκριμένα η χρήση αντιδραστήρων μεμβράνης στερεών ηλεκτρολυτών με σκοπό την ενίσχυση της καταλυτικής ενεργότητας και της εκλεκτικότητας προς παραγωγή μοριακού αζώτου. Οι περισσότερες από αυτές τις μελέτες αφορούν ΑΜΣΗ αγωγών ιόντων οξυγόνου, για τις οποίες μία εκτεταμένη βιβλιογραφική ανασκόπηση των σχετικών εργασιών παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Μία άλλη σημαντική κατηγορία αντιδραστήρων μεμβρανών είναι εκείνη των ΑΜΣΗ αγωγών πρωτονίων. Μόλις το 1981, ο Iwahara και οι συνεργάτες του [1] ανέφεραν την

ιδιότητα των περοβσκιτών να άγουν πρωτόνια σε υψηλές θερμοκρασίες, και από τότε και έπειτα ξεκινάει μία σειρά ερευνητικών εργασιών η οποία εστιάζεται στην ανάπτυξη και την εξέλιξη των υλικών αυτών, όσον αφορά την βελτίωση της πρωτονιακής αγωγιμότητας, της μηχανικής τους αντοχής, κ.α.

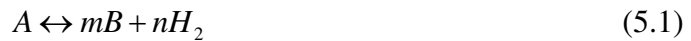
Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει αρχικά μία αναφορά στον τρόπο λειτουργίας και τις εφαρμογές των ΑΜΣΗ αγωγών πρωτονίων. Ακολουθεί μία παράγραφος όπου παρουσιάζονται αναλυτικά τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης των φαινομένων πόλωσης σε κελίο στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού πρωτονίων του τύπου  $\text{Fe/SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{2.975}/\text{Au}$ . Στη συνέχεια θα δοθεί περισσότερη έμφαση στην ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων που αφορούν στην αναγωγή των οξειδίων του αζώτου σε ΑΜΣΗ πρωτονίων και συγκεκριμένα σε κελίο του τύπου  $\text{Pd/SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-a}/\text{Ag}$ .

### ***5.1. Αντιδραστήρες μεμβράνης στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού πρωτονίων (PCMR-Proton Conductor Membrane Reactor).***

Τα τελευταία 20 χρόνια, οι ΑΜΣΗ αγωγών πρωτονίων, χρησιμοποιήθηκαν τόσο για τη μελέτη όσο και για την ενίσχυση των ρυθμών των καταλυτικών αντιδράσεων υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης. Από τις μελέτες αυτές έχουν διαπιστωθεί τα ιδιαίτερα πλεονεκτήματα των αντιδραστήρων αυτών, σε σχέση με τους συμβατικούς καταλυτικούς αντιδραστήρες.

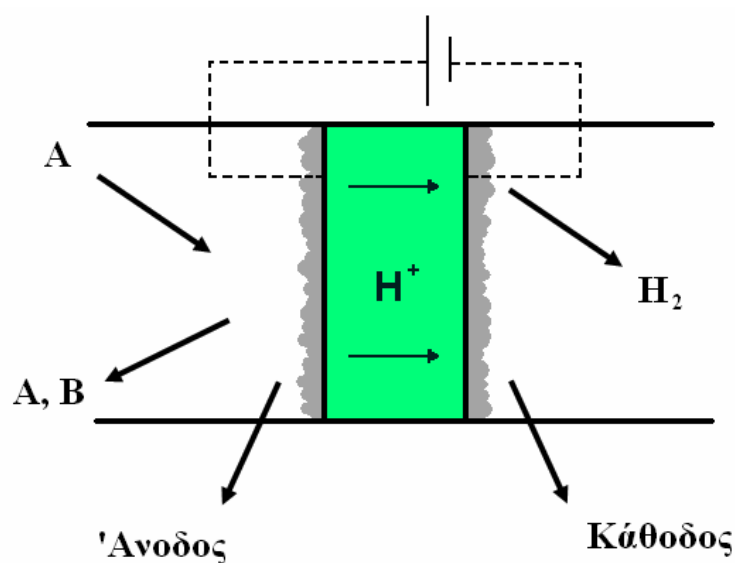
#### ***5.1.1. Τρόπος λειτουργίας και είδη των ΑΜΣΗ αγωγών πρωτονίων.***

Στο 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο και συγκεκριμένα στο σχήμα 2.5, έχει αναφερθεί η αρχή λειτουργίας ενός κελίου στερεού ηλεκτρολύτη. Συγκεκριμένα για την περίπτωση των ΑΜΣΗ πρωτονίων, το κελίο περιλαμβάνει έναν στερεό ηλεκτρολύτη αγωγό πρωτονίων και δύο πορώδη ηλεκτρόδια. Για λόγους ευκολίας, η συνολική χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα, μπορεί να γραφεί στοιχειομετρικά ως εξής:

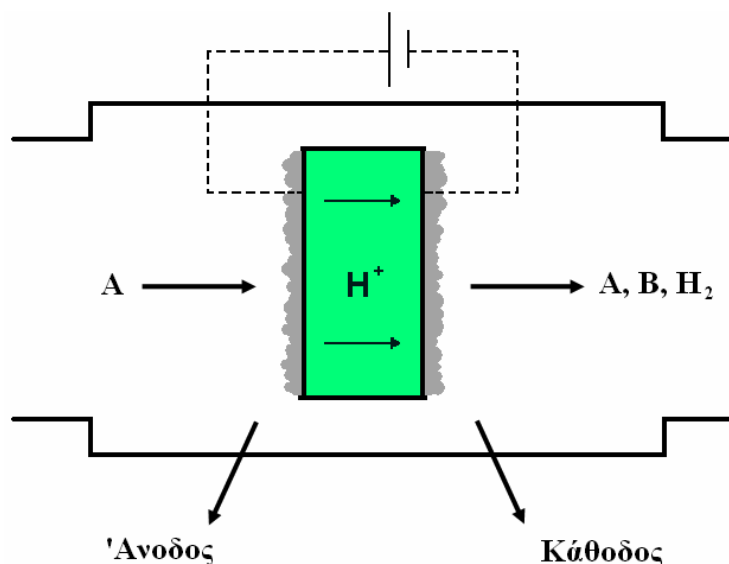


Τα δύο ηλεκτρόδια συνδέονται με ένα βολτόμετρο (περίπτωση α, σχήμα 2.5), ή με μία εξωτερική πηγή ενέργειας (περίπτωση β), είτε με μία ηλεκτρική αντίσταση (περίπτωση γ). Όσο το χημικό δυναμικό του υδρογόνου στα δύο ηλεκτρόδια διαφέρει, υπάρχει μία ωθούσα δύναμη μεταφοράς των πρωτονίων διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη και το κελίο είναι δυνατό να λειτουργήσει είτε σε ανοιχτό είτε σε κλειστό κύκλωμα.

Ανάλογα με το αν τα δύο ηλεκτρόδια βρίσκονται εκτεθειμένα στην ίδια ατμόσφαιρα, διακρίνονται δύο τύποι αντιδραστήρων, ο αντιδραστήρας διπλού θαλάμου και ο αντιδραστήρας απλού θαλάμου. Στο σχήμα 5.1 απεικονίζεται ένας τυπικός ηλεκτροχημικός ΑΜΣΗ αγωγού πρωτονίων διπλού θαλάμου. Στη διάταξη αυτή, η άνοδος και η κάθοδος βρίσκονται εκτεθειμένες σε διαφορετικά αέρια μίγματα. Στο σχήμα 5.2 απεικονίζεται ο αντίστοιχος αντιδραστήρας απλού θαλάμου. Σε αντίθεση με τον προηγούμενο τύπο αντιδραστήρα, η τροφοδοσία του δεν είναι απαραίτητο να διαχωριστεί σε δύο διαφορετικούς θαλάμους. Το δισκίο του αγωγού πρωτονίων υψηλής θερμοκρασίας αιωρείται στη ροή ενός αντιδρώντος μίγματος. Ένα μεγάλο πλεονέκτημα αυτής της διάταξης, είναι ότι μπορούν να διεξαχθούν άμεσα και χωρίς τροποποιήσεις, ετερογενείς καταλυτικές διεργασίες, καθώς δεν απαιτείται ο διαχωρισμός των αντιδρώντων, όπως στον αντιδραστήρα διπλού θαλάμου.



**Σχήμα 5.1.** Σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα διπλού θαλάμου. Τα δύο ηλεκτρόδια βρίσκονται εκτεθειμένα σε διαφορετικά μίγματα αερίων.



**Σχήμα 5.2.** Σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα απλού θαλάμου. Και τα δύο ηλεκτρόδια βρίσκονται εκτεθειμένα στο ίδιο μίγμα αερίων.

Οι ΑΜΣΗ αγωγών πρωτονίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ηλεκτροχημική ενίσχυση των ρυθμών καταλυτικών αντιδράσεων. Στην περίπτωση που ο καταλύτης που πρόκειται να ενισχυθεί, είναι ένα από τα ηλεκτρόδια, τότε είναι δυνατή η άντληση πρωτονίων από ή προς τον καταλύτη, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Το γεγονός αυτό μπορεί να μεταβάλλει την καταλυτική ενεργότητα και /ή την εκλεκτικότητα της υπό μελέτη αντίδρασης. Η επίδραση της ηλεκτροχημικής άντλησης μπορεί να εκφραστεί ποσοτικά με δύο αδιάστατες παραμέτρους που επίσης αναφέρθηκαν αναλυτικά στο 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο. Πρόκειται για τον συντελεστή ενίσχυσης  $\Lambda$  που περιγράφεται από την εξίσωση 2.29:

$$\Lambda = \frac{\frac{\Delta r}{I}}{\frac{n \cdot F}{n \cdot F}} = \frac{r - r_o}{I} \quad (2.29)$$

και για τον λόγο ενίσχυσης του ρυθμού  $\rho$ , ο οποίος περιγράφεται από την εξίσωση 2.34:

$$\rho = r / r_o \quad (2.34)$$

Το φαινόμενο NEMCA μπορεί να έχει σημαντικές επιπτώσεις στην κατάλυση διότι α) σε αντίθεση με τους παραδοσιακούς καταλυτικούς προωθητές, η

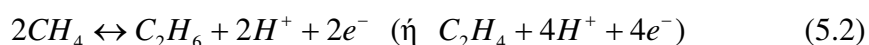
τροποποίηση της επιφάνειας μπορεί να ελέγχεται ηλεκτροχημικά και β) η απόδοση των προϊόντων είναι δυνατόν να μεταβληθεί με την επιβολή ενός ηλεκτρικού ρεύματος, τάξεις μεγέθους χαμηλότερο από το στοιχειομετρικά απαιτούμενο. Στο σημείο αυτό, πρέπει να επαναλάβουμε ότι στην περίπτωση των αγωγών πρωτονίων, η εξίσωση 2.29 ισχύει μόνο όταν ο στερεός ηλεκτρολύτης είναι καθαρά αγωγός πρωτονίων [2]. Διαφορετικά, η εξίσωση που ισχύει, είναι εκείνη που συμπεριλαμβάνει και τον αριθμό μεταφοράς πρωτονίων PTN (Proton Transfer Number). Επομένως, στην γενική περίπτωση που  $0 < PTN < 1$ , η εξίσωση 2.29 παίρνει τη μορφή:

$$\Lambda = \frac{\Delta r}{\frac{I}{n \cdot F} \cdot PTN} \quad (2.33)$$

5.1.2. Μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε ΑΜΣΗ αγωγών πρωτονίων.

5.1.2.1. Μετατροπή του μεθανίου σε ανώτερους υδρογονάνθρακες (C<sub>2</sub>'s).

Η απευθείας μετατροπή του μεθανίου σε χρήσιμα χημικά προϊόντα, όπως το αιθάνιο και το αιθυλένιο, είναι ιδιαίτερα σημαντική τόσο από τεχνική όσο και από οικονομική άποψη. Στη δεκαετία του '80, πολλοί ερευνητές αναζητούσαν τον κατάλληλο καταλύτη, ο οποίος θα ευνοούσε την οξειδωτική σύζευξη του μεθανίου έναντι της πλήρους οξείδωσής του προς CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O. Η ανακάλυψη των αγωγών πρωτονίων υψηλών θερμοκρασιών οδήγησε πολλούς ερευνητές σε μία διαφορετική οδό, η οποία βασίζεται περισσότερο στον διμερισμό του μεθανίου μέσω της αφυδρογόνωσης, παρά μέσω της μερικής του οξείδωσης. Κατά συνέπεια, οι αντιδράσεις που θεωρείται ότι λαμβάνουν χώρα στην άνοδο και στην κάθοδο ενός ΑΜΣΗ πρωτονίων θα μπορούσαν να είναι αντίστοιχα οι εξής:



Η πρώτη αναφορά για διμερισμό του μεθανίου σε ΑΜΣΗ πρωτονίων έγινε το 1987 [3,4]. Ο K. Mori χρησιμοποίησε αγωγό πρωτονίων υψηλών θερμοκρασιών του τύπου SCY<sub>b</sub> και ηλεκτρόδια λευκόχρυσου. Επιβάλλοντας ένα ρεύμα διαμέσου του κελίου, αποσπάται υδρογόνο από το μεθάνιο και μεταφέρεται ηλεκτροχημικά στην κάθοδο. Την ίδια στιγμή, το μεθάνιο διμερίζεται σε αιθυλένιο. Έτσι σχηματίζονται και διαχωρίζονται ταυτόχρονα δύο προϊόντα, το υδρογόνο στην κάθοδο και το αιθυλένιο στην άνοδο. Ο Iwahara και η ομάδα του [5] χρησιμοποίησαν ηλεκτρόδια λευκόχρυσου και λειτούργησαν τον αντιδραστήρα στους 800-1000 °C, ως κελίο καυσίμου χημικής συμπαραγωγής. Ένα μίγμα υδρατμών και μεθανίου τροφοδοτούνταν στην άνοδο και μετατρέπονταν μερικώς σε ανώτερους υδρογονάνθρακες. Το υδρογόνο στην κάθοδο, οξειδωνόταν από ένα ρεύμα οξυγόνου, προς παραγωγή νερού.

Την ίδια αντίδραση μελέτησαν επίσης και άλλες ερευνητικές ομάδες [6,7,8,9,10]. Πρέπει να τονιστεί ότι ο αριθμός μεταφοράς πρωτονίων των περοβσκιτών Sr – Ce και Ba – Ce μπορεί να διαφέρει, και ανάλογα με την μερική πίεση του υδρογόνου και του οξυγόνου, οι μεμβράνες αυτές μπορεί να παρουσιάσουν σχεδόν καθαρά πρωτονιακή αγωγιμότητα [4,5,8], μικτή [6,11] ακόμα και μικτή πρωτονιακή – ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα και αγωγιμότητα ιόντων οξυγόνου [11]. Συνεπώς, μεμβράνες μικτής αγωγιμότητας, είτε με [6,11] είτε χωρίς ηλεκτρόδια [12], χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να επιτευχθούν υψηλές αποδόσεις προς παραγωγή ανώτερων υδρογονανθράκων. Ωστόσο, σε όλες τις περιπτώσεις αναφέρθηκαν χαμηλές αποδόσεις ως προς τα προαναφερθέντα προϊόντα (C<sub>2</sub>), μικρότερες από 2%. Ένας από τους λόγους στους οποίους οφείλεται το γεγονός αυτό, είναι ότι απουσία οξυγόνου, αναπόφευκτα λαμβάνει χώρα η αντίδραση της πυρόλυσης του μεθανίου :



#### 5.1.2.2. Άλλες αντιδράσεις ενεργοποίησης του μεθανίου.

Η μετατροπή του μεθανίου σε αέριο σύνθεσης (CO και H<sub>2</sub>) μελετήθηκε από τους Iwahara, Uchida και Morimoto [5], οι οποίοι χρησιμοποίησαν έναν αντιδραστήρα μεμβράνης μικτής αγωγιμότητας πρωτονίων και ιόντων οξυγόνου.

Μίγματα μεθανίου και υδρατμών τροφοδοτήθηκαν στους 900-1000 °C και επιτεύχθηκαν ιδιαίτερα μεγάλες μετατροπές προς παραγωγή αερίου σύνθεσης. Τα H<sup>+</sup> και το O<sub>2</sub>, αντιδρούν στην κάθοδο και σχηματίζουν H<sub>2</sub>O. Το πλεονέκτημα αυτού του κελίου είναι ότι και τα δύο αγόμενα ιόντα συνεισφέρουν στον σχηματισμό των επιθυμητών προϊόντων. Ο K. Mori χρησιμοποίησε αγωγό πρωτονίων SCY<sub>b</sub> και ηλεκτρόδια λευκόχρυσου για την αποσύνθεση του CH<sub>4</sub> σε C και H<sub>2</sub> στην άνοδο, και τη μεταφορά τους στη συνέχεια στην κάθοδο όπου και παραγόταν υδρογόνο [3]. Οι Belyaev et al. χρησιμοποίησαν έναν αντιδραστήρα με ηλεκτρόδια λευκόχρυσου για την οξείδωση μιγμάτων CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> σε CO<sub>2</sub> στην κάθοδο και την ταυτόχρονη ηλεκτρόλυση του ατμού στην άνοδο [13]. Οι Hibino et al. τροφοδότησαν μίγματα CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> στην άνοδο, αντλώντας H<sup>+</sup> από τον καταλύτη για την επιτάχυνση τόσο της αναμόρφωσης του μεθανίου όσο και της μετατροπής του σε C<sub>2</sub>'s υδρογονάνθρακες [14]. Ο W.G. Coors μελέτησε την αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό, σε έναν αντιδραστήρα μεμβράνης αγωγού πρωτονίων του τύπου 10% BCY, ο οποίος λειτουργούσε ως κελίο καυσίμου [15,16]. Σε μία πρόσφατη μελέτη, οι S. Yamaguchi et al. [17] μελέτησαν την αντίδραση οξείδωσης του CH<sub>4</sub> προς CO<sub>2</sub> και H<sup>+</sup> στην άνοδο. Στη συνέχεια τα πρωτόνια μεταφέρθηκαν διαμέσου του αγωγού πρωτονίων, στην κάθοδο, όπου παρήχθη καθαρό H<sub>2</sub>.

#### 5.1.2.3. Αποσύνθεση αλκοολών, αντιδράσεις αλκανίων και αλκενίων.

Ο Iwahara και οι συνεργάτες του μελέτησαν την λειτουργία ενός ΑΜΣΗ πρωτονίων ως κελίο καυσίμου. Η τροφοδοσία αποτελούνταν από μίγματα μεθανόλης – υδρατμών ή αιθανόλης – υδρατμών. Η αναμόρφωση των αλκοολών οδήγησε στον σχηματισμό H<sub>2</sub>. Στη συνέχεια τα H<sup>+</sup>, μέσω του στερεού ηλεκτρολύτη, πέρασαν στην κάθοδο όπου αντέδρασαν με O<sub>2</sub> προς παραγωγή H<sub>2</sub>O [5,18]. Ως αγωγοί πρωτονίων υψηλών θερμοκρασιών, δοκιμάστηκαν άλατα του δημητρίου ενισχυμένα με στρόντιο και βάριο. Η συνολική αγωγιμότητα ήταν αυξημένη, αλλά οι συγκεκριμένοι στερεοί ηλεκτρολύτες εμφάνισαν μικτή αγωγιμότητα H<sup>+</sup> και O<sup>2-</sup> [18].

Η ίδια ερευνητική ομάδα μελέτησε την απόδοση ενός ΑΜΣΗ H<sup>+</sup>, στον οποίο το αιθάνιο μετατράπηκε σε αιθυλένιο με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Το κελίο λειτουργούσε σε θερμοκρασίες 800-1000 °C, ενώ τα υλικά



ανόδου που εξετάστηκαν ήταν λευκόχρυσος και νικέλιο. Στο ρεύμα του αιθανίου προστέθηκε και υδρατμός για την βελτίωση της συμπεριφοράς του κελίου [18]. Πρόσφατα, οι Karagiannakis et al. μελέτησαν την μετατροπή του προπανίου σε προπένιο και υδρογόνο στην άνοδο ενός αντιδραστήρα μεμβράνης SCY<sub>b</sub>, στον οποίο το υδρογόνο διαχωριζόταν από το αντιδρών μίγμα [19,20]. Ως άνοδοι χρησιμοποιήθηκαν πολυκρυσταλλικά ηλεκτρόδια λευκόχρυσου και παλλαδίου. Όταν αντί για καθαρό προπάνιο, χρησιμοποιήθηκαν μίγματα προπανίου - υδρατμών, περίπου το 90% του παραγόμενου υδρογόνου μπορούσε να διαχωριστεί ηλεκτροχημικά [20]. Η οξείδωση του C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> σε λευκόχρυσο μελετήθηκε σε κελία απλού θαλάμου από τους Makri et al [21], Thursfield et al. [22] και Roulidi et al [23], χρησιμοποιώντας αντίστοιχα τους αγωγούς CZI (CaZr<sub>0,90</sub>In<sub>0,1</sub>O<sub>3-a</sub>), BCaN (BaCa<sub>1,18</sub>Nb<sub>1,82</sub>O<sub>3-a</sub>) και BZY (BaCe<sub>0,90</sub>Y<sub>0,10</sub>O<sub>3-a</sub>). Και οι τρεις ερευνητικές ομάδες παρατήρησαν το φαινόμενο NEMCA. Διοχετεύοντας, ηλεκτροχημικά, πρωτόνια στον καταλύτη, παρατηρήθηκαν τιμές  $\rho$  και  $\lambda$  της τάξης του 12 και του 1000, αντίστοιχα [22].

#### 5.1.2.4. Αντίδραση Μετατόπισης του Υδραερίου και η Αντίστροφη Αντίδραση Μετατόπισης του Υδραερίου.

Η αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (WGS), ( $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ ), είναι μία από τις πλέον σημαντικές αντιδράσεις στις διεργασίες καθαρισμού του υδρογόνου, από τα αέρια μίγματα που προέρχονται από την παραγωγή αερίου σύνθεσης μέσω της αναμόρφωσης με ατμό ή της μερικής οξείδωσης των υδρογονανθράκων. Οι ΑΜΣΗ αγωγών πρωτονίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να απομακρύνουν εκλεκτικά το υδρογόνο από το αντιδρών μίγμα και την ίδια στιγμή να μετατοπίσουν την ισορροπία της αντίδρασης προς τα δεξιά έτσι ώστε να επιτευχθούν μεγαλύτερες μετατροπές [24,25,26]. Επιπρόσθετα, η μέθοδος αυτή, προτάθηκε ως πρότυπη μέθοδος για τον διαχωρισμό του CO<sub>2</sub> από τα απαέρια βιομηχανικών διεργασιών [27].

Οι ερευνητικές ομάδες του H. Iwahara [18] και του H. Matsumoto [28] χρησιμοποίησαν αγωγό SCY<sub>b</sub> και ηλεκτρόδια λευκόχρυσου και λειτούργησαν τον αντιδραστήρα τους ως κελίο καυσίμου και ως διαχωριστή υδρογόνου, αντίστοιχα. Ωστόσο, ο συγκεκριμένος στερεός ηλεκτρολύτης δεν λειτουργούσε ικανοποιητικά

λόγω της διάβρωσής του από το CO<sub>2</sub>. Οι Matsumoto et al. [29] δοκίμασαν ηλεκτρολύτες βασισμένους σε άλατα ζirkονίου, οι οποίοι παρουσιάζουν ανθεκτικότητα στην παρουσία του CO<sub>2</sub> και επίσης πρότειναν διάφορα άλλα ηλεκτρόδια χαμηλού κόστους σε σχέση με τα ηλεκτρόδια του λευκόχρυσου. Οι C. Kokkofitis et al. [30] μελέτησαν την αντίδραση σε έναν αντιδραστήρα μεμβράνης SZY (SrZr<sub>0.90</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-a</sub>), χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρόδιο εργασίας το παλλάδιο. Παρατηρήθηκε ένα ασθενές φαινόμενο NEMCA όπου οι τιμές των  $\rho$  και  $A$ , ήταν ίσες με 2 και 8, αντίστοιχα. Οι G. Karagiannakis et al. [31] μελέτησαν την αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (RWGS) ( $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$ ) σε ηλεκτρόδια χαλκού σε ΑΜΣΗ αγωγού πρωτονίων του τύπου SCY. Διοχετεύοντας, ηλεκτροχημικά, πρωτόνια στην επιφάνεια του χαλκού (καταλύτη), η καταλυτική ενεργότητα αυξανόταν κατά έναν συντελεστή ίσο με 10.

#### 5.1.2.5. Ηλεκτρόλυση του ατμού.

Ο Iwahara και οι συνεργάτες του [32,33], χρησιμοποίησαν έναν ΑΜΣΗ αγωγού πρωτονίων για την ηλεκτρόλυση του ατμού και τον διαχωρισμό του υδρογόνου και ανέλυσαν τα πλεονεκτήματα της χρήσης είτε ενός καθαρού αγωγού πρωτονίων, είναι ενός καθαρού αγωγού ιόντων οξυγόνου, ή ενός μικτού αγωγού, για την ηλεκτρόλυση του νερού σε υψηλή θερμοκρασία. Οι Guan et al. [34] χρησιμοποίησαν έναν μικτό αγωγό πρωτονίων – ηλεκτρονίων και εξέτασαν τη συμπεριφορά του ως διαχωριστή υδρογόνου ο οποίος λειτουργεί σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (500-800 °C). Οι Iwahara, Hibino και Sunano εξέτασαν τη λειτουργία ενός ΑΜΣΗ αγωγού πρωτονίων ως ηλεκτροχημική αντλία ατμού [35]. Το νερό διασπώταν στην άνοδο και H<sup>+</sup> μεταφέρονταν διαμέσου του ηλεκτρολύτη SCY<sub>b</sub>, τα οποία αντιδρούσαν με το οξυγόνο στην κάθοδο, και σχημάτιζαν πάλι νερό. Η διάταξη αυτή χρησιμοποιήθηκε για την αφαίρεση των υδρατμών από ένα μίγμα αερίων [33]. Πρόσφατα, μελετήθηκε επίσης η ηλεκτρόλυση του ατμού από τους Kobayashi et al. [36] και τους Matsumoto et al. [29] σε μία προσπάθειά τους να αυξήσουν την απόδοση του ρεύματος μελετώντας νέα υλικά.

**5.1.2.6. Αποσύνθεση του H<sub>2</sub>S και των NO<sub>x</sub>.**

Οι Kirk και Winnick, κατασκεύασαν κελία καυσίμου H<sup>+</sup> και O<sup>2-</sup> και εξέτασαν την απόδοσή τους χρησιμοποιώντας ως καύσιμο H<sub>2</sub>S, στους 650-750 °C [37]. Η συμπεριφορά του κελίου καυσίμου O<sup>2-</sup> ήταν καλύτερη, αναφορικά με την μέγιστη παραγόμενη πυκνότητα ρεύματος. Και οι δύο ηλεκτρολύτες, (άλατα του δημητρίου με στρόντιο και βάριο) υπέστησαν μια βαθμιαία αποσύνθεση και τελικά μετατράπηκαν σε θειικά άλατα. Επίσης, η χρήση του ΑΜΣΗ αγωγών πρωτονίων απέκλεισε την πιθανότητα σχηματισμού SO<sub>2</sub>. Για όλους τους παραπάνω λόγους, οι Peterson και Winnick δοκίμασαν έναν αντιδραστήρα μεμβράνης H<sup>+</sup> που αποτελείται από Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ο τελευταίος λειτουργούσε σταθερά, ενώ η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος που παράχθηκε ήταν ίση με 12 mA/cm<sup>2</sup> [38].

Η αναγωγή των NO<sub>x</sub> μελετήθηκε σε ΑΜΣΗ H<sup>+</sup> από τους Kobayashi et al. [39,40,41]. Υδρατμοί ηλεκτρολύονταν στην άνοδο και τα παραγόμενα H<sup>+</sup> αντιδρούσαν με τα NO<sub>x</sub> στην κάθοδο για την παραγωγή N<sub>2</sub> στην άνοδο και H<sub>2</sub>O στην κάθοδο. Οι αγωγοί πρωτονίων υψηλών θερμοκρασιών που δοκιμάστηκαν ήταν δημητρικά και ζirkονικά άλατα του στροντίου. Στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκαν Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και Pt/Sr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ως ηλεκτρόδια εργασίας, ήταν δυνατόν να αναχθούν τα NO<sub>x</sub>, ακόμα και παρουσία περίσσειας O<sub>2</sub> [39,41].

**5.1.2.7. Σύνθεση και αποσύνθεση της αμμωνίας.**

Η επικρατέστερη διεργασία σύνθεσης της NH<sub>3</sub> είναι η μέθοδος Haber, δηλαδή η αντίδραση αερίου αζώτου και υδρογόνου σε καταλύτη Fe, σε υψηλές πιέσεις. Στα πρώτα στάδια ανάπτυξης της διεργασίας, οι απαιτούμενες πιέσεις (λόγω θερμοδυναμικής) κυμαίνονταν στο εύρος 500-1000 bar. Η συνεχής αναζήτηση για πιο ενεργούς καταλύτες, έκανε εφικτή τη λειτουργία σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και κατά συνέπεια σε χαμηλότερες πιέσεις. Επίσης, παράλληλα με την προσπάθεια βελτιστοποίησης του καταλύτη, προτάθηκαν αρκετές εναλλακτικές διεργασίες, συμπεριλαμβανομένου και της ηλεκτροχημικής σύνθεσης σε ΑΜΣΗ αγωγού πρωτονίων [42,43,44,45,46,47,48].

Η αντίδραση μελετήθηκε αρχικά από τους Marnellos και Stoukides. [42,43] σε ηλεκτρόδια παλλαδίου και στερεό ηλεκτρολύτη SCY<sub>b</sub>. Η μετατροπή των H<sup>+</sup> σε NH<sub>3</sub> ήταν υψηλή και ίση με 78% [42]. Οι παρατηρούμενες τιμές για τα *A* και *ρ*

ήταν σχετικά χαμηλές,  $A < 2$ ,  $\rho < 1,5$  [43]. Οι Yokari et al. [44] χρησιμοποίησαν έναν αντιδραστήρα απλού θαλάμου και μελέτησαν την αντίδραση χρησιμοποιώντας έναν εμπορικό καταλύτη σιδήρου. Διοχετεύοντας H<sup>+</sup> στην επιφάνεια του καταλύτη, ο ρυθμός της αντίδρασης μπορούσε να αυξηθεί μέχρι και 1300% ( $\rho=13$ ). Απομακρύνοντας H<sup>+</sup> από την επιφάνεια του καταλύτη παρατηρήθηκε μία μείωση και τελικά μία πλήρης απώλεια της καταλυτικής ενεργότητας. Οι J.D. Wang et al. [45-48], κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο ρυθμός της σύνθεσης της NH<sub>3</sub> περιορίζεται από την αγωγιμότητα του αγωγού πρωτονίων και για τον λόγο αυτό εξέτασαν έναν μεγάλο αριθμό αγωγών πρωτονίων. Ένα κράμα Pd-Ag χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο εργασίας σε όλες τους τις μελέτες.

Η αποσύνθεση της NH<sub>3</sub> σε ΑΜΣΗ πρωτονίων είναι μία πιθανή μέθοδος για την παραγωγή καθαρού υδρογόνου για εφαρμογές σε κελία καυσίμου. Οι G. Pitselis et al. [49] μελέτησαν την αντίδραση σε καταλύτη Fe, στους 500-600 °C. Μία σημαντική μείωση του ρυθμού της αντίδρασης παρατηρήθηκε κατά την επιβολή αρνητικών ρευμάτων (διοχέτευση H<sup>+</sup> στην επιφάνεια του καταλύτη). Οι τιμές των συντελεστών  $A$  και  $\rho$  ήταν έως 150 και 3,5 αντίστοιχα. Οι Skodra et al. [50] μελέτησαν την αποσύνθεση της NH<sub>3</sub> σε καταλύτη Ru. Παρατηρήθηκε μία αύξηση του καταλυτικού ρυθμού κατά την επιβολή θετικών ρευμάτων (μέγιστο  $A=4$ ), ενώ η επιβολή αρνητικών ρευμάτων δεν επέφερε ουσιαστικά καμία μεταβολή. Τέλος, παρατηρήθηκε μία μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης περίπου ίση με το 75%.

## 5.2. Μελέτη των φαινομένων πόλωσης σε κελίο στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού πρωτονίων του τύπου $FelSrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{2.975}Au$ .

### 5.2.1. Εισαγωγή

Τα κεραμικά υλικά που άγουν πρωτόνια έχουν δύο θεμελιώδη χαρακτηριστικά, τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν στις πρωτονιακές διατάξεις. Όταν η ηλεκτρεγερτική δύναμη (Η.Ε.Δ.-EMF) χρησιμοποιείται ως ηλεκτρικό σήμα, το οποίο εξαρτάται από το χημικό δυναμικό του υδρογόνου σε μια χημική ένωση, η συσκευή ονομάζεται αισθητήρας υδρογόνου. Όταν χρησιμοποιείται η ηλεκτρική ενέργεια του κελίου, η συσκευή αποτελεί ένα είδος κελίου καυσίμου. Άλλη μια σημαντική λειτουργία των αγωγών πρωτονίων είναι η εκλεκτική ηλεκτροχημική μεταφορά του υδρογόνου, η οποία βασίζεται στην εκλεκτική μετακίνηση των πρωτονίων διαμέσου των στερεών ηλεκτρολυτών. Η λειτουργία αυτή βρίσκει εφαρμογή στο διαχωρισμό υδρογόνου ή στην ανάκτηση του υδρογόνου από αέρια μίγματα και οι συσκευές στην περίπτωση αυτή ονομάζονται αντλίες υδρογόνου. Η ανάκτηση ατόμων υδρογόνου από ενώσεις που περιέχουν στο μόριό τους υδρογόνο, όπως μόρια νερού (H<sub>2</sub>O) και υδρόθειου (H<sub>2</sub>S), είναι επίσης πιθανή χρησιμοποιώντας αγωγούς πρωτονίων [51]. Σε όλες αυτές τις διατάξεις, λαμβάνει χώρα μεταφορά φορτίου ανάμεσα στο υδρογόνο της αέριας φάσης και στα πρωτόνια. Ο ρυθμός αυτής της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου, καθορίζει μερικώς τον χρόνο απόκρισης των αισθητήρων υδρογόνου, τον ρυθμό με τον οποίο το υδρογόνο μπορεί να μεταφερθεί μέσω μιας αντλίας υδρογόνου και στην περίπτωση που οι ωμικές απώλειες σε ένα κελίο καυσίμου είναι αρκετά χαμηλές, καθορίζει και την απόδοση του κελίου καυσίμου. Οι διεργασίες μεταφοράς μάζας και φορτίου επηρεάζουν σημαντικά την συνολική συμπεριφορά των πρωτονιακών αυτών συσκευών.

Μία από τις περισσότερο χρησιμοποιούμενες μεθόδους, η οποία εφαρμόζεται για την διερεύνηση της κινητικής της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου, είναι η μελέτη των φαινομένων πόλωσης του ηλεκτροδίου. Όπως προαναφέρθηκε στον παράγραφο 4.3.1 του 4<sup>ου</sup> κεφαλαίου, η μελέτη των φαινομένων πόλωσης αφορά στην μελέτη της εξάρτησης που υπάρχει μεταξύ της έντασης του ρεύματος  $I$  που διαρρέει ένα ηλεκτροχημικό κελίο και της

αναπτυσσόμενη υπερτάση  $\eta$ . Με τον τρόπο αυτό μπορούν να εξαχθούν πολύτιμα συμπεράσματα σχετικά με τη συμπεριφορά του συστήματος ηλεκτροδίου / ηλεκτρολύτη, στις συνθήκες λειτουργίας του κελίου καυσίμου, όπως επίσης και συμπεράσματα σχετικά με το μηχανισμό της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα και να εντοπιστεί το βραδύτερο στάδιο του μηχανισμού, το οποίο καθορίζει τον ρυθμό εξέλιξης του συνολικού φαινομένου.

Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές ερευνητικές εργασίες προκειμένου να μελετηθούν οι φυσικοχημικές ιδιότητες του SCY [52,53,54,55,56,57], αλλά είναι λίγες εκείνες που αφορούν την κινητική των ηλεκτροχημικών δράσεων στην διεπιφάνεια ηλεκτροδίου - ηλεκτρολύτη. Συγκεκριμένα, έχει μελετηθεί η κινητική σε ηλεκτρόδια Au, Ni, Pt, Pd και Ag [58,59,60,61,62,63,64,65,66,67]. Ωστόσο, δεν μπορεί να γίνει σύγκριση όλων αυτών των μελετών, γιατί υπάρχουν διαφορές τόσο στις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων, όσο και στις μεθόδους παρασκευής των ηλεκτροδίων και στις διάφορες τεχνικές που εφαρμόζονται για τον υπολογισμό των υπερτάσεων, απαλλαγμένων από την ωμική αντίσταση.

Η επιλογή του σιδήρου (Fe) ως υλικό ηλεκτροδίου έγινε για δύο λόγους. Ο πρώτος λόγος είναι ότι ο σίδηρος είναι ένας πολύ γνωστός καταλύτης – ηλεκτρόδιο, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή υδρογόνου (αναμόρφωση υδρογονανθράκων) και στην σύνθεση/αποσύνθεση αμμωνίας είτε εξωτερικά είτε εσωτερικά (με την ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας) σε κελία καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού πρωτονίων [68]. Ο δεύτερος λόγος είναι η πρωτοτυπία της μελέτης αυτής, καθώς δεν έχει πραγματοποιηθεί άλλη φορά μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του SCY σε ηλεκτρόδια Fe. Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις των φαινομένων πόλωσης, σε μόνιμη κατάσταση, στην τριεπιφάνεια H<sub>2</sub>, Fe/SCY. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας και της μερικής πίεσης του υδρογόνου στα χαρακτηριστικά ρεύματος – υπερτάσης και κατά συνέπεια στην κινητική του μηχανισμού της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου. Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις των οριακών ρευμάτων μεταφοράς μάζας και των σχετικών ενεργειών ενεργοποίησης, προκειμένου να διευκρινιστεί ο μηχανισμός της οξειδωσης του υδρογόνου στη διεπιφάνεια Fe/SCY.

### 5.2.2. Πειραματικό Μέρος

Στη συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκε ένας ΑΜΣΗ Απλού Θαλάμου αγωγού πρωτονίων, ο οποίος έχει περιγραφεί λεπτομερώς στην παράγραφο 3.2.4.2. του 3<sup>ου</sup> κεφαλαίου. Η πειραματική διάταξη περιλάμβανε τη μονάδα τροφοδοσίας των αερίων μιγμάτων, το κελίο – αντιδραστήρα και το σύστημα ανάλυσης. Για την ανάλυση των αερίων μιγμάτων, χρησιμοποιήθηκε ένας αέριος χρωματογράφος SHIMADJU 14B. Για την επιβολή ρευμάτων και την μέτρηση των αναπτυσσόμενων δυναμικών του κελίου χρησιμοποιήθηκαν ένας γαλβανοστάτης – ποτενσιοστάτης τύπου AMEL 2053 και δύο διαφορικά βολτόμετρα. Τέλος, για τον υπολογισμό της ωμικής αντίστασης του κελίου χρησιμοποιήθηκε LCR Meter Agilent 4284A Precision.

Τα συμπαγή κεραμικά δισκία του ηλεκτρολύτη, με γενικό μοριακό τύπο  $\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{3-x}$  (SCY), είχαν τη μορφή κυλινδρικού δίσκου (πάχος 1-2mm και διάμετρο 1,9cm). Όλα τα δισκία παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της αντίδρασης στερεάς κατάστασης που προτάθηκε από τους Iwahara et al. [51]. Για το ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε αιώρημα σιδήρου (Fe) (OL-56C, Engelhard), εναποθέτοντας λεπτά στρώματα του αιωρήματος πάνω στη μία πλευρά του δισκίου (φαινόμενη επιφάνεια  $2,5\text{cm}^2$ ). Στην άλλη πλευρά του δισκίου, εναποτέθηκαν δύο διαφορετικά ηλεκτρόδια χρυσού (A 118 Engelhard), από τα οποία το ένα ήταν το ηλεκτρόδιο μέτρησης (φαινόμενη επιφάνεια  $0,8\text{cm}^2$ ) και το άλλο το ηλεκτρόδιο αναφοράς (φαινόμενη επιφάνεια  $0,2\text{cm}^2$ ). Ακολούθησε θερμική κατεργασία όλων των ηλεκτροδίων στους  $800\text{ }^\circ\text{C}$  για 2h (ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ), προκειμένου να επιτευχθεί καλή επαφή ανάμεσα στον στερεό ηλεκτρολύτη και στα εναποτιθέμενα στις δύο πλευρές του δισκίου, ηλεκτρόδια. Στη συνέχεια, το κελίο τοποθετείται μέσα σε ένα σωλήνα quartz, ο οποίος είναι κλειστός στο ένα του άκρο και έχει μήκος 18 cm.

Στο σημείο αυτό, πρέπει να τονιστεί ότι στα πειράματα των φαινομένων πόλωσης, η καταλυτική ενεργότητα του ηλεκτροδίου μέτρησης ως προς την αντίδραση μεταφοράς φορτίου της οξειδωσης του υδρογόνου, πρέπει να είναι τάξεις μεγέθους υψηλότερη από την αντίστοιχη ενεργότητα του υπό μελέτη ηλεκτροδίου. Ωστόσο, σε τέτοιου είδους συστήματα, αυτό που μετριέται είναι η πόλωση της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου εργασίας / στερεού ηλεκτρολύτη σε σχέση

με το ηλεκτρόδιο αναφοράς, το οποίο πάντα γειώνεται και θεωρητικά δεν συμβάλλει στη συνολική πόλωση. Από την άλλη μεριά, θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στη συνολική πόλωση, η πιθανή συνεισφορά του ηλεκτροδίου μέτρησης του Au. Αν το συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο, είναι πολύ ενεργό ως προς την οξείδωση του υδρογόνου, η συνεισφορά του μπορεί να θεωρηθεί, με ασφάλεια, αμελητέα. Ειδικότερα, τα ηλεκτρόδια χρυσού (Au), μπορούν να χαρακτηριστούν ως ηλεκτρόδια με μέση καταλυτική ενεργότητα ως προς την αντίδραση μεταφοράς φορτίου της οξείδωσης του υδρογόνου [64]. Επομένως, όταν γίνεται μελέτη των φαινομένων πόλωσης σε παρόμοια συστήματα, δεν μετριέται αποκλειστικά η ικανότητα της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου εργασίας / στερεού ηλεκτρολύτη να οξειδώσουν το υδρογόνο σε πρωτόνια, αλλά μπορεί να θεωρηθεί επίσης ότι και η διεπιφάνεια ηλεκτροδίου μέτρησης / στερεού ηλεκτρολύτη συνεισφέρει, σε μικρότερη έκταση στη συνολική πόλωση.

### 5.2.3. Παρουσίαση και Ανάλυση των Πειραματικών Αποτελεσμάτων

Η κινητική της γενικής αντίδρασης μεταφοράς φορτίου:



αν υποθέσουμε ότι τα αποτελέσματα της μεταφοράς μάζας είναι αμελητέα (για τιμές του  $I$  μικρότερες από το μικρότερο ανοδικό ή καθοδικό οριακό ρεύμα), περιγράφεται από τη γνωστή εξίσωση Butler-Volmer [69]:

$$I = I_o \left[ \exp\left(\frac{\alpha_a \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) \right] \quad (5.6)$$

όπου  $I$  είναι το εφαρμοζόμενο ρεύμα,  $\eta$  είναι η αναπτυσσόμενη υπέρταση από την οποία έχει αφαιρεθεί η ωμική πτώση τάσης,  $I_o$  είναι η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής,  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$  οι ανοδικοί και καθοδικοί συντελεστές μεταφοράς φορτίου αντίστοιχα,  $n$  ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εναλλάσσονται κατά το βραδύ στάδιο,  $F$  είναι η σταθερά του Faraday και  $R$  είναι η παγκόσμια σταθερά των ιδανικών αερίων.



Ωστόσο, στην περίπτωση της αντίδρασης οξείδωσης του υδρογόνου, το  $n$  είναι ίσο με τη μονάδα ή με δύο, ανάλογα με το αν το υδρογόνο που συμμετέχει στο βραδύ στάδιο είναι ατομικό ή μοριακό. Μολαταύτα, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, το υδρογόνο προσροφάται διασπαστικά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και συμμετέχει στην αντίδραση μεταφοράς φορτίου ως προσροφημένο άτομο υδρογόνου [58-67]. Επομένως, στην ανάλυση που ακολουθεί, το  $n$  θεωρείται ίσο με τη μονάδα ( $n=1$ ).

Σε χαμηλές τιμές υπέρτασης, οι εκθετικοί όροι της εξίσωσης (5.6) γίνονται γραμμικοί, οπότε προκύπτει η εξίσωση που ισχύει στην περιοχή των χαμηλών υπερτάσεων:

$$I = I_o(a_a + a_c)\left(\frac{F}{R \cdot T}\right)\eta \quad (5.7)$$

Για πολύ υψηλές τιμές υπερτάσεων (μεγαλύτερες από 0,15V), προκύπτει η αντίστοιχη εξίσωση που ισχύει στην περιοχή των υψηλών υπερτάσεων, που είναι γνωστή ως εξίσωση Tafel:

$$\ln|I| = \ln|I_o| + a \cdot \frac{F}{R \cdot T}|\eta| \quad (5.8)$$

όπου το  $a$  είναι είτε το  $a_a$  είτε το  $a_c$ , ανάλογα με το ποιος εκθετικός παράγοντας εκφυλίζεται.

Αν ο ρυθμός της μεταφοράς μάζας περιορίζει τον ρυθμό της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου, τότε η πυκνότητα του ρεύματος θα προσεγγίσει μία οριακή τιμή,  $I_l$ , οπότε και η εξίσωση (5.6) τροποποιείται ως εξής:

$$I = I_o \left[ \left(1 - \frac{I}{I_{l,a}}\right) \exp\left(\frac{a_a \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) - \left(1 - \frac{I}{I_{l,c}}\right) \exp\left(\frac{-a_c \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) \right] \quad (5.9)$$

όπου  $I_{l,a}$  και  $I_{l,c}$  το ανοδικό και καθοδικό οριακό ρεύμα αντίστοιχα. Για υψηλές αρνητικές (καθοδικές) ή θετικές (ανοδικές) υπερτάσεις, οι αντίστοιχες εξισώσεις που ισχύουν στην περιοχή των υψηλών υπερτάσεων, είναι οι εξής:

$$\eta = \left(\frac{R \cdot T}{a_c \cdot F}\right) \left[ \ln\left(\frac{I_{l,c} - I}{I}\right) + \ln\left(\frac{I_o}{I_{l,c}}\right) \right] \quad (5.10)$$

$$\eta = \left( -\frac{R \cdot T}{a_a \cdot F} \right) \left[ \ln \left( \frac{I_{l,a} - I}{I} \right) + \ln \left( \frac{I_o}{I_{l,a}} \right) \right] \quad (5.11)$$

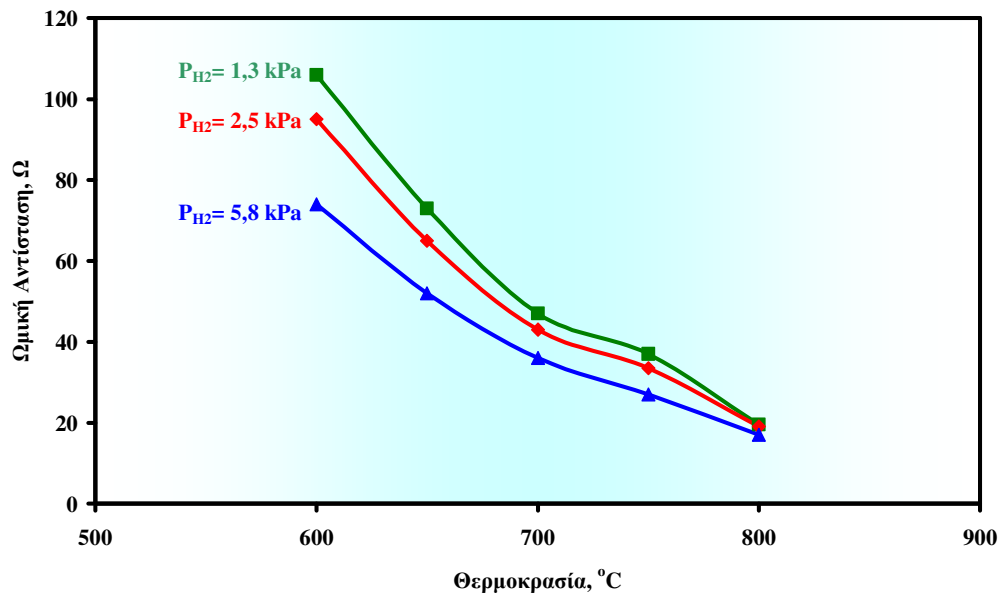
Οι καμπύλες των φαινομένων πόλωσης, οι οποίες παρουσιάζουν οριακά ρεύματα, μπορούν να προκύψουν σε περιπτώσεις όπου ο ρυθμός της μεταφοράς μάζας είναι συγκρίσιμος με το ρυθμό της καθαρής αντίδρασης μεταφοράς φορτίου. Οι εξισώσεις 5.9 – 5.11 μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό των κινητικών παραμέτρων για συστήματα στα οποία ο ρυθμός περιορίζεται από την μεταφορά μάζας. Η απόκλιση των εξισώσεων 5.8, 5.10 και 5.11 από τις αντίστοιχες αρχικές εξισώσεις (5.6 και 5.9), είναι αποδεκτή για υπερτάσεις πάνω από 0,15V και ελαχιστοποιείται καθώς αυξάνεται η υπέρταση  $\eta$ .

Για τη μελέτη των χαρακτηριστικών ρεύματος – υπέρτασης, είναι απαραίτητο να υπολογιστούν οι υπερτάσεις στις οποίες έχουν αφαιρεθεί οι ωμικές απώλειες. Η ωμική αντίσταση του στερεού ηλεκτρολύτη, μπορεί να υπολογιστεί με την τεχνική της φασματοσκοπίας εμπέδησης (σύνθετης αντίστασης) εναλλασσόμενου ρεύματος (A.C. impedance). Είναι γνωστό ότι σε υψηλές συχνότητες, η ολική αντίσταση τείνει να γίνει καθαρά ωμική [70]. Η τιμή της υψηλής συχνότητας χρησιμοποιήθηκε σε κάθε περίπτωση, προκειμένου να ληφθούν τιμές υπερτάσεων στις οποίες δεν περιλαμβάνονται οι ωμικές απώλειες:

$$\eta = V_{WR} - V_{WR}^0 - I \cdot R_{drop} \quad (5.12)$$

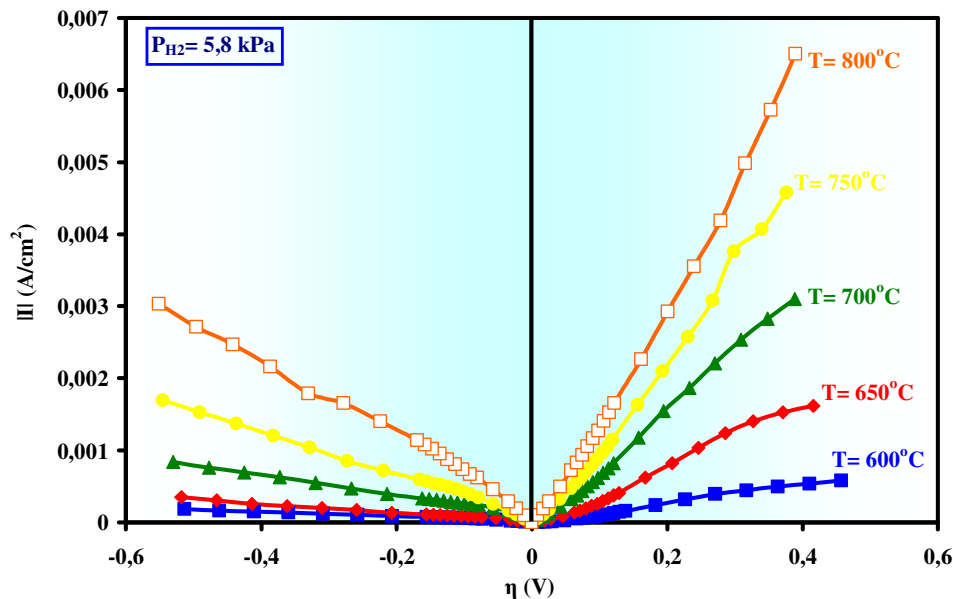
Η ωμική αντίσταση του ηλεκτροκαταλυτικού κελίου Fe/SCY/Au, σε διάφορες θερμοκρασίες και διάφορες μερικές πιέσεις υδρογόνου,  $P_{H_2}$ , φαίνεται στο σχήμα 5.3. Παρατηρήθηκε ότι η ωμική αντίσταση του SCY (υψηλή συχνότητα) ελαττωνόταν τόσο με την αύξηση της θερμοκρασίας του κελίου, όσο και με την αύξηση της  $P_{H_2}$ . Σε όλες τις περιπτώσεις, η αντίσταση του ηλεκτρολύτη επηρεαζόταν περισσότερο από την θερμοκρασία του κελίου παρά από την μερική πίεση του υδρογόνου, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες η επίδραση της  $P_{H_2}$  φαίνεται να μειώνεται. Τοποθετώντας σε διάγραμμα τις τιμές του λογαρίθμου της αντίστασης του ηλεκτρολύτη ως προς το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας, υπολογίστηκε η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίσταση υψηλής

συχνότητας, η οποία βρέθηκε περίπου ίση με 60 kJ/mol, τιμή που συμφωνεί ποιοτικά με προηγούμενες μελέτες [63,65].



**Σχήμα 5.3.** Ωμική αντίσταση του κελίου Fe/SCY/Au, σε διάφορες θερμοκρασίες (600-800 °C) και διάφορες μερικές πιέσεις υδρογόνου (1,3 – 5,8 kPa).

Τα οριακά ρεύματα και τα ρεύματα ανταλλαγής και η εξάρτησή τους από τη θερμοκρασία και τις μερικές πιέσεις του υδρογόνου μετρήθηκαν στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 600 και 800 °C με την έκθεση του κελίου σε διάφορα μίγματα  $H_2/He$  (1,3–5,8 %  $H_2$ ). Προηγούμενες μελέτες απέδειξαν ότι το συγκεκριμένο κελίο καυσίμου αγωγού πρωτονίων, χρησιμοποιώντας παρόμοιες συνθήκες λειτουργίας, δεν έχει αναφερθεί να ανάγεται και να αναπτύσσει ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα [64,70]. Προκειμένου να εκτιμηθεί η επίδραση της μεταφοράς μάζας καθώς και η εμφάνιση των οριακών ρευμάτων, τα δεδομένα ρεύματος – υπέρτασης απεικονίζονται σε διάγραμμα, γραμμικά. Στο σχήμα 5.4, απεικονίζεται η τυπική σχέση ανάμεσα στην υπέρταση,  $\eta$ , και την πυκνότητα του ρεύματος, δηλαδή την ένταση του ρεύματος  $I$  ανά μονάδα επιφάνειας, σε πέντε διαφορετικές θερμοκρασίες (600–800 °C) και για  $P_{H_2}$  ίση με 5,8 kPa, τόσο για ανοδικές όσο και για καθοδικές συνθήκες λειτουργίας.



**Σχήμα 5.4.** Διαγράμματα Tafel ανοδικής και καθοδικής υπέρτασης,  $\eta$ , ως προς την ένταση του ρεύματος,  $I$ , για το εύρος των θερμοκρασιών 600–800 °C και για  $P_{H_2} = 5,8$  kPa.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 5.4, οι ανοδικές και οι καθοδικές καμπύλες δεν είναι συμμετρικές μεταξύ τους ως προς τον κατακόρυφο άξονα. Σε θετικά δυναμικά, τα οποία αντιστοιχούν στην οξείδωση του υδρογόνου, τα ανοδικά ρεύματα αυξάνονται γρήγορα με το δυναμικό. Αντιθέτως σε αρνητικά δυναμικά – κατά τη διάρκεια του σχηματισμού του υδρογόνου – η πόλωση είναι πιο έντονη. Η τελευταία πιθανώς να οφείλεται στην αντίδραση και/ή στον περιορισμό της διάχυσης. Η αναπτυσσόμενη υπέρταση (για το ίδιο εφαρμοζόμενο ρεύμα) ήταν πάντοτε χαμηλότερη καθώς αυξανόταν η θερμοκρασία. Η διαπίστωση αυτή, είναι σύμφωνη με τις μετρήσεις αγωγιμότητας, όπου η ωμική αντίσταση εξαρτιόταν σημαντικά από την θερμοκρασία της αντίδρασης.

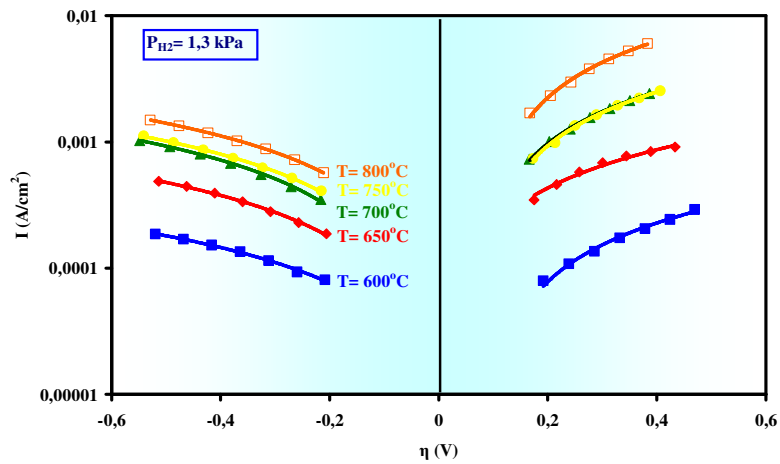
Στις περισσότερες περιπτώσεις παρατηρήθηκε η τυπική συμπεριφορά του οριακού ρεύματος, δηλαδή το εφαρμοζόμενο ρεύμα φθάνει σε μία οριακή τιμή, υποδηλώνοντας ότι η υπέρταση,  $\eta$ , επηρεάζεται όχι μόνο από την υπέρταση ενεργοποίησης, αλλά και από την υπέρταση συγκέντρωσης. Σε λίγες περιπτώσεις το ρεύμα αυξάνεται γραμμικά με την υπέρταση, πιθανώς λόγω των χαμηλότερων εφαρμοζόμενων ρευμάτων, σε σχέση με τα αντίστοιχα οριακά ρεύματα του συστήματος. Σύμφωνα με την εξίσωση (5.6), θα αναμενόταν μία εκθετική συμπεριφορά. Παρόλα αυτά, δεν θα πρέπει σε καμιά περίπτωση να αγνοηθούν οι

επιδράσεις της μεταφοράς μάζας ή τουλάχιστον θα πρέπει να εξεταστούν εκτενώς σε όλες τις περιπτώσεις, και γι' αυτό είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν οι εξισώσεις 5.10 και 5.11 για τη σωστή προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων.

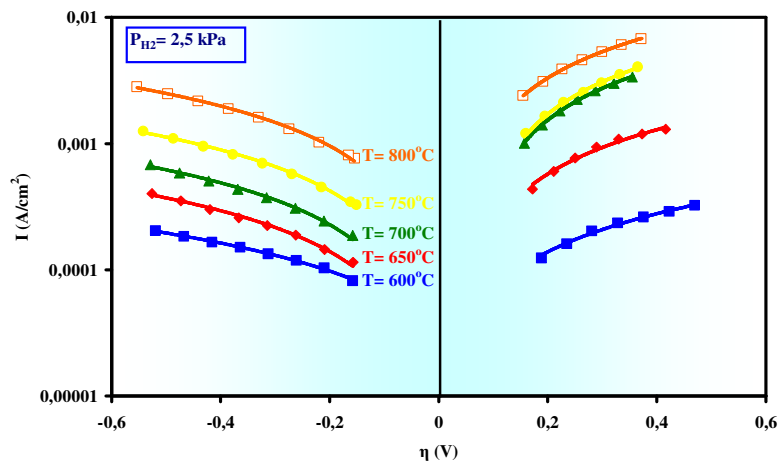
Στο σημείο αυτό, πρέπει να τονιστεί ότι ελήφθησαν οι ίδιες χαρακτηριστικές καμπύλες σε όλες τις εξεταζόμενες μερικές πιέσεις του υδρογόνου,  $P_{H_2}$  (από 1,3 έως 5,8 kPa). Γενικότερα, παρατηρήθηκε ότι καθώς αυξάνει η μερική πίεση του υδρογόνου, η υπέρταση, για τα ίδια εφαρμοζόμενα ρεύματα, μειώνεται. Ωστόσο, σε κάποιες περιπτώσεις αυτό δεν ήταν τόσο εμφανές, γιατί οι καμπύλες βρίσκονταν πολύ κοντά η μία με την άλλη. Λαμβάνοντας υπόψη την εξάρτηση της αγωγιμότητας του κελίου από την μερική πίεση του υδρογόνου, η προαναφερθείσα συμπεριφορά θεωρείται αναμενόμενη (σχήμα 5.3).

Στα σχήματα 5.5α-γ, έχουν τοποθετηθεί τα δεδομένα (για όλες τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες και μερικές πιέσεις) της περιοχής υψηλών υπερτάσεων, πάνω από 0,15V, για να προσομοιαστούν με τη βοήθεια των εξισώσεων 5.10 και 5.11. Για τον έλεγχο και την τεκμηρίωση των πειραματικών δεδομένων ως προς τις αντίστοιχες ηλεκτροχημικές εξισώσεις, χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό πρόγραμμα ORIGIN (Version 7.0) που είναι ειδικό για τον σχεδιασμό και την ανάλυση διαγραμμάτων. Βασιζόμενοι σε κάποιους αρχικούς υπολογισμούς για τις τιμές των ηλεκτροχημικών παραμέτρων  $I_o$ ,  $I_{l,c}$ ,  $I_{l,a}$ ,  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$  και ύστερα από συνεχείς επαναλήψεις, καθορίστηκαν οι τελικές τιμές των παραπάνω παραμέτρων. Πρέπει να τονιστεί ότι, το ρεύμα ανταλλαγής υποδεικνύει τη μεταφορά φορτίου σε συνθήκες ισορροπίας (λειτουργία ανοικτού κυκλώματος), η οποία ιδεατά, για μία απλή αντίδραση, θα πρέπει να είναι ίδια και για τις δύο κατευθύνσεις (ανοδική και καθοδική αντίδραση μεταφοράς φορτίου). Ωστόσο, οι τιμές του  $I_o$  που υπολογίστηκαν για την ανοδική και την καθοδική περιοχή αποκλίνουν η μία από την άλλη, γεγονός που υποδεικνύει έναν πιθανό πολύπλοκο μηχανισμό αντίδρασης. Οι υπολογιζόμενες τιμές των ηλεκτροχημικών παραμέτρων φαίνονται στον πίνακα 5.1.

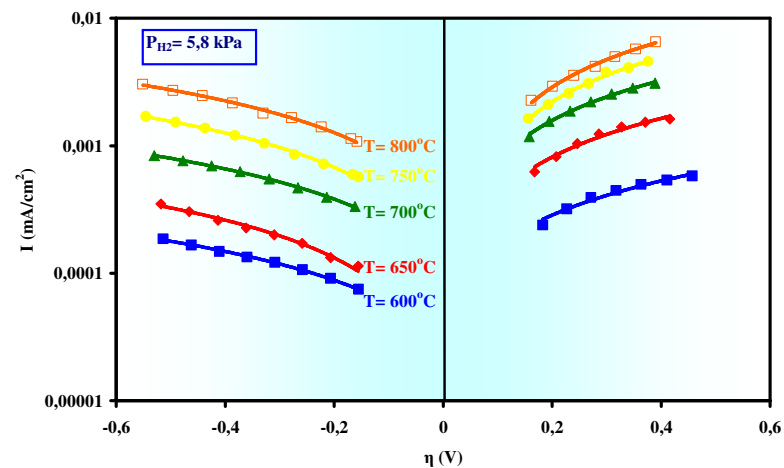
α.



β.



γ.



Σχήμα 5.5. Εξάρτηση του λογαρίθμου της πυκνότητας του ρεύματος,  $I$ , από την υπέρταση,  $\eta$ , για το εύρος των θερμοκρασιών από 600 έως 800 °C. (α)  $P_{H_2} = 1,3$  kPa, (β)  $P_{H_2} = 2,5$  kPa, (γ)  $P_{H_2} = 5,8$  kPa.

Όπως ήταν αναμενόμενο, οι τιμές των πυκνοτήτων των ανοδικών και καθοδικών ρευμάτων ανταλλαγής και οριακών ρευμάτων, αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας και της μερικής πίεσης του υδρογόνου. Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία, η οποία εκφράζεται από τις αντίστοιχες υψηλές ενέργειες ενεργοποίησης των ανοδικών και καθοδικών οριακών ρευμάτων, αποκλείει την πιθανότητα της ύπαρξης των οριακών ρευμάτων λόγω της διάχυσης στην αέρια φάση καθώς και την πιθανότητα να αποτελεί η διάχυση της αέριας φάσης, το βραδύ στάδιο. Ο συνδυασμός των οριακών ρευμάτων και της θερμικής ενεργοποίησης, ίσως υποδεικνύει ότι η αντίδραση μεταφοράς φορτίου διεξάγεται, επηρεαζόμενη από τις διεργασίες μεταφοράς μάζας, καθώς επίσης και από άλλες διεργασίες που ελέγχουν τον ρυθμό της αντίδρασης, όπως είναι ένα στάδιο ετερογενούς αντίδρασης, που θα μπορούσε να δώσει ποιοτικά παρόμοια συμπεριφορά. Επιπλέον, είναι φανερό ότι τα οριακά ρεύματα της ανοδικής λειτουργίας παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές από τα αντίστοιχα της καθοδικής λειτουργίας. Το οριακό ρεύμα αποτελεί ένα μέτρο της σταθερότητας των συνθηκών λειτουργίας για την άντληση υδρογόνου. Εξάλλου, οι τιμές όλων των οριακών ρευμάτων είναι 60-80% υψηλότερες από τα μέγιστα εφαρμοζόμενα ρεύματα, σε κάθε περίπτωση. Το γεγονός αυτό, επιβεβαιώνει την επιλογή των εξισώσεων 5.10 και 5.11 για την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων.

Όσον αφορά τους συντελεστές μεταφοράς φορτίου, οι τιμές του  $\alpha_a$  είναι κοντά στο 0,9-1, ενώ οι τιμές του  $\alpha_c$  είναι μικρότερες και κυμαίνονται μεταξύ 0,4 και 0,5 για τις θερμοκρασίες από 650 έως 800 °C και σε όλες τις εξεταζόμενες μερικές πιέσεις του υδρογόνου. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση των 600 °C, οι τιμές των  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$  μειώνονται σε 0,5 και 0,4, αντίστοιχα, υποδεικνύοντας έναν διαφορετικό μηχανισμό της αντίδρασης. Δεν παρατηρήθηκε κάποια εμφανής επίδραση της θερμοκρασίας ή της μερικής πίεσης του υδρογόνου στους ανοδικούς συντελεστές μεταφοράς φορτίου. Από την άλλη μεριά, οι τιμές των  $\alpha_c$  φαίνεται γενικότερα να αυξάνουν με την αύξηση της θερμοκρασίας και τη μείωση της μερικής πίεσης του υδρογόνου. Κατά συνέπεια, μπορεί να θεωρηθεί, εντός πειραματικού σφάλματος, ότι τα  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$  είναι ίσα με 1 και 0,5, αντίστοιχα, για τις θερμοκρασίες μεταξύ 650 °C και 800 °C, ενώ για τους 600 °C, ισχύει ότι  $\alpha_a = \alpha_c = 0,5$ .

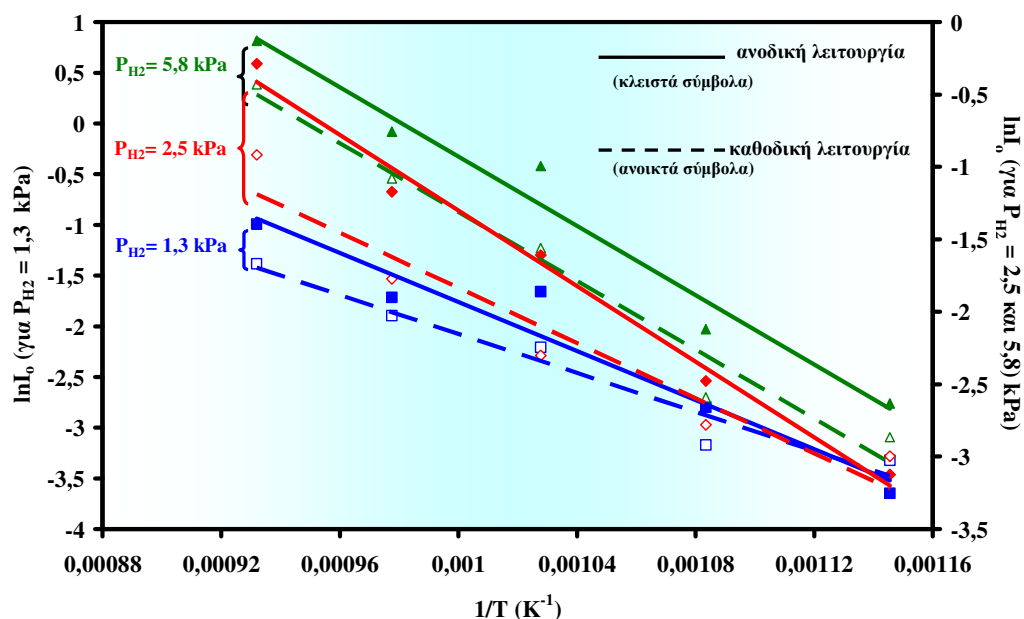
**Πίνακας 5.1.** Τιμές των πυκνοτήτων των ρευμάτων ανταλλαγής ( $I_{oa}$ ,  $I_{oc}$ ) και των οριακών ρευμάτων ( $I_{la}$ ,  $I_{lc}$ ), των ανοδικών και καθοδικών συντελεστών μεταφοράς φορτίου ( $\alpha_a$ ,  $\alpha_c$ ) καθώς και των αντίστοιχων ενεργειών ενεργοποίησης, για όλες τις πειραματικές συνθήκες.

T (°C)	$I_{oa}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$I_{oc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$I_{la}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$I_{lc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\alpha_a$	$\alpha_c$
<b><math>P_{H_2} = 1,3</math> kPa</b>						
<b>600</b>	0,03	0,04	0,35	0,24	0,52	0,4
<b>650</b>	0,06	0,04	1,00	0,64	0,81	0,54
<b>700</b>	0,19	0,11	2,80	1,40	0,82	0,54
<b>750</b>	0,18	0,15	3,00	1,60	0,92	0,52
<b>800</b>	0,37	0,25	6,00	2,00	0,96	0,57
<b><math>E_{act}</math> (kJ/mol)</b>	<b>50,6</b>	<b>40,2</b>	<b>53,7</b>	<b>41,2</b>		
<b><math>P_{H_2} = 2,5</math> kPa</b>						
<b>600</b>	0,04	0,05	0,40	0,30	0,58	0,34
<b>650</b>	0,08	0,06	1,50	0,70	0,94	0,43
<b>700</b>	0,20	0,10	4,00	2,00	1,1	0,45
<b>750</b>	0,31	0,17	5,00	2,50	0,89	0,51
<b>800</b>	0,75	0,40	9,00	4,00	0,89	0,53
<b><math>E_{act}</math> (kJ/mol)</b>	<b>54,6</b>	<b>39,9</b>	<b>59,0</b>	<b>51,1</b>		
<b><math>P_{H_2} = 5,8</math> kPa</b>						
<b>600</b>	0,07	0,06	0,65	0,35	0,71	0,32
<b>650</b>	0,12	0,08	1,80	1,10	1	0,36
<b>700</b>	0,37	0,21	5,10	3,10	0,83	0,41
<b>750</b>	0,47	0,34	6,00	3,00	0,87	0,44
<b>800</b>	0,88	0,65	11,0	5,00	0,68	0,41
<b><math>E_{act}</math> (kJ/mol)</b>	<b>52,0</b>	<b>49,8</b>	<b>54,4</b>	<b>50,4</b>		

Χρησιμοποιώντας τις τιμές του πίνακα 5.1, σχεδιάστηκαν διαγράμματα Arrhenius, προκειμένου να μελετηθεί η εξάρτηση των οριακών ρευμάτων και των ρευμάτων ανταλλαγής από τη θερμοκρασία. Τοποθετήθηκαν σε διαγράμματα οι λογάριθμοι των πυκνοτήτων των ανοδικών και καθοδικών ρευμάτων ανταλλαγής (σχήμα 5.6) καθώς και των οριακών ρευμάτων, ως προς το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας σε όλες τις εξεταζόμενες μερικές πιέσεις υδρογόνου. Στο σχήμα 5.6, οι ενιαίες γραμμές και τα κλειστά σύμβολα, αναφέρονται στις πυκνότητες των ανοδικών ρευμάτων ανταλλαγής, ενώ οι διακεκομμένες γραμμές και τα ανοικτά σύμβολα αναφέρονται στις αντίστοιχες καθοδικές. Οι φαινόμενες ενέργειες ενεργοποίησης ( $E_{act}$ ) υπολογίστηκαν σε κάθε περίπτωση, από τις κλίσεις



των ευθειών. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 5.1. Αυτό που παρατηρείται είναι ότι, οι πυκνότητες τόσο των ρευμάτων ανταλλαγής όσο και των οριακών ρευμάτων καθώς και οι φαινόμενες ενέργειες ενεργοποίησης που υπολογίστηκαν για την ανοδική λειτουργία, ήταν υψηλότερες από τις αντίστοιχες καθοδικές. Η διαφορά αυτή δεν ήταν εμφανής σε υψηλότερες μερικές πιέσεις υδρογόνου. Επίσης, πρέπει να αναφερθεί ότι οι ενέργειες ενεργοποίησης των οριακών ρευμάτων ήταν υψηλότερες από τις αντίστοιχες των ρευμάτων ανταλλαγής. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.6, οι μέσες τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης που υπολογίστηκαν από την πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής είναι 52,4 kJ/mol για την ανοδική λειτουργία και 43,3 kJ/mol για την καθοδική λειτουργία, ενώ στην περίπτωση των ανοδικών και καθοδικών οριακών ρευμάτων, οι ενέργειες ενεργοποίησης ήταν ίσες με 55,7 kJ/mol και 47,5 kJ/mol, αντίστοιχα. Αυτή η διαφορά, στις τιμές των ανοδικών και καθοδικών ενεργειών ενεργοποίησης, μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη συνεισφορά των διεργασιών μεταφοράς μάζας κατά την καθοδική λειτουργία.

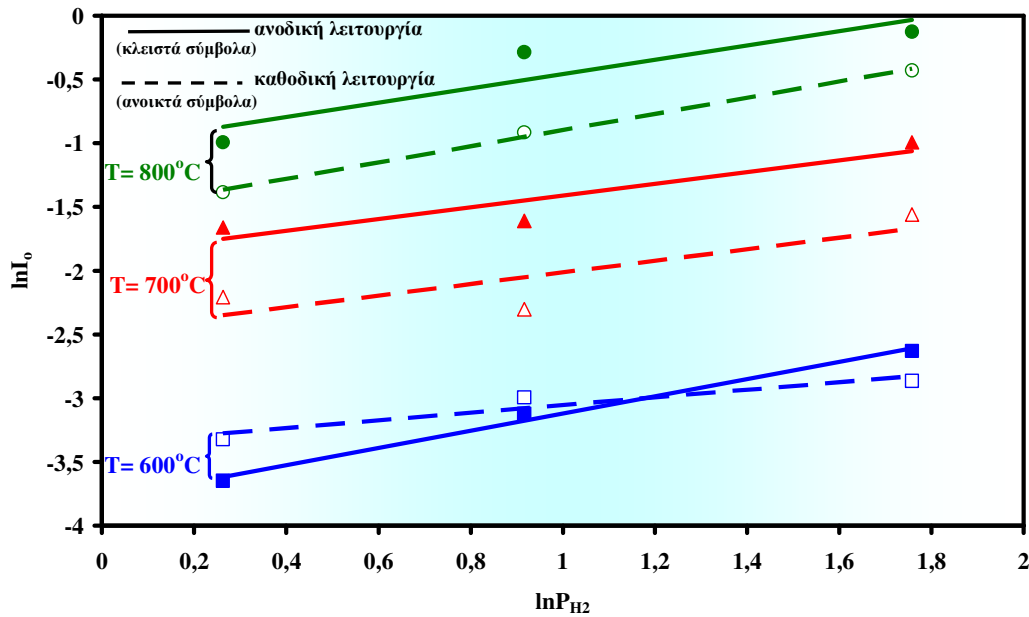


**Σχήμα 5.6.** Διαγράμματα Arrhenius της πυκνότητας του ρεύματος ανταλλαγής,  $I_0$ , για τις μερικές πιέσεις υδρογόνου από 1,3 έως 5,8kPa.

Τα παρόντα αποτελέσματα είναι συγκρίσιμα με εκείνα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για διάφορες διεπιφάνειες ηλεκτροδίου (Ni, Pt, Au, Ag, Pd) – ηλεκτρολύτη ( $\text{SrCe}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{3-a}$ ,  $\text{SrZr}_{0,95}\text{Y}_{0,05}\text{O}_{3-a}$ ). Οι ενέργειες ενεργοποίησης

που υπολογίστηκαν για το παρόν σύστημα (Fe/SCY) βρίσκονταν κοντά σε εκείνες των ηλεκτροδίων του Pd και του Au, αλλά ήταν χαμηλότερες από τις αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης που έχουν αναφερθεί για τις διεπιφάνειες Pt, Ni και Ag/SCY [60-70]. Ωστόσο, πρέπει να αναφερθεί ότι ακόμα και αν τα δεδομένα λαμβάνονται κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, οι τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία συνήθως δεν βρίσκονται σε καλή ποσοτική συμφωνία. Το γεγονός αυτό, οφείλεται κυρίως, στο ότι τα αποτελέσματα δεν εξαρτώνται μόνο από τη φύση του ηλεκτρολύτη και του ηλεκτροδίου, αλλά και από τη μορφολογία της διεπιφάνειας [70].

Υπολογίζοντας το  $I_l$  συναρτήσει της  $P_{H_2}$ , είναι δυνατόν να ληφθούν επιπλέον πληροφορίες για την κινητική του δεδομένου συστήματος. Η επίδραση της μερικής πίεσης του υδρογόνου στα ρεύματα ανταλλαγής και στα οριακά ρεύματα φαίνεται από το διάγραμμα του λογαρίθμου του  $I_o$  και του  $I_l$  (σχήμα 5.7) ως προς τον λογάριθμο της μερικής πίεσης του υδρογόνου. Στο σχήμα 5.7 φαίνεται η παραπάνω εξάρτηση για τις θερμοκρασίες 600, 700 και 800 °C. Κι εδώ επίσης, οι συμπαγείς γραμμές και τα κλειστά σύμβολα αντιπροσωπεύουν τις πυκνότητες των ανοδικών ρευμάτων ανταλλαγής, ενώ οι πυκνότητες των καθοδικών ρευμάτων ανταλλαγής απεικονίζονται από τις διακεκομμένες γραμμές και τα ανοικτά σύμβολα, αντίστοιχα. Από τις κλίσεις των ευθειών γραμμών υπολογίζεται εύκολα η φαινόμενη τάξη της αντίδρασης,  $q$ . Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στον πίνακα 5.2. Ωστόσο, παρά το γεγονός ότι η τάξη της αντίδρασης πρέπει να υπολογίζεται σε σταθερό δυναμικό και όχι σε σταθερή υπέρταση, πρέπει να τονιστεί ότι στην περίπτωση του αντιδραστήρα απλού θαλάμου όλα τα ηλεκτρόδια βρίσκονται εκτεθειμένα στην ίδια ατμόσφαιρα λειτουργίας (π.χ. θερμοκρασία κελίου, μερική πίεση υδρογόνου) και κατά συνέπεια το δυναμικό ισορροπίας είναι ίσο με το μηδέν σε κάθε περίπτωση και δεν μεταβάλλεται με την μερική πίεση του υδρογόνου. Έτσι, η φαινόμενη τάξη της αντίδρασης, είναι εντός πειραματικού σφάλματος περίπου ίση με 0,5 και για τα ρεύματα ανταλλαγής και για τα οριακά ρεύματα, σε όλες τις συνθήκες λειτουργίας.



**Σχήμα 5.7.** Εξάρτηση του λογαρίθμου της πυκνότητας του ρεύματος ανταλλαγής,  $I_0$ , από το λογάριθμο της μερικής πίεσης του υδρογόνου για το εύρος των θερμοκρασιών μεταξύ 600 και 800 °C.

**Πίνακας 5.2.** Εξάρτηση της φαινόμενης τάξης της αντίδρασης,  $q$ , των πυκνοτήτων των ρευμάτων ανταλλαγής ( $I_{0a}$ ,  $I_{0c}$ ) και των οριακών ρευμάτων ( $I_{1a}$  και  $I_{1c}$ ), από τη μερική πίεση του υδρογόνου,  $P_{H_2}$ .

T (°C)	Φαινόμενη Τάξη Αντίδρασης, q			
	$I_{0a}$	$I_{0c}$	$I_{1a}$	$I_{1c}$
600	0,67	0,30	0,42	0,25
650	0,45	0,38	0,38	0,37
700	0,46	0,45	0,40	0,53
750	0,63	0,56	0,45	0,41
800	0,56	0,64	0,40	0,60

Η οξείδωση του υδρογόνου σε πρωτόνια είναι μία σχετικά απλή αντίδραση. Η αντίδραση αυτή, μπορεί να διαιρεθεί σε τρία τουλάχιστον διαδοχικά στάδια: α) προσρόφηση του υδρογόνου (είτε μοριακά είτε διασπαστικά), β) διάχυση των αντιδρώντων (φορτισμένων ή μη φορτισμένων) χημικών ειδών, και γ) μεταφορά φορτίου. Ωστόσο, το βραδύ στάδιο της αντίδρασης του ηλεκτροδίου δεν μπορεί να καθοριστεί ακόμη με βεβαιότητα.





Προτού λάβει χώρα οποιαδήποτε μεταφορά φορτίου, το υδρογόνο προσροφάται είτε πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είτε στην επιφάνεια του στερεού ηλεκτρολύτη. Το προσροφημένο υδρογόνο διαχέεται προς τις ενεργές θέσεις στην τριεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτροδίου, στερεού ηλεκτρολύτη και αέριας φάσης ή στη διεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτροδίου και στερεού ηλεκτρολύτη. Η μεταφορά φορτίου προς τα προσροφημένα χημικά είδη υδρογόνου, θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα σε αυτές τις θέσεις. Στη συνέχεια, τα πρωτόνια εισάγονται στο πλέγμα του περοβσκίτη, ως αποτέλεσμα της αντίδρασης του υδρογόνου με τα ιόντα του πλεγματικού οξυγόνου.

Υπάρχουν τρία διαφορετικά μοντέλα που μπορούν να περιγράψουν την αντίδραση ανταλλαγής του υδρογόνου: Το πρώτο μοντέλο θεωρεί ότι η μεταφορά φορτίου στο ηλεκτρόδιο είναι εκείνη που καθορίζει τον ρυθμό. Το δεύτερο μοντέλο θεωρεί ότι υπάρχει ένας ανταγωνισμός ανάμεσα στη μεταφορά φορτίου και τη μεταφορά μάζας των προσροφημένων χημικών ειδών υδρογόνου (φορτισμένα ή μη φορτισμένα) κατά μήκος της διεπιφάνειας μεταξύ ηλεκτροδίου και στερεού ηλεκτρολύτη. Το τρίτο μοντέλο θεωρεί ότι ο ρυθμός της μεταφοράς φορτίου κατά μήκος της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου / στερεού ηλεκτρολύτη, είναι πάρα πολύ γρήγορος και ότι είτε η προσρόφηση / εκρόφηση του υδρογόνου στην τριεπιφάνεια (trb) είτε η διάχυση των χημικών ειδών του υδρογόνου προς την τριεπιφάνεια (trb) είναι εκείνες που καθορίζουν τον ρυθμό. Η μεταφορά μάζας θεωρείται ότι πραγματοποιείται είτε από ουδέτερα μόρια υδρογόνου είτε από άτομα υδρογόνου είτε από πρωτόνια κατά μήκος της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου / ηλεκτρολύτη.

Λαμβάνοντας υπόψη, το γεγονός ότι τα υπολογιζόμενα οριακά ρεύματα ήταν 60-80% υψηλότερα από το μέγιστο εφαρμοζόμενο ρεύμα, σε όλες τις πειραματικές συνθήκες, και ότι σε κάποιες περιπτώσεις δεν παρατηρήθηκε ξεκάθαρη οριακή συμπεριφορά, μπορούμε να υποθέσουμε με ασφάλεια ότι η μεταφορά φορτίου και η μεταφορά μάζας συναγωνίζονται μεταξύ τους για το ποια θα καθορίσει την κινητική της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου. Από την άλλη, λαμβάνοντας υπόψη τη φαινόμενη τάξη της αντίδρασης,  $q = 0,5$ , η οποία

υπολογίστηκε από το  $I_o$  (αντίδραση μεταφοράς φορτίου) και το  $I_l$  (διαδικασία μεταφοράς μάζας), φαίνεται ότι τα μη φορτισμένα (H) ή τα φορτισμένα (H<sup>+</sup>) προσροφημένα άτομα υδρογόνου συμμετέχουν στο βραδύ στάδιο. Ένας περιορισμός στη διάχυση λόγω είτε της επιφανειακής διάχυσης είτε της διάχυσης μάζας των προσροφημένων ατόμων υδρογόνου ή των πρωτονίων στο ηλεκτρόδιο του σιδήρου θα συνεπάγονταν φαινόμενη τάξη αντίδρασης  $q = 0,5$ , εφόσον τα προσροφημένα χημικά είδη είχαν μικρή κάλυψη και ακολουθούσαν τη θεωρία της ισόθερμης προσρόφησης Langmuir. Η διάχυση μπορεί να λάβει χώρα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, στην κύρια μάζα του ηλεκτροδίου ή στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη, καθιστώντας έτσι την κινητική της συνολικής αντίδρασης πιο περίπλοκη από εκείνη που περιγράφουν οι εξισώσεις (5.6) ή (5.9). Κάποιες επιπρόσθετες επιπλοκές, μπορεί να προκύψουν λόγω της σημαντικής κάλυψης της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, από προσροφημένα προϊόντα και/ή ενδιάμεσα προϊόντα.

Κατά συνέπεια, για το εύρος των θερμοκρασιών 650-800 °C, όπου τα  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$  ήταν ίσα με 1 και 0,5, αντίστοιχα, τόσο η οξείδωση του υδρογόνου σε πρωτόνια όσο και οι διεργασίες της επιφανειακής διάχυσης ή της διάχυσης κύριας μάζας των αντιδρώντων χημικών ειδών, καθορίζουν τον ρυθμό της αντίδρασης. Έτσι, σύμφωνα και με τις αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η καθοδική λειτουργία (παραγωγή υδρογόνου) επηρεάζεται περισσότερο από τη μεταφορά μάζας απ' ό τι η αντίστοιχη ανοδική λειτουργία (οξείδωση του υδρογόνου). Τέλος, στην περίπτωση των 600 °C, φαίνεται να ισχύει ένας διαφορετικός μηχανισμός αντίδρασης, όπου το άθροισμα των ανοδικών και καθοδικών συντελεστών μεταφοράς φορτίου, είναι ίσο με τη μονάδα.

#### 5.2.4. Συμπεράσματα

Κατά τη μελέτη λοιπόν, των φαινομένων πόλωσης σε κελίο στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού πρωτονίων του τύπου Fe|SrCe<sub>0,95</sub>Yb<sub>0,05</sub>O<sub>2,975</sub>|Au, βρέθηκε ότι η κινητική της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου που λαμβάνει χώρα στην τριεπιφάνεια εξαρτάται και από τη φύση του ηλεκτροδίου και από τη μερική πίεση του υδρογόνου και από τη θερμοκρασία. Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρήθηκαν οριακά ρεύματα και υπολογίστηκαν τόσο για τις ανοδικές όσο και για τις

καθοδικές καμπύλες πόλωσης. Οι ανοδικοί και καθοδικοί συντελεστές μεταφοράς φορτίου ήταν κοντά στο 1 και το 0,5, αντίστοιχα. Οι φαινόμενες ενέργειες ενεργοποίησης για τα ρεύματα ανταλλαγής και για τα οριακά ρεύματα, υπολογίστηκαν από διαγράμματα Arrhenius και οι αντίστοιχες μέσες τιμές που υπολογίστηκαν ήταν ίσες με 52,4, 43,3, 55,7 και 47,5 kJ/mol για τις ανοδικές και καθοδικές πυκνότητες των ρευμάτων ανταλλαγής και των οριακών ρευμάτων, αντίστοιχα. Η φαινόμενη τάξη της αντίδρασης ήταν περίπου 0,5 τόσο για την ανοδική όσο και για την καθοδική λειτουργία, υποδηλώνοντας ότι τα προσροφημένα άτομα υδρογόνου και/ή τα πρωτόνια, συμμετέχουν στο βραδύ στάδιο. Ο συνολικός ρυθμός της αντίδρασης ελέγχεται από δύο ανταγωνιστικές μεταξύ τους διεργασίες: τη μεταφορά φορτίου (οξείδωση του υδρογόνου σε πρωτόνια) και τη μεταφορά μάζας των προσροφημένων χημικών ειδών υδρογόνου (φορτισμένων και μη φορτισμένων) κατά μήκος της διεπιφάνειας μεταξύ ηλεκτροδίου και στερεού ηλεκτρολύτη. Η τελευταία διεργασία γίνεται πιο έκδηλη κατά την αντίδραση παραγωγής του υδρογόνου.

*5.3. Ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή των οξειδίων του αζώτου (NO<sub>x</sub> και N<sub>2</sub>O) με ηλεκτρόλυση του ατμού, σε έναν αντιδραστήρα μεμβράνης στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού πρωτονίων του τύπου Pd/SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-d</sub>/Ag.*

### *5.3.1. Εισαγωγή*

Είναι γνωστό, ότι τα οξείδια του αζώτου NO, NO<sub>2</sub> και N<sub>2</sub>O, αποτελούν σημαντικούς ατμοσφαιρικούς ρύπους. Παράγονται κατά τις διεργασίες καύσης και επομένως αποτελούν συστατικά των καυσαερίων που εκπέμπονται από μηχανές μετατροπής ενέργειας. Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, τα αέρια αυτά ευθύνονται τόσο για το φαινόμενο του θερμοκηπίου, την όξινη βροχή, την φωτοχημική ομίχλη όσο και για την καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος. Κατά συνέπεια, η μείωση των εκπομπών τους αποτελεί σημαντική προτεραιότητα. Μέχρι σήμερα, για τον σκοπό αυτό, έχουν χρησιμοποιηθεί καταλύτες, οι οποίοι μετατρέπουν τα οξείδια του αζώτου σε N<sub>2</sub>, χρησιμοποιώντας υδρογονάνθρακες και CO ως αναγωγικά μέσα. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή είναι δύσκολο να εφαρμοστεί, ιδιαίτερα όταν οι μηχανές λειτουργούν σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου. Αυτό συμβαίνει, γιατί σχεδόν όλοι οι αναγωγικοί παράγοντες αντιδρούν με το οξυγόνο, γεγονός που δεν τους επιτρέπει να αναπτύξουν την αναγωγική τους δράση. Για τον λόγο αυτό, απαιτούνται νέες αποτελεσματικές μέθοδοι εκλεκτικής αναγωγής των οξειδίων του αζώτου, ακόμα και κάτω από αυτές τις συνθήκες. Στην ενότητα αυτή, μελετήθηκε η ηλεκτροχημική αναγωγή των NO<sub>x</sub> και του N<sub>2</sub>O σε ΑΜΣΗ αγωγών πρωτονίων.

Έχουν μελετηθεί πολλές ηλεκτροχημικές μέθοδοι, χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρολύτες είτε YSZ [71,72] είτε υδατικό διάλυμα HClO<sub>4</sub> [73]. Ο στερεός ηλεκτρολύτης YSZ, ο οποίος αποτελεί καθαρό αγωγό ιόντων οξυγόνου, μείωνε το NO μέσω ηλεκτροχημικής αναγωγής [71,72], με χαμηλό ρυθμό αντίδρασης εξαιτίας του γεγονότος ότι η αντίδραση ήταν καθαρά ηλεκτροχημική. Γενικά απαιτείται μία μεγαλύτερη αναγωγική ικανότητα, ιδιαίτερα όταν συνυπάρχει και οξυγόνο. Από την άλλη μεριά, το κελίο του HClO<sub>4</sub>, μείωνε το NO περισσότερο αποτελεσματικά [73]. Ωστόσο, το σύστημα αυτό δεν ενδείκνυται για χρήση σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών και επομένως δεν μπορεί να εφαρμοστεί για τη

μείωση των εκπεμπόμενων ρύπων που προέρχονται από τις εξατμίσεις των αυτοκινήτων και τις βιομηχανικές μονάδες παραγωγής ενέργειας.

Πρόσφατα, οι Kobayashi et al. [39,41,74] μελέτησαν την ηλεκτροχημική αναγωγή των οξειδίων του αζώτου με ταυτόχρονη ηλεκτρόλυση υδρατμών, σε ΑΜΣΗ αγωγού πρωτονίων διπλού θαλάμου. Χρησιμοποιήθηκε ένας στερεός ηλεκτρολύτης του τύπου  $\text{SrZr}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-a}$  και ηλεκτρόδια λευκόχρυσου [74]. Στο σύστημα αυτό και συγκεκριμένα στην άνοδο, οι υδρατμοί ηλεκτρολύονταν προς παραγωγή  $\text{O}_2$  και  $\text{H}_2$ . Στη συνέχεια, πρωτόνια διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη οδηγούνται προς την κάθοδο, στην οποία τροφοδοτούνταν  $\text{NO}$ . Τα πρωτόνια ανήγαγαν ικανοποιητικά το  $\text{NO}$ . Τα προϊόντα της αναγωγής ήταν το  $\text{N}_2\text{O}$  και το  $\text{N}_2$  σε χαμηλές πυκνότητες επιβαλλόμενου ρεύματος, ενώ σε υψηλές πυκνότητες επιβαλλόμενου ρεύματος παραγόταν  $\text{N}_2$  και  $\text{NH}_3$ . Ο καταλύτης/ηλεκτρόδιο αποτελούνταν από ένα μίγμα λευκόχρυσου και  $\text{Sr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Επιτεύχθηκε ικανοποιητική αναγωγή των  $\text{NO}_x$ , ακόμα και σε οξειδωτικές ατμόσφαιρες.

Λίγα χρόνια αργότερα, η ίδια ερευνητική ομάδα [39] κατασκεύασε κελία του ίδιου τύπου, χρησιμοποιώντας διάφορους καταλύτες ως κάθοδο. Με τον τρόπο αυτό μελετήθηκε διεξοδικά, η επίδραση των καταλυτών στην ικανότητα αναγωγής των  $\text{NO}_x$ . Χρησιμοποιήθηκαν αντιδρώντα μίγματα που αποτελούνταν από 8%  $\text{O}_2$  και 1000 ppm  $\text{NO}$  αραιωμένα σε  $\text{He}$ . Το συγκεκριμένο μίγμα προσομοιάζει σε ικανοποιητικό βαθμό τα καυσαέρια των ΜΕΚ που λειτουργούν με περίσσεια αέρα (lean-burn). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο θερμοκρασιακό εύρος 300 – 600 °C και σε εφαρμοζόμενες πυκνότητες ρεύματος από 0 έως 2,4 mA/cm<sup>2</sup>. Από τα αποτελέσματα που ελήφθησαν, προέκυψε το συμπέρασμα ότι η αναγωγή του  $\text{NO}$  λαμβάνει χώρα μέσω της ηλεκτροχημικής αναγωγής του  $\text{NO}$  που προσροφάται στον  $\text{Sr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , και όχι μέσω της χημικής αναγωγής του  $\text{NO}$  από το αέριο  $\text{H}_2$ .

Στην πιο πρόσφατη προσπάθειά τους, οι ίδιοι ερευνητές [41], κατασκεύασαν ένα κελίο ηλεκτρόλυσης με αγωγό πρωτονίων  $\text{SrZr}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-a}$ . Όταν τοποθετήθηκε στην κάθοδο του κελίου καταλύτης  $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , παρατηρήθηκε αναγωγή του  $\text{NO}$ , ακόμα και παρουσία περίσσειας οξυγόνου. Ήταν φανερό ότι, το υδρογόνο που παραγόταν στην κάθοδο ήταν ένα πολύ αποτελεσματικό αναγωγικό μέσο για το  $\text{NO}$ . Κατασκευάστηκε επίσης, κελίο ηλεκτρόλυσης με αγωγό ιόντων οξυγόνου 8 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ . Αποδείχτηκε ότι η αναγωγή του  $\text{NO}$  ήταν δυνατή μέσω της απευθείας ηλεκτρόλυσης του  $\text{NO}$  και μέσω του παραγόμενου από την ηλεκτρόλυση των υδρατμών, υδρογόνου. Ωστόσο,



η αναγωγή του NO ήταν αδύνατη παρουσία οξυγόνου, γιατί η αναγωγή του τελευταίου πραγματοποιούνταν προτού λάβει χώρα η αναγωγή του NO και η ηλεκτρόλυση του νερού, με αποτέλεσμα να μην παρέχεται έτσι το υδρογόνο, που απαιτείται ως αναγωγικό μέσο για το NO.

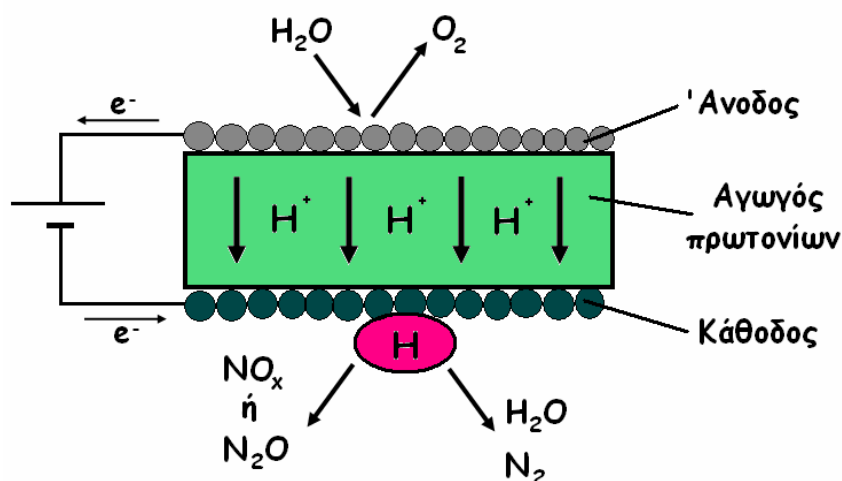
Κύριος σκοπός της εργασίας αυτής, είναι αρχικά η μελέτη της καταλυτικής ενεργότητας του κελίου Pd/SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3-α</sub>/Ag, ως προς τη διάσπαση/αναγωγή του N<sub>2</sub>O και του NO, με ή χωρίς τη χρήση αναγωγικών μέσων, και έπειτα η μελέτη της επίδρασης της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης στην απόδοση του ηλεκτροδίου. Για τον λόγο αυτό, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, της επιβολής ρεύματος, της μερικής πίεσης του N<sub>2</sub>O και της παρουσίας αναγωγικών μέσων στον μηχανισμό της αντίδρασης διάσπασης/αναγωγής του N<sub>2</sub>O. Αντίστοιχη μελέτη πραγματοποιήθηκε και για την αντίδραση διάσπασης/αναγωγής του NO. Το κελίο που χρησιμοποιήθηκε ήταν κελίο ηλεκτρόλυσης ατμού, το οποίο θα περιγραφεί αναλυτικά παρακάτω.

Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να αναφερθούμε στην πρωτοτυπία της μεθόδου, η οποία αποτελεί μία ενδιαφέρουσα προοπτική μειωμένου κόστους και αυξημένης αποτελεσματικότητας. Στους ΑΜΣΗ αγωγών πρωτονίων, το αναγωγικό μέσο για την καταστροφή των NO<sub>x</sub>, είναι τα πρωτόνια, που προέρχονται από την ταυτόχρονη ηλεκτροκαταλυτική διάσπαση υδρατμών, οι οποίοι υπάρχουν σε αφθονία στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς. Επίσης, ως αναγωγικά μέσα χρησιμοποιούνται και οι εκλυόμενοι άκαυστοι υδρογονάνθρακες των ίδιων των απαερίων. Κατά συνέπεια, είναι εμφανές ότι σε αντίθεση με την τρέχουσα τεχνολογία αναγωγής των NO<sub>x</sub>, με την ελεγχόμενη, σε στενά περιθώρια, τροφοδοσία της τοξικής και ισχυρά διαβρωτικής NH<sub>3</sub>, οι προτεινόμενες μέθοδοι, είτε δεν απαιτούν την αποθήκευση και τη χρήση κανενός επιπλέον αναγωγικού (καταλυτική αναγωγή) είτε χρησιμοποιούν, χωρίς επιπλέον εξοπλισμό, τους υδρατμούς.

### *5.3.2. Πειραματικό Μέρος*

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις ηλεκτροκαταλυτικές μετρήσεις περιλάμβανε μία μονάδα τροφοδοσίας, έναν αντιδραστήρα διπλού θαλάμου και το σύστημα ανάλυσης. Η ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων

πραγματοποιήθηκε σε αέριο χρωματογράφο, SHIMADJU 14B, ενώ στην περίπτωση της αντίδρασης αναγωγής του  $NO$ , χρησιμοποιήθηκε και αναλυτής οξειδίων του αζώτου Enviromax Model 2020, η λειτουργία του οποίου βασίζεται στην αρχή της χημειοφωταύγειας. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκαν ένας γαλβανοστάτης – ποτενσιοστάτης τύπου AMEL 2053 και δύο διαφορικά βολτόμετρα, για την επιβολή ρευμάτων και την μέτρηση των αναπτυσσόμενων δυναμικών του κελίου. Για την εισαγωγή του ατμού, χρησιμοποιήθηκε κορεστής, ο οποίος προσαρμόστηκε κατάλληλα στην είσοδο του εξωτερικού θαλάμου του αντιδραστήρα.



**Σχήμα 5.8.** Σχηματική αναπαράσταση του κελίου ηλεκτρόλυσης υδρατμού για την αναγωγή των οξειδίων του αζώτου.

Στο σχήμα 5.8 απεικονίζεται σχηματικά το κελίο ηλεκτρόλυσης των υδρατμών που χρησιμοποιήθηκε για την αναγωγή των οξειδίων του αζώτου. Το κελίο περιλαμβάνει έναν στερεό ηλεκτρολύτη αγωγό πρωτονίων ( $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_3$ ) και δύο ηλεκτρόδια εναποτιθέμενα στις δύο πλευρές της μεμβράνης, αντίστοιχα. Ο υδρατμός οξειδώνεται ηλεκτροχημικά στην άνοδο (Ag) και τα παραγόμενα πρωτόνια μεταφέρονται, διαμέσου του ηλεκτρολύτη, στην κάθοδο (Pd). Εκεί ανάγονται πρώτα προς ατομικό υδρογόνο και έπειτα σχηματίζεται αέριο υδρογόνο, το οποίο ευθύνεται για την εκλεκτική αναγωγή των οξειδίων του αζώτου προς μοριακό άζωτο ( $N_2$ ). Ο αντιδραστήρας διπλού θαλάμου έχει περιγραφεί λεπτομερώς στο κεφάλαιο 3. Αποτελείται από έναν κεραμικό σωλήνα YSZ στο κάτω ανοικτό άκρο του οποίου, συγκολλήθηκε με στεγανό τρόπο ένα δίσκιο πρωτονιακού αγωγού SCY ( $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-a}$ ). Ο κεραμικός σωλήνας προσαρμόζεται κατάλληλα στην κεφαλή του αντιδραστήρα, στην οποία συνδέεται

και ένας σωλήνας από χαλαζία (quartz) κλειστός στο κάτω άκρο του, έτσι ώστε ο πρώτος σωλήνας να είναι εσώκλειστος στο quartz.

### 5.3.3. Πειραματική Διαδικασία

Η αντίδραση διάσπασης του N<sub>2</sub>O πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τυπικές συστάσεις μιγμάτων 0,2%-1,4% N<sub>2</sub>O σε He, σε θερμοκρασίες μεταξύ 500 και 750 °C. Προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση της παρουσίας O<sub>2</sub> και C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> στην διάσπαση του N<sub>2</sub>O, χρησιμοποιήθηκαν μίγματα τροφοδοσίας 0,2% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 0,5% O<sub>2</sub> και 0,8% N<sub>2</sub>O αραιωμένα σε He. Η τεχνική της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή αρνητικών δυναμικών που κυμαίνονταν από το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος έως -2000 mV, σε όλα τα αντιδρώντα αέρια μίγματα. Για να αποφευχθούν οι περιορισμοί της μεταφοράς μάζας, σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε μία συνολική ογκομετρική ροή ίση με 40 cm<sup>3</sup>/min σε συνθήκες STP. Τέλος, χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες εξισώσεις (5.16 και 5.17) για τον υπολογισμό της μετατροπής (%) του N<sub>2</sub>O και του ρυθμού της αντίδρασης διάσπασης (mol/s). Η συγκέντρωση του N<sub>2</sub>O, [N<sub>2</sub>O], είναι εκφρασμένη σε ποσοστό %.

$$(\%) \text{Μετατροπή του } N_2O = \frac{[N_2O]_{in} - [N_2O]_{out}}{[N_2O]_{in}} \cdot 100 \quad (5.16)$$

$$\text{Ρυθμός Αποσύνθεσης του } N_2O \text{ (mol/sec)} = \frac{([N_2O]_{in} - [N_2O]_{out}) \cdot \text{Ογκ.Ροή (cm}^3 \text{/min)}}{[60 \text{ (sec/min)} \cdot 22400 \text{ (cm}^3 \text{/mol)} \cdot 100]} \quad (5.17)$$

Αντίστοιχα, για την αντίδραση διάσπασης / αναγωγής του NO χρησιμοποιήθηκαν οι τυπικές συστάσεις μιγμάτων 800–4000ppm NO σε He, σε θερμοκρασίες μεταξύ 650 και 750 °C και σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος (-2000mV). Προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση της παρουσίας O<sub>2</sub> και C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> στην διάσπαση του NO, χρησιμοποιήθηκαν μίγματα τροφοδοσίας 0,2% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 0,5% O<sub>2</sub> και 1500-2000ppm NO αραιωμένα σε He. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε κλειστό κύκλωμα, διότι σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος δεν ήταν εφικτή η αναγωγή του NO. Η επίδραση του επιβαλλόμενου ρεύματος πραγματοποιήθηκε με

την εφαρμογή αρνητικών δυναμικών που κυμαίνονταν από το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος έως -2000 mV, σε όλα τα αντιδρώντα αέρια μίγματα. Και σ' αυτή την περίπτωση, σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε μία συνολική ογκομετρική ροή ίση με 40 cm<sup>3</sup>/min σε συνθήκες STP. Τέλος, χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες εξισώσεις (5.18 και 5.19) για τον υπολογισμό της μετατροπής (%) του NO και του ρυθμού της αντίδρασης διάσπασης (mol/s). Η συγκέντρωση του NO, [NO], είναι εκφρασμένη σε ppm.

$$(\%) \text{Μετατροπή του NO} = \frac{[NO]_{in} - [NO]_{out}}{[NO]_{in}} \cdot 100 \quad (5.18)$$

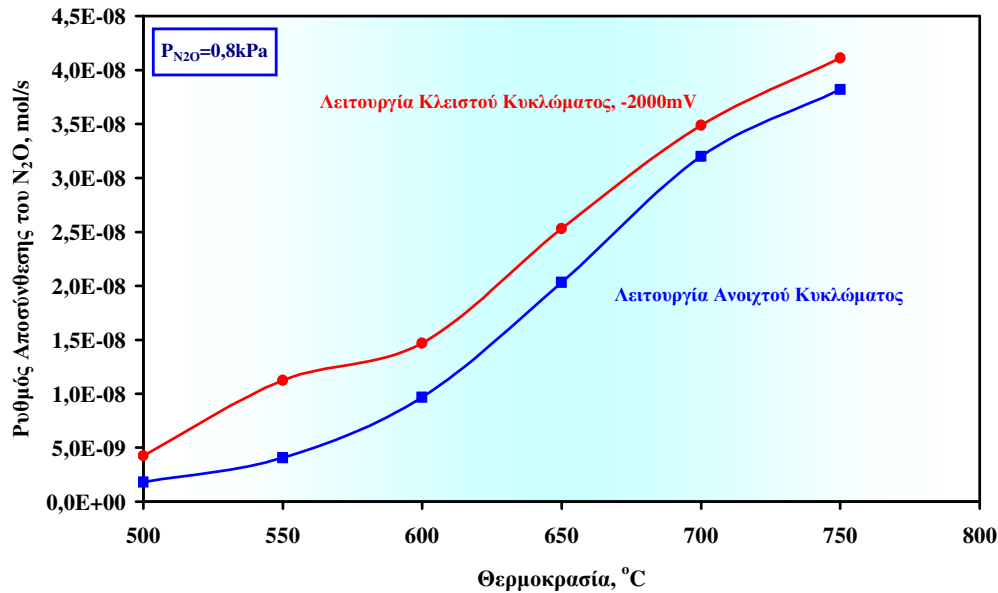
$$\text{Ρυθμός Αποσύνθεσης του NO (mol/sec)} = \frac{([NO]_{in} - [NO]_{out}) \cdot \text{Ογκ.Ροή (cm}^3 \text{/min)}}{[60 \text{ (sec/min)} \cdot 22400 \text{ (cm}^3 \text{/mol)} \cdot 1000000]} \quad (5.19)$$

#### 5.3.4. Ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του N<sub>2</sub>O.

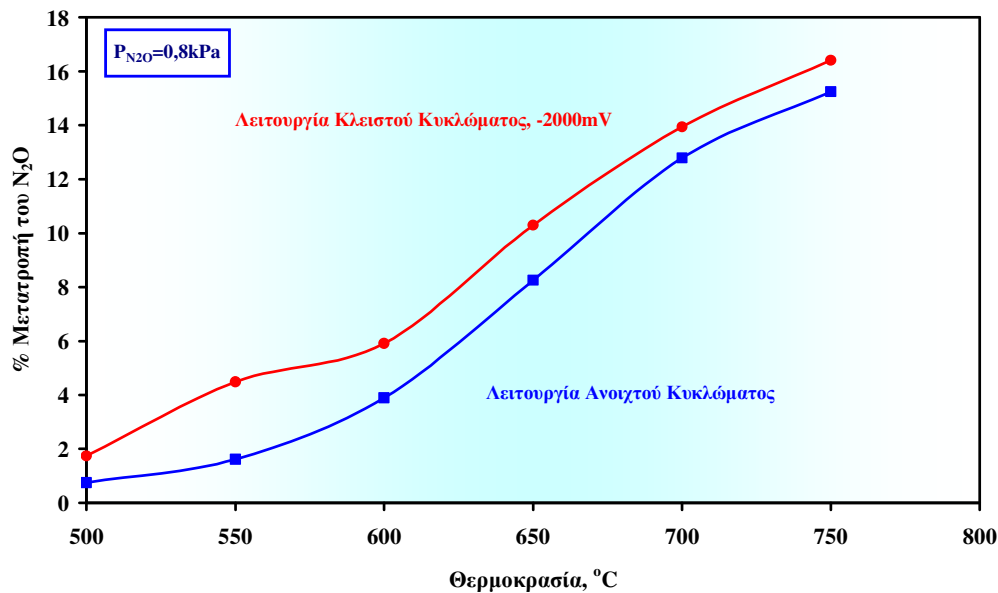
Στο σχήμα 5.9α. και 5.9β. απεικονίζεται αντίστοιχα η εξάρτηση του ρυθμού διάσπασης του N<sub>2</sub>O και της μετατροπής του από την θερμοκρασία του κελίου (500-750 °C), τόσο σε συνθήκες ανοικτού όσο και σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος. Σε όλες τις περιπτώσεις, αυξάνοντας τη θερμοκρασία του κελίου, αυξάνεται και ο ρυθμός αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O. Στο σχήμα 5.9β. παρουσιάζεται η σιγμοειδής καμπύλη της μετατροπής του N<sub>2</sub>O, η οποία εμφανίζει σημαντική άνοδο μετά την θερμοκρασία των 600 °C (μεγάλη κλίση) και φτάνει μέχρι περίπου το 16,5% στους 750 °C. Η μελέτη της αντίδρασης σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τους 750 °C, δεν κρίθηκε απαραίτητη, καθώς στις θερμοκρασίες αυτές επικρατούν τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Η ηλεκτροχημική ενίσχυση είναι έκδηλη σε όλες τις θερμοκρασίες και ιδιαίτερα στις μικρές, των 550 και 600 °C, ενώ όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, η διαφορά ανοικτού και κλειστού κυκλώματος βγαίνει μειωμένη (οι καμπύλες συγκλίνουν). Η ενίσχυση οφείλεται στο γεγονός ότι, με την επιβολή αρνητικών δυναμικών, το N<sub>2</sub>O, ως δέκτης ηλεκτρονίων, προσροφάται ευκολότερα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, ενισχύοντας κατ' αυτό τον τρόπο τον ρυθμό, όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.9α. Ωστόσο, η επίδραση του

επιβαλλόμενου ρεύματος δεν είναι τόσο σημαντική, καθώς προκαλεί μικρή αύξηση της μετατροπής (από 1-3%).

α.



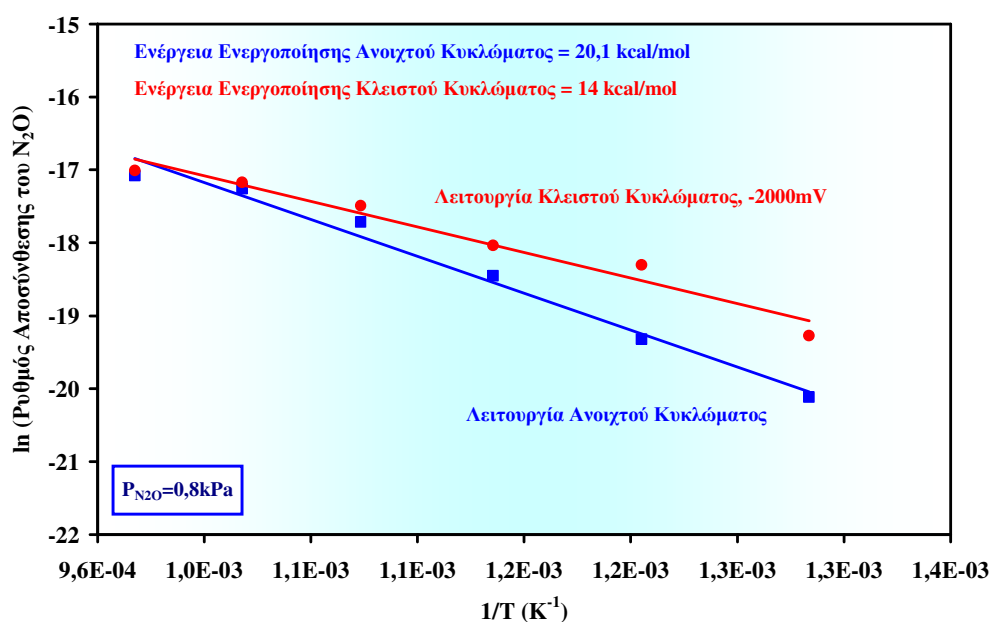
β.



Σχήμα 5.9. Επίδραση της θερμοκρασίας α) στο ρυθμό διάσπασης του N<sub>2</sub>O σε ανοιχτό και κλειστό κύκλωμα και β) στη μετατροπή του N<sub>2</sub>O, P<sub>N<sub>2</sub>O</sub> = 0,8 kPa, F = 40 cm<sup>3</sup>/min.

Για να αποσαφηνιστεί η επίδραση του δυναμικού στον μηχανισμό της αντίδρασης, σχεδιάστηκε το διάγραμμα του αντιστρόφου της απόλυτης

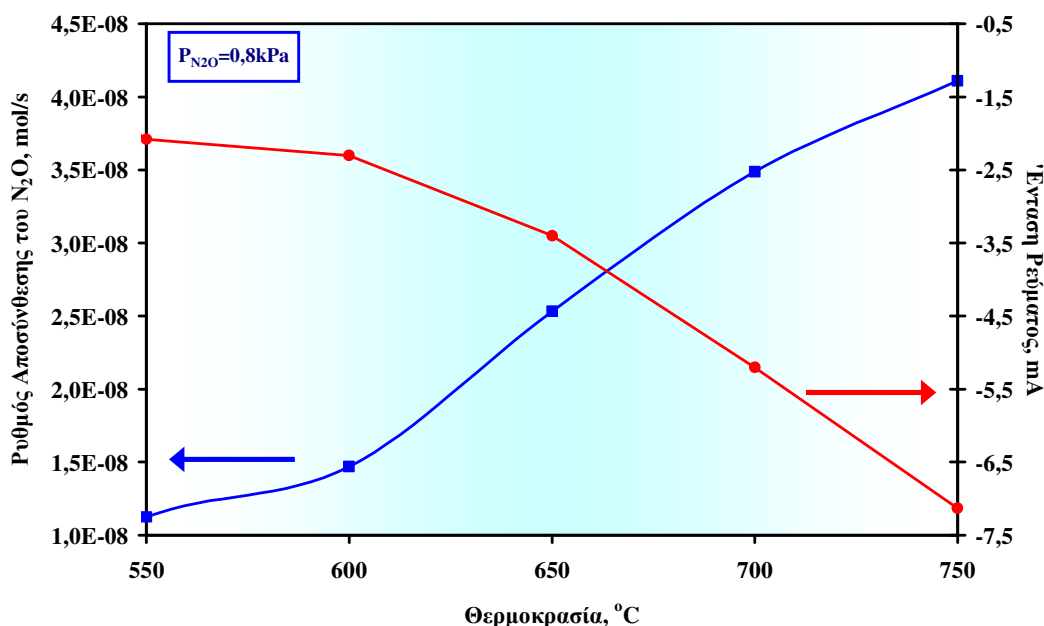
θερμοκρασίας με το λογάριθμο του ρυθμού αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O. Έτσι, το σχήμα 5.10 απεικονίζει ένα τυπικό διάγραμμα Arrhenius σε συνθήκες λειτουργίας ανοικτού και κλειστού (-2000 mV) κυκλώματος. Οι ενέργειες ενεργοποίησης, υπολογίστηκαν από την κλίση των ευθειών και βρέθηκαν ίσες με 20,1 και 14 kcal/mol, σε ανοικτό και σε κλειστό κύκλωμα, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται, παρατηρήθηκε μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης μεταξύ αυτής του ανοικτού κυκλώματος και κατά την επιβολή δυναμικού -2000 mV. Η διαφορά αυτή εξηγεί τον ευεργετικό ρόλο του επιβαλλόμενου αρνητικού δυναμικού στην διευκόλυνση της διεργασίας αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O και μπορεί να αποδοθεί είτε στον καθαρισμό της επιφάνειας από τα ατομικώς προσροφημένα οξυγόνα που προέρχονται από την καταλυτική διάσπαση του N<sub>2</sub>O, προς παραγωγή νερού είτε στην περαιτέρω αναγωγή του N<sub>2</sub>O από τα πρωτόνια, που διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη μεταφέρονται από τον θάλαμο ηλεκτρόλυσης στην κάθοδο.



**Σχήμα 5.10.** Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού της αντίδρασης διάσπασης του N<sub>2</sub>O σε λειτουργία ανοικτού και κλειστού (-2000 mV) κυκλώματος, T=500-750 °C, P<sub>N<sub>2</sub>O</sub> = 0,8 kPa, F = 40 cm<sup>3</sup>/min.

Όπως φαίνεται από το σχήμα 5.11, με την αύξηση της θερμοκρασίας σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος, αυξάνεται τόσο η ένταση του ρεύματος που διαρρέει το κελίο σε σταθερό επιβαλλόμενο δυναμικό, όσο και ο ρυθμός της αντίδρασης αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O. Επομένως, η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την αγωγιμότητα του στερεού ηλεκτρολύτη, αυξάνοντας τη ροή των

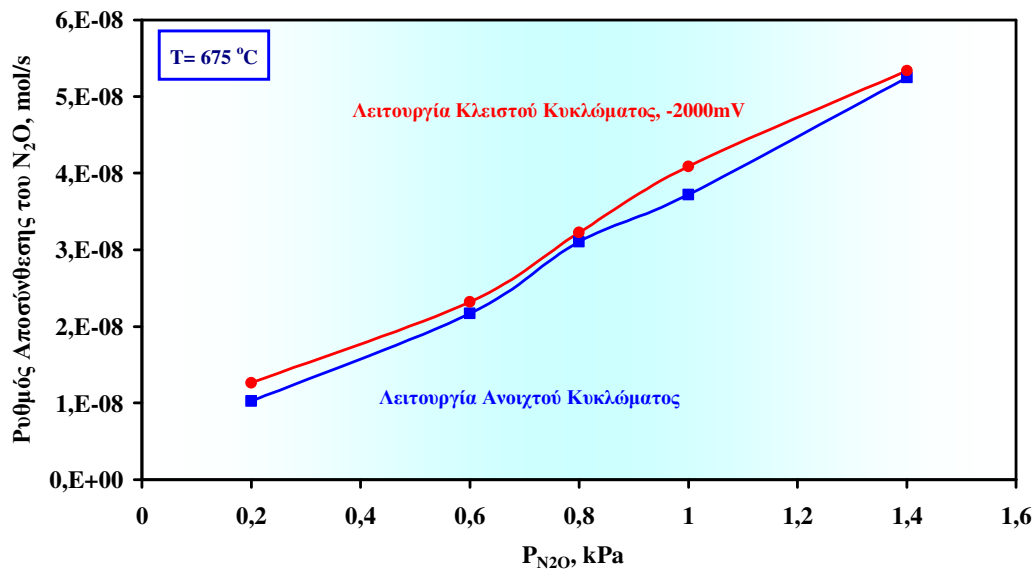
πρωτονίων από την άνοδο στην κάθοδο, το οποίο με τη σειρά του ενισχύει τον ρυθμό της αντίδρασης.



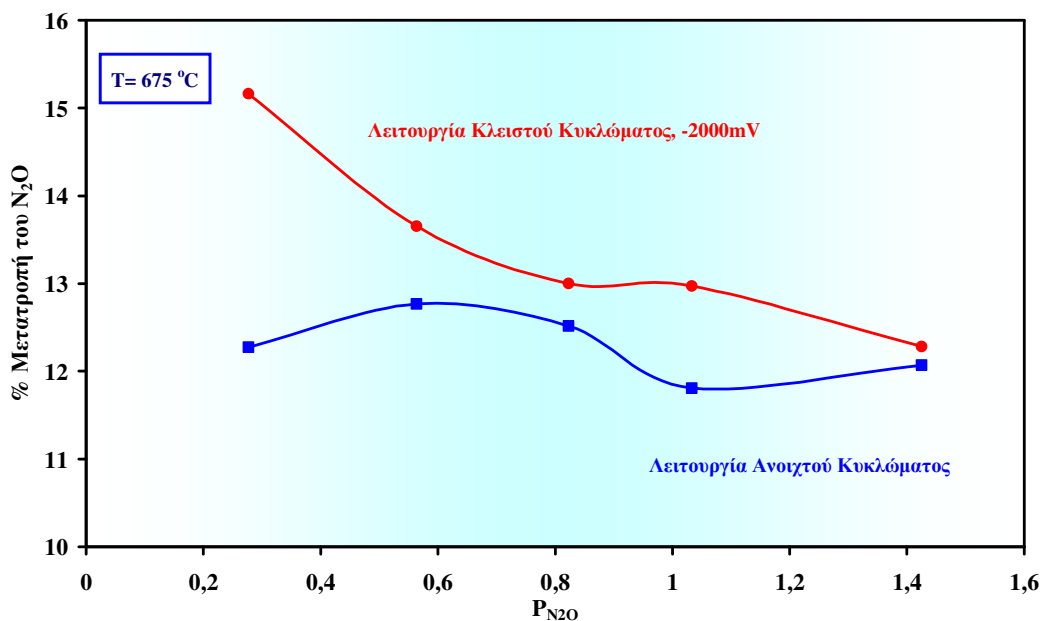
**Σχήμα 5.11.** Διάγραμμα του ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης του  $N_2O$  και της έντασης των επιβαλλόμενων ρευμάτων, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος,  $P_{N_2O} = 0,8 \text{ kPa}$ ,  $T=500-750 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $F = 40 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Στο σχήμα 5.12 απεικονίζεται η επίδραση της μερικής πίεσης του  $N_2O$  στον ρυθμό της αντίδρασης αποσύνθεσής του (σχήμα 5.12α) και της μετατροπής του (σχήμα 5.12β) στους  $675 \text{ }^\circ\text{C}$ , σε συνθήκες ανοιχτού και κλειστού κυκλώματος. Ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνει σχεδόν γραμμικά με την αύξηση της μερικής πίεσης του  $N_2O$ , καθώς αυξάνει και με την επιβολή αρνητικού δυναμικού ( $-2000\text{mV}$ ). Η διαφορά του ρυθμού ανοιχτού κυκλώματος από τον αντίστοιχο του κλειστού κυκλώματος, είναι πολύ μικρή γεγονός που αποδεικνύει ότι η επιβολή δυναμικού δεν επηρεάζει σημαντικά τον ρυθμό της αντίδρασης. Όσον αφορά την μετατροπή του  $N_2O$ , για τη λειτουργία ανοιχτού κυκλώματος, αυτή φαίνεται να είναι ανεξάρτητη από την μερική πίεση του  $N_2O$ , επιβεβαιώνοντας τη διαφορική λειτουργία του ΑΜΣΗ. Αντιθέτως, στην περίπτωση του κλειστού κυκλώματος, η μετατροπή του  $N_2O$  μειώνεται με την αύξηση της μερικής πίεσης του  $N_2O$ , ενώ για την μεγαλύτερη εξεταζόμενη μερική πίεση, η μετατροπή συγκλίνει με την αντίστοιχη τιμή σε ανοιχτό κύκλωμα, υποδηλώνοντας ότι σε συνθήκες πόλωσης, οι επιδράσεις της μεταφοράς μάζας (φορτισμένων ή ουδέτερων χημικών ειδών υδρογόνου) γίνονται ολοένα και περισσότερο σημαντικές.

α.



β.

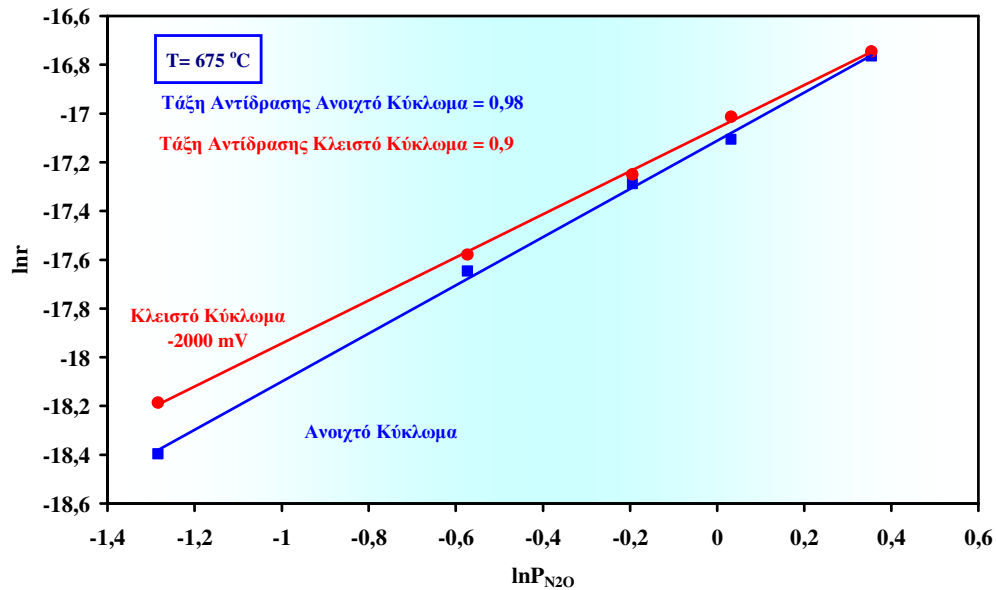


Σχήμα 5.12. Επίδραση της  $P_{N_2O}$  α) στο ρυθμό διάσπασης του  $N_2O$  και β) στη μετατροπή του, σε ανοικτό και κλειστό κύκλωμα,  $T=675\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ .

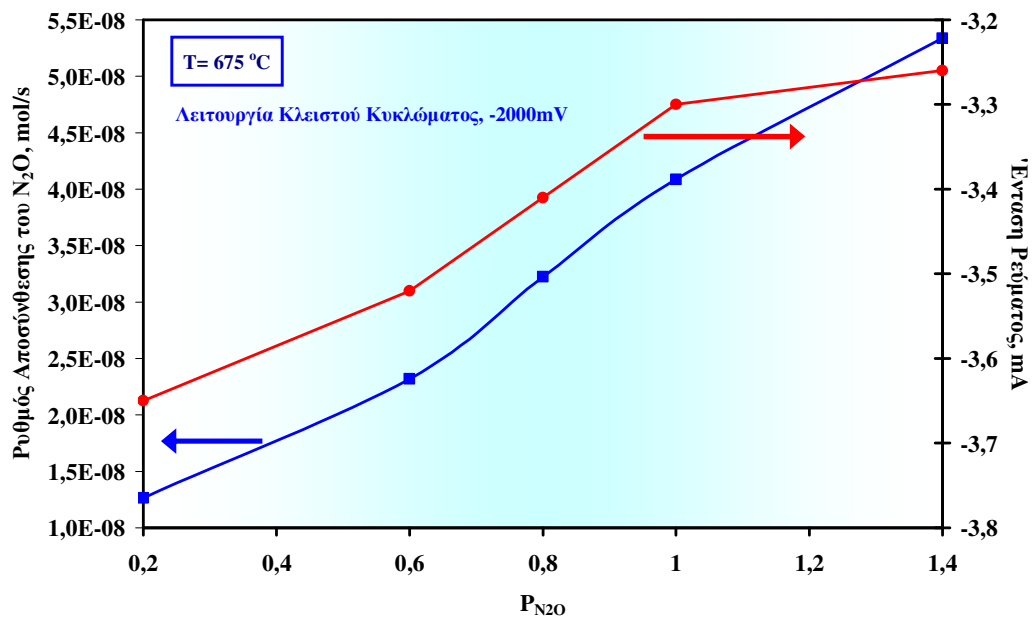
Στο σχήμα 5.13 απεικονίζεται η εξάρτηση του λογαρίθμου του ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης του  $N_2O$  από τον λογάριθμο της μερικής του πίεσης. Από την κλίση της ευθείας μπορεί να υπολογιστεί η φαινόμενη τάξη της αντίδρασης, η οποία και στις δύο περιπτώσεις είναι ίση με την μονάδα, μια τιμή η



οποία βρίσκεται σε συμφωνία με τις αντίστοιχες τιμές που αναφέρονται στην βιβλιογραφία [75,76].



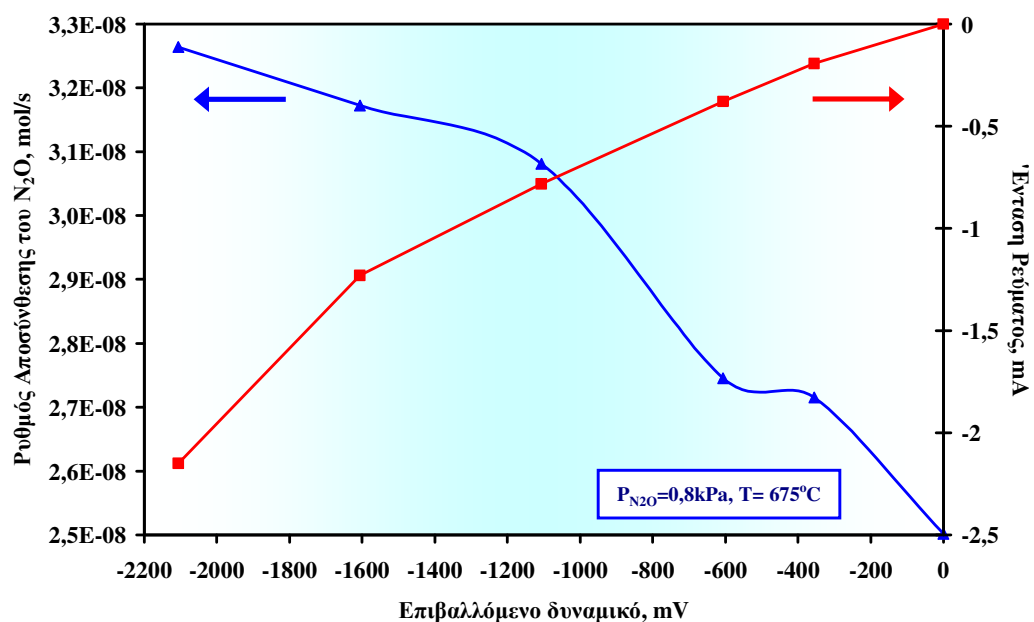
**Σχήμα 5.13.** Επίδραση του λογαρίθμου της μερικής πίεσης του N<sub>2</sub>O στον λογάριθμο του ρυθμού της αντίδρασης διάσπασης του N<sub>2</sub>O, σε ανοικτό και κλειστό κύκλωμα, T=675 °C, P<sub>N<sub>2</sub>O</sub> = 0,2-1,4 kPa, F= 40 cm<sup>3</sup>/min.



**Σχήμα 5.14.** Διάγραμμα του ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O και των ρευμάτων που διαρρέουν το κελίο, σε συνάρτηση με τις μερικές πιέσεις του N<sub>2</sub>O, σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος, T=675 °C, P<sub>N<sub>2</sub>O</sub> = 0,2-1,4 kPa, F = 40 cm<sup>3</sup>/min.

Όπως φαίνεται από το σχήμα 5.14, με την αύξηση της μερικής πίεσης του N<sub>2</sub>O, μειώνεται η ένταση του ρεύματος που διαρρέει το κελίο σε σταθερό επιβαλλόμενο δυναμικό. Επομένως, η αύξηση της συγκέντρωσης του N<sub>2</sub>O μειώνει την αγωγιμότητα, ελαττώνοντας τη δυνατότητα άντλησης πρωτονίων. Ωστόσο, παρά τη μείωση της έντασης του ρεύματος, ο ρυθμός της αντίδρασης, όπως προαναφέρθηκε, αυξάνεται με την αύξηση της μερικής πίεσης του N<sub>2</sub>O.

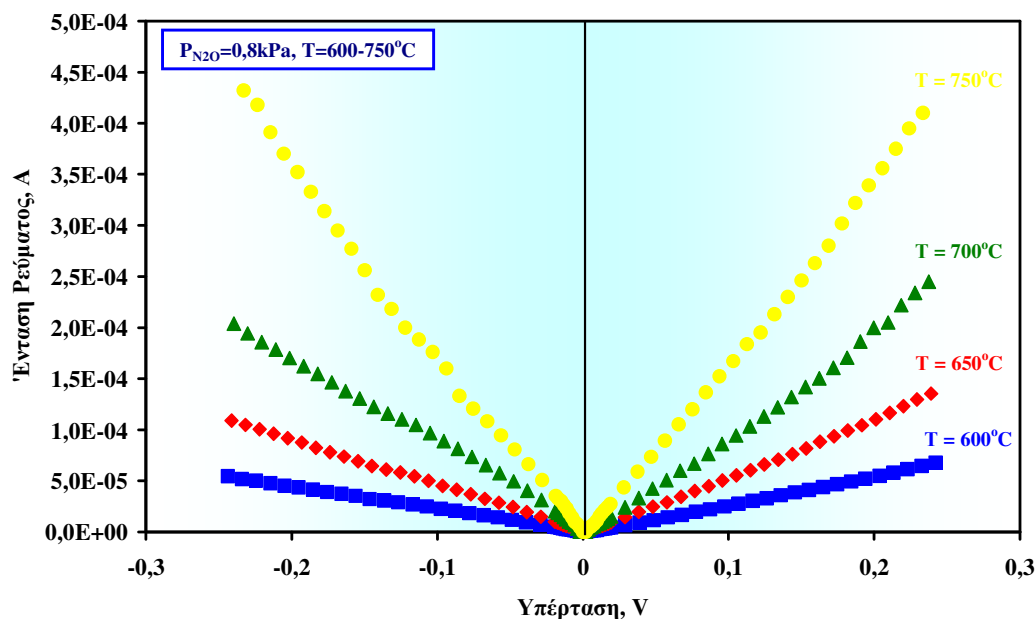
Εφαρμόζοντας την τεχνική της ηλεκτροχημικής άντλησης ιόντων, μπορούμε να ελέγξουμε ηλεκτροχημικά την μεταφορά των πρωτονίων προς μια ορισμένη κατεύθυνση, δηλ. πρωτόνια μετακινούνται από την κάθοδο στην άνοδο στην περίπτωση ανοδικών δυναμικών, ενώ εφαρμόζοντας αρνητικά δυναμικά τα προσροφημένα πρωτόνια μετακινούνται από την άνοδο προς τον θάλαμο της καθόδου. Το N<sub>2</sub>O προσροφάται διασπαστικά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου οδηγώντας σε αέριο άζωτο και προσροφημένα άτομα οξυγόνου, τα οποία καλύπτουν έναν ορισμένο αριθμό διαθέσιμων ενεργών θέσεων για περαιτέρω αντίδραση. Εφαρμόζοντας αρνητικό δυναμικό, τα πρωτόνια που φτάνουν στην κάθοδο αντιδρούν με τα προσροφημένα άτομα οξυγόνου, οδηγώντας στον σχηματισμό νερού, ενώ ταυτόχρονα ελευθερώνονται ενεργές θέσεις, οι οποίες πριν ήταν κατειλημμένες.



**Σχήμα 5.15.** Εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O και της έντασης του ρεύματος από τα εφαρμοζόμενα δυναμικά, T=675 °C, P<sub>N<sub>2</sub>O</sub> = 0,8 kPa, F = 40 cm<sup>3</sup>/min.

Η επίδραση της επιβολής διαφόρων δυναμικών, από το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος έως τα -2000mV, στον ρυθμό της αντίδρασης αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O και στην ένταση του ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτροχημικό κελίο, απεικονίζεται στο σχήμα 5.15. Είναι φανερό ότι καθώς αυξάνεται κατά απόλυτη τιμή το εφαρμοζόμενο αρνητικό δυναμικό, δηλαδή με αύξηση του ρυθμού ηλεκτροχημικής άντλησης των πρωτονίων από την άνοδο στην κάθοδο, ενισχύεται ο ρυθμός της αντίδρασης αποσύνθεσης. Αυτό επιβεβαιώνει το γεγονός, ότι η αντίδραση διάσπασης του N<sub>2</sub>O, είναι μία αντίδραση ηλεκτρονιόφιλη, όπως και στην περίπτωση των ΑΜΣΗ αγωγών ιόντων οξυγόνου. Από τις συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος μέχρι το μέγιστο επιβαλλόμενο αρνητικό δυναμικό, παρατηρείται μία αύξηση του ρυθμού περίπου κατά 23%. Η ένταση του ρεύματος αυξάνεται με την αύξηση του επιβαλλόμενου καθοδικού δυναμικού, ενώ η αύξηση αυτή γίνεται πιο εμφανής κυρίως μετά τα -1500mV.

Για να ολοκληρωθεί η μελέτη, κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθούν και τα φαινόμενα πόλωσης του συστήματος N<sub>2</sub>O, Pd/SCY. Τα πειράματα διεξήχθησαν στο θερμοκρασιακό εύρος 600-750 °C για σταθερή μερική πίεση του N<sub>2</sub>O, ίση με 0,8kPa. Μελετήθηκε επίσης, η επίδραση της μερικής πίεσης του N<sub>2</sub>O στην θερμοκρασία των 700 °C. Όλα τα πειράματα έλαβαν χώρα σε ατμοσφαιρική πίεση με συνολική ογκομετρική παροχή ίση με 40 cm<sup>3</sup>/min σε συνθήκες STP.



Σχήμα 5.16. Διαγράμματα Tafel σε σταθερή  $P_{N_2O}=0,8$  kPa και σε θερμοκρασίες από 600 έως 750 °C,  $F=40$  cm<sup>3</sup>/min.

Σε όλες τις συνθήκες λειτουργίας του πειράματος, καμία καμπύλη δεν φαίνεται να προσεγγίζει κάποιο οριακό ρεύμα στο εύρος των εξεταζόμενων υπερτάσεων, ενώ όπως ήταν αναμενόμενο, το ρεύμα για τις ίδιες τιμές υπερτάσεων, αυξάνει με τη θερμοκρασία. Από τις καμπύλες  $I - \eta$ , για ανοδικές υπερτάσεις και καθοδικές υπερτάσεις, υπολογίστηκαν οι τιμές των εντάσεων του ρεύματος ανταλλαγής ( $I_{o_a}$  για την ανοδική αντίδραση και  $I_{o_c}$  για την καθοδική αντίδραση αντίστοιχα) και των φαινόμενων συντελεστών μεταφοράς φορτίου ( $\alpha_a$  και  $\alpha_c$  για την ανοδική αντίδραση και για την καθοδική αντίδραση). Ο υπολογισμός των παραπάνω ηλεκτροχημικών παραμέτρων έγινε βάση της εξίσωσης Butler-Volmer, ενώ για τον έλεγχο και την τεκμηρίωση των πειραματικών δεδομένων, χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό πρόγραμμα ORIGIN (Version 7.0). Οι τιμές των  $I_o$ ,  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$ , για ανοδική και καθοδική λειτουργία, στις διάφορες θερμοκρασίες και τις διάφορες μερικές πιέσεις N<sub>2</sub>O, παρουσιάζονται στον πίνακα 5.3. Η επίδραση της μερικής πίεσης του N<sub>2</sub>O σε σταθερή θερμοκρασία, δεν επηρεάζει τις τιμές των ηλεκτροχημικών παραμέτρων, σε αντίθεση με την επίδραση της θερμοκρασίας.

**Πίνακας 5.3.** Τιμές των εντάσεων των ρευμάτων ανταλλαγής ( $I_{o_a}, I_{o_c}$ ) και των αντίστοιχων ανοδικών και καθοδικών συντελεστών μεταφοράς φορτίου, για όλες τις πειραματικές συνθήκες (αντιδρώντα: N<sub>2</sub>O σε He).

T (°C)	Ανοδικά			Καθοδικά		
	$I_{o(a)}$ , mA/cm <sup>2</sup>	$\alpha_{a(a)}$	$\alpha_{c(a)}$	$I_{o(c)}$ , mA/cm <sup>2</sup>	$\alpha_{a(c)}$	$\alpha_{c(c)}$
<b>600</b>	0,015	0,32	0,39	0,015	0,42	0,23
<b>650</b>	0,03	0,32	0,39	0,025	0,65	0,31
<b>700</b>	0,045	0,39	0,41	0,04	0,85	0,33
<b>750</b>	0,085	0,38	0,45	0,065	0,92	0,46
<b><math>E_{act}</math> (kcal/mol)</b>	<b>19,9</b>			<b>17,26</b>		
<b>T=700°C</b>						
<b><math>P_{N_2O} = 0,24</math> kPa</b>	0,045	0,4	0,51	0,04	0,76	0,35
<b><math>P_{N_2O} = 0,8</math> kPa</b>	0,045	0,39	0,41	0,04	0,85	0,33
<b><math>P_{N_2O} = 1,41</math> kPa</b>	0,045	0,42	0,64	0,04	0,89	0,39

Στα πειράματα αυτά το ενδιαφέρον μας επικεντρώνεται στην καθοδική λειτουργία του κελίου, καθώς η όλη κινητική μελέτη της αντίδρασης αναγωγής του N<sub>2</sub>O πραγματοποιήθηκε καθοδικά (κατά την επιβολή αρνητικών δυναμικών). Κατά την καθοδική, λοιπόν, λειτουργία παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας

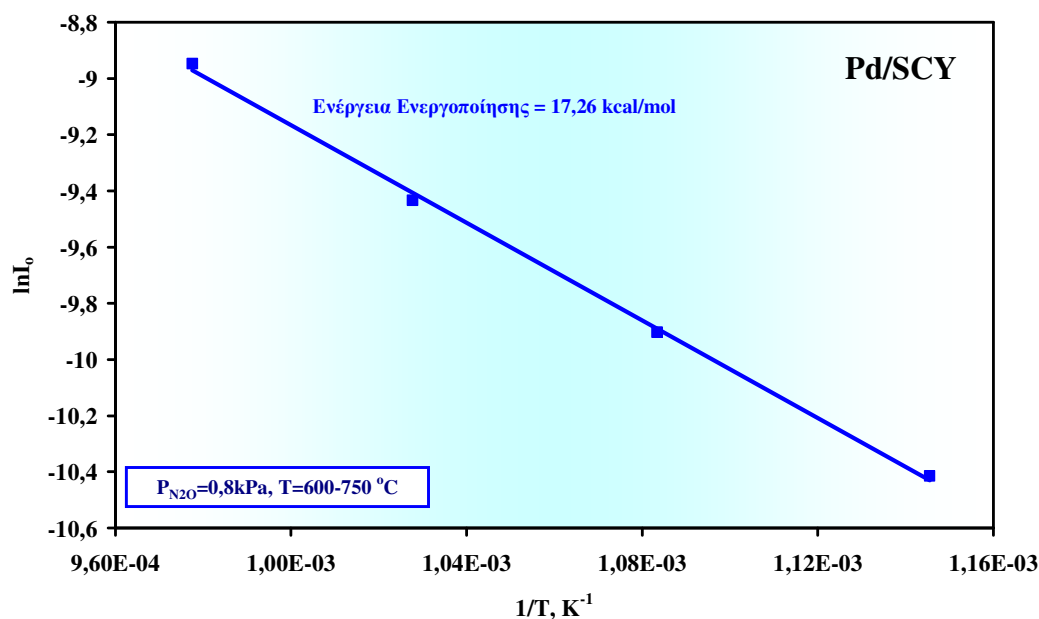
προκαλεί αντίστοιχα αύξηση και της έντασης του ρεύματος ανταλλαγής, ενώ στην περίπτωση αυτή επηρεάζει και τις τιμές των  $\alpha_{a(c)}$  και  $\alpha_{c(c)}$ . Τα τελευταία, αυξάνουν με την θερμοκρασία. Όσον αφορά τις τιμές των συντελεστών μεταφοράς φορτίου για την καθοδική λειτουργία, μπορούμε να διακρίνουμε δύο περιοχές τιμών σε σχέση με την θερμοκρασία. Έτσι, για τις θερμοκρασίες 600-650 °C είναι  $\alpha_{a(c)} \approx 0,5$  και  $\alpha_{c(c)} \approx 0,25$ , ενώ για τις θερμοκρασίες 700-750 °C είναι  $\alpha_{a(c)} \approx 0,9$  και  $\alpha_{c(c)} \approx 0,4$ . Η διαφορά αυτή στις τιμές των  $\alpha_{a(c)}$  και  $\alpha_{c(c)}$ , για τις δύο θερμοκρασιακές περιοχές, υποδηλώνει διαφορετικούς μηχανισμούς αντίδρασης μεταφοράς φορτίου, στους οποίους συμμετέχει προφανώς το ατομικό υδρογόνο.

Το παλλάδιο μεταβάλλει την οξειδωτική του κατάσταση. Συνεπώς, στις θερμοκρασίες 600-650 °C, θερμοδυναμικά σταθερό είναι το οξείδιο του παλλαδίου, ενώ στις υψηλότερες θερμοκρασίες επικρατεί το μεταλλικό παλλάδιο. Από τα αποτελέσματα συμπεραίνουμε επίσης, ότι υπάρχει ανταγωνισμός μεταξύ της μεταφοράς φορτίου και της μεταφοράς μάζας. Τέλος, οι χαμηλότερες τιμές των συντελεστών μεταφοράς φορτίου για τις θερμοκρασίες 600-650 °C, οφείλονται στο γεγονός ότι το οξείδιο του παλλαδίου (θερμοδυναμικά σταθερό) στην προσπάθειά του να διατηρήσει την οξειδωτική του κατάσταση, προβάλλει αντίσταση ως προς τα πρωτόνια που κινούνται προς την επιφάνειά του. Με τον τρόπο αυτό ενισχύεται η αντίσταση στη μεταφορά μάζας και οι τιμές των  $\alpha_{a(c)}$  και  $\alpha_{c(c)}$ , σ' αυτή την θερμοκρασιακή περιοχή εμφανίζονται μειωμένες σε σχέση με τις τιμές των υψηλότερων θερμοκρασιών. Συγκρίνοντας τα πειραματικά αποτελέσματα με τις τιμές που υπολόγισαν οι Zisekas et al. [67] για κελίο του ίδιου τύπου Pd/SCY και για  $P_{H_2} = 1\text{kPa}$ , οι οποίες φαίνονται στον πίνακα 5.4, παρατηρούμε ότι η παρουσία του N<sub>2</sub>O στο κελίο προκαλεί μείωση τόσο του  $I_o$  όσο και των  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$ . Επίσης, παρατηρείται και στην περίπτωση αυτή, αλλαγή των τιμών των  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$  από τους 600 στους 700 °C, με τις τιμές των 600 °C να είναι επίσης πιο χαμηλές από τις αντίστοιχες των 700 °C.

**Πίνακας 5.4.** Τιμές των  $I_o$ ,  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$ , για κελίο του τύπου H<sub>2</sub>, Pd/SCY και για  $P_{H_2} = 1\text{kPa}$  [67].

$P_{H_2} = 1\text{kPa}$			
T (°C)	$I_o$ , mA/cm <sup>2</sup>	$\alpha_a$	$\alpha_c$
600	0,36	0,7	0,6
700	0,74	0,9	0,7

Από τις τιμές των εντάσεων των καθοδικών ρευμάτων ανταλλαγής  $I_o$ , σε σχέση με τη θερμοκρασία (πίνακας 5.3), σχεδιάστηκε διάγραμμα Arrhenius (σχήμα 5.17) και από την κλίση της ευθείας υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης μεταφοράς πρωτονίων, η οποία βρέθηκε ίση με 17,26 kcal/mol.

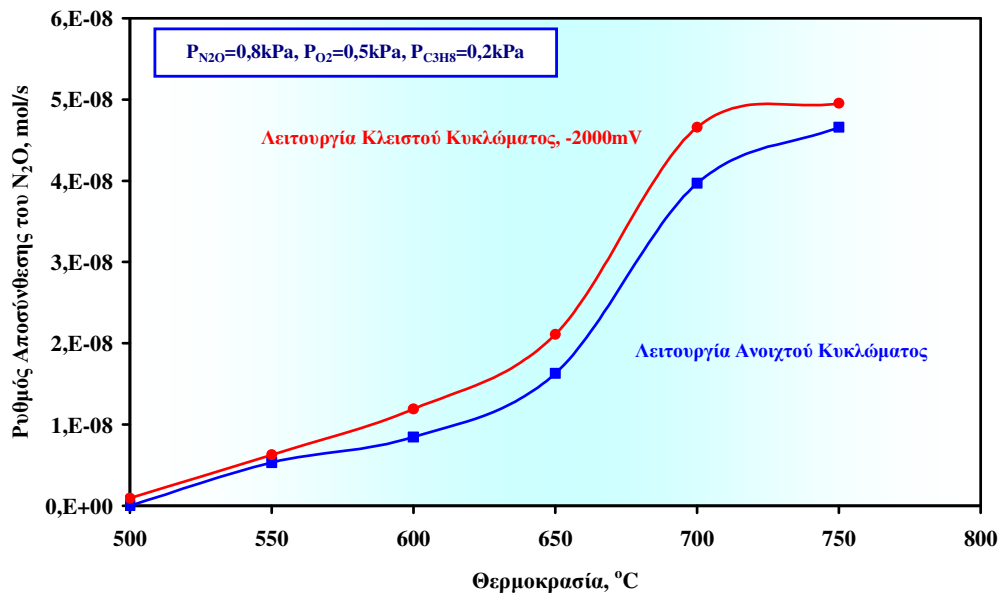


**Σχήμα 5.17.** Διάγραμμα Arrhenius των καθοδικών ρευμάτων ανταλλαγής,  $I_o$ , ως προς το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας,  $T=600-750 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{N_2O}=0,8\text{kPa}$ ,  $F=40 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

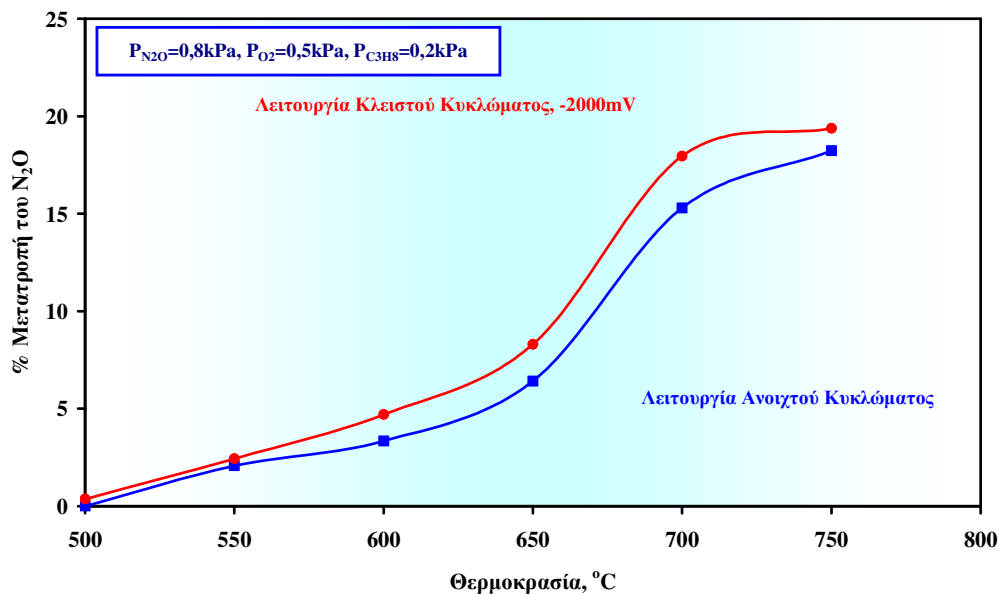
#### 5.3.4.1. Ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του $N_2O$ παρουσία $O_2$ και $C_3H_8$ .

Για να προσομοιαστεί η σύσταση των καυσαερίων των MEK και των απαερίων από μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας όπου υπάρχει περίσσεια οξυγόνου καθώς και άκαυστοι υδρογονάνθρακες, η αναγωγή του  $N_2O$  μελετήθηκε επίσης, παρουσία οξυγόνου και προπανίου. Χρησιμοποιήθηκαν μίγματα 0,8%  $N_2O$ , 0,2%  $C_3H_8$  και 0,5%  $O_2$  στα οποία μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας και η επίδραση της επιβολής καθοδικών ρευμάτων. Στο σχήμα 5.18 απεικονίζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό της αντίδρασης και στη μετατροπή του  $N_2O$ , σε συνθήκες ανοιχτού και κλειστού κυκλώματος. Είναι εμφανές ότι τόσο ο ρυθμός όσο και η μετατροπή, αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

α.



β.

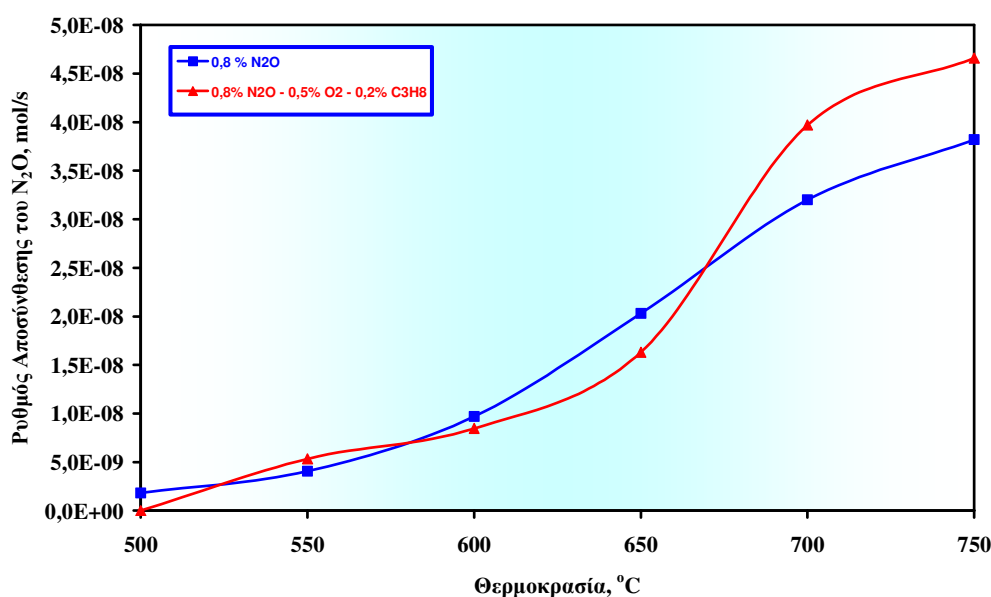


**Σχήμα 5.18.** Επίδραση της θερμοκρασίας α) στο ρυθμό διάσπασης του  $N_2O$  σε ανοιχτό και κλειστό κύκλωμα και β) στη μετατροπή του  $N_2O$ ,  $P_{N_2O}=0,8$  kPa,  $P_{O_2}=0,5$  kPa,  $P_{C_3H_8}=0,2$  kPa,  $F=40cm^3/min$ .

Ιδιαίτερα απότομη αύξηση παρατηρείται στο θερμοκρασιακό διάστημα 650-700  $^{\circ}C$ , ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες δεν παρατηρούνται ιδιαίτερες μεταβολές και οι τιμές τείνουν σε πλατώ. Πιθανότατα, στο παραπάνω θερμοκρασιακό διάστημα, ενεργοποιείται σημαντικά ο καταλύτης με αποτέλεσμα

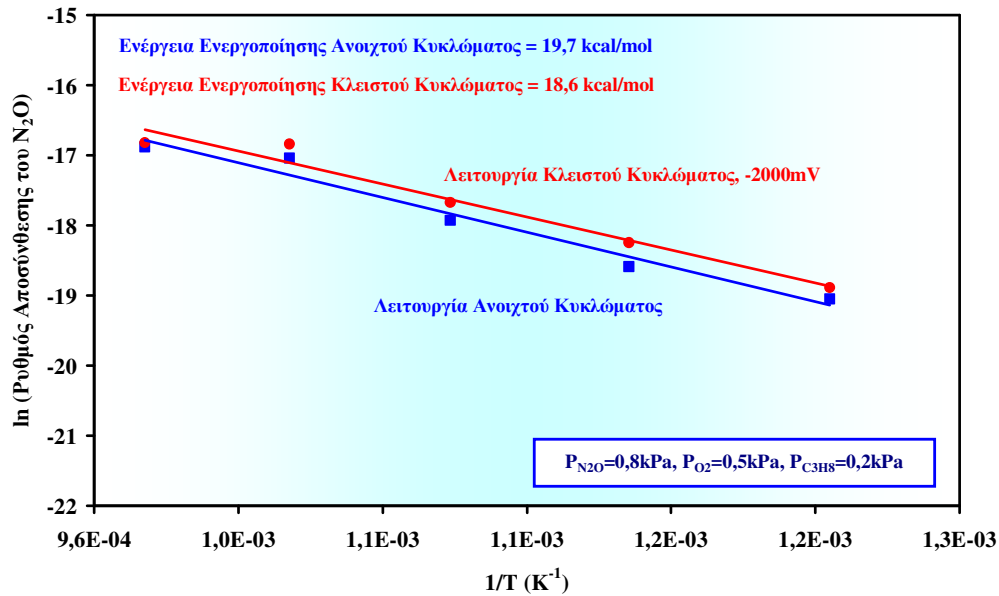
να ενισχύεται η αντίδραση, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες λόγω του περιορισμένου αριθμού των διαθέσιμων για αντίδραση ενεργών κέντρων και λόγω ίσως των περιορισμών στη διάχυση και μεταφορά μάζας, οι αλλαγές αυτές είναι πολύ μικρές. Ειδικά στην περίπτωση του κλειστού κυκλώματος, η μέγιστη μετατροπή (19%) έχει ήδη προσεγγιστεί από την θερμοκρασία των 700 °C και στη συνέχεια παραμένει σταθερή. Και σ' αυτή την περίπτωση, όπως και προηγουμένως (απουσία C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> και O<sub>2</sub>), η επίδραση του ρεύματος στον ρυθμό της αντίδρασης και στην μετατροπή του N<sub>2</sub>O είναι χαμηλή.

Για να μελετήσουμε την επίδραση του O<sub>2</sub> και του C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> στη διάσπαση / αναγωγή του N<sub>2</sub>O, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ενεργότητας (επίδραση της θερμοκρασίας) στα εξής αντιδρώντα μίγματα: **1.** 0,8% N<sub>2</sub>O σε He, **2.** 0,8% N<sub>2</sub>O, 0,5% O<sub>2</sub>, 0,2% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> σε He (σχήμα 5.19). Μέχρι τους 675 °C, το αντιδρών μίγμα N<sub>2</sub>O/He εμφανίζει υψηλότερη ενεργότητα σε σχέση με το δεύτερο μίγμα εξαιτίας της ανταγωνιστικής ρόφησης του N<sub>2</sub>O με το O<sub>2</sub> στην περίπτωση του 2<sup>ου</sup> μίγματος. Άλλωστε είναι γνωστό ότι η παρουσία του O<sub>2</sub> παρεμποδίζει τη διάσπαση του N<sub>2</sub>O. Σε υψηλότερες όμως θερμοκρασίες, η συμπεριφορά αντιστρέφεται και πλέον το αντιδρών μίγμα N<sub>2</sub>O/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/O<sub>2</sub> δίνει καλύτερα αποτελέσματα. Αυτή η συμπεριφορά είναι δυνατόν να αποδοθεί στην ενεργοποίηση της αντίδρασης οξείδωσης του C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> και κατά συνέπεια στον καθαρισμό των κατελιημμένων ενεργών θέσεων από τα προσροφημένα άτομα οξυγόνου.

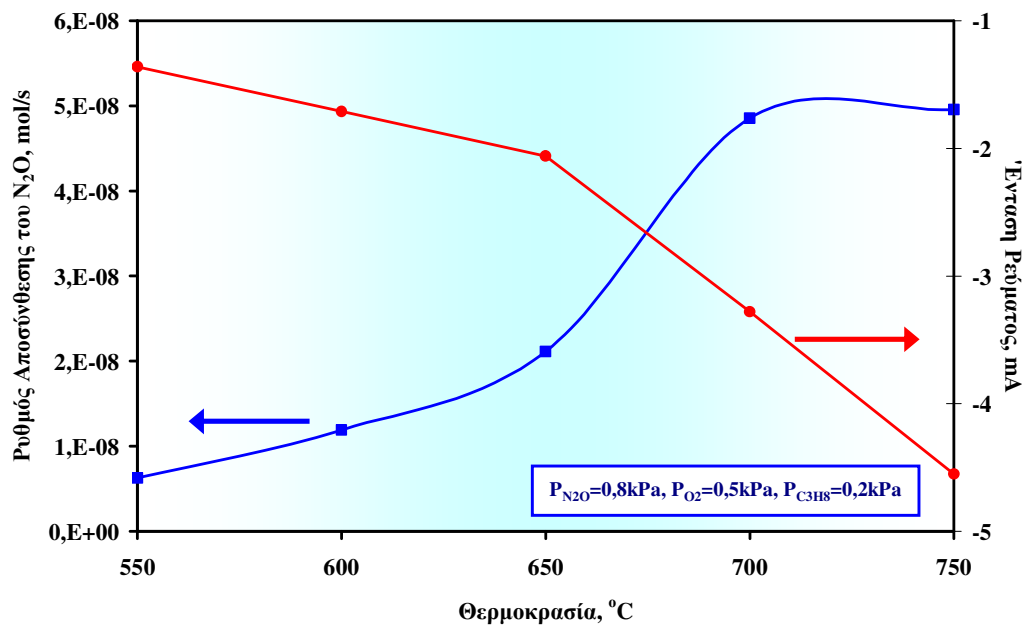


**Σχήμα 5.19.** Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό διάσπασης του N<sub>2</sub>O σε δύο διαφορετικά αέρια μίγματα, F=40cm<sup>3</sup>/min.





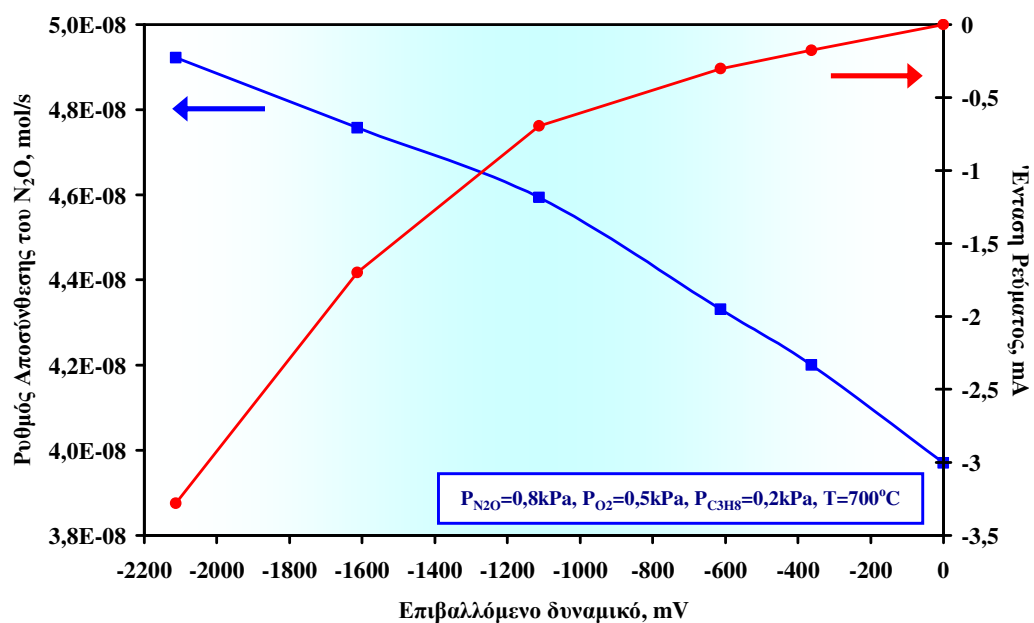
**Σχήμα 5.20.** Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού της αντίδρασης διάσπασης του N<sub>2</sub>O σε λειτουργία ανοικτού και κλειστού (-2000 mV) κυκλώματος, T=550-750 °C, P<sub>N<sub>2</sub>O</sub>=0,8 kPa, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0,5 kPa, P<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub>=0,2 kPa, F=40cm<sup>3</sup>/min.



**Σχήμα 5.21.** Διάγραμμα του ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O και της έντασης του επιβαλλόμενου ρεύματος, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος, T=500-750 °C, P<sub>N<sub>2</sub>O</sub>=0,8 kPa, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0,5 kPa, P<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub>=0,2 kPa, F=40cm<sup>3</sup>/min.

Στο σχήμα 5.20 απεικονίζεται ένα τυπικό διάγραμμα Arrhenius για συνθήκες λειτουργίας ανοικτού και κλειστού (-2000 mV) κυκλώματος. Οι

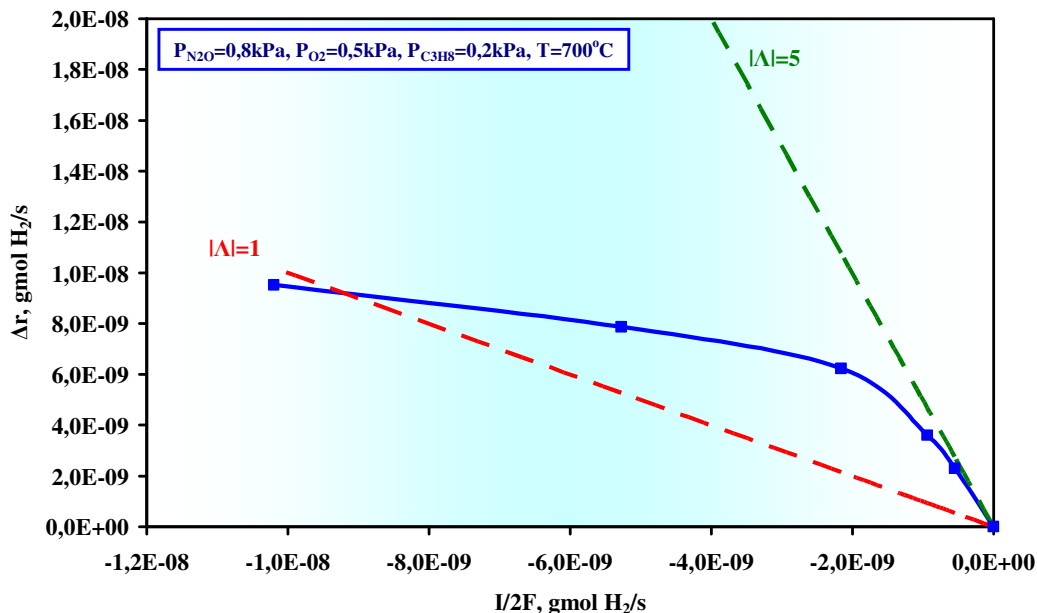
ενέργειες ενεργοποίησης υπολογίστηκαν από την κλίση των αντίστοιχων ευθειών και βρέθηκαν ίσες με 19,7 και 18,6 kcal/mol, σε ανοικτό και σε κλειστό κύκλωμα, αντίστοιχα, υποδεικνύοντας ότι και στις δύο περιπτώσεις το βραδύ στάδιο της αντίδρασης, είναι το ίδιο. Στο σχήμα 5.21, απεικονίζεται η εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O και της έντασης του επιβαλλόμενου ρεύματος, από τη θερμοκρασία. Είναι φανερό ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος, αυξάνεται τόσο η ένταση του ρεύματος που διαρρέει το κελίο, όσο και ο ρυθμός της αντίδρασης αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O.



**Σχήμα 5.22.** Εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O και της έντασης του ρεύματος από τα εφαρμοζόμενα δυναμικά, T=700 °C, P<sub>N<sub>2</sub>O</sub> = 0,8 kPa, P<sub>O<sub>2</sub></sub> =0,5 kPa, P<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub> =0,2 kPa, F = 40 cm<sup>3</sup>/min.

Η επίδραση της επιβολής διαφόρων δυναμικών, από το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος έως τα -2000mV, στον ρυθμό της αντίδρασης αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O και στην ένταση του ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτροχημικό κελίο, απεικονίζεται στο σχήμα 5.22. Είναι φανερό ότι, καθώς αυξάνεται κατά απόλυτη τιμή το εφαρμοζόμενο αρνητικό δυναμικό ενισχύεται ο ρυθμός της αντίδρασης αποσύνθεσης. Από τις συνθήκες ανοικτού κυκλώματος μέχρι το μέγιστο επιβαλλόμενο αρνητικό δυναμικό, παρατηρείται μία αύξηση του ρυθμού περίπου κατά 19%. Η ένταση του ρεύματος αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την αύξηση του επιβαλλόμενου καθοδικού δυναμικού.

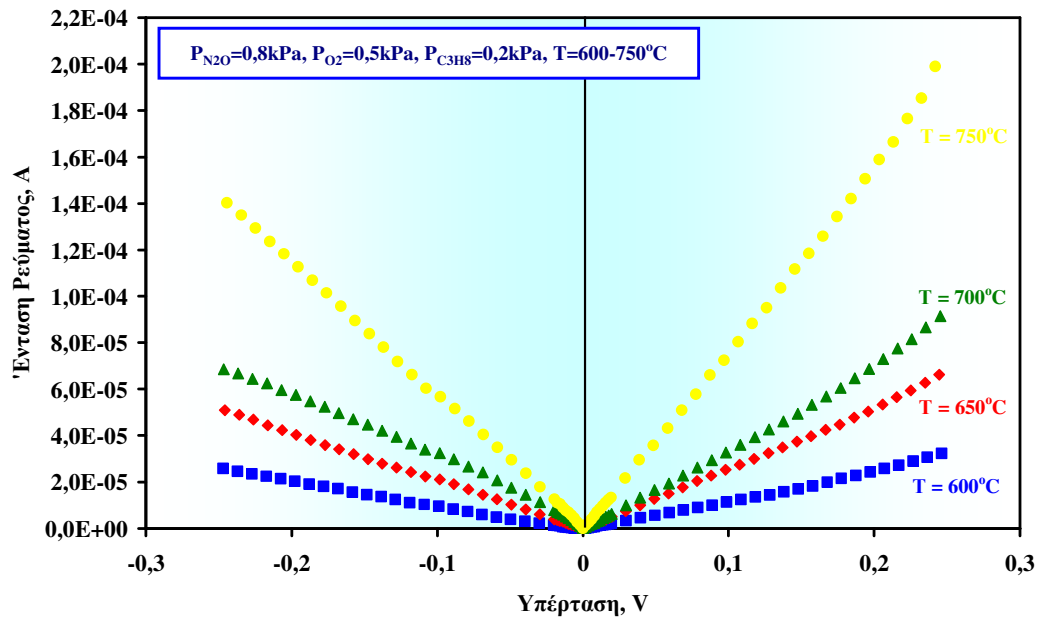
Στο σχήμα 5.23 απεικονίζεται η επίδραση του ρυθμού παροχής ηλεκτροχημικού υδρογόνου στο  $\Delta r$  της αποσύνθεσης του  $N_2O$ . Οι διακεκομμένες γραμμές με τα διαφορετικά χρώματα, πράσινο και κόκκινο, αντιπροσωπεύουν τιμές του  $|A|$  ίσες με 5 και με τη μονάδα αντίστοιχα. Η μη – φαρανταϊκή συμπεριφορά ( $|A| = 5$ ) εμφανίζεται σε χαμηλά επιβαλλόμενα αρνητικά δυναμικά, ενώ καθώς αυξάνει το επιβαλλόμενο δυναμικό το  $|A|$  μειώνεται και τείνει να εξισωθεί με τη μονάδα, δηλαδή πρόκειται για καθαρά φαρανταϊκή λειτουργία. Η διαφορά αυτή υποδηλώνει ότι σε υψηλές τιμές του  $|A|$  η άμεση ηλεκτροκατάλυση, σε συνδυασμό με την ενίσχυση του ρυθμού της καταλυτικής αντίδρασης, είναι εκείνες που καθορίζουν την αντίδραση αποσύνθεσης του  $N_2O$ , ενώ για  $|A| = 1$ , η μείωση του  $N_2O$  αφορά καθαρά την (ηλεκτρο-)αναγωγή του  $N_2O$ . Όλες οι τιμές του  $\Lambda$  υπολογίστηκαν θεωρώντας ότι ο αριθμός PTN είναι ίσος με 0,6 [67].



**Σχήμα 5.23.** Επίδραση του ρυθμού παροχής / τροφοδοσίας του ηλεκτροχημικού υδρογόνου στη μεταβολή του καταλυτικού ρυθμού,  $\Delta r$ ,  $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{N_2O} = 0,8 \text{ kPa}$ ,  $P_{O_2} = 0,5 \text{ kPa}$ ,  $P_{C_3H_8} = 0,2 \text{ kPa}$ ,  $F = 40 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Και στην περίπτωση αυτή, για να ολοκληρωθεί η μελέτη, μελετήθηκαν και τα φαινόμενα πόλωσης του συστήματος  $N_2O$ ,  $C_3H_8$ ,  $O_2$ , Pd/SCY. Τα πειράματα διεξήχθησαν στο θερμοκρασιακό εύρος  $600\text{-}750 \text{ }^\circ\text{C}$  και για σταθερή σύσταση του αντιδρώντος μίγματος (0,8%  $N_2O$ , 0,5%  $O_2$ , 0,2%  $C_3H_8$ ). Όλα τα πειράματα έλαβαν χώρα σε ατμοσφαιρική πίεση με συνολική ογκομετρική παροχή ίση με  $40 \text{ cm}^3/\text{min}$  σε συνθήκες STP. Οι καμπύλες  $I$ - $\eta$  που ελήφθησαν απεικονίζονται στο

σχήμα 5.24. Κι εδώ, όπως και προηγουμένως, υπολογίστηκαν με τον ίδιο ακριβώς τρόπο, οι ηλεκτροχημικές παράμετροι  $I_o$ ,  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$  για την ανοδική και την καθοδική λειτουργία. Οι τιμές αυτές παρατίθενται στον πίνακα 5.5. που ακολουθεί.



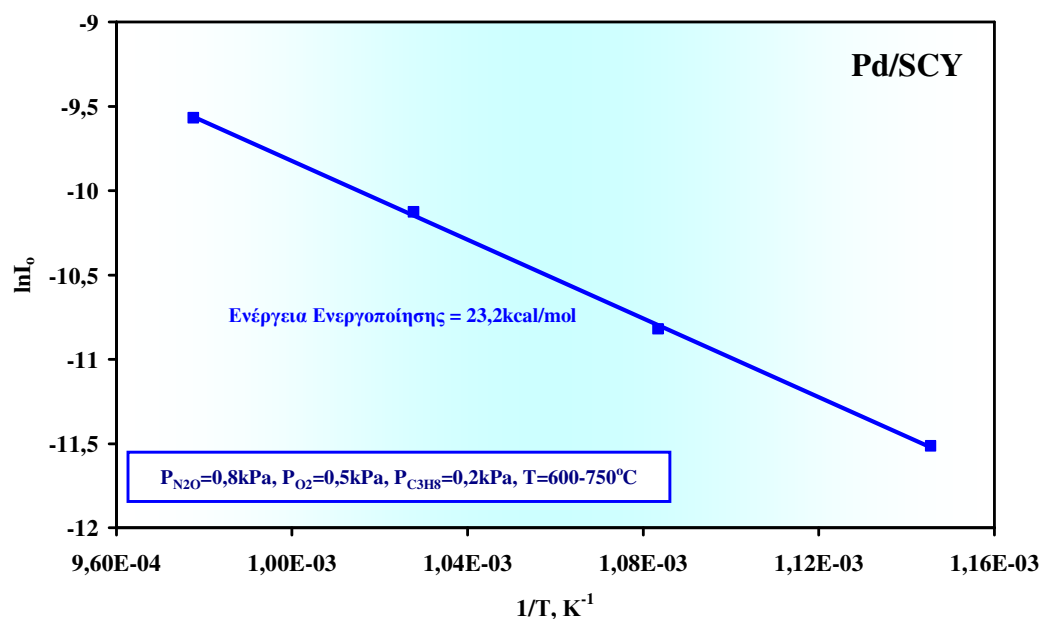
**Σχήμα 5.24.** Διαγράμματα Tafel σε σταθερή σύσταση αντιδρώντος μίγματος, T= 600-750 °C,  $P_{N_2O} = 0,8$  kPa,  $P_{O_2} = 0,5$  kPa,  $P_{C_3H_8} = 0,2$  kPa,  $F = 40$  cm<sup>3</sup>/min.

**Πίνακας 5.5.** Τιμές των εντάσεων των ρευμάτων ανταλλαγής ( $I_{o_a}$ ,  $I_{o_c}$ ) και των αντίστοιχων ανοδικών και καθοδικών συντελεστών μεταφοράς φορτίου, για όλες τις πειραματικές συνθήκες (αντιδρώντα: N<sub>2</sub>O, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, O<sub>2</sub>).

0,8% N <sub>2</sub> O, 0,5% O <sub>2</sub> , 0,2% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Ανοδικά			Καθοδικά		
T (°C)	I <sub>o(a)</sub> , mA/cm <sup>2</sup>	$\alpha_{a(a)}$	$\alpha_{c(a)}$	I <sub>o(c)</sub> , mA/cm <sup>2</sup>	$\alpha_{a(c)}$	$\alpha_{c(c)}$
600	0,005	0,33	0,33	0,005	0,4	0,33
650	0,015	0,29	0,40	0,01	0,61	0,32
700	0,025	0,27	0,29	0,02	0,62	0,22
750	0,045	0,34	0,42	0,035	0,47	0,29
<i>E<sub>act</sub> (kcal/mol)</i>	12,8			23,2		

Και στα πειράματα αυτά, το ενδιαφέρον μας επικεντρώνεται στην καθοδική λειτουργία του κελίου, καθώς και στην περίπτωση αυτή η όλη κινητική μελέτη της αντίδρασης αναγωγής του N<sub>2</sub>O παρουσία O<sub>2</sub> και C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, πραγματοποιήθηκε καθοδικά (επιβολή αρνητικών δυναμικών). Κατά την καθοδική, λοιπόν, λειτουργία παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αντίστοιχα αύξηση και της έντασης του ρεύματος ανταλλαγής, ενώ οι τιμές των  $\alpha_{a(c)}$  και  $\alpha_{c(c)}$  δεν φαίνεται να

μεταβάλλονται με τη θερμοκρασία. Παρατηρούμε ότι οι τιμές αυτές, είναι παρόμοιες με τις αντίστοιχες τιμές των  $\alpha_{a(c)}$  και  $\alpha_{c(c)}$ , που υπολογίστηκαν για τις θερμοκρασίες 600-650 °C απουσία του C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> και του O<sub>2</sub>. Καθώς τροφοδοτούμε O<sub>2</sub> στον αντιδραστήρα, ο καταλύτης οξειδώνεται και επικρατεί η οξειδωμένη του μορφή (PdO). Για το λόγο αυτό παρατηρούνται έντονα τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Τέλος, από τις τιμές των εντάσεων των καθοδικών ρευμάτων ανταλλαγής  $I_{o_c}$ , σε σχέση με τη θερμοκρασία (πίνακας 5.5), σχεδιάστηκε διάγραμμα Arrhenius (σχήμα 5.25) και από την κλίση της ευθείας υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης μεταφοράς πρωτονίων, η οποία βρέθηκε ίση με 23,2 kcal/mol. Παρατηρούμε, ότι η παραπάνω τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης, είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την αντίστοιχη ενέργεια ενεργοποίησης που υπολογίστηκε απουσία του C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> και του O<sub>2</sub> (17,26 kcal/mol). Η διαφορά αυτή υποδηλώνει ότι η αντίδραση της μεταφοράς των πρωτονίων, πραγματοποιείται πιο δύσκολα λόγω της παρουσίας του οξυγόνου.

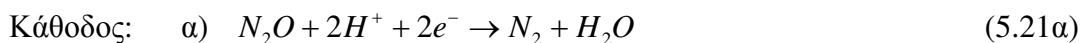


**Σχήμα 5.25.** Διάγραμμα Arrhenius των καθοδικών ρευμάτων ανταλλαγής,  $I_o$ , ως προς το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας,  $T=600-750$  °C,  $P_{N_2O} = 0,8$  kPa,  $P_{O_2} = 0,5$  kPa,  $P_{C_3H_8} = 0,2$  kPa,  $F = 40$  cm<sup>3</sup>/min.

## 5.3.4.2. Ανάλυση του μηχανισμού

Στην τελευταία ενότητα, θα προσπαθήσουμε να προτείνουμε πιθανούς μηχανισμούς αντίδρασης που να βρίσκονται σε συμφωνία με τα πειραματικά μας αποτελέσματα. Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα της κινητικής ανοικτού κυκλώματος και την βιβλιογραφία [77], μπορούμε να θεωρήσουμε ότι ο μηχανισμός της καταλυτικής αντίδρασης της αποσύνθεσης του N<sub>2</sub>O βασίζεται στην προσρόφηση του N<sub>2</sub>O στα ενεργά κέντρα, S, (κέντρα Pd στην περίπτωση μας), ο μηχανισμός, δηλαδή, που ίσχυε για την μελέτη της ίδιας αντίδρασης, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, σε ΑΜΣΗ αγωγών ιόντων οξυγόνου. Ο μηχανισμός αυτός περιγράφεται λεπτομερώς στο 4<sup>ο</sup> κεφάλαιο, στην παράγραφο 4.4.3.4.

Όσον αφορά στη λειτουργία κλειστού κυκλώματος (ηλεκτροκατάλυση), οι αντιδράσεις που πιθανότατα λαμβάνουν χώρα στην άνοδο και στην κάθοδο του κελίου, είναι οι εξής:



ή



Το νερό διασπάται στην άνοδο, σε δύο πρωτόνια και ένα άτομο οξυγόνου, ενώ την ίδια στιγμή απελευθερώνονται δύο ηλεκτρόνια. Αντίστοιχα στην κάθοδο, το N<sub>2</sub>O αντιδρά με τα δύο πρωτόνια και τα δύο ηλεκτρόνια, τα οποία έχουν μεταφερθεί εκεί διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη, προς το σχηματισμό μοριακού αζώτου και νερού (αντίδραση 5.21α). Η αντίδραση αυτή μπορεί να λάβει χώρα είτε στην τριεπιφάνεια αερίου – ηλεκτροδίου - ηλεκτρολύτη είτε στη διεπιφάνεια αερίου - στερεού ηλεκτρολύτη. Εναλλακτικά, στην κάθοδο δύναται να λαμβάνει χώρα και η εξής αλληλουχία αντιδράσεων (5.21β): ένα μόριο N<sub>2</sub>O προσροφάται σ' ένα ενεργό κέντρο, στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου - καταλύτη, όπου και ανάγεται. Έτσι σχηματίζεται μοριακό άζωτο και ένα προσροφημένο

άτομο οξυγόνου. Ένα πρωτόνιο ενώνεται με ένα ηλεκτρόνιο, οδηγώντας στο σχηματισμό ενός ατομικά προσροφημένου υδρογόνου. Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται δύο φορές. Στη συνέχεια τα δύο ατομικά προσροφημένα υδρογόνα, αντιδρούν με το προσροφημένο ατομικό οξυγόνο και σχηματίζουν ένα προσροφημένο μόριο νερού, το οποίο ακολούθως εκροφάται, ελευθερώνοντας έτσι μία ενεργή θέση στην επιφάνεια του παλλαδίου. Εδώ πρέπει να αναφερθεί ότι η πλειοψηφία των μορίων του N<sub>2</sub>O της αέριας φάσης, προσροφώνται περισσότερο στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου παρά στην τριεπιφάνεια (trb) ή στην διεπιφάνεια στερεού ηλεκτρολύτη - αέριας φάσης. Αυτό σημαίνει ότι στην κάθοδο λαμβάνουν χώρα κυρίως οι αντιδράσεις 5.21β. Λαμβάνοντας υπόψη και την υπολογισμένη τάξη της αντίδρασης ως προς το N<sub>2</sub>O, σε ανοικτό και σε κλειστό κύκλωμα, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το N<sub>2</sub>O και στις δύο περιπτώσεις συμμετέχει στο βραδύ στάδιο της αντίδρασης, το οποίο ουσιαστικά αφορά στην ηλεκτροχημική αντίδραση 5.21α που λαμβάνει χώρα στο trb και στην αντίδραση ρόφησης του N<sub>2</sub>O στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, στον προτεινόμενο μηχανισμό 5.21β.

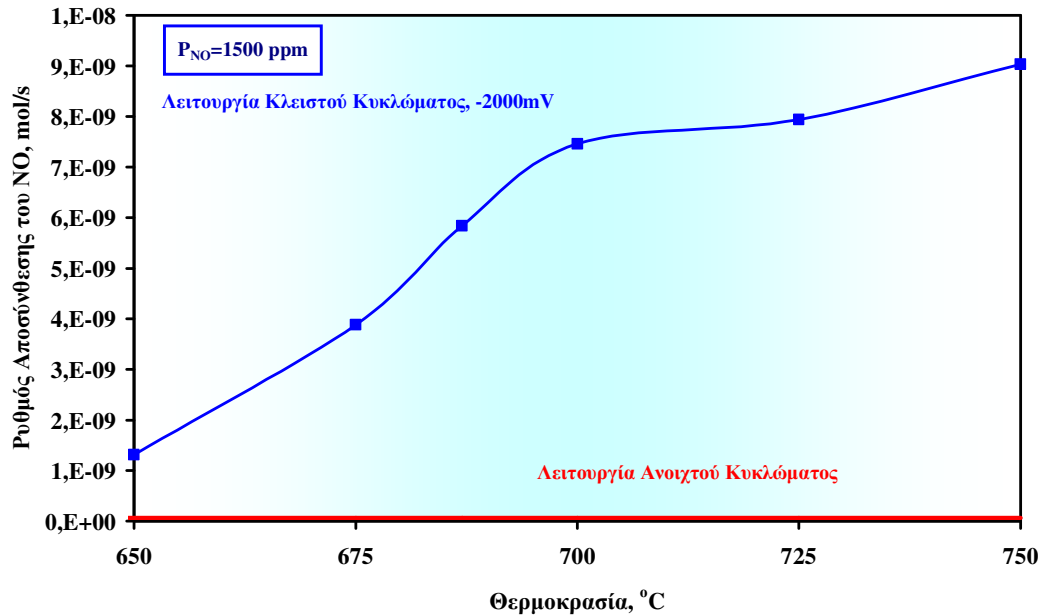
Όσον αφορά στο μηχανισμό της αντίδρασης παρουσία C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> και O<sub>2</sub>, ισχύει ότι ίσχυε και στην περίπτωση των ΑΜΣΗ αγωγών ιόντων οξυγόνου. Αυτό που συμβαίνει είναι ότι το C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> λειτουργεί ως “καθαριστής” του οξυγόνου από τις ενεργές θέσεις και οπότε τις ανανεώνει για περαιτέρω προσρόφηση N<sub>2</sub>O και επομένως περαιτέρω διάσπαση (αντίδραση). Το C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> δηλαδή, δεν αλληλεπιδρά άμεσα με το N<sub>2</sub>O. Αν ίσχυε κάτι τέτοιο, θα αναμενόταν ένας μηχανισμός Langmuir – Hinselwood (L – H), ο οποίος αποτυπώνεται με καμπύλες (ρυθμός αντίδρασης ως προς τη θερμοκρασία) τύπου ηφαιστείου. Από την άλλη, η σιγμοειδής καμπύλη που παρατηρείται, επιβεβαιώνει την υπόθεση ότι το C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> λειτουργεί αποκλειστικά ως “καθαριστής” οξυγόνου.

### 5.3.5. Ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του NO.

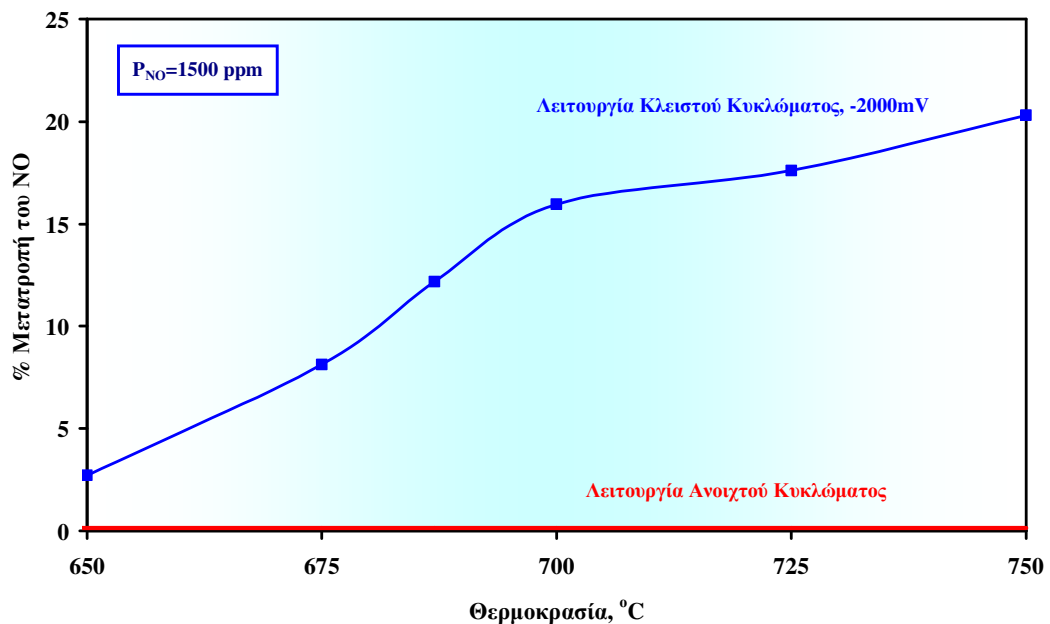
Το NO συναντάται σε υψηλές συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα. Για τον λόγο αυτό κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθεί η αντίδραση της ηλεκτροκαταλυτικής του αναγωγής. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι όλες οι μετρήσεις που αφορούν στην αντίδραση αποσύνθεσης του NO, πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε μετρήσεις που

πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος η μετατροπή του NO ήταν μηδενική, ακόμα και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες.

α.



β.



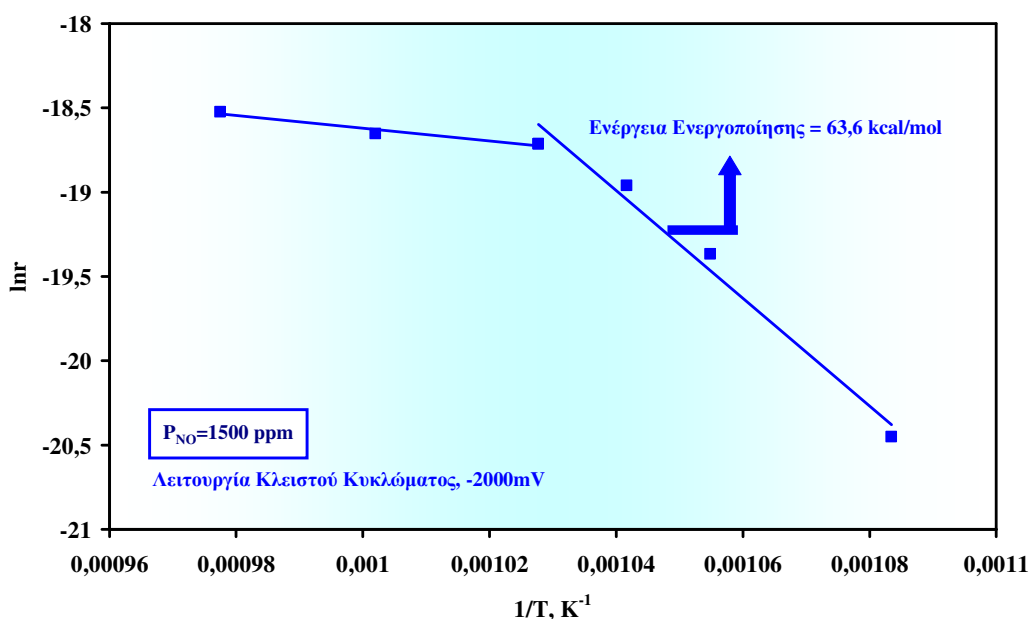
Σχήμα 5.26. Επίδραση της θερμοκρασίας στο α) ρυθμό διάσπασης του NO και στη β) μετατροπή του NO σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος (-2000 mV),  $T=650-750$  °C,  $P_{NO}=1500$ ppm,  $F=40$ cm<sup>3</sup>/min.

Αντίθετα, κατά την ποτενσιοστατική επιβολή αρνητικών δυναμικών, αυξανόταν η μετατροπή του NO με αύξηση κατά απόλυτη τιμή του αρνητικά επιβαλλόμενου



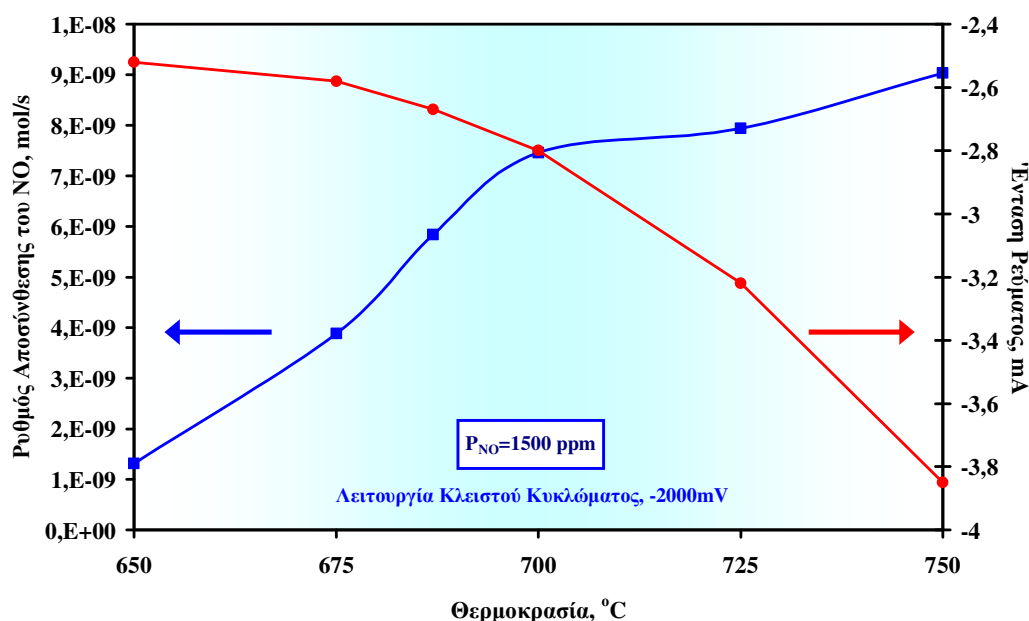
δυναμικού. Στο σχήμα 5.26.α. και 5.26.β. απεικονίζεται αντίστοιχα η εξάρτηση του ρυθμού διάσπασης του NO και της μετατροπής του από την θερμοκρασία του κελίου (650-750 °C), σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος. Τόσο ο ρυθμός της αντίδρασης όσο και η μετατροπή του NO αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Από τους 650 έως και τους 700 °C, η αύξηση αυτή είναι σημαντική και σχεδόν γραμμική με τη θερμοκρασία. Αντίθετα σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, η αύξηση του ρυθμού περιορίζεται λόγω φαινομένων διάχυσης.

Με τις τιμές αυτές, δημιουργήθηκε διάγραμμα Arrhenius, του λογαρίθμου του ρυθμού αποσύνθεσης του NO, ως προς το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας (σχήμα 5.27). Η ενέργεια ενεργοποίησης που υπολογίστηκε από την κλίση της ευθείας, βρέθηκε ίση με 63,6 kcal/mol, τιμή αρκετά υψηλή όπως ήταν αναμενόμενο και από τη βιβλιογραφία [41,78,79], καθώς το NO γίνεται θερμοδυναμικά μη σταθερό σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (1000-1200 °C) [80]. Η αλλαγή στην κλίση για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης μετά τη θερμοκρασία των 700 °C μπορεί να αποδοθεί σε φαινόμενα μεταφοράς μάζας όπου η μετατροπή ξεπερνά το 15%. Έτσι, καθώς στις θερμοκρασίες αυτές (πάνω από τους 700 °C) παύουν να ισχύουν οι διαφορικές συνθήκες, δεν μπορούν να ληφθούν υπόψη τα αντίστοιχα σημεία για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης.



**Σχήμα 5.27.** Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού της αντίδρασης διάσπασης του NO σε λειτουργία κλειστού κυκλώματος (-2000 mV), T=650-750 °C, P<sub>NO</sub>=1500ppm, F=40cm<sup>3</sup>/min.

Όπως φαίνεται από το σχήμα 5.28, με την αύξηση της θερμοκρασίας και με επιβαλλόμενο δυναμικό ίσο με  $-2000\text{ mV}$ , αυξάνεται τόσο η ένταση του ρεύματος που διαρρέει το κελίο, όσο και ο ρυθμός της αντίδρασης αποσύνθεσης του NO. Επομένως, η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει, όπως είναι φυσικό την αγωγιμότητα, αυξάνοντας κατ' αυτόν τον τρόπο, την ηλεκτροχημική άντληση των πρωτονίων.

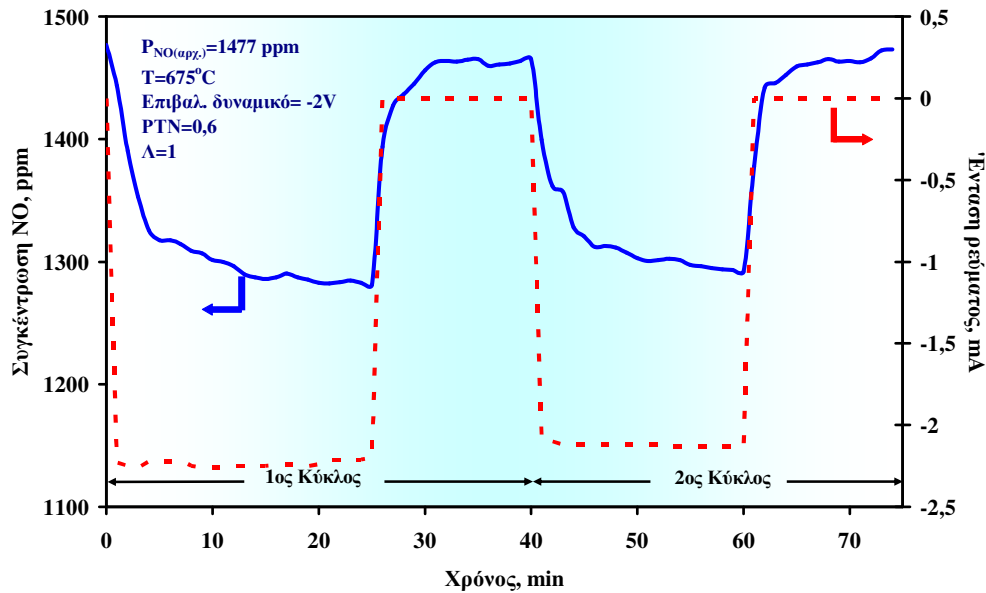


**Σχήμα 5.28.** Διάγραμμα του ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης του NO και της θερμοκρασίας, σε συνάρτηση με τα ρεύματα που διαρρέουν το κελίο, επιβαλλόμενο δυναμικό =  $-2000\text{ mV}$ ,  $T=650-750\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{NO}=1500\text{ ppm}$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ .

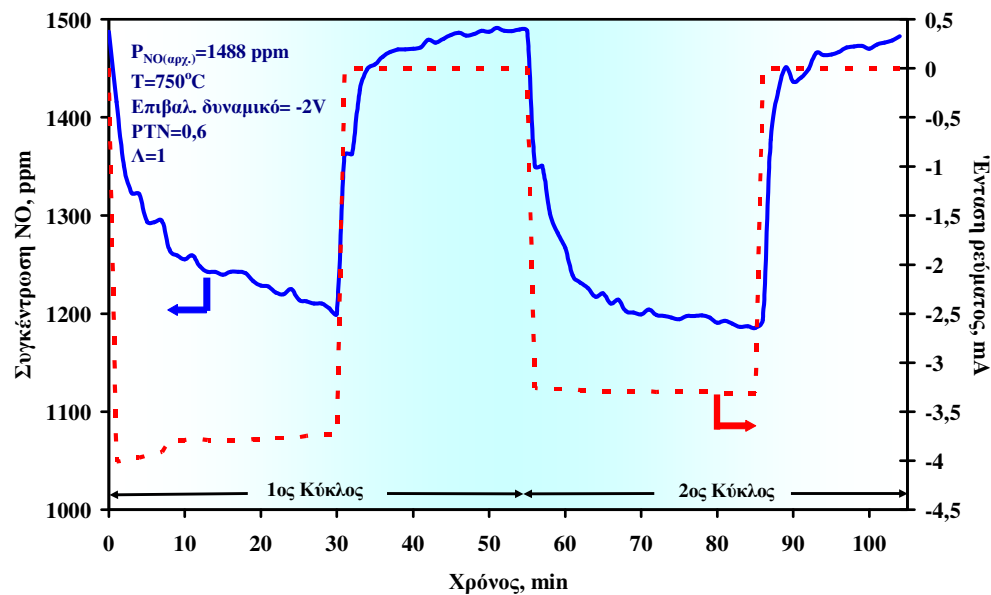
Το σχήμα 5.29α παρουσιάζει ένα τυπικό πείραμα της μεταβατικής κατάστασης της συγκέντρωσης του NO με τον χρόνο, κατά την επιβολή και τη διακοπή του επιβαλλόμενου δυναμικού, στους  $675\text{ }^\circ\text{C}$ . Είναι φανερό ότι μόλις επιβάλλεται ένα καθοδικό δυναμικό (ποτενσιοστατική λειτουργία), η συγκέντρωση του NO αμέσως αρχίζει να μειώνεται, ενώ μέσα σε 25 λεπτά η μετατροπή του NO προσεγγίζει το 13%. Αντίθετα, όταν το κύκλωμα ανοίγει οπότε και το ρεύμα που διαρρέει το κελίο μηδενίζεται, η συγκέντρωση του NO επιστρέφει στην αρχική της τιμή. Επαναλαμβάνοντας τον ίδιο κύκλο για δεύτερη φορά, παρατηρήθηκε η ίδια συμπεριφορά. Το ίδιο ακριβώς πείραμα πραγματοποιήθηκε και για την θερμοκρασία των  $750\text{ }^\circ\text{C}$  (σχήμα 5.29β). Εδώ, μετά από ένα χρονικό διάστημα 30 λεπτών επιτεύχθηκε μετατροπή ίση περίπου με 19%, ενώ και σ' αυτή την

περίπτωση σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος η συγκέντρωση του NO επανερχόταν στην αρχική της τιμή. Επομένως, η τεχνική της ηλεκτροχημικής άντλησης στην προκειμένη περίπτωση, αποτελεί μία αντιστρεπτή διεργασία.

α.



β.



**Σχήμα 5.29.** Τυπικό διάγραμμα της μεταβατικής κατάστασης της συγκέντρωσης του NO με τον χρόνο κατά την επιβολή και τη διακοπή του επιβαλλόμενου δυναμικού α) στους 675 °C και β) στους 750 °C, επιβαλλόμενο δυναμικό = -2000mV,  $P_{NO} \approx 1500 \text{ ppm}$ ,  $F=40 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

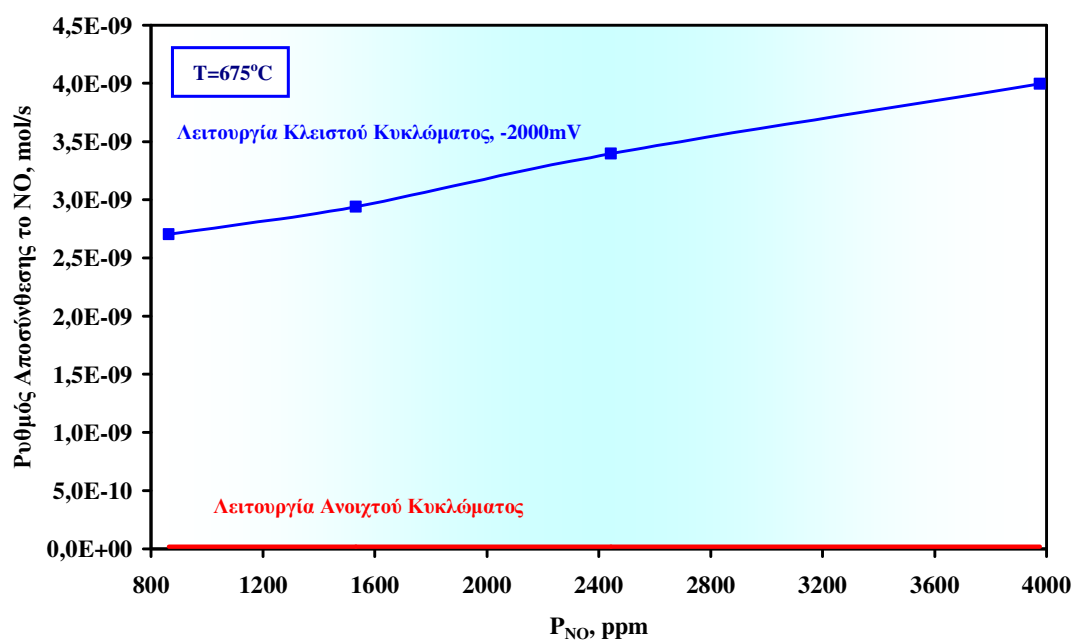
Ανατρέχοντας στο 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο και συγκεκριμένα στην παράγραφο 2.5.1. συναντάμε την εξίσωση (2.31) που αφορά την σταθερά του χρόνου χαλάρωσης,  $\tau$ :

$$\tau \approx \frac{2 \cdot F \cdot N}{I} \quad (2.31)$$

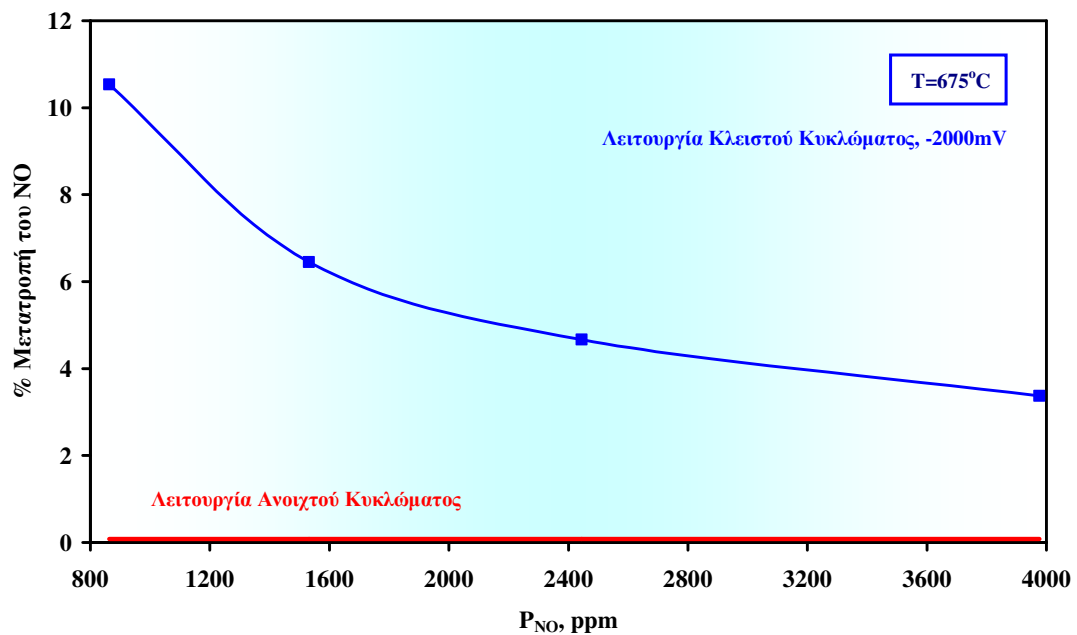
όπου  $N$  είναι ο αριθμός των ενεργών κέντρων της επιφάνειας του μετάλλου (gr-at). Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμο να υπενθυμίσουμε τον ορισμό της σταθεράς του χρόνου χαλάρωσης. Πρόκειται για μία χρονική σταθερά η οποία εκφράζει το χρόνο που απαιτείται για να φθάσει ο ρυθμός της αντίδρασης στο 63% της τελικής του τιμής (σε μόνιμη κατάσταση). Για τη θερμοκρασία των 750 °C, η σταθερά  $\tau$  είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των 675 °C. Αυτό συμβαίνει γιατί όσο μεγαλύτερο είναι το ρεύμα που επιβάλλεται στο κελίο, τόσο περισσότερος χρόνος απαιτείται για να προσεγγίσει το σύστημα, τη μόνιμη κατάσταση.

Η επίδραση της μερικής πίεσης του NO στον ρυθμό της αντίδρασης και στη μετατροπή του, φαίνονται στο σχήμα 5.30. Είναι φανερό ότι ο ρυθμός της αντίδρασης αναγωγής του NO αυξάνει με την αύξηση της μερικής πίεσης του NO, σε αντίθεση με την μετατροπή, η οποία μειώνεται χαρακτηριστικά με την αύξηση της μερικής πίεσης του NO.

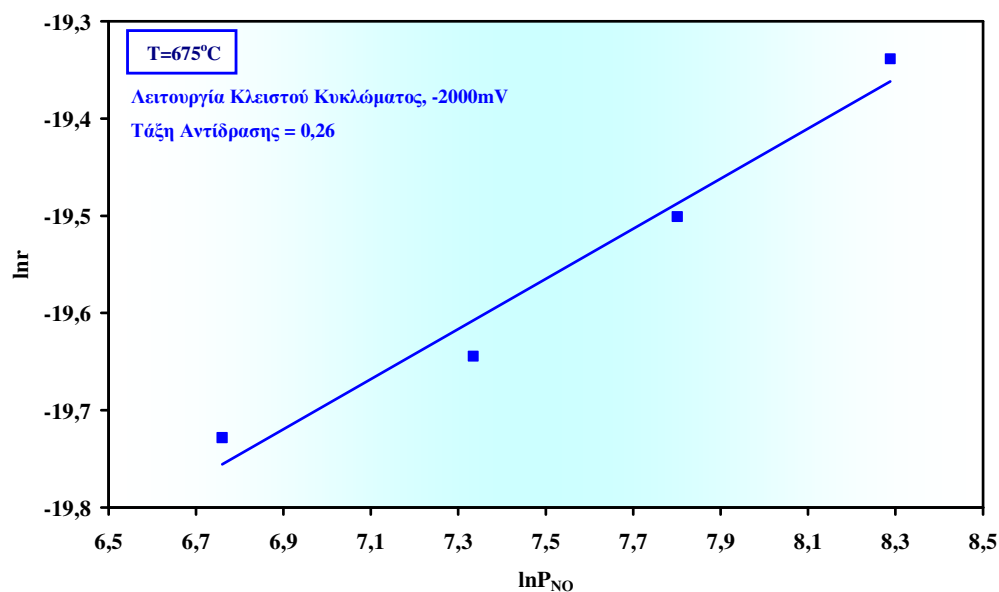
α.



β.



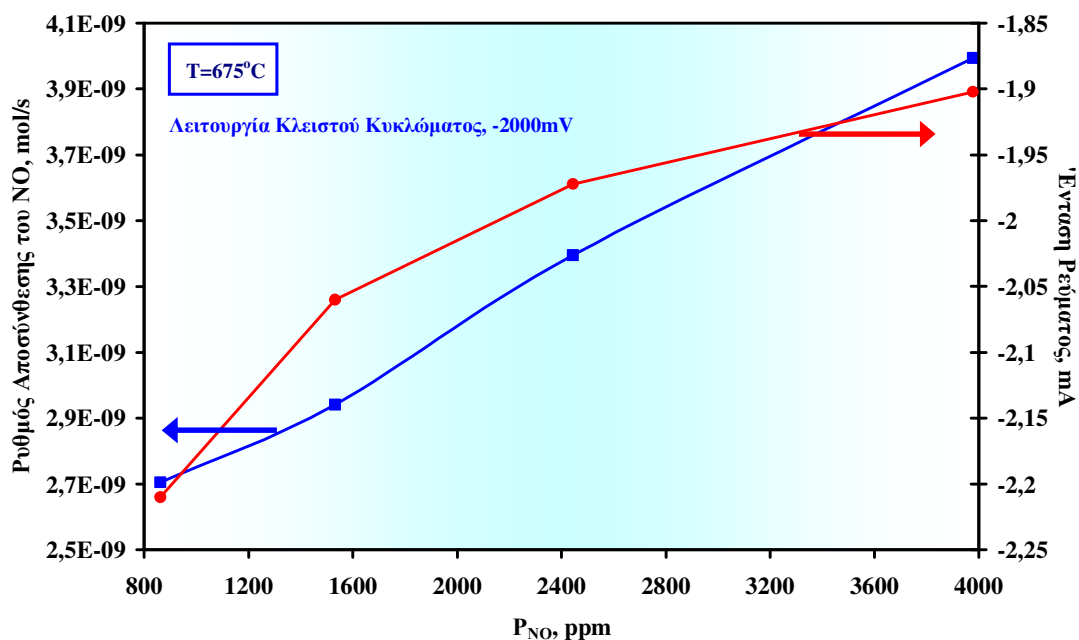
**Σχήμα 5.30.** Επίδραση της  $P_{NO}$  α) στο ρυθμό αποσύνθεσης του NO και β) στη μετατροπή του, επιβαλλόμενο δυναμικό = -2000mV,  $T=675$  °C,  $P_{NO} = 860-4000$ ppm,  $F=40$ cm<sup>3</sup>/min.



**Σχήμα 5.31.** Επίδραση του λογαρίθμου της μερικής πίεσης του NO στον λογάριθμο του ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης του NO, επιβαλλόμενο δυναμικό = -2000mV,  $T=675$  °C,  $P_{NO} = 860-4000$ ppm,  $F = 40$  cm<sup>3</sup>/min.

Στο σχήμα 5.31 παρουσιάζεται η εξάρτηση του λογαρίθμου του ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης του NO από τον λογάριθμο της μερικής του πίεσης. Από

την κλίση της ευθείας μπορεί να υπολογιστεί η φαινόμενη τάξη της αντίδρασης για επιβαλλόμενο δυναμικό -2000 mV, η οποία είναι ίση με 0,26. Η τιμή αυτή υποδεικνύει ότι στο βραδύ στάδιο της αντίδρασης συμμετέχει ένα ενεργό ενδιάμεσο χημικό είδος που προέρχεται από το NO.

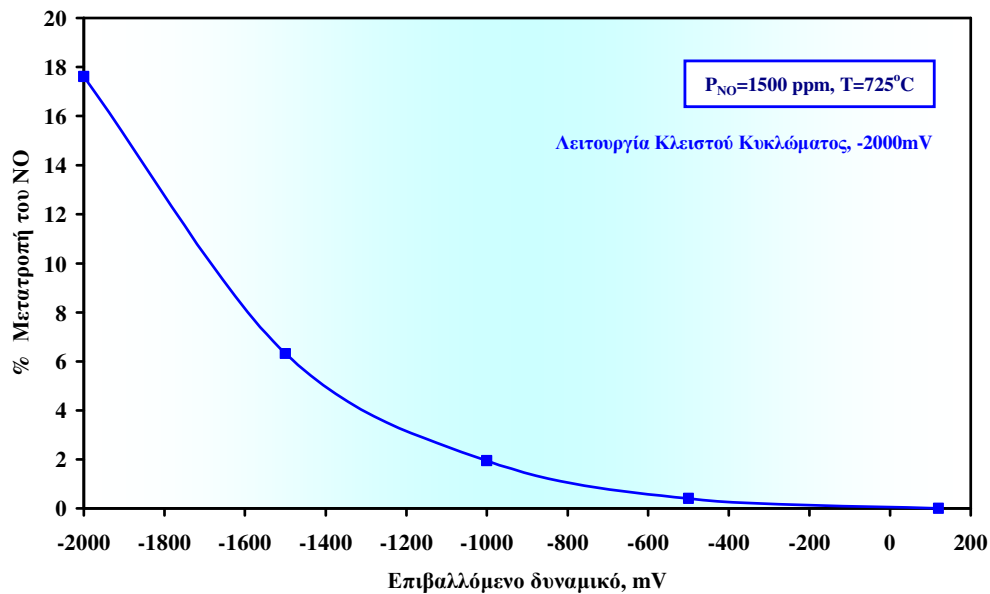


**Σχήμα 5.32.** Διάγραμμα του ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης του NO και των εντάσεων των ρευμάτων που διαρρέουν το κελίο, σε συνάρτηση με τις μερικές πιέσεις του NO, επιβαλλόμενο δυναμικό = -2000mV,  $T=675$  °C,  $P_{NO} = 860-4000$ ppm,  $F = 40$  cm<sup>3</sup>/min.

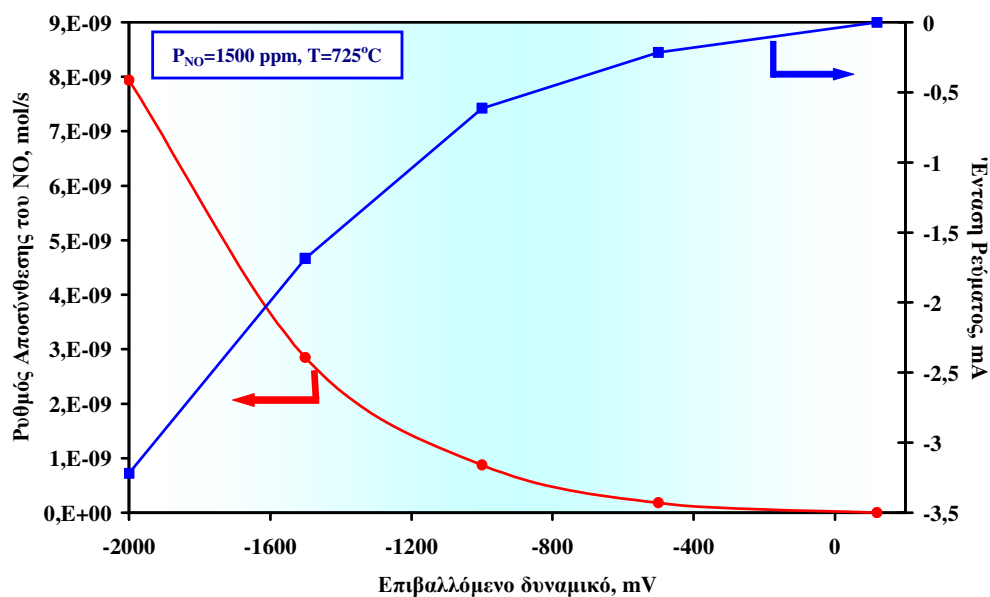
Όπως φαίνεται από το σχήμα 5.32, με την αύξηση της μερικής πίεσης του NO, μειώνεται η ένταση του ρεύματος που διαρρέει το κελίο. Επομένως, η αύξηση της συγκέντρωσης του NO μειώνει την αγωγιμότητα του στερεού ηλεκτρολύτη. Ωστόσο, παρά τη μείωση της έντασης του ρεύματος, ο ρυθμός της αντίδρασης, όπως προαναφέρθηκε, αυξάνεται με την αύξηση της μερικής πίεσης του NO.

Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή της ενότητας, μόνο με την επιβολή καθοδικών δυναμικών παρατηρείται μετατροπή του NO. Στο διάγραμμα που ακολουθεί (σχήμα 5.33) είναι εμφανής η αύξηση της μετατροπής του NO με την αύξηση των αρνητικών επιβαλλόμενων δυναμικών. Καθώς αυξάνει κατά απόλυτη τιμή το καθοδικό δυναμικό, αυξάνεται η ένταση του ρεύματος που διαρρέει το κελίο και παράλληλα αυξάνεται η ποσότητα του υδρογόνου που σχηματίζεται από την ηλεκτρόλυση των υδρατμών (σχήμα 5.34). Το υδρογόνο στη συνέχεια

λειτουργεί ως αναγωγικό μέσο για το NO, με αποτέλεσμα η μετατροπή του τελευταίου να αυξάνει.



**Σχήμα 5.33.** Επίδραση του επιβαλλόμενου δυναμικού στην μετατροπή του NO, από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος έως -2000 mV, T=725 °C, P<sub>NO</sub>=1500ppm, F=40cm<sup>3</sup>/min.

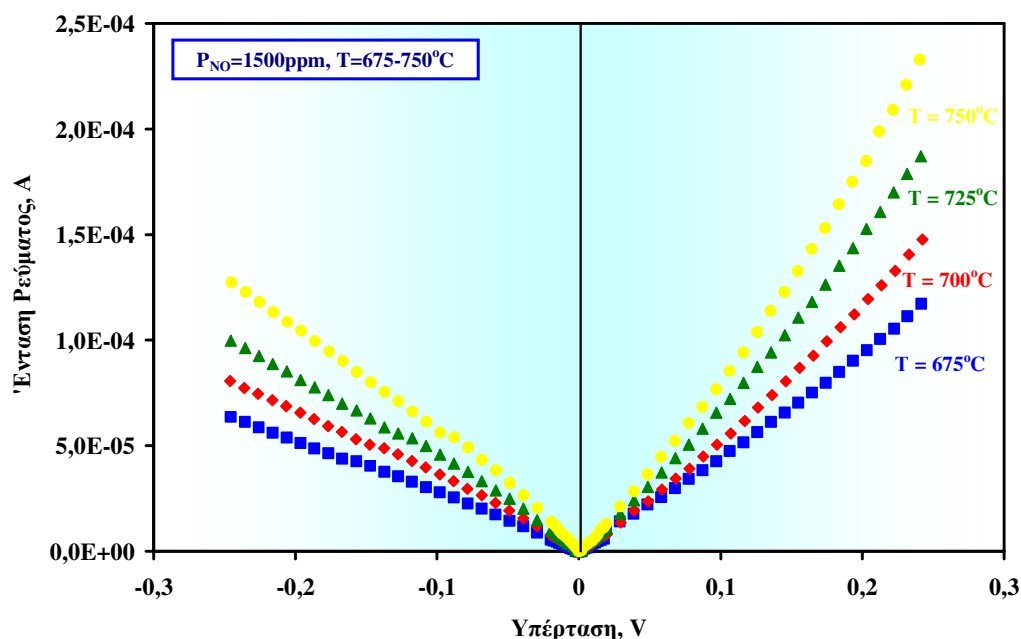


**Σχήμα 5.34.** Εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης του NO και της έντασης του ρεύματος από τα εφαρμοζόμενα δυναμικά, T=725 °C, P<sub>NO</sub>=1500ppm, F=40cm<sup>3</sup>/min.

Ανάλογη ενίσχυση παρατηρείται και στο ρυθμό της αντίδρασης, ο οποίος ενώ ήταν μηδενικός σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, στο μέγιστο επιβαλλόμενο δυναμικό (-2000mV) αυξάνεται σε άπειρο βαθμό (μετατροπή ≈18%)

(σχήμα 5.34). Η ενίσχυση του ρυθμού αποσύνθεσης του NO, με την αύξηση της ηλεκτροχημικής άντλησης των πρωτονίων στην κάθοδο, αποδεικνύει ότι η αντίδραση διάσπασης του NO είναι μια ηλεκτρόφιλη διεργασία.

Η μελέτη της αντίδρασης αναγωγής του NO ολοκληρώθηκε με την εξέταση των φαινομένων πόλωσης του συστήματος NO, Pd/SCY. Τα πειράματα διεξήχθησαν στο θερμοκρασιακό εύρος 675-750 °C για σταθερή μερική πίεση του NO, ίση με 1500ppm. Μελετήθηκε επίσης, η επίδραση της μερικής πίεσης του NO στην θερμοκρασία των 675 °C. Όλα τα πειράματα έλαβαν χώρα σε ατμοσφαιρική πίεση με συνολική ογκομετρική παροχή ίση με 40 cm<sup>3</sup>/min σε συνθήκες STP. Από τις καμπύλες  $I - \eta$ , για ανοδικές υπερτάσεις και καθοδικές υπερτάσεις, υπολογίστηκαν οι τιμές των εντάσεων του ρεύματος ανταλλαγής και των φαινομένων συντελεστών μεταφοράς φορτίου. Ο υπολογισμός των παραπάνω παραμέτρων έγινε βάση της εξίσωσης Butler-Volmer, ενώ για τον έλεγχο και την τεκμηρίωση των πειραματικών δεδομένων, χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό πρόγραμμα ORIGIN (Version 7.0). Οι τιμές των  $I_o$ ,  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$ , για ανοδική και καθοδική λειτουργία, στις διάφορες θερμοκρασίες και τις διάφορες μερικές πιέσεις NO, παρουσιάζονται στον πίνακα 5.6. Είναι φανερό ότι η επίδραση της μερικής πίεσης του NO σε σταθερή θερμοκρασία δεν μεταβάλλει τις τιμές των ηλεκτροχημικών παραμέτρων, σε αντίθεση με την επίδραση της θερμοκρασίας.



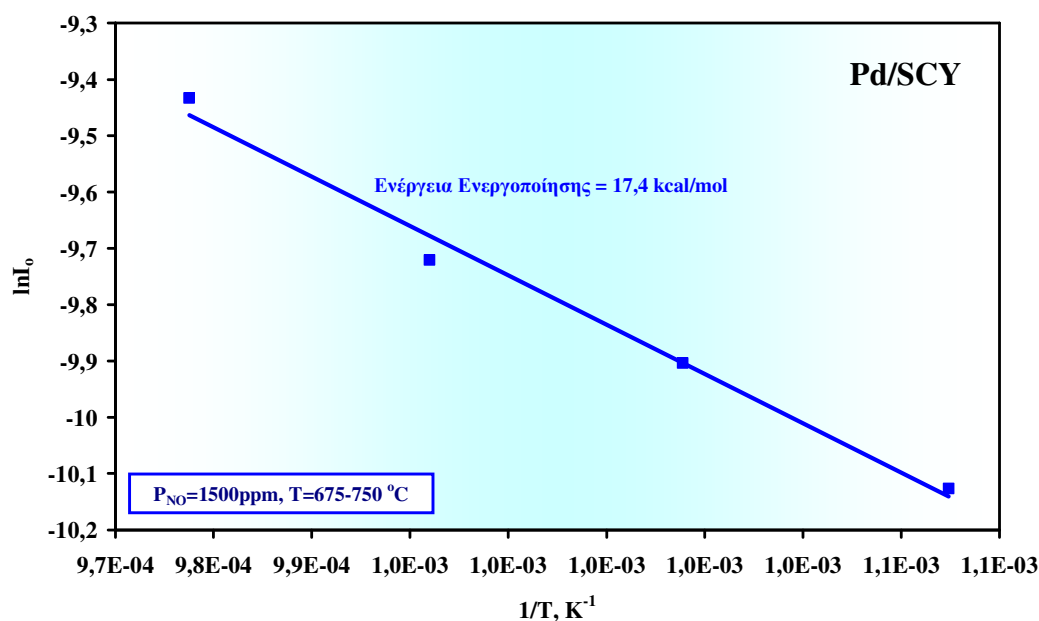
Σχήμα 5.35. Διαγράμματα Tafel σε σταθερή σύσταση αντιδρώντος μίγματος,  $T=675-750^{\circ}C$ ,  $P_{NO}=1500ppm$ ,  $F=40\text{ cm}^3/\text{min}$ .



Πίνακας 5.6. Τιμές των εντάσεων των ρευμάτων ανταλλαγής ( $I_{o_a}, I_{o_c}$ ) και των αντίστοιχων ανοδικών και καθοδικών συντελεστών μεταφοράς φορτίου, για όλες τις πειραματικές συνθήκες (αντιδρώντα: NO σε He).

T (°C)	Ανοδικά			Καθοδικά		
	$I_{o(a)}$ , mA/cm <sup>2</sup>	$\alpha_{a(a)}$	$\alpha_{c(a)}$	$I_{o(c)}$ , mA/cm <sup>2</sup>	$\alpha_{a(c)}$	$\alpha_{c(c)}$
675	0,03	0,29	0,32	0,02	0,44	0,2
700	0,035	0,33	0,25	0,025	0,51	0,21
725	0,04	0,36	0,33	0,03	0,56	0,22
750	0,05	0,38	0,26	0,04	0,55	0,21
$E_{act}$ (kcal/mol)	12,8			17,4		
<b>T=675°C</b>						
$P_{NO} = 900ppm$	0,03	0,31	0,2	0,02	0,49	0,21
$P_{NO} = 1500ppm$	0,03	0,29	0,32	0,02	0,44	0,2
$P_{NO} = 2400ppm$	0,03	0,31	0,2	0,02	0,53	0,22

Όσον αφορά, την καθοδική λειτουργία του κελίου (επιβολή αρνητικών δυναμικών), που είναι και εκείνη που μας ενδιαφέρει, παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αντίστοιχα αύξηση και της έντασης του ρεύματος ανταλλαγής, ενώ οι τιμές των  $\alpha_{a(c)}$  και  $\alpha_{c(c)}$  δεν φαίνεται να επηρεάζονται από τη θερμοκρασία. Είναι λοιπόν,  $\alpha_{a(c)} \approx 0,5$  και  $\alpha_{c(c)} = 0,2$ , τιμές οι οποίες υποδεικνύουν ότι η μεταφορά μάζας φορτισμένων ή ουδέτερων χημικών ειδών, ελέγχει σε μεγάλο βαθμό τον ρυθμό της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου.



Σχήμα 5.36. Διάγραμμα Arrhenius των καθοδικών ρευμάτων ανταλλαγής,  $I_o$ , ως προς το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας, T=675-750 °C,  $P_{NO} = 1500ppm$ , F = 40 cm<sup>3</sup>/min.

Από τις τιμές των εντάσεων των καθοδικών ρευμάτων ανταλλαγής  $I_o$ , σε σχέση με τη θερμοκρασία (πίνακας 5.6), σχεδιάστηκε διάγραμμα Arrhenius (σχήμα 5.36) και από την κλίση της ευθείας υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης μεταφοράς πρωτονίων, η οποία βρέθηκε ίση με 17,4 kcal/mol.

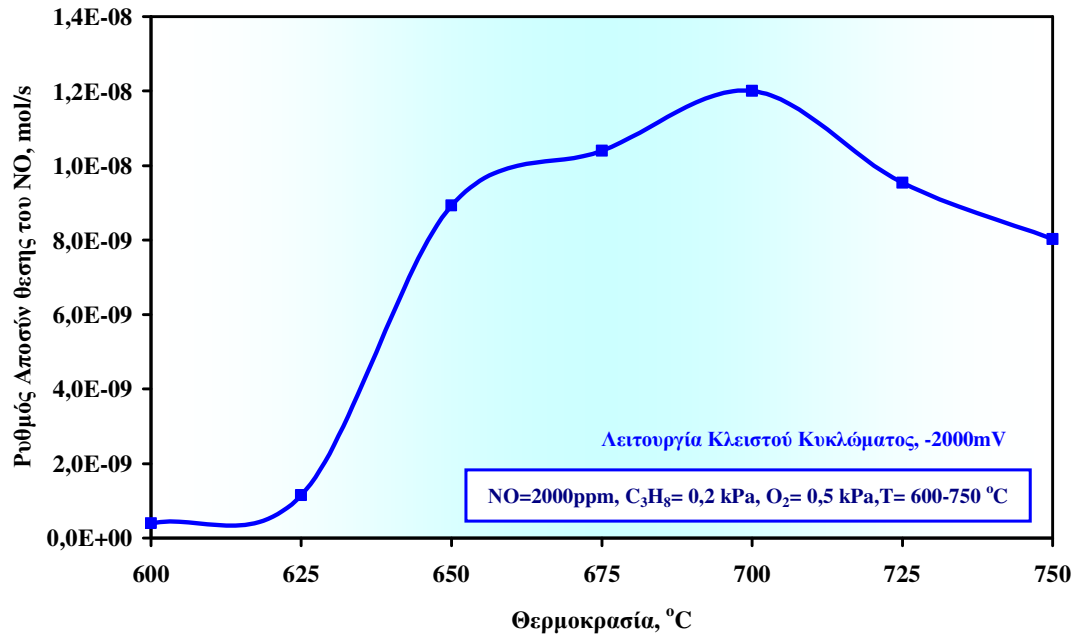
#### 5.3.5.1. Ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του NO παρουσία O<sub>2</sub> και C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.

Για να γίνει καλύτερη προσομοίωση των καυσαερίων των ΜΕΚ, η αναγωγή του NO μελετήθηκε επίσης, παρουσία οξυγόνου και προπανίου. Χρησιμοποιήθηκαν μίγματα 2000ppm NO, 0,2% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> και 0,5% O<sub>2</sub> στα οποία μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας και η επίδραση της επιβολής καθοδικών ρευμάτων. Στο σχήμα 5.37 απεικονίζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό της αντίδρασης και στη μετατροπή του NO, σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος. Τόσο ο ρυθμός όσο και η μετατροπή, αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας, μέχρι τους 700 °C όπου φθάνουν σε ένα μέγιστο και στη συνέχεια μειώνονται περίπου με τον ίδιο ρυθμό με τον οποίο αυξήθηκαν. Ιδιαίτερα απότομη αύξηση παρατηρείται στο θερμοκρασιακό διάστημα από 625-650 °C, όπου η μετατροπή του NO αυξάνεται από 2% στο 14,6%. Παρατηρούμε ότι η καμπύλη παρουσιάζει ηφαιστειακή μορφή (τύπου volcano), που είναι χαρακτηριστική για την αντίδραση της εκλεκτικής αναγωγής του NO. Η συμπεριφορά ηφαιστειακού τύπου (μέγιστου) παρατηρείται όταν και τα δύο αντιδρώντα ροφώνται ισχυρά, οπότε λαμβάνει χώρα ανταγωνιστική ρόφηση των αντιδρώντων στα ενεργά κέντρα του καταλύτη [81].

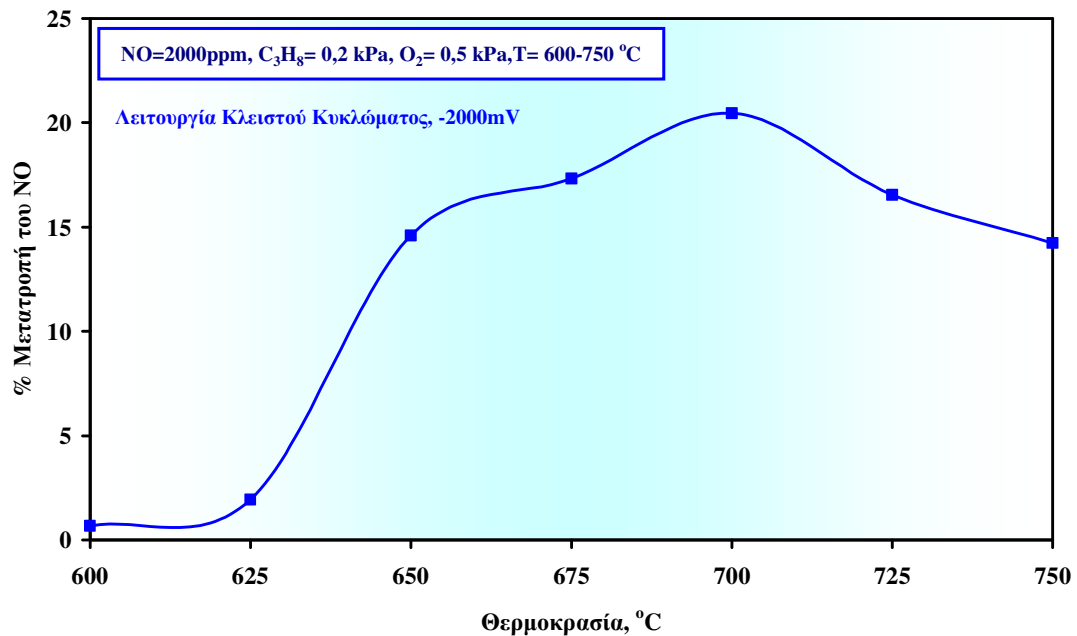
Στο σχήμα 5.38 απεικονίζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην αντίδραση διάσπασης / αναγωγής του NO, για την περίπτωση που το αέριο μίγμα είναι 2000ppm NO σε He και για την περίπτωση που το αέριο μίγμα περιλαμβάνει 2000ppm NO, 0,5% O<sub>2</sub>, 0,2% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> σε He. Σε όλες τις θερμοκρασίες, το τελευταίο μίγμα, εμφανίζει καλύτερη συμπεριφορά, παρά το γεγονός ότι ο ρυθμός στην περίπτωση αυτή φτάνει σε ένα μέγιστο και μετά ελαττώνεται. Αυτή η συμπεριφορά είναι δυνατόν να αποδοθεί στην ενεργοποίηση της αντίδρασης οξείδωσης του C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> και κατά συνέπεια στον καθαρισμό των κατελιημμένων ενεργών θέσεων από τα προσροφημένα άτομα οξυγόνου. Επίσης, πρέπει να

σημειωθεί ότι η τελική τιμή του ρυθμού στους 750 °C, είναι περίπου ίδια και για τα δύο μίγματα.

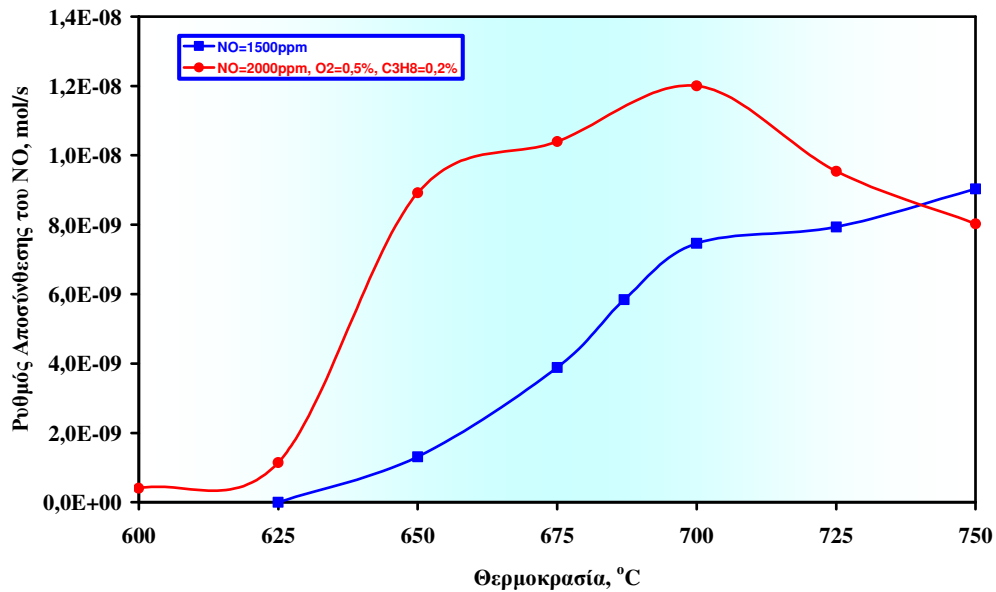
α.



β.

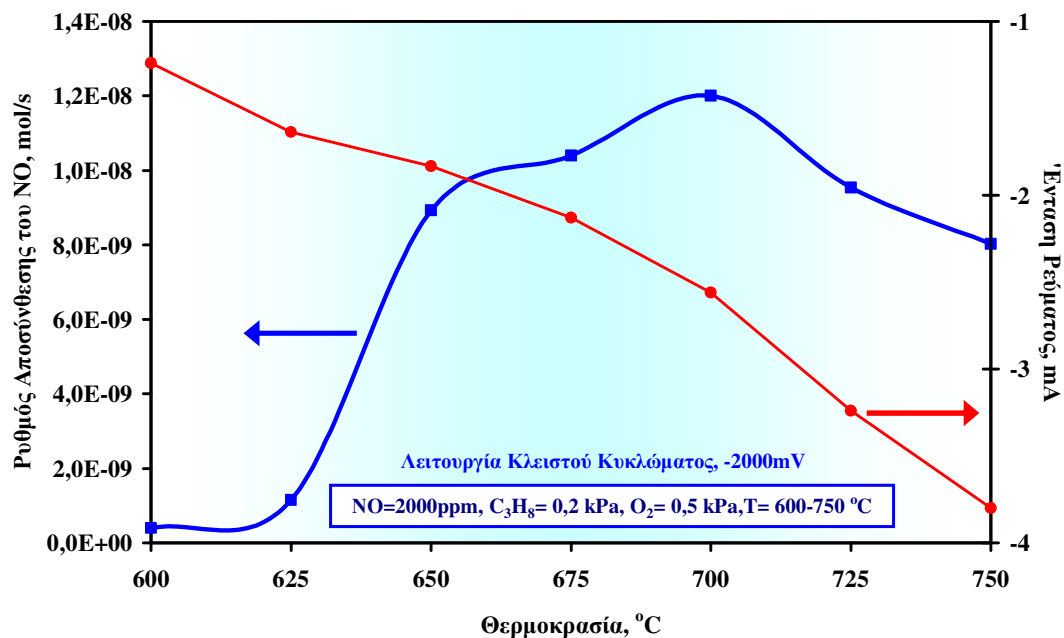


Σχήμα 5.37. Επίδραση της θερμοκρασίας α) στο ρυθμό διάσπασης του NO και β) στη μετατροπή του, επιβαλλόμενο δυναμικό = -2000 mV, T=600-750 °C, P<sub>NO</sub>=2000ppm, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0,5 kPa, P<sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></sub>=0,2 kPa, F=40cm<sup>3</sup>/min.

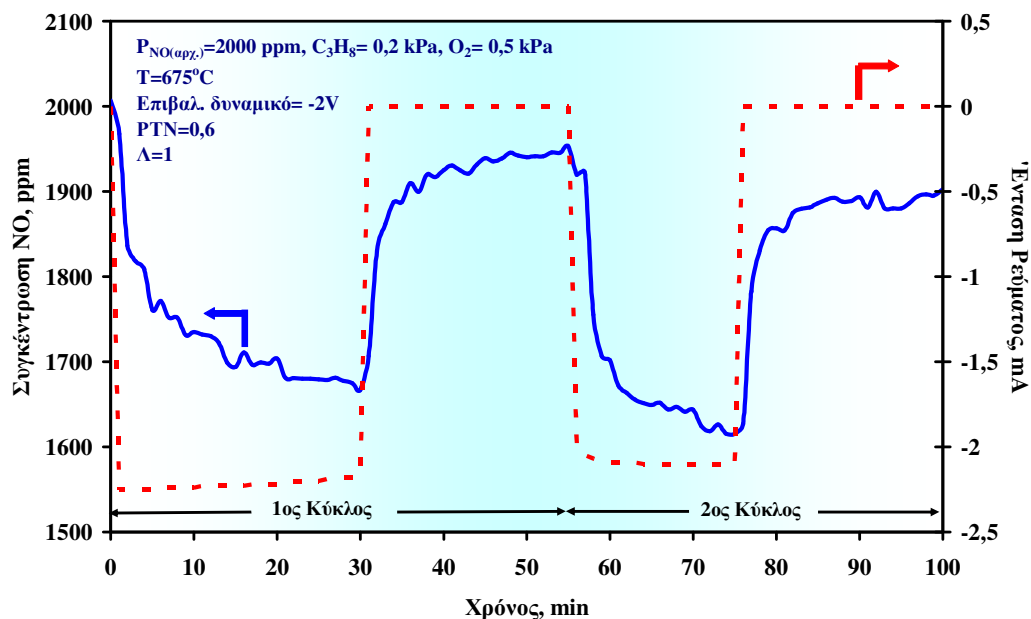


Σχήμα 5.38. Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό διάσπασης του NO σε δύο διαφορετικά αέρια μίγματα,  $F=40\text{cm}^3/\text{min}$ .

Όπως φαίνεται από το σχήμα 5.39, με την αύξηση της θερμοκρασίας και με επιβαλλόμενο δυναμικό ίσο με  $-2000\text{ mV}$ , αυξάνεται η ένταση του ρεύματος που διαρρέει το κελίο, μία αύξηση που είναι σχεδόν γραμμική με τη θερμοκρασία.



Σχήμα 5.39. Διάγραμμα του ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης του NO και των εντάσεων των ρευμάτων που διαρρέουν το κελίο, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, επιβαλλόμενο δυναμικό  $=-2000\text{ mV}$ ,  $T=600-750\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{NO}=2000\text{ppm}$ ,  $P_{O_2}=0,5\text{ kPa}$ ,  $P_{C_3H_8}=0,2\text{ kPa}$ ,  $F=40\text{cm}^3/\text{min}$ .

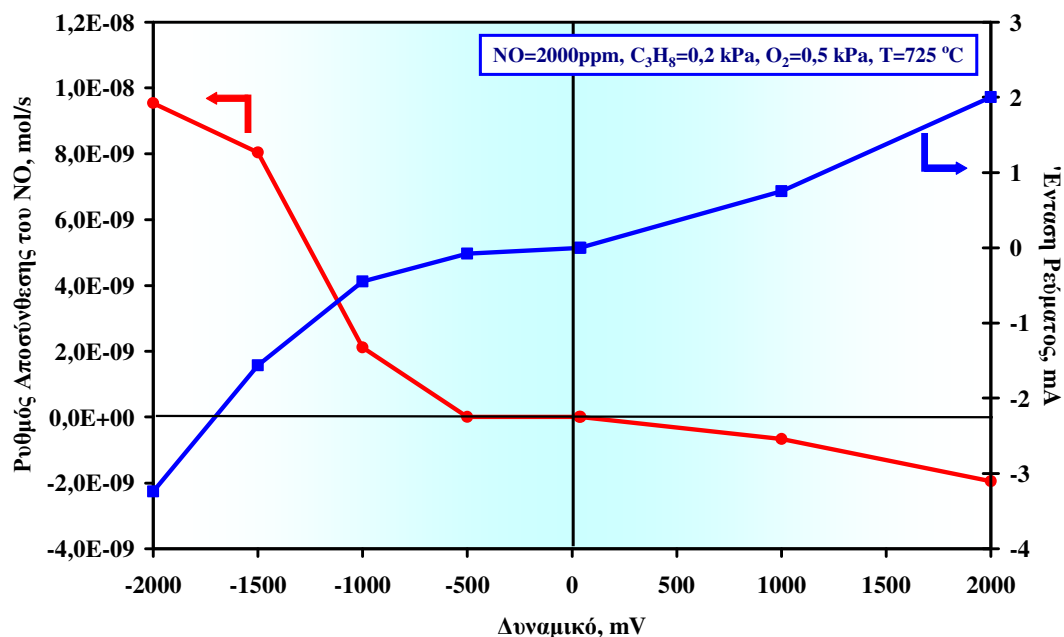


**Σχήμα 5.40.** Τυπικό διάγραμμα της μεταβατικής κατάστασης της συγκέντρωσης του NO με τον χρόνο κατά την επιβολή και τη διακοπή του επιβαλλόμενου δυναμικού, στους 675 °C, επιβαλλόμενο δυναμικό = -2000mV,  $P_{NO}=2000$ ppm,  $P_{O_2}=0,5$  kPa,  $P_{C_3H_8}=0,2$  kPa,  $F=40$ cm<sup>3</sup>/min.

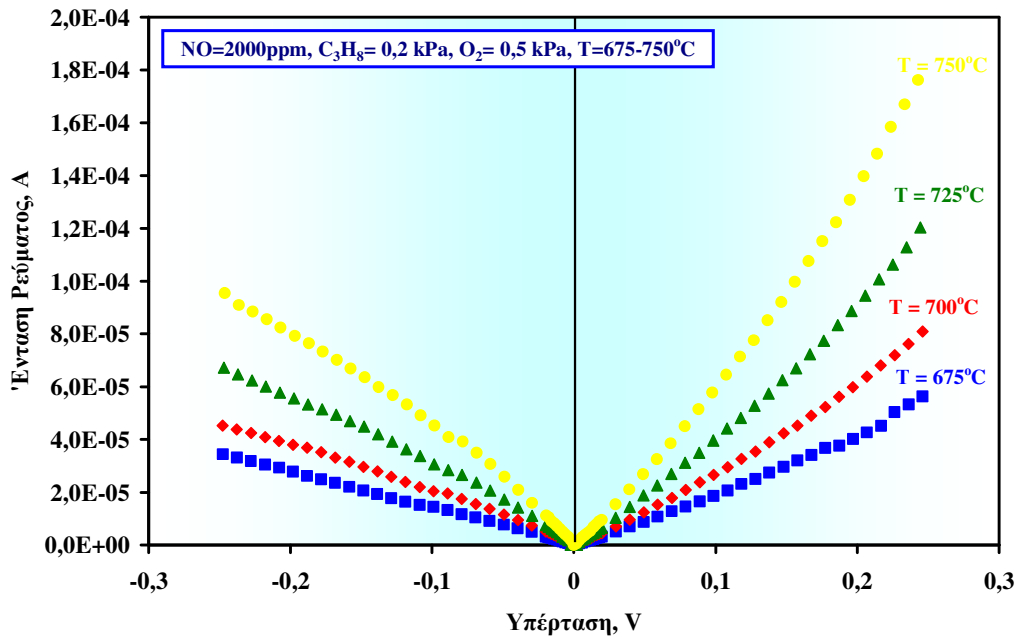
Το σχήμα 5.40 απεικονίζει ένα τυπικό πείραμα της μεταβατικής κατάστασης της συγκέντρωσης του NO με τον χρόνο κατά την επιβολή και τη διακοπή του επιβαλλόμενου δυναμικού, για την περίπτωση της αντίδρασης αναγωγής του NO παρουσία O<sub>2</sub> και C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> στους 675 °C. Με την επιβολή του καθοδικού δυναμικού (-2000 mV, ποτενσιοστατική λειτουργία), η συγκέντρωση του NO αμέσως αρχίζει να μειώνεται, ενώ μέσα σε 30 λεπτά επιτυγχάνεται περίπου 17% μετατροπή του NO. Αντίθετα, όταν το κύκλωμα ανοίγει οπότε και το ρεύμα που περνάει είναι μηδενικό, η συγκέντρωση του NO επιστρέφει στην αρχική της τιμή. Επαναλαμβάνοντας τον ίδιο κύκλο για δεύτερη φορά, σημειώθηκαν οι ίδιες ακριβώς μεταβολές, ενώ η 17% μετατροπή του NO επιτεύχθηκε πιο γρήγορα, μέσα σε χρονικό διάστημα 20 λεπτών.

Τέλος, για την μελέτη της επίδρασης της επιβολής ρευμάτων στον ρυθμό της αντίδρασης αποσύνθεσης του NO, πραγματοποιήθηκε επιβολή τόσο καθοδικών όσο και ανοδικών δυναμικών. Όπως φαίνεται και από το σχήμα 5.41, η επιβολή αρνητικών δυναμικών είχε σαν αποτέλεσμα την ενίσχυση του ρυθμού αποσύνθεσης του NO, σε αντίθεση με τα θετικά δυναμικά που οδήγησαν σε αρνητικές τιμές του ρυθμού αποσύνθεσης του NO. Στο σημείο αυτό πρέπει να

τονίσουμε ότι με τον όρο «αρνητικές τιμές του ρυθμού», εννοούμε τιμές ρυθμού μειωμένες σε σχέση με τον ρυθμό του ανοικτού κυκλώματος. Από την καμπύλη της εντάσεως του ρεύματος (μπλε καμπύλη) φαίνεται ότι για τα αντίστοιχα κατά απόλυτη τιμή επιβαλλόμενα δυναμικά, τα αρνητικά ρεύματα που διαρρέουν το κελίο είναι μεγαλύτερης εντάσεως από τα αντίστοιχα θετικά. Ο μειωμένος ρυθμός που παρατηρείται κατά την επιβολή θετικών δυναμικών, υποδηλώνει ότι στην περίπτωση αυτή σχηματίζεται NO αντί να διασπάται. Αυτό που πιθανότατα συμβαίνει, είναι ότι το προπάνιο οξειδώνεται από το οξυγόνο και σχηματίζει προπυλένιο το οποίο είναι πιο δραστικό από το προπάνιο, λόγω του ακόρεστου χημικού δεσμού που περιέχει στο μόριό του. Το προπυλένιο, με τη σειρά του ανάγει τόσο το NO όσο και το NO<sub>2</sub> που περιέχεται στα αντιδρώντα. Έτσι από την αναγωγή του NO<sub>2</sub> σχηματίζεται επιπλέον NO το οποίο μαζί με το NO που προϋπήρχε στο αντιδρών μίγμα και που ανάγεται πιο δύσκολα από το NO<sub>2</sub>, οδηγούν σε αύξηση της συγκέντρωσης του NO στο αντιδρών μίγμα, σε σχέση με το ανοικτό κύκλωμα.



**Σχήμα 5.41.** Εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης αποσύνθεσης του NO και της έντασης του ρεύματος από τα εφαρμοζόμενα δυναμικά,  $T=725\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{NO}}=2000\text{ppm}$ ,  $P_{\text{O}_2}=0,5\text{ kPa}$ ,  $P_{\text{C}_3\text{H}_8}=0,2\text{ kPa}$ ,  $F=40\text{cm}^3/\text{min}$ .



**Σχήμα 5.42.** Διαγράμματα Tafel σε σταθερή σύσταση αντιδρώντος μίγματος,  $T = 675-750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{NO} = 2000\text{ppm}$ ,  $P_{O_2} = 0,5\text{ kPa}$ ,  $P_{C_3H_8} = 0,2\text{ kPa}$ ,  $F = 40\text{cm}^3/\text{min}$ .

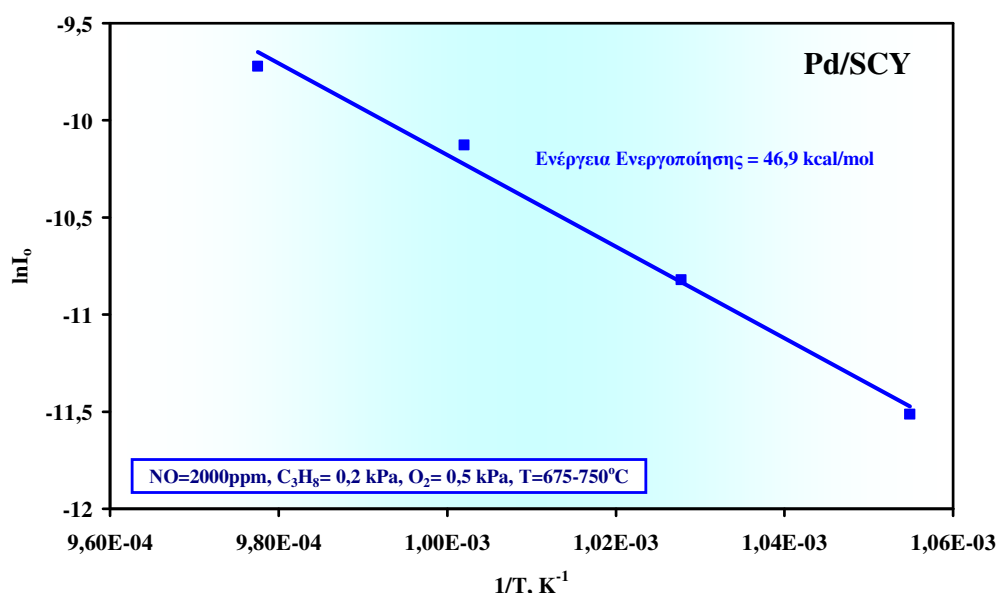
**Πίνακας 5.7.** Τιμές των εντάσεων των ρευμάτων ανταλλαγής ( $I_{o_a}, I_{o_c}$ ) και των αντίστοιχων ανοδικών και καθοδικών συντελεστών μεταφοράς φορτίου, για όλες τις πειραματικές συνθήκες (αντιδρώντα: NO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, O<sub>2</sub>).

2000ppm NO ,0,5% O <sub>2</sub> , 0,2% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		Ανοδικά			Καθοδικά		
T (°C)	I <sub>o(a)</sub> , mA/cm <sup>2</sup>	α <sub>a(a)</sub>	α <sub>c(a)</sub>	I <sub>o(c)</sub> , mA/cm <sup>2</sup>	α <sub>a(c)</sub>	α <sub>c(c)</sub>	
675	0,015	0,3	0,17	0,005	0,67	0,32	
700	0,025	0,31	0,14	0,01	0,67	0,24	
725	0,035	0,31	0,13	0,02	0,57	0,19	
750	0,045	0,34	0,17	0,03	0,67	0,2	
<i>E<sub>act</sub> (kcal/mol)</i>	<b>28,1</b>			<b>46,9</b>			

Και σ' αυτή την περίπτωση πραγματοποιήθηκε μελέτη των φαινομένων πόλωσης για το αέριο μίγμα 2000ppm NO, 0,5% O<sub>2</sub>, 0,2% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> σε He (σχήμα 5.42). Εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στο θερμοκρασιακό εύρος 675-750 °C. Από τις καμπύλες  $I - \eta$ , για ανοδικές υπερτάσεις και καθοδικές υπερτάσεις, υπολογίστηκαν οι τιμές των εντάσεων του ρεύματος ανταλλαγής ( $I_{o_a}$  για την ανοδική αντίδραση και  $I_{o_c}$  για την καθοδική αντίδραση αντίστοιχα) και των φαινομένων συντελεστών μεταφοράς φορτίου ( $\alpha_a$  και  $\alpha_c$  για την ανοδική αντίδραση και για την καθοδική αντίδραση), ακριβώς όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις. Παρατηρείται ότι οι ανοδικές και οι καθοδικές καμπύλες δεν

παρουσιάζουν συμμετρία ως προς τον άξονα  $y$ . Οι τιμές των ηλεκτροχημικών παραμέτρων που υπολογίστηκαν από τα ευθύγραμμα τμήματα των καμπύλων, φαίνονται στον πίνακα 5.7.

Η αντίδραση αναγωγής του NO παρουσία O<sub>2</sub> και C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, έλαβε χώρα καθοδικά (επιβολή αρνητικών δυναμικών) γι' αυτό και εξετάζεται η καθοδική λειτουργία του κελίου. Κατά την καθοδική, λοιπόν, λειτουργία παρατηρείται αύξηση και της έντασης του ρεύματος ανταλλαγής με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ οι τιμές των  $\alpha_{a(c)}$  και  $\alpha_{c(c)}$  δεν φαίνονται να επηρεάζονται από τη θερμοκρασία ( $\alpha_{a(c)} \approx 0,6$  και  $\alpha_{c(c)} = 0,25$ ). Οι χαμηλές τιμές των συντελεστών μεταφοράς φορτίου, υποδεικνύουν ότι λαμβάνουν χώρα φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Η ίδια ακριβώς συμπεριφορά, παρατηρήθηκε και απουσία O<sub>2</sub> και C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Τέλος, από τις τιμές των εντάσεων των καθοδικών ρευμάτων ανταλλαγής  $I_o$ , σε σχέση με τη θερμοκρασία (πίνακας 5.7), σχεδιάστηκε διάγραμμα Arrhenius (σχήμα 5.43) και από την κλίση της ευθείας υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης μεταφοράς πρωτονίων, η οποία βρέθηκε ίση με 46,9 kcal/mol. Η τιμή αυτή είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη που παρατηρήθηκε απουσία O<sub>2</sub> και C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η παρουσία του οξυγόνου στο αντιδρών μίγμα, δυσκολεύει την αντίδραση μεταφοράς πρωτονίων.

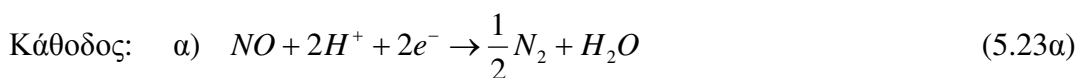


**Σχήμα 5.43.** Διάγραμμα Arrhenius των καθοδικών ρευμάτων ανταλλαγής,  $I_o$ , ως προς το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας,  $T=675-750$  °C,  $P_{NO}=2000$ ppm,  $P_{O_2}=0,5$  kPa,  $P_{C_3H_8}=0,2$  kPa,  $F=40$ cm<sup>3</sup>/min.

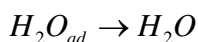
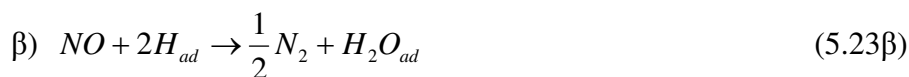
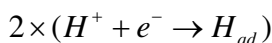


## 5.3.5.2. Ανάλυση του μηχανισμού

Στην τελευταία ενότητα, θα προταθεί κάποιος πιθανός μηχανισμός αντίδρασης που να περιγράφει όσο το δυνατόν καλύτερα την αντίδραση της ηλεκτροκαταλυτικής αναγωγής του NO και να βρίσκεται σε συμφωνία με τα πειραματικά μας αποτελέσματα. Οι αντιδράσεις που πιθανότατα λαμβάνουν χώρα στην άνοδο και στην κάθοδο του κελίου, είναι οι εξής:



ή



Το νερό διασπάται στην άνοδο, σε δύο πρωτόνια και ένα άτομο οξυγόνου, ενώ την ίδια στιγμή απελευθερώνονται δύο ηλεκτρόνια. Αντίστοιχα στην κάθοδο, το NO αντιδρά με τα δύο πρωτόνια και τα δύο ηλεκτρόνια, τα οποία έχουν μεταφερθεί εκεί διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη, προς το σχηματισμό μοριακού αζώτου και νερού (αντίδραση 5.23α). Η αντίδραση αυτή μπορεί να λάβει χώρα είτε στην τριεπιφάνεια αερίου – ηλεκτροδίου - ηλεκτρολύτη είτε στη διεπιφάνεια αερίου - στερεού ηλεκτρολύτη. Εναλλακτικά, στην κάθοδο δύναται να λαμβάνει χώρα και η εξής αλληλουχία αντιδράσεων (5.23β): Ένα πρωτόνιο ενώνεται με ένα ηλεκτρόνιο, οδηγώντας στο σχηματισμό ενός ατομικά προσροφημένου υδρογόνου. Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται δύο φορές, οπότε σχηματίζονται δύο ατομικά προσροφημένα υδρογόνα, τα οποία στη συνέχεια αντιδρούν με το NO και σχηματίζουν μοριακό άζωτο και ένα προσροφημένο μόριο νερού. Το τελευταίο, με τη σειρά του, εκροφάται ελευθερώνοντας μ' αυτό τον τρόπο μία ενεργή θέση στην επιφάνεια του παλλαδίου.

Όσον αφορά το μηχανισμό της αντίδρασης παρουσία C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> και O<sub>2</sub>, το C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> φαίνεται να αλληλεπιδρά με το NO. Αυτό το συμπεραίνουμε από την καμπύλη του

ρυθμού της αντίδρασης ως προς τη θερμοκρασία, η οποία είναι ηφαιστειακού τύπου. Αυτού του είδους οι καμπύλες αντιστοιχούν συνήθως σε μηχανισμό Langmuir–Hinselwood (L – H).

### 5.3.6. Συμπεράσματα

Μελετήθηκε η αντίδραση αναγωγής του N<sub>2</sub>O σε ΑΜΣΗ αγωγό πρωτονίων του τύπου Pd/SCY/Ag. Κατά την επιβολή αρνητικών δυναμικών παρατηρήθηκε μικρή ενίσχυση του ρυθμού και το φαινόμενο ήταν καθαρά Φαρανταϊκό (Λ=1). Σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος η ενέργεια ενεργοποίησης ήταν ίση με 20,1 kcal/mol ενώ κατά την επιβολή του μέγιστου καθοδικού δυναμικού (-2000mV) ήταν ίση με 14 kcal/mol. Η φαινόμενη τάξη της αντίδρασης ως προς το N<sub>2</sub>O ήταν περίπου ίση με 1 τόσο για το ανοικτό όσο και για το κλειστό κύκλωμα. Ο μηχανισμός της αντίδρασης περιλαμβάνει την προσρόφηση του N<sub>2</sub>O είτε στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου - καταλύτη, είτε στην τριεπιφάνεια N<sub>2</sub>O – καταλύτη - SCY, είτε στην διεπιφάνεια N<sub>2</sub>O - SCY. Η εφαρμογή καθοδικών δυναμικών βελτίωσε την προσρόφηση του N<sub>2</sub>O και επιτάχυνε την απελευθέρωση ενεργών κέντρων από τα προσροφημένα άτομα οξυγόνου. Κατά τη μελέτη των φαινομένων πόλωσης, για την καθοδική λειτουργία του κελίου, βρέθηκε ότι η μεταφορά μάζας ανταγωνίζεται τη μεταφορά φορτίου.

Η αναγωγή του N<sub>2</sub>O μελετήθηκε και παρουσία C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> και O<sub>2</sub>, σε συνθήκες, δηλαδή, που να προσομοιάζουν τα απαέρια βιομηχανιών παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος. Η παρουσία του C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ενίσχυσε την αναγωγή του N<sub>2</sub>O σε N<sub>2</sub>. Παρατηρήθηκε μικρή αύξηση του ρυθμού με την επιβολή αρνητικών δυναμικών. Σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος η ενέργεια ενεργοποίησης ήταν ίση με 19,7 kcal/mol, ενώ σε συνθήκες καθοδικής λειτουργίας ήταν ίση με 18,6 kcal/mol. Η μελέτη των φαινομένων πόλωσης για την καθοδική περιοχή υπερτάσεων, απέδειξε ότι η παρουσία του οξυγόνου στο αντιδρών μίγμα δυσκολεύει την αντίδραση μεταφοράς των πρωτονίων.

Η μελέτη της αντίδρασης αναγωγής του NO, πραγματοποιήθηκε ηλεκτροκαταλυτικά, καθώς σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος παρατηρήθηκε μηδενική μετατροπή του NO. Η επιβολή αρνητικών δυναμικών οδηγεί σε μετατροπή 20%, στη μέγιστη θερμοκρασία. Η ενέργεια ενεργοποίησης για

επιβαλλόμενο δυναμικό -2000 mV ήταν ίση με 63,6 kcal/mol. Από πειράματα της μεταβατικής κατάστασης της συγκέντρωσης του NO με τον χρόνο, κατά την επιβολή και τη διακοπή του επιβαλλόμενου δυναμικού, βρέθηκε ότι ο αριθμός των ενεργών κέντρων του Pd είναι ίσος με  $3,5 \times 10^{-6}$  gr-at Pd. Η φαινόμενη τάξη της αντίδρασης (επιβαλλόμενο δυναμικό -2000mV) βρέθηκε 0,26, υποδεικνύοντας ότι στο βραδύ στάδιο της αντίδρασης συμμετέχει ένα ενεργό ενδιάμεσο χημικό είδος που προέρχεται από το NO. Η μελέτη των φαινομένων πόλωσης, λαμβάνοντας υπόψη μόνο τις καθοδικές υπερτάσεις, υποδεικνύει τη μεταφορά μάζας.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε και η μελέτη της αντίδρασης αναγωγής του NO παρουσία C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> και O<sub>2</sub>, επίσης ηλεκτροκαταλυτικά. Στην περίπτωση αυτή παρατηρούνται καμπύλες του ρυθμού της αντίδρασης με τη θερμοκρασία, ηφαιστειακού τύπου, γεγονός που υποδηλώνει την ανταγωνιστική ρόφηση των αντιδρώντων στα ενεργά κέντρα του καταλύτη. Η επιβολή ανοδικών δυναμικών προκαλεί μείωση του ρυθμού της αντίδρασης, σε σχέση με τον ρυθμό που παρατηρήθηκε σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος. Και στην περίπτωση αυτή, η μελέτη των φαινομένων πόλωσης της καθοδικής λειτουργίας, απέδειξε την ύπαρξη φαινομένων μεταφοράς μάζας, ενώ η παρουσία του O<sub>2</sub> στο αντιδρών μίγμα φαίνεται να δυσκολεύει την αντίδραση μεταφοράς των πρωτονίων. Με την μελέτη αυτή, ολοκληρώθηκε το πρώτο μέρος των πειραμάτων της παρούσας διατριβής.

## 5.4. Βιβλιογραφία

- [1] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida and N. Tanaka, *Solid State Ionics*, **3** (4) (1981) 359
- [2] C. Kokkofitis, M. Ouzounidou, A. Skodra and M. Stoukides, *Solid State Ionics*, **178** (2007) 507
- [3] K. Mori, *JP Patent*, 62-128901 (1987)
- [4] K. Mori, *JP Patent*, 62-139889 (1987)
- [5] H. Iwahara, H. Uchida, K. Marimoto, S. Hosogi, *J. Appl. Electrochem.* **19** (1989) 448
- [6] S. Hamakawa, T. Hibino, H. Iwahara, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) 1720
- [7] L.S. Woldman, V.D. Sokolovskii, *Catal. Letters* **8** (1991) 61
- [8] P.-H. Chiang, D. Eng, M. Stoukides, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) L11
- [9] P.-H. Chiang, D. Eng, H. Alqahtany, M. Stoukides, *Solid State Ionics* **53-56** (1992) 135
- [10] S. Hamakawa, T. Hibino, H. Iwahara, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 459
- [11] J. Langguth, R. Dittmeyer, H. Hofmann, G. Tomandl, *Appl. Catal.* **158** (1997) 287
- [12] T. Terai, X. Li, K. Tomishige, K. Fugimoto, *Chem. Lett.* (1999) 323
- [13] V.D. Belyaev, V.V. Galvita, V.P. Gorelov, V.A. Sobyenin, *Catal. Letters* **30** (1995) 181
- [14] T. Hibino, S. Hamakawa, T. Suzuki, H. Iwahara, *J. Appl. Electrochem.* **24** (1994) 126
- [15] W.G. Coors, *J. Power Sources* **118** (2003) 150
- [16] W.G. Coors, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) A994
- [17] S. Yamaguchi, S. Yamamoto, B. Tsuchiya, S. Nagata, T. Shishido, *J. Power Sources* **145** (2005) 712
- [18] H. Iwahara, H. Uchida, S. Tanaka, *J. Appl. Electrochem.* **16** (1986) 663
- [19] G. Karagiannakis, C. Kokkofitis, S. Zisekas, M. Stoukides, *Catal. Today* **104** (2005) 219
- [20] G. Karagiannakis, S. Zisekas, C. Kokkofitis, M. Stoukides, *Appl. Catal., A Gen.* **301** (2006) 265
- [21] K. Makri, A. Buckenhoubt, J. Luyten, C.G. Vayenas, *Ionics* **2** (1996) 282
- [22] A. Thursfield, S. Brosda, C. Pliangos, T. Schober, C.G. Vayenas, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 3779
- [23] D. Poulidi, M.A. Castillo-del-Rio, R. Salar, A.I. Thursfield, I.S. Metcalfe, *Solid State Ionics* **162-163** (2003) 305
- [24] H. Iwahara, *Solid State Ionics* **77** (1995) 289
- [25] S.F. Palguez, *Russ. J. Appl. Chem.* **71** (1998) 5
- [26] H. Matsumoto, K. Takeuchi, H. Iwahara, *Solid State Ionics* **125** (1999) 377
- [27] E.J. Granite, T.O'Brien, *Fuel Process. Technol.* **86** (2005) 1423
- [28] H. Matsumoto, M. Okubo, S. Hamajima, K. Katahira, H. Iwahara, *Solid State Ionics* **152-153** (2002) 715
- [29] H. Matsumoto, T. Shimura, H. Iwahara, T. Higuchi, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Kawada, J. Misusaki, *J. Alloys Compd.* **408-412** (2006) 456
- [30] C. Kokkofitis, M. Ouzounidou, A. Skodra, M. Stoukides, *Solid State Ionics* **178** (2007) 475
- [31] G. Karagiannakis, S. Zisekas, M. Stoukides, *Solid State ionics* **162-163** (2003) 313
- [32] H. Iwahara, *Solid State Ionics* **28-30** (1988) 573
- [33] H. Iwahara, H. Matsumoto, K. Takeuchi, *Solid State Ionics* **136-137** (2000) 133
- [34] J. Guan, S.E. Dorris, U. Balachandran, M. Liu, *Solid State Ionics* **100** (1997) 45
- [35] H. Iwahara, T. Hibino, T. Sunano, *J. Appl. Electrochem.* **26** (1996) 829
- [36] T. Kobayashi, K. Abe, Y. Ukyo, H. Matsumoto, *Solid State Ionics* **138** (2001) 243
- [37] T.J. Kirk, J. Winnick, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 3494
- [38] D. Peterson, J. Winnick, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) L55
- [39] T. Kobayashi, K. Abe, Y. Ukyo, H. Iwahara, *Solid State Ionics* **134** (2000) 241
- [40] T. Kobayashi, K. Yamazaki, K. Abe, Y. Ukyo, H. Iwahara, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **108** (2000) 554
- [41] T. Kobayashi, K. Abe, Y. Ukyo, H. Iwahara, *Solid State Ionics* **154-155** (2002) 699
- [42] G. Marnellos, M. Stoukides, *Science* **282** (1998) 95
- [43] G. Marnellos, S. Zisekas, M. Stoukides, *J. Catal.* **193** (2000) 80
- [44] C.G. Yokari, G.E. Pitselis, D.G. Polydoros, A.D. Katsaounis, C.G. Vayenas, *J. Phys. Chem., A* **104** (2000) 10600
- [45] Y.H. Xie, J.D. Wang, R.Q. Liu, X.T. Su, *Solid State Ionics* **168** (2004) 117
- [46] S.Z. Li, R.Q. Liu, Y.H. Xie, S. Feng, J.D. Wang, *Solid State Ionics* **168** (2004) 117
- [47] S.Z. Li, R.Q. Liu, J.D. Wang, Y.H. Xie, F. Yue, *J. Solid State Electrochem.* **9** (2005) 201
- [48] R.Q. Liu, Y.H. Xie, J.D. Wang, S.Z. Li, B.H. Wang, *Solid State Ionics* **177** (2006) 73

- [49] G.E. Pitselis, P.D. Petrolekas, C.G. Vayenas, *Ionics* **3** (1997) 110
- [50] A. Skodra, M. Ouzounidou, M. Stoukides, *Solid State Ionics* **177** (2006) 2217-2220
- [51] H. Iwahara, *Solid State Ionics* **125** (1999) 271.
- [52] T. Scherban, W.K. Lee, A.S. Nowick, *Solid State Ionics* **28/30** (1988) 585.
- [53] I. Kosacki, J. Schoonman, M. Balkanski, *Solid State Ionics* **57** (1992) 345.
- [54] N. Bonanos, K.S. Knight, B. Ellis, *Solid State Ionics* **79** (1995) 161.
- [55] K.D. Kreuer, A. Fuchs, J. Maier, *Solid State Ionics* **77** (1995) 157.
- [56] T. Matzke, PhD Thesis, University of Bonn, 1995
- [57] T. Matzke, U. Stimming, C. Karmonik, M. Soetratmo, R. Hempelmann, F. Guthoff, *Solid State Ionics* **86-88** (1996) 621
- [58] H. Uchida, H. Kimura, H. Iwahara, *Journal of Applied Electrochemistry* **20** (1990) 390
- [59] N. Bonanos, M. Mogensen, *Solid State Ionics* **97** (1997) 483
- [60] D. Kek, N. Bonanos, *Solid State Ionics* **125** (1999) 345
- [61] D. Kek, N. Bonanos, M. Mogensen, S. Pejovnik, *Solid State Ionics* **131** (2000) 249
- [62] D. Kek, N. Bonanos, *Vacuum* **61** (2001) 453
- [63] P.H. Chiang, D. Eng, M. Stoukides, *Solid State Ionics* **67** (1994) 179
- [64] G. Marnellos, A. Kyriakou, F. Florou, T. Angelidis, M. Stoukides, *Solid State Ionics* **125** (1999) 279
- [65] S. Zisekas, G. Karagiannakis, M. Ouzounidou, A. Skodra, M. Stoukides, *Ionics* **9** (2003) 115
- [66] S. Zisekas, C. Dedeloudis, C. Stournaras, M. Stoukides, *Solid State Ionics* **175** (2004) 589
- [67] S. Zisekas, G. Karagiannakis, M. Stoukides, *Solid State Ionics* **176** (2005) 2929
- [68] C. Athanassiou, G. Pekridis, N. Kaklidis, K. Kalimeri, S. Vartzoka, G. Marnellos, *International Journal of Hydrogen Energy* **32** (2007) 38
- [69] J.O.M. Bockris, A.K.N. Redly, *Mod. Electrochem.* Plenum Press, New York, 1977
- [70] D.Y. Wang, A.S. Nowick, *Journal of the Electrochemical Society*, **128** (1981) 55
- [71] T.M. Gur and R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **126** (1979) 1067
- [72] T. Hibino, *J. Applied Electrochemistry* **25** (1995) 203
- [73] S.H. Langer, *Platinum Metals Rev.* **36** (1992) 202
- [74] T. Kobayashi, S. Morishita, K. Abe, H. Iwahara, *Solid State Ionics* **86 - 88** (1996) 603
- [75] F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* **9** (1996) 25.
- [76] C.G. Takoudis and L.D. Schmidt, *J. Catal.* **80** (1983) 274
- [77] F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* **9** (1996) 25.
- [78] F. Dhainaut, S. Pietrzik, P. Granger, *Appl. Catal. B: Environmental* **70** (2007) 100
- [79] F. Dhainaut, S. Pietrzik, P. Granger, *Catalysis Today*, **119** (2007) 94
- [80] H. Wise, M.F. Frech, *J. Chem. Phys.*, **20** (1952) 22
- [81] G.E. Marnellos, E.A. Efthimiadis, I.A. Vasalos, *Applied Catalysis B: Environmental* **48** (2004) 1

## 6

## ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

**6. Παραγωγή Υδρογόνου και Ηλεκτρικής Ενέργειας**

Στις μέρες μας, έχει δοθεί ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην «οικονομία του υδρογόνου». Το ενδιαφέρον αυτό έχει αυξηθεί σημαντικά λόγω της προοπτικής ανάδειξης ενός νέου δικτύου ενέργειας, το οποίο θα παρέχει καθαρές και βιώσιμες ενεργειακές λύσεις. Η οικονομία που βασίζεται στη χρήση του υδρογόνου, ως το βασικό ενεργειακό φορέα, μπορεί να επιλύσει μόνιμα όλες τις αβεβαιότητες και τα ερωτηματικά σχετικά με την εξάντληση των ορυκτών καυσίμων, την ατμοσφαιρική ρύπανση και την αλλαγή του παγκόσμιου κλίματος που οφείλεται κυρίως στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και στα προβλήματα που δημιουργούνται λόγω της καταστροφής του στρατοσφαιρικού όζοντος. Το υδρογόνο ως καύσιμο, προσφέρει την δυνατότητα ενός αξιόπιστου και ανανεώσιμου ενεργειακού συστήματος, το οποίο θα έχει σχεδόν μηδενικές εκπομπές αέριων ρύπων και κυρίως διοξειδίου του άνθρακα. Ωστόσο, η επερχόμενη «οικονομία του υδρογόνου», απαιτεί εντατική έρευνα σε διάφορα επιστημονικά πεδία, όπως είναι η παραγωγή του υδρογόνου [1,2,3,4].

Η κλιμάκωση των υποδομών του υδρογόνου σε παγκόσμιο επίπεδο, θα πρέπει να συνοδεύεται από την ανάλογη αύξηση της παραγωγής του, από ενώσεις που περιέχουν υδρογόνο (π.χ. νερό, ορυκτά καύσιμα, βιομάζα) [1,4,5,6,7]. Η ηλεκτρόλυση είναι μία μέθοδος κατά την οποία οι εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα είναι αμελητέες. Η μέθοδος αυτή θα μπορέσει να είναι οικονομικά

αποτελεσματική μόνο όταν η απαιτούμενη για την ηλεκτρόλυση ενέργεια θα παρέχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Βέβαια, στις μέρες μας, η εκμετάλλευση και η χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι περισσότερο δαπανηρή σε σχέση με άλλες πηγές ενέργειας. Ωστόσο αναμένεται ότι στο προσεχές μέλλον θα αναπτυχθούν προηγμένες τεχνολογίες χαμηλού κόστους οι οποίες θα επιτρέψουν την εκμετάλλευση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας σε βιομηχανικής κλίμακας εφαρμογές [2,8]. Μέχρι σήμερα, η ηλεκτρόλυση είναι λιγότερο αποδοτική μέθοδος σε σχέση με την παραγωγή υδρογόνου από τα ορυκτά καύσιμα (σύμφωνα με τις απαιτούμενες ποσότητες ενέργειας και κατά συνέπεια το υψηλό κόστος), και αυτή η πραγματικότητα δεν αναμένεται να αλλάξει στις ερχόμενες δεκαετίες [5-9]. Σήμερα, το 96% της παγκόσμιας παραγωγής υδρογόνου προέρχεται από την καταλυτική αναμόρφωση των ορυκτών καυσίμων [π.χ. φυσικό αέριο (60-90% CH<sub>4</sub>), αέρια κλάσματα πετρελαίου] [6,7,9,10,11]. Παράλληλα, σημαντικές ερευνητικές προσπάθειες έχουν εστιαστεί στην εφαρμογή των Αντιδραστήρων Μεμβράνης Στερεών Ηλεκτρολυτών (ΑΜΣΗ) για την παραγωγή υδρογόνου.

### 6.1. Παραγωγή Υδρογόνου σε ΑΜΣΗ

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από το νερό, μέσω της ηλεκτρόλυσης του ατμού ή του νερού, και από τους υδρογονάνθρακες με μία από τις ακόλουθες διεργασίες: αναμόρφωση του ατμού, μερική οξείδωση, αφυδρογόνωση και αυτοθερμική αναμόρφωση.

Σε όλες τις μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί σε ΑΜΣΗ, οι οποίες αφορούν στην παραγωγή υδρογόνου, ο στερεός ηλεκτρολύτης ήταν είτε αγωγός ιόντων οξυγόνου, O<sup>2-</sup>, (π.χ. κυρίως Yttria Stabilized Zirconia, YSZ) ή αγωγός πρωτονίων, H<sup>+</sup>, (π.χ. κυρίως SrCe<sub>0.95</sub>Yb<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub>, SCY). Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε δύο κυρίως λόγους:

1. Οι ΑΜΣΗ O<sup>2-</sup> χρησιμοποιούνται ευρέως σε όλες τις μελέτες. Για σχεδόν δύο δεκαετίες, χρησιμοποιούνταν μόνο ΑΜΣΗ O<sup>2-</sup> [12]. Μόλις στις αρχές του 1980, ο Iwahara και οι συνεργάτες του ανακάλυψαν συγκεκριμένα υλικά, τα οποία εμφάνιζαν επαρκή πρωτονιακή αγωγιμότητα, σε υψηλές θερμοκρασίες (T>600 °C), και από τότε υπάρχουν πολλές μελέτες που ασχολούνται με ΑΜΣΗ H<sup>+</sup> [13]. Ακολούθως, χρησιμοποιήθηκαν σε αρκετές περιπτώσεις και διάφοροι άλλοι

κατιονικοί ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ), ανιονικοί ( $\text{F}^-$ ), καθώς και μικτοί αγωγοί ιόντων – ηλεκτρονίων ( $\text{O}^{2-}\text{e}^-$ ,  $\text{H}^+\text{e}^-$ ,  $\text{O}^{2-}\text{H}^+$ ) [14].

2. Τα πλεονεκτήματα των ΑΜΣΗ ενισχύονται στις περιπτώσεις όπου ένα αντιδρών (π.χ. το  $\text{O}_2$ ) ή ένα προϊόν (π.χ. το  $\text{H}_2$ ) μιας χημικής αντίδρασης είναι το ηλεκτρο-ενεργό χημικό είδος που μεταφέρεται διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη. Επομένως, είναι ξεκάθαρο ότι οι ΑΜΣΗ  $\text{O}^{2-}$  ή  $\text{H}^+$  είναι οι πιο κατάλληλοι αντιδραστήρες για την παραγωγή υδρογόνου.

Πρέπει σε αυτό το σημείο να αναφερθεί, ότι η πλειοψηφία των μελετών που έχουν πραγματοποιηθεί σε ΑΜΣΗ, αντιστοιχούν σε πειράματα εργαστηριακής κλίμακας. Για το λόγο αυτό, οι όγκοι των αντιδραστήρων που χρησιμοποιήθηκαν, κυμαίνονταν μεταξύ  $50\text{-}70\text{ cm}^3$ , ενώ οι τυπικές ροές των αερίων μιγμάτων κυμαίνονταν μεταξύ  $50\text{-}150\text{ cm}^3/\text{min}$ .

## **6.2. Παραγωγή Υδρογόνου σε ΑΜΣΗ αγωγών ιόντων οξυγόνου**

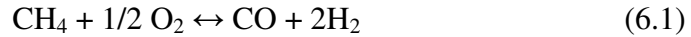
Έχουν χρησιμοποιηθεί κατά καιρούς διάφορες αντιδράσεις για την παραγωγή υδρογόνου σε ΑΜΣΗ  $\text{O}^{2-}$ . Η πλειοψηφία τους, αφορά στη μερική οξείδωση υδρογονανθράκων (κυρίως του μεθανίου και πιο πρόσφατα των ανώτερων υδρογονανθράκων) προς αέριο σύνθεσης, ενώ η αναμόρφωση των υδρογονανθράκων (είτε με ατμό είτε η ξηρή με  $\text{CO}_2$ ) στις περισσότερες περιπτώσεις συνδυάζεται με τη λειτουργία κελίων καυσίμου (εσωτερική αναμόρφωση).

### **6.2.1. Μερική οξείδωση υδρογονανθράκων**

Το μεθάνιο καθώς και άλλοι υδρογονάνθρακες, μπορούν να μετατραπούν σε υδρογόνο μέσω της μερικής οξείδωσης, η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί καταλυτικά ή μη καταλυτικά ή με συνδυασμό αυτών των δύο περιπτώσεων. Η μερική οξείδωση είναι μία διεργασία αναμόρφωσης κατά την οποία το καύσιμο οξειδώνεται μερικώς μέσω μιας εξώθερμης αντίδρασης, η οποία παρέχει θερμότητα στις άλλες αντιδράσεις που διεξάγονται στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης. Το οξυγόνο που τροφοδοτείται στο σύστημα, βρίσκεται σε υποστοιχειομετρική αναλογία, έτσι ώστε να σχηματίζεται τόσο  $\text{CO}$  όσο και  $\text{CO}_2$ . Η



αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου μπορεί να μετατρέψει το CO, που παράγεται από την πρώτη αντίδραση, περαιτέρω σε CO<sub>2</sub>. Οι σχετικές αντιδράσεις είναι οι εξής:



Η μερική οξείδωση του μεθανίου πραγματοποιείται σε ετερογενείς καταλυτικούς αντιδραστήρες, που εμφανίζουν υψηλή εκλεκτικότητα προς την παραγωγή CO/H<sub>2</sub> στην θερμοκρασία των 850 °C [15]. Παρόλο που η μερική οξείδωση παράγει μικρότερους λόγους H<sub>2</sub>/CO, αποτελεί μία πολύ σημαντική αντίδραση γιατί, σε αντίθεση με την αναμόρφωση των υδρογονανθράκων, είναι εξώθερμη και πραγματοποιείται με υψηλό ρυθμό.

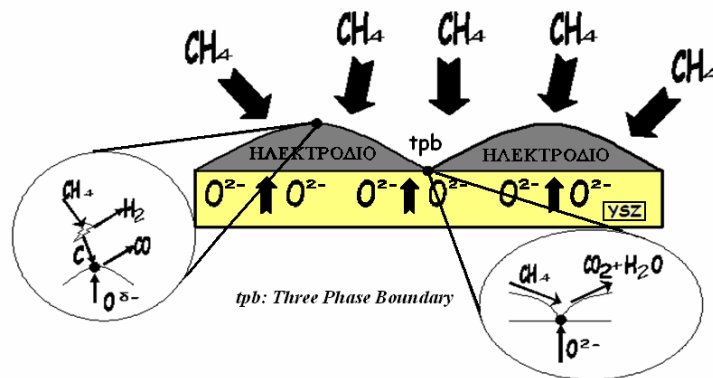
Η πλειοψηφία των εργασιών που έχουν πραγματοποιηθεί σε ΑΜΣΗ O<sup>2-</sup>, αφορούν στη μερική ή εκλεκτική οξείδωση των υδρογονανθράκων. Οι περισσότερες από αυτές ασχολούνται με τη μερική οξείδωση του μεθανίου είτε σε ΑΜΣΗ είτε εσωτερικά σε κελίο καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC). Πρόσφατα, έχει δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στην εκλεκτική οξείδωση των ανώτερων υδρογονανθράκων και της αιθανόλης.

#### 6.2.1.1. Μερική Οξείδωση του CH<sub>4</sub>

Η ηλεκτρο-καταλυτική μερική οξείδωση του μεθανίου προς αέριο σύνθεσης, έχει μελετηθεί σε διάφορα ηλεκτρόδια / καταλύτες, αλλά κυρίως σε Fe, Rh, Ag, Pt, Ru και Ni. Όσον αφορά την καταλυτική συμπεριφορά της αντίδρασης, οι Hickman και Schmidt [16,17] αναφέρουν την παραγωγή υδρογόνου σε Pt και Rh και σε θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 927-1127 °C, ενώ οι Tsang et al. [18] ανέφεραν ότι τα μέταλλα μετάπτωσης ή τα ευγενή μέταλλα, όπως είναι τα Ni, Ru, Rh, Pd, Ir και Pt εναποτεθειμένα σε αλουμίνα, είναι ενεργά ακόμα και σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 800 °C, με βάση το μηχανισμό καύσης / αναμόρφωσης. Σε καταλύτη ροδίου, Rh, η αντίδραση λαμβάνει χώρα μέσω της διάσπασης του CH<sub>4</sub> σε CH<sub>x</sub>, η οποία ακολουθείται από την αντίδραση ανάμεσα στα CH<sub>x</sub> και τα O<sub>(ads)</sub> [16,17]. Σε νικέλιο, Ni, ο σχηματισμός του άνθρακα

πραγματοποιείται μέσω της διάσπασης των προσροφημένων  $\text{CH}_x$  σε προσροφημένα άτομα C, με την ταυτόχρονη παραγωγή  $\text{H}_2$  [18].

Οι Alqahtany et al. μελέτησαν την επίδραση δύο πηγών οξυγόνου, του αέριου μοριακού οξυγόνου και του ηλεκτροχημικού οξυγόνου, στην μετατροπή του μεθανίου και την εκλεκτικότητα ως προς την παραγωγή αερίου σύνθεσης, σε ηλεκτρόδια Fe και σε ΑΜΣΗ αγωγού  $\text{O}^{2-}$  (YSZ) σε ένα θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 800-950 °C [19]. Θεωρώντας ότι ο σχηματισμός του άνθρακα λαμβάνει χώρα μέσω της διάσπασης των μεθυλικών ριζών [20], οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι παρόλο που η ηλεκτροχημική άντληση ευνοεί την παραγωγή CO δεν επηρεάζει καθόλου την παραγωγή του  $\text{H}_2$  [19,21].



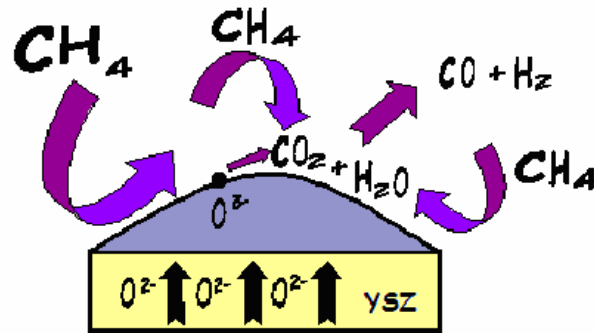
**Σχήμα 6.1.** Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού της άμεσης μερικής οξειδωσης.

Οι Takehira et al. μελέτησαν την αντίδραση της μερικής οξειδωσης του μεθανίου σε Rh στους 500 °C, επικεντρώνοντας το ενδιαφέρον τους στη διάχυση των  $\text{O}^{2-}$  στην επιφάνεια της ανόδου, μία διεργασία η οποία φαινόταν να ευνοεί τον μηχανισμό της άμεσης μερικής οξειδωσης [22,23,24]. Η μορφολογία καθώς και η οξειδωτική κατάσταση της ανόδου επηρέαζαν σημαντικά την αντίδραση [22,23], με την οξειδωμένη καταλυτική επιφάνεια να ευνοεί την πλήρη καύση, ενώ με αναγωγή του καταλύτη ευνοούνταν η αντίδραση της μερικής οξειδωσης [23,24]. Σύμφωνα με προηγούμενες εργασίες [25], προτάθηκε ο μηχανισμός που φαίνεται στο σχήμα 6.1, το οποίο περιλαμβάνει δύο τύπους ενεργών περιοχών, μία στην τριεπιφάνεια αέριας φάσης/Rh/YSZ (tpb), όπου ευνοείται η πλήρης καύση και μία δεύτερη στην διεπιφάνεια αέριας φάσης/Rh, όπου τα ανιόντα  $\text{O}^{2-}$  μετατρέπονται σε προσροφημένα επιφανειακά οξυγόνα και αντιδρούν με το  $\text{CH}_4$  για να παράγουν CO και  $\text{H}_2$  [24]. Κατά τη διάρκεια της ηλεκτροχημικής άντλησης του οξυγόνου, η οξειδωτική κατάσταση του Rh καθοριζόταν από την ανταγωνιστική κατανάλωση

του οξυγόνου από το Rh ή το CH<sub>4</sub> [23]. Με την αύξηση της παροχής των O<sup>2-</sup>, η επιφάνεια του Rh οξειδωνόταν και γινόταν πιο ενεργή για την πλήρη οξείδωση [25]. Επίσης, η ηλεκτροχημική άντληση των O<sup>2-</sup> επηρέασε σημαντικά την μορφολογία της επιφάνειας της ανόδου Rh, και ως φυσικό επακόλουθο η παραγωγή του υδρογόνου αυξήθηκε σημαντικά.

Οι Baranova et al. [26] μελέτησαν την καταλυτική ενεργότητα του ηλεκτροδίου/καταλύτη Rh-TiO<sub>2</sub>, που εναποτέθηκε στην YSZ, ως προς την μερική οξείδωση του μεθανίου προς παραγωγή αερίου σύνθεσης. Για ένα μεγάλο εύρος διαφορετικών αναλογιών CH<sub>4</sub> / O<sub>2</sub>, στους 550 °C, επιτεύχθηκε υψηλή εκλεκτικότητα ως προς το CO (97%), με τον καταλύτη του Rh να έχει δύο διακριτές επιφανειακές καταστάσεις, μία ενεργή (μεταλλικό ρόδιο) και μία αδρανή (οξείδιο του ροδίου). Οι Galvita et al. [27,28], χρησιμοποίησαν ηλεκτρόδια Ni σε ένα θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 750 και 850 °C, όπου ο μηχανισμός της άμεσης μερικής οξείδωσης επικρατεί και βρίσκεται κοντά σε θερμοδυναμική ισορροπία. Σε αντίθεση με προηγούμενες εργασίες [18], η αύξηση της ροής των αντιδρώντων, σε σταθερές συγκεντρώσεις αντιδρώντων, δεν επηρέασε την εκλεκτικότητα, αποκλείοντας τον μηχανισμό καύσης / αναμόρφωσης. Οι Sobyenin et al. μελέτησαν την ηλεκτροκαταλυτική μερική οξείδωση του μεθανίου σε ηλεκτρόδια Pt, Ni, Ag, Fe και Pt/CeO<sub>2</sub> [29,30] στους 660-850 °C και σε αναλογίες CH<sub>4</sub> / O<sub>2</sub> ίσες με 0,8-2, όπου πέτυχαν υψηλή μετατροπή. Αποδείχτηκε ότι οι θερμοκρασίες 800-850 °C και οι αναλογίες CH<sub>4</sub> / O<sub>2</sub> ίσες με 1-2, αποτελούν τις βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης στις οποίες επιτεύχθηκε η πλήρης μετατροπή του ηλεκτροχημικού οξυγόνου καθώς και αναλογία H<sub>2</sub> / CO ίση με 2.

Οι Semin et al. [31] μελέτησαν την αντίδραση σε ηλεκτρόδια Pt στους 800 °C, και ανέφεραν μετατροπή μεθανίου και εκλεκτικότητα ως προς το CO της τάξης του 97% και 95%, αντίστοιχα. Αυξάνοντας την ογκομετρική ροή των αντιδρώντων ή μειώνοντας την αναλογία CH<sub>4</sub> / O<sub>2</sub>, μειωνόταν η εκλεκτικότητα της μερικής οξείδωσης, ενώ ενισχυόταν η μετατροπή του μεθανίου. Η κατανομή των προϊόντων ήταν κοντά σε αυτή που αναμενόταν από τη θερμοδυναμική ισορροπία, υποθέτοντας έτσι τον μηχανισμό της καύσης / αναμόρφωσης (σχήμα 6.2).



**Σχήμα 6.2.** Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού καύσης/αναμόρφωσης.

Οι Hamakawa et al. [32,33], χρησιμοποίησαν Ni εναποτεθειμένο σε  $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-a}$  ως ηλεκτρόδιο / καταλύτη. Η ηλεκτροχημική άντληση  $\text{O}^{2-}$  ενίσχυσε την απόδοση και την εκλεκτικότητα του CO, ενώ το ηλεκτρόδιο  $\text{Ni}-\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-a}$  εμφάνισε σταθερότητα και ανθεκτικότητα όσον αφορά την εναπόθεση του άνθρακα. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στην οξείδωση του μεθανίου από το πλεγματοικό οξυγόνο στη διεπιφάνεια  $\text{Ni} - \text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-a}$ , η οποία εμφανίζει υψηλή αγωγιμότητα  $\text{O}^{2-}$ . Γενικότερα, τα ηλεκτρόδια Ni/περοβσκιτών (π.χ.  $\text{Ni}/(\text{Ca},\text{Sr})\text{TiO}_3$  ή  $\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$ ) παρουσιάζουν μεγάλη ενεργότητα ως προς την οξείδωση του μεθανίου και μικρή εναπόθεση άνθρακα, με μοναδικό μειονέκτημα την χαμηλή τους ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Οι Iwahara et al. [34] αναφέρουν ότι ηλεκτρόδια  $\text{CaTiO}_3$  υποκατεστημένα από  $\text{Fe}^{3+}$ , εμφανίζουν αξιόλογη ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, με τους ρυθμούς σχηματισμού των CO και  $\text{H}_2$  να αυξάνονται γραμμικά με το επιβαλλόμενο ρεύμα, ενώ δεν παρατηρήθηκε καθόλου σχηματισμός  $\text{CO}_2$ . Στην περίπτωση που η ηλεκτροχημική τροφοδοσία  $\text{O}^{2-}$  ξεπερνούσε τον ρυθμό της αντίδρασης, ο ρυθμός μειωνόταν δραματικά λόγω της οξείδωσης του Ni προς NiO. Οι Tsiakaras et al. [35], χρησιμοποίησαν το  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  (LSCF) οξείδιο τύπου περοβσκίτη ως ηλεκτρόδιο / καταλύτη, προκειμένου να μελετήσουν την μερική οξείδωση του μεθανίου. Η παρατηρούμενη κατανομή των προϊόντων εξηγήθηκε λαμβάνοντας υπόψη τον μηχανισμό της καύσης / αναμόρφωσης (σχήμα 6.2). Όσον αφορά το οξυγόνο της αέριας φάσης, στον προτεινόμενο μηχανισμό συμμετείχαν δύο είδη οξυγόνου. Το ασθενώς ροφημένο ηλεκτρόφιλο οξυγόνο οδήγησε στον αρχικό σχηματισμό  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$ , ενώ ο σχηματισμός του ισχυρά δεσμευμένου CO αποδόθηκε στο πλεγματοικό οξυγόνο του περοβσκίτη. Στη συνέχεια, το CO αντιδρούσε με το παραγόμενο  $\text{H}_2\text{O}$ .

Η ερευνητική ομάδα του Takita [36,37,38,39], μελέτησε την εσωτερική μερική οξείδωση του μεθανίου σε ηλεκτρόδια Ni στους 1000 °C. Χρησιμοποιήθηκαν πολλοί στερεοί ηλεκτρολύτες αγωγοί ιόντων οξυγόνου [π.χ. 16 mol%  $Y_2O_3$ -stabilized  $ZrO_2$  (YSZ), 15 mol% CaO-stabilized  $ZrO_2$  (CSZ),  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$  (SDC) και  $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$  (LSGM)] [36,37]. Σε όλες τις περιπτώσεις επιτεύχθηκε η ταυτόχρονη παραγωγή θερμότητας, ηλεκτρικής ενέργειας και αερίου σύνθεσης. Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, καθώς και η μέγιστη πυκνότητα ισχύος επηρεαζόταν από το είδος του στερεού ηλεκτρολύτη και κυρίως από την αγωγιμότητα σε  $O^{2-}$ , ενώ η αναλογία  $CO / H_2$  επηρεαζόταν ελάχιστα. Από όλους τους εξεταζόμενους στερεούς ηλεκτρολύτες, η υψηλότερη πυκνότητα ισχύος καθώς και η μεγαλύτερη απόδοση σε παραγωγή αερίου σύνθεσης, επιτεύχθηκε με τον περοβσκίτη LSGM. Επίσης, βρέθηκε ότι με την προσθήκη μικρής ποσότητας Fe [38] ή Co [39] αυξανόταν η αγωγιμότητα των  $O^{2-}$  του LSGM.

#### 6.2.1.2. Μερική οξείδωση ανώτερων υδρογονανθράκων

Πρόσφατα, το ερευνητικό ενδιαφέρον έχει στραφεί προς τη μερική οξείδωση ανώτερων υδρογονανθράκων ( $C_2$ - $C_4$ ) σε ΑΜΣΗ. Η αλήθεια είναι, ότι ο κύριος στόχος αυτών των εργασιών είναι ο σχηματισμός ενδιάμεσων πετροχημικών προϊόντων και όχι η παραγωγή υδρογόνου. Παρόλα αυτά, στο ρεύμα των προϊόντων της μερικής οξείδωσης, περιέχεται πάντοτε υδρογόνο σε υψηλές συγκεντρώσεις, γι' αυτό το λόγο πολλές πετροχημικές βιομηχανίες ενδιαφέρονται για την ανάπτυξη μεμβρανών εκλεκτικού διαχωρισμού του υδρογόνου, από αυτά τα ρεύματα.

Οι Takehira et al. [40,41] μελέτησαν την εκλεκτική μερική οξείδωση των  $C_2$ - $C_4$  υδρογονανθράκων σε  $MoO_3$ ,  $V_2O_5$  και μίγματα  $MoO_3$ - $V_2O_5$  στους 500 °C, σε έναν αντιδραστήρα μεμβράνης στερεού ηλεκτρολύτη YSZ που περιλάμβανε μία άνοδο χρυσού και μία κάθοδο από άργυρο. Ο Au χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να διασφαλιστεί η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, ενώ χρησιμοποιήθηκε τόσο αέριο όσο και ηλεκτροχημικό οξυγόνο. Σε καταλύτη  $V_2O_5$ , το προπάνιο και το ισοβουτυλένιο οξειδώθηκαν σε προπυλένιο και μεθακρολεΐνη αντίστοιχα, ενώ σε καταλύτη  $MoO_3$  κανένα από τα αλκάνια δεν οξειδώθηκε σε συνθήκες ηλεκτροχημικής άντλησης οξυγόνου. Το αιθάνιο δεν οξειδώθηκε επαρκώς, ακόμα

και στο  $V_2O_5$ , λόγω του ισχυρού δεσμού C-H [41]. Προέκυψε λοιπόν, το συμπέρασμα ότι η απόσπαση του H αποτελεί το βραδύ στάδιο (rds) της οξειδωσης των αλκανίων σε καταλύτη  $V_2O_5$ , όπου η αναγωγή - οξειδωση των ενεργών θέσεων του βαναδίου παρήγαγαν όξινες / βασικές θέσεις στην επιφάνεια του καταλύτη, επηρεάζοντας έτσι την καταλυτική του συμπεριφορά. Τα αλκένια οξειδώνονται μερικώς τόσο στο  $MoO_3$  όσο και στο  $V_2O_5$ . Η εκλεκτικότητα του αιθυλενίου, προπυλενίου και ισοβουτυλενίου προς ακεταλδεΐδη, ακρολεΐνη και μεθακρολεΐνη αντίστοιχα, ήταν υψηλότερη στο  $MoO_3$  σε σχέση με το  $V_2O_5$ . Η οξειδωση των αλκενίων σε  $MoO_3$ , ήταν περισσότερο αποτελεσματική παρουσία ηλεκτροχημικού οξυγόνου, σε σχέση με το οξυγόνο της αέριας φάσης, ενώ σε  $V_2O_5$ , τα αλκένια οξειδώνονταν πιο γρήγορα παρουσία αέριου οξυγόνου σε σχέση με το ηλεκτροχημικό. Παρόμοιες αντιδράσεις μελετήθηκαν και στο σύστημα  $MoO_3 - V_2O_5$ , όπου αναμενόταν ότι η χρήση του  $MoO_3$  σε συνδυασμό με το  $V_2O_5$ , κάτω από συνθήκες ηλεκτροχημικής άντλησης οξυγόνου, θα ενίσχυε την ενεργότητα [41]. Το σχηματιζόμενο  $MoV_2O_8$ , αποτελούσε την ενεργή φάση του μικτού καταλύτη  $MoO_3 - V_2O_5$ . Το αιθάνιο και το προπάνιο, αφυδρογονώθηκαν οξειδωτικά προς αιθυλένιο και προπυλένιο αντίστοιχα, ενώ το ισοβουτάνιο παρήγαγε μικρής ποσότητας μεθακρολεΐνη στον καταλύτη  $MoV_2O_8$ , σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος.

Οι Hellgardt et al. [42] μελέτησαν τη μερική οξειδωση του προπυλενίου σε άργυρο, σε δύο θερμοκρασίες (450 και 500 °C), κάτω από ισχυρά αναγωγικές συνθήκες (μικρή αναλογία οξυγόνου / προπυλενίου). Στα συνολικά προϊόντα της οξειδωσης, ανιχνεύτηκαν δύο προϊόντα μερικής οξειδωσης, η ακρολεΐνη και το 1,5-εξαδιένιο. Η παροχή ηλεκτροχημικού οξυγόνου στον καταλύτη, μέσω της μεμβράνης του στερεού ηλεκτρολύτη, προκαλούσε τον σχηματισμό του 1,5-εξαδιενίου, ενώ η παροχή οξυγόνου από την αέρια φάση, οδηγούσε κυρίως στο σχηματισμό ακρολεΐνης. Δεν φάνηκε να επηρεάζεται η εκλεκτικότητα των προϊόντων της πλήρους οξειδωσης.

Οι Ye et al. [43] χρησιμοποίησαν έναν ΑΜΣΗ για την μελέτη της εκλεκτικής μερικής οξειδωσης του n-βουτανίου προς μαλεϊκό ανυδρίτη (MA), σε καταλύτη οξειδίου του φωσφορικού βαναδίου (VPO). Πειράματα οξειδοαναγωγής, κατά τα οποία η ηλεκτροχημική άντληση οξυγόνου και η οξειδωση του βουτανίου έλαβαν χώρα διαδοχικά, επιβεβαίωσαν ότι η μειωμένη ενεργότητα του καταλύτη VPO κατά την οξειδωση του βουτανίου, μπορεί να επανέλθει μέσω της

ηλεκτροχημικής άντλησης του οξυγόνου. Προτάθηκαν δύο πιθανοί μηχανισμοί: η άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση στην πρώτη στοιβάδα του VPO και η έμμεση ηλεκτροχημική οξείδωση στην δεύτερη στοιβάδα του VPO. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων φανερώνουν τις επιδράσεις των συνθηκών λειτουργίας όπως της επιβολής ρεύματος, της θερμοκρασίας της αντίδρασης, της συγκέντρωσης του βουτανίου και της ογκομετρικής παροχής, στην μετατροπή των αντιδρώντων, στην εκλεκτικότητα των προϊόντων και στην απόδοση σε MA. Η εκλεκτικότητα σε MA ήταν 50–53% και η μετατροπή του βουτανίου ήταν 15–18% με απόδοση σε MA ίση με 8–10%.

Από τον σχεδιασμό των πρώτων μηχανών εσωτερικής καύσης (MEK), διαπιστώθηκε ότι η αιθανόλη αποτελεί ένα ποιοτικό καύσιμο για κινητήρες λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς της σε οκτάνιο και του υψηλού ενεργειακού της περιεχομένου. Παρά το γεγονός ότι μέχρι σήμερα χρησιμοποιείται ως συστατικό σε καύσιμα ελαφριών οχημάτων, είναι πιθανό να χρησιμοποιηθεί σε κελία καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, με απόδοση 50-65%. Οι Douvartzides και Tsiakaras [44] μελέτησαν την αντίδραση οξείδωσης της μεθανόλης χρησιμοποιώντας ως καταλύτη τον περοβσκήτη  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-a}$ , εναποτεθειμένο σε YSZ, σε θερμοκρασίες 300-750 °C και με μίγματα αντιδρώντων πλούσια σε καύσιμο. Στην μέγιστη θερμοκρασία, επιτεύχθηκε ολική μετατροπή της αιθανόλης, η οποία οδήγησε κυρίως προς παραγωγή ακεταλδεΐδης. Η ηλεκτροχημική τροφοδοσία ανιόντων οξυγόνου, επηρέασε κυρίως τους ρυθμούς σχηματισμού των CO και CO<sub>2</sub>.

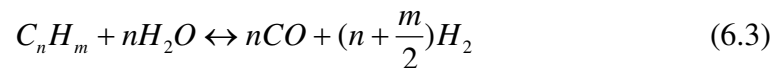
### 6.2.1.3. Αναμόρφωση των υδρογονανθράκων

Με τον όρο «αναμόρφωση των υδρογονανθράκων» εννοούμε την αναμόρφωση με ατμό και την ξηρή αναμόρφωση (με CO<sub>2</sub>) των υδρογονανθράκων (κυρίως του μεθανίου). Και οι δύο αντιδράσεις είναι ισχυρά ενδόθερμες και γι' αυτό απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, ώστε να ξεπεραστούν οι θερμοδυναμικοί περιορισμοί. Από την άλλη πλευρά, τα κελία καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFCs) λειτουργούν επίσης σε αυτές τις υψηλές θερμοκρασίες και έτσι είναι δυνατόν, οι αντιδράσεις αναμόρφωσης να πραγματοποιηθούν “in situ” (εσωτερική αναμόρφωση), σε διατάξεις SOFC.

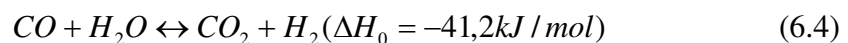
6.2.1.4. Αναμόρφωση του  $CH_4$  με ατμό

Στις μέρες μας, η αναμόρφωση του μεθανίου είναι μια από τις κυριότερες μεθόδους παραγωγής υδρογόνου. Αν και η μερική οξείδωση και η αεριοποίηση του άνθρακα διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην παραγωγή υδρογόνου, η αναμόρφωση με ατμό είναι πιο φθηνή και περισσότερο αποδοτική σε ενέργεια, από ότι οι δύο προηγούμενες μέθοδοι [6,15].

Γενικά, η αντίδραση της αναμόρφωσης ενός υδρογονάνθρακα, με ατμό, προς ένα μίγμα υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα (αέριο σύνθεσης) είναι η παρακάτω:



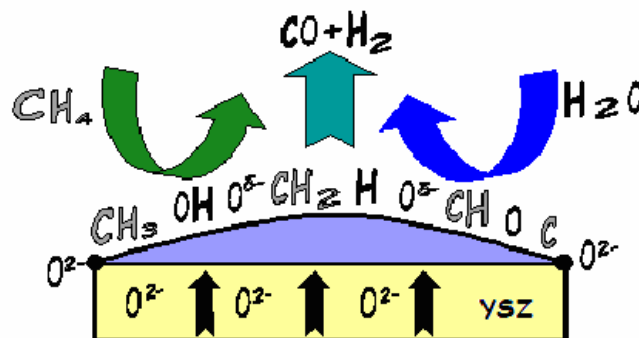
Η αντίδραση αυτή, είναι ενδόθερμη ( $\Delta H_0 > 0$ ) γεγονός που συνεπάγεται την ανάγκη για μεταφορά θερμότητας (δαπάνη ενέργειας) [12]. Ο σχεδιασμός αντιδραστήρων περιορίζεται κυρίως από τη μεταφορά θερμότητας, παρά από την κινητική της αντίδρασης. Μία περαιτέρω διεργασία αποτελεί συνήθως η μετατροπή του CO, μέσω της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου (water-gas shift reaction) προς  $CO_2$ , αξιοποιώντας την περίσσεια του ατμού:



Η αναμόρφωση με ατμό, των περισσότερων υδρογονανθράκων, πραγματοποιείται μόνο σε κατάλληλους καταλύτες και σε υψηλές θερμοκρασίες (>800 °C). Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται είναι συνήθως μέταλλα της ομάδας VIII<sub>B</sub> του περιοδικού πίνακα, όπως το Rh, Ni, Ru, Pt, Ir και Pd [15] από τα οποία το Ni φαίνεται να είναι το πιο αποδοτικό. Ανάλογα με την εκλεκτικότητα του καταλύτη και τον κορεσμό των χρησιμοποιούμενων υδρογονανθράκων, υπάρχει περίπτωση να ευνοείται η διάσπαση του υδρογονάνθρακα αντί της αντίδρασης με ατμό. Η διεργασία αυτή, που ονομάζεται εναπόθεση του άνθρακα, μπορεί να απενεργοποιήσει τον καταλύτη με διάφορους τρόπους [15]. Για την αποφυγή της εναπόθεσης του άνθρακα, πρέπει να διατηρείται μία βέλτιστη αναλογία καυσίμου / ατμού καθ' όλη τη διάρκεια λειτουργίας του αντιδραστήρα.



Οι Bebelis et al. [45] μελέτησαν την κινητική της αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό, σε ηλεκτρόδια Ni-YSZ. Σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος και σε ένα θερμοκρασιακό εύρος των 800-900 °C, η αντίδραση παρουσίαζε κινητική Langmuir-Hinselwood, λόγω της ανταγωνιστικής προσρόφησης των μορίων του CH<sub>4</sub> και του H<sub>2</sub>O. Τα αποτελέσματα της κινητικής ερμηνεύονται με ένα μηχανιστικό σχήμα (σχήμα 6.3), το οποίο περιλαμβάνει δύο στάδια που καθορίζουν τον ρυθμό της αντίδρασης, την προσρόφηση του μεθανίου και την επιφανειακή αντίδραση των χημικών ειδών C<sub>ad</sub> με τα O<sub>ad</sub>, τα οποία προέρχονται από την προσρόφηση του H<sub>2</sub>O. Οι σχετικοί ρυθμοί αντίδρασης των σταδίων αυτών, επηρέασαν τόσο την φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης όσο και την εναπόθεση του άνθρακα. Όσον αφορά το ρυθμό σχηματισμού του CO<sub>2</sub>, τα κινητικά αποτελέσματα ερμηνεύτηκαν θεωρώντας ως βραδύ στάδιο την επιφανειακή αντίδραση του ροφημένου CO με τα O<sub>ad</sub>. Σε συνθήκες ανοδικής πόλωσης, ο ρυθμός της εναπόθεσης του άνθρακα μειώθηκε περίπου κατά 33%, ενώ η ηλεκτροχημική τροφοδοσία O<sup>2-</sup>, ευνοούσε είτε την παραγωγή μιγμάτων CO / H<sub>2</sub> ή CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O, ανάλογα με τον λόγο τροφοδοσίας  $P_{CH_4} / P_{H_2O}$ .



**Σχήμα 6.3.** Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού αναμόρφωσης με ατμό.

Επιπρόσθετα, στα ίδια ηλεκτρόδια, οι Yentekakis et al. [46,47] μελέτησαν την κινητική της αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό, στους 750-950 °C, οι οποίοι ανέφεραν ότι η αντίδραση παρουσιάζει συμπεριφορά Langmuir-Hinselwood λόγω της ανταγωνιστικής προσρόφησης των μεθυλικών ριζών και των ατόμων O ή των ιόντων υδροξυλίου (OH). Οι μέγιστοι ρυθμοί αντίδρασης παρατηρήθηκαν σε σχετικές αναλογίες CH<sub>4</sub> / H<sub>2</sub>O ίσους με 0,25 - 0,5. Σε συνθήκες όπου η περιεκτικότητα σε H<sub>2</sub>O ήταν κρίσιμη και ευνοούνταν θερμοδυναμικά η αντίδραση Boudouard (2CO → CO<sub>2</sub> + C), η μετατροπή του CH<sub>4</sub> μειώθηκε και έλαβε χώρα

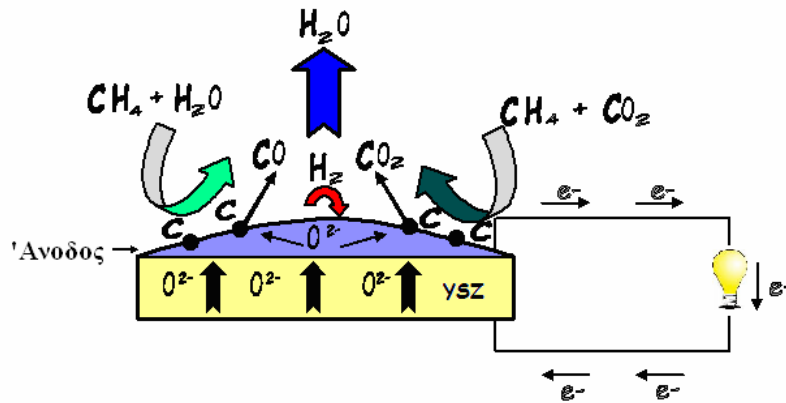
σημαντική εναπόθεση άνθρακα. Σε υψηλότερες  $P_{H_2O}$ , ο ρυθμός κατανάλωσης του μεθανίου αυξήθηκε γραμμικά με την  $P_{H_2O}$  σε μία μέγιστη τιμή, η οποία μεταβαλλόταν σε υψηλότερες θερμοκρασίες με την άνοδο της θερμοκρασίας. Σε υψηλότερες  $P_{H_2O}$  ο ρυθμός μειωνόταν. Κάτω από συνθήκες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, η κρίσιμη  $P_{H_2O}$  μειωνόταν, ενώ ο ρυθμός σχηματισμού του CO αυξανόταν περίπου κατά 5700%. Η εναπόθεση άνθρακα μειωνόταν κατά τη διάρκεια της επιβολής θετικών ρευμάτων, υποδηλώνοντας έτσι ότι πρόκειται για μια ηλεκτρονιόφιλη διεργασία.

Χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια Fe [48], η ηλεκτροχημική τροφοδοσία  $O^{2-}$  ενίσχυε τον ρυθμό σχηματισμού του CO χωρίς να επηρεάζει την απόδοση σε  $H_2$ . Για τον λόγο αυτό, η επιβολή ρεύματος προκαλούσε ελάττωση της αναλογίας  $H_2 / CO$ , ενώ ο σχηματισμός του  $H_2$  αυξανόταν με την αύξηση της μερικής πίεσης του  $CH_4$ . Και στις δύο περιπτώσεις παρατηρήθηκε εναπόθεση του άνθρακα, η οποία ήταν πιο μικρή στην πρώτη περίπτωση, ενώ οι μετατροπές του μεθανίου και του ατμού ήταν μικρότερες από εκείνες που προβλεπόταν από τη θερμοδυναμική. Απουσία οξυγόνου, ο ρυθμός σχηματισμού του άνθρακα ήταν συγκρίσιμος με τον αντίστοιχο ρυθμό σχηματισμού του CO. Το ηλεκτροχημικό  $O^{2-}$  ενεργοποιούσε τον εναποτεθειμένο άνθρακα πιο εύκολα από το  $O_2$  της αέριας φάσης, το οποίο δύσκολα διαχέεται στο ηλεκτρόδιο του Fe και ιδίως όταν αυτό είναι επικαλυμμένο με άνθρακα. Ο ρυθμός σχηματισμού του  $CO_2$  ενισχύονταν από το  $O_2$  της αέριας φάσης παρά από το ηλεκτροχημικό οξυγόνο,  $O^{2-}$ . Η ενέργεια ενεργοποίησης της αναμόρφωσης, ήταν υψηλότερη στην περίπτωση του  $O^{2-}$  (21,3 kcal/mol) σε σύγκριση με την ενέργεια ενεργοποίησης που αντιστοιχεί στο  $O_2$  της αέριας φάσης (9,3 kcal/mol). Ο ρυθμός σχηματισμού του υδρογόνου παρουσίασε την ίδια συμπεριφορά στα συστήματα που περιείχαν  $H_2O$  και  $H_2O + O^{2-}$  και μειώθηκε στην περίπτωση των συστημάτων που περιείχαν  $H_2O + O_2$ .

#### 6.2.1.5. Εσωτερική αναμόρφωση

Ένα από τα πιο σημαντικά πλεονεκτήματα των κελίων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC), είναι η ικανότητά τους να λειτουργούν με καύσιμα που είναι πιο οικονομικά από το υδρογόνο, όπως είναι το φυσικό αέριο ή το βιοαέριο. Η διαδικασία περιλαμβάνει την αναμόρφωση των  $CH_4 / H_2O$  ή  $CH_4 / CO_2$ , η οποία

ακολουθείται από την άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση του παραγόμενου υδρογόνου στην άνοδο (σχήμα 6.4). Επίσης, η μετατροπή του CO μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της ηλεκτροχημικής οξείδωσης ή μέσω της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου. Η διεργασία αυτή, που είναι γνωστή ως εσωτερική αναμόρφωση του μεθανίου, έχει εξεταστεί κυρίως σε ανοδικά ηλεκτρόδια Ni.



Σχήμα 6.4. Περιγραφή της εσωτερικής αναμόρφωσης του μεθανίου σε SOFCs  $O^{2-}$ .

#### 6.2.1.5. Εσωτερική αναμόρφωση του $CH_4$ με ατμό σε SOFCs

Οι Belyaev et al. [49] χρησιμοποίησαν ως άνοδο Ni-YSZ-CeO<sub>2</sub>, στους 800-850 °C και με αναλογίες ατμού / μεθανίου ίσες με 2-4. Ο ρυθμός ήταν πρώτης τάξης ως προς το μεθάνιο και η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης ίση με 39 kcal/mole. Η ανοδική και καθοδική πόλωση του ηλεκτροδίου δεν προκάλεσε κάποιες αξιόλογες μεταβολές, ενώ βρέθηκε ότι η τάξη της αντίδρασης ήταν σχεδόν μηδενική ως προς το H<sub>2</sub>O. Η προσθήκη CeO<sub>2</sub> ενίσχυσε τόσο την καταλυτική όσο και την ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα των ηλεκτροδίων και μείωσε την εναπόθεση του άνθρακα. Κατά την ανοδική πόλωση, τα ιόντα  $O^{2-}$  προκαλούσαν οξείδωση των προϊόντων της αναμόρφωσης, ενώ κατά την καθοδική πόλωση αυξανόταν ο ρυθμός της ηλεκτρόλυσης του ατμού. Κάτω από συνθήκες κλειστού κυκλώματος, το ηλεκτρόδιο Ni-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> παρουσίασε υψηλή ηλεκτροχημική ενεργοποίηση ως προς την οξείδωση του υδρογόνου και την ηλεκτρόλυση του ατμού. Κατά την ανοδική πόλωση, η ηλεκτροχημική ενεργοποίηση παρουσία  $CH_4$  - H<sub>2</sub>O ήταν χαμηλότερη σε σχέση με εκείνη του μίγματος H<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O, διότι στην πρώτη περίπτωση η αντίδραση της ηλεκτροχημικής οξείδωσης του H<sub>2</sub> ελέγχεται από τον σχηματισμό H<sub>2</sub> κατά την διάρκεια της αναμόρφωσης του CH<sub>4</sub>. Η επιβολή ανοδικών ρευμάτων είχε ως αποτέλεσμα την αντιστρεπτή αύξηση της μετατροπής

του μεθανίου, ενώ το ηλεκτροχημικό οξυγόνο κατανάλωνε το παραγόμενο υδρογόνο χωρίς όμως να επηρεάζει τους ρυθμούς των CO και CO<sub>2</sub>. Αντιθέτως, η εφαρμογή καθοδικών ρευμάτων, μείωσε τους ρυθμούς σχηματισμού των CO και CO<sub>2</sub> και κατά συνέπεια την μετατροπή του CH<sub>4</sub>.

Οι Nakagawa et al. [50] μελέτησαν το ίδιο σύστημα, εξετάζοντας επιπλέον την επίδραση της μερικής πίεσης του υδρογόνου. Βρέθηκε ότι η καταλυτική ενεργότητα της ανόδου Ni-YSZ-CeO<sub>2</sub> ήταν μεγαλύτερη σε σχέση με εκείνη του Ni-YSZ, ειδικά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες όσο το αέριο μίγμα της αντίδρασης περιείχε υδρογόνο. Μία σταδιακή απενεργοποίηση της καταλυτικής ενεργότητας της ανόδου, σημειώθηκε σε χαμηλές  $P_{H_2}$  και υψηλές  $P_{H_2O}$  και επίσης σε μεγάλες πυκνότητες ρεύματος, η οποία αποδόθηκε στην οξείδωση της επιφάνειας του Ni από τον ατμό σε υψηλές  $P_{H_2O}$  (H<sub>2</sub>O που είτε υπήρχε στο αντιδρών μίγμα είτε παράχθηκε μέσω της ηλεκτροχημικής οξείδωσης).

Το νικέλιο, είναι ένας ισχυρός καταλύτης αναμόρφωσης και αποτελεσματικός ηλεκτροκαταλύτης για την ηλεκτροχημική οξείδωση του υδρογόνου. Ωστόσο, η εναπόθεση του άνθρακα παραμένει ένα σημαντικό πρόβλημα, ιδιαίτερα σε μεγάλες  $P_{CH_4}$ , με αποτέλεσμα να απαιτούνται λόγοι ατμού/άνθρακα > 2, οι οποίοι όμως μειώνουν την απόδοση σε παραγωγή αερίου σύνθεσης. Έχει αναφερθεί, ότι οι άνοδοι Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>3-a</sub>, καταλύουν αποτελεσματικά την οξείδωση του μεθανίου [51], ωστόσο σε αναγωγικές συνθήκες μετατρέπονται σε μικτούς αγωγούς ιόντων - ηλεκτρονίων. Η ικανότητα του Ce να μειώνει την εναπόθεση του άνθρακα στα ηλεκτρόδια, επιτρέπει στο κελίο να λειτουργεί με μικρές αναλογίες ατμού/άνθρακα.

Οι Marina και Mogensen [51] μελέτησαν την άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση του μεθανίου σε ηλεκτρόδιο Ce<sub>0,6</sub>Gd<sub>0,4</sub>O<sub>1,8</sub> (CGO). Το ηλεκτρόδιο παρουσίασε χαμηλή ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα οξείδωσης ή αναμόρφωσης, οπότε η μετατροπή του μεθανίου, σε ανοιχτό κύκλωμα και χαμηλές ανοδικές υπερτάσεις, αποδόθηκε στην πυρόλυση στην αέρια φάση, του μεθανίου. Ακόμη και μετά από λειτουργία 350 ωρών στους 1000 °C και σε αναλογία ατμού/άνθρακα περίπου ίση με 0,1, δεν παρατηρήθηκε καθόλου εναπόθεση άνθρακα. Η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης ήταν ίση με 150 kJ/mol και δεν επηρεαζόταν από τη συγκέντρωση του νερού, ενώ με την επιβολή ρεύματος γινόταν ίση με 158 kJ/mol. Οι τιμές αυτές αποδεικνύουν ότι η πυρόλυση του μεθανίου είναι το βραδύ στάδιο

μιας αλυσιδωτής αντίδρασης, η οποία περιλαμβάνει τον σχηματισμό μεθυλικών ριζών [51]. Οι θετικές υπερτάσεις ενίσχυσαν τους ρυθμούς καύσης του  $H_2$  και του  $CO$ , την πλήρη και την μερική οξειδωση του μεθανίου καθώς και την οξειδωση του εναποτεθειμένου άνθρακα. Η ανοδική πόλωση οδήγησε στην αύξηση της μετατροπής του μεθανίου και της εκλεκτικότητας σε  $CO_2$ , ενώ αντίθετα μείωσε την εκλεκτικότητα σε  $CO$ . Οι αρνητικές υπερτάσεις οδήγησαν στην ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του ατμού, μειώνοντας την μετατροπή του μεθανίου και αυξάνοντας την παραγωγή υδρογόνου, ενώ ο σχηματισμός του  $CO$  δεν επηρεάστηκε. Η εξάρτηση του ρυθμού από την  $P_{CH_4}$ , δεν επηρεάστηκε σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος, ενώ η εξάρτηση από την  $P_{H_2O}$  μειωνόταν με την αύξηση του δυναμικού λόγω της επίδρασης του τελευταίου στις αντιδράσεις ηλεκτροχημικής οξειδωσης του υδρογόνου, του μεθανίου καθώς και την αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου.

Σε ανοικτό κύκλωμα παρατηρήθηκε ο σχηματισμός  $CO_x$ ,  $C_2$ 's και  $H_2$ , υποδηλώνοντας ότι η αναμόρφωση του μεθανίου συνοδεύεται και από τον οξειδωτικό διμερισμό του, ενώ δε ελάμβανε χώρα εναπόθεση άνθρακα, γιατί το ανηγμένο δημήτριο ροφά διασπαστικά το νερό, προς χημικά είδη που αντιδρούν με τον άνθρακα. Στην αεριοποίηση του άνθρακα ενδέχεται να συμμετείχε και το  $CO_2$ . Η αύξηση της μετατροπής του μεθανίου, με την αύξηση της ανοδικής πόλωσης οφειλόταν στην ηλεκτροχημική οξειδωση του μεθανίου. Η παραγωγή  $CO$  κυριαρχούσε σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, ενώ κατά την ανοδική πόλωση η αύξηση του  $CO_2$  υποδήλωνε ότι η ηλεκτροχημική καύση του μεθανίου και η ηλεκτροχημική οξειδωση του  $CO$  ήταν ταχύτερες από την ηλεκτροχημική μερική οξειδωση. Το γεγονός ότι η τροφοδοσία  $O^{2-}$  προς τα ηλεκτρόδια CGO ευνοούσε το σχηματισμό  $CO_2$ , διαφοροποιεί τη συμπεριφορά τους από τα ηλεκτρόδια Ni-YSZ και Fe, τα οποία ευνοούν την παραγωγή  $CO$  [52]. Οι πειραματικές τιμές του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος αντιστοιχούσαν στις τιμές ηλεκτροχημικής οξειδωσης του υδρογόνου, γεγονός που σημαίνει ότι η παραγωγή υδρογόνου (αναμόρφωση-πυρόλυση) επηρέαζε καθοριστικά την τιμή του, ενώ η σημαντικότερη ηλεκτροχημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η ηλεκτροκαταλυτική καύση του.

Οι Onuma et al., [53] μελέτησαν την κινητική των επιμέρους ηλεκτροχημικών δράσεων, στο σύστημα  $CH_4/H_2O$ , σε ηλεκτρόδια Pt και σε

θερμοκρασίες 600 – 900 °C. Το σύστημα ελέγχονταν από την οξειδοαναγωγή  $H_2/H_2O$ , ανεξάρτητα από το λόγο  $CH_4/H_2O$ . Το στάδιο που ελέγχει το ρυθμό στην παραπάνω αντίδραση είναι η ανταλλαγή  $OH^-$  μεταξύ του ηλεκτρολύτη και του ηλεκτροδίου, στην τριεπιφάνεια [53]. Αντίστοιχα, το στάδιο που ελέγχει την ηλεκτροχημική οξειδοαναγωγή  $CO/CO_2$ , είναι η ανταλλαγή ατομικού οξυγόνου μεταξύ της επιφάνειας του ηλεκτρολύτη και των ροφημένων ειδών  $CO$  ή/και  $CO_2$  στο ηλεκτρόδιο. Στο σύστημα  $CH_4/H_2O$ , η οξείδωση  $H_2 \rightarrow H_2O$  δεν ενισχύεται αντίστοιχα προς την οξείδωση  $CO \rightarrow CO_2$ , σε συνθήκες ανοδικής πόλωσης, με αποτέλεσμα, σε συγκεκριμένες συνθήκες οι δύο αντιδράσεις να ανταγωνίζονται μεταξύ τους για τον έλεγχο της κινητικής της αναμόρφωσης, ενώ σε υψηλά δυναμικά αναμένεται να κυριαρχεί η δεύτερη αντίδραση. Το αντίθετο συμβαίνει σε συνθήκες καθοδικής πόλωσης, με αποτέλεσμα να ευνοείται η ηλεκτρόλυση του υδρατμού σε σχέση με την αναγωγή του  $CO_2$ .

#### 6.2.1.6. Εσωτερική ξηρή αναμόρφωση του $CH_4$ σε SOFCs

Το  $CO_2$  αποτελεί αέριο του θερμοκηπίου και η ελάττωση των εκπομπών του έχει τεράστιο ενδιαφέρον από περιβαλλοντική σκοπιά. Μία από τις μεθόδους μείωσής του είναι η χρήση του για την ξηρή αναμόρφωση του  $CH_4$  [15], το οποίο επίσης αποτελεί αέριο του θερμοκηπίου. Τόσο το  $CH_4$  όσο και το  $CO_2$  είναι φθηνά αντιδρώντα τα οποία βρίσκονται σε μεγάλη αφθονία. Η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης έχει το μειονέκτημα ότι είναι μία ισχυρά ενδόθερμη αντίδραση ( $\Delta H_{298}^0 = 247 \text{ kJ/mol}$ ), με αποτέλεσμα να καταναλώνει ενέργεια, και ότι οι χρησιμοποιούμενοι καταλύτες απενεργοποιούνται από την ισχυρή εναπόθεση άνθρακα. Τα καταλυτικά συστήματα που έχουν χρησιμοποιηθεί για την αντίδραση αυτή αφορούν κυρίως καταλύτες νικελίου και ευγενών μετάλλων (Rh, Ru, Ir, Pd, και Pt) [15], οι οποίοι είναι εξαιρετικά ενεργοί και ανθεκτικοί στην εναπόθεση άνθρακα, αλλά δεν χρησιμοποιούνται σε πρακτικές εφαρμογές λόγω του υψηλού τους κόστους. Η ηλεκτροκαταλυτική αναμόρφωση παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τη συμβατική καταλυτική διεργασία, όπως τη δυνατότητα της ταυτόχρονης παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας καθώς και την ελάττωση της εναπόθεσης άνθρακα. Περισσότερες πληροφορίες για την ξηρή

αναμόρφωση του μεθανίου, θα αναφερθούν αναλυτικά σε επόμενη παράγραφο αυτού του κεφαλαίου.

#### 6.2.1.7. Ηλεκτρόλυση με ατμό

Η ηλεκτρόλυση του νερού αποτελεί επίσης, μια κύρια διεργασία παραγωγής του υδρογόνου:



Το υδρογόνο που παράγεται από την ηλεκτρόλυση του ατμού, είναι καθαρό και πάνω από όλα η διαδικασία μπορεί να πραγματοποιηθεί με μηδενικές εκπομπές, εφόσον η απαιτούμενη ηλεκτρική ενέργεια, για την ηλεκτρόλυση του νερού, παρέχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (νερό, αέρας, ηλιακή ενέργεια). Οι υδροηλεκτρικές εγκαταστάσεις παραγωγής ισχύος, μπορούν να ενισχύσουν την αποθήκευση ενέργειας, χρησιμοποιώντας τον ηλεκτρισμό για την παραγωγή υδρογόνου. Η ηλιακή ενέργεια αποτελεί επίσης μια «καθαρή» πηγή ενέργειας, που είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί για την ηλεκτρόλυση του νερού [15].

Η διάσπαση του νερού έχει επίσης μελετηθεί σε ΑΜΣΗ  $O^{2-}$  [54,55,56,57,58], χρησιμοποιώντας το μοναδικό πλεονέκτημα των ΑΜΣΗ, τον συνδυασμό δηλαδή, αντίδρασης και διαχωρισμού στην ίδια συσκευή. Τα χημικά είδη που παράγονται από τη διάσπαση του νερού αποτελούνται από:  $H_2O$ ,  $HO$ ,  $H$ ,  $O$ ,  $H_2$  και  $O_2$ . Η διάσπαση του νερού λαμβάνει χώρα μέσω των αντιδράσεων:



Οι Cales και Baumard [54-56] χρησιμοποίησαν έναν ΑΜΣΗ  $O^{2-}$  (calcia-stabilized zirconia) για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της θερμικής (χωρίς ηλεκτρόδιο/καταλύτη) διάσπασης του νερού σε υψηλές θερμοκρασίες ( $> 1400$  °C). Οι Naito και Arashi [57] και οι Nigara et al. [58] χρησιμοποίησαν μικτούς αγωγού ιόντων - ηλεκτρονίων ( $ZrO_2-TiO_2-Y_2O_3$ ) προκειμένου να επιτύχουν

υψηλότερες ροές οξυγόνου. Από τη μία πλευρά της μεμβράνης τροφοδοτήθηκαν υδρατμοί, οι οποίοι άρχισαν να διασπώνται σε  $H_2$  και  $O_2$ . Διατηρώντας μια μικρή μερική πίεση οξυγόνου στην αντίθετη πλευρά της μεμβράνης (με τη βοήθεια ενός φέροντος αερίου), το διασπασμένο οξυγόνο μεταφέρεται διαμέσου της μεμβράνης και με τον τρόπο αυτό διαχωρίζονται το οξυγόνο και το παραγόμενο υδρογόνο.

### 6.3. Παραγωγή υδρογόνου σε ΑΜΣΗ αγωγών πρωτονίων

Οι κεραμικοί πρωτονιακοί αγωγοί είναι, συνήθως, περοβσκιτικά οξειδία του τύπου  $SrCe_{1-x}M_xO_{3-a}$  ή  $BaCe_{1-x}M_xO_{3-a}$ , όπου  $M = Y$  ή  $Yb$ , τα οποία σε ατμόσφαιρα  $H_2$  εμφανίζουν πρωτονιακή αγωγιμότητα της τάξης  $10^{-2} - 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ . Οι μεμβράνες κεραμικών πρωτονιακών αγωγών έχουν χρησιμοποιηθεί, σε εργαστηριακό επίπεδο, για την ανάπτυξη ηλεκτροκαταλυτικών αντιδραστήρων, διαχωριστών υδρογόνου και διατάξεων ηλεκτρόλυσης υδρατμών. Τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες των διατάξεων αυτών μελετώνται εντατικά, με αποδόσεις, οι οποίες, προς το παρόν τουλάχιστον, δεν επιτρέπουν την ανάπτυξη διεργασιών μεγαλύτερης κλίμακας, κυρίως λόγω της χαμηλής πρωτονιακής αγωγιμότητας αυτών των υλικών.

Η ηλεκτροκαταλυτική αφυδρογόνωση του αιθανίου και του  $H_2S$ , στους 800 °C, έχει μελετηθεί σε αντιδραστήρες μεμβράνης  $SrCe_{0,95}Yb_{0,05}O_{3-a}$  [59], ενώ η μελέτη του διαχωρισμού του υδρογόνου από μίγμα αέριων υδρογονανθράκων, έλαβε χώρα σε πρωτονιακούς αντιδραστήρες  $BaCe_{0,9}Nd_{0,1}O_{3-a}$  [60]. Οι Chiang et al. [61] και Hamakawa et al. [62] μελέτησαν την οξειδωτική σύζευξη του  $CH_4$  και παρατήρησαν την ενίσχυση του ρυθμού αφυδρογόνωσης σε συνθήκες ηλεκτροχημικής άντλησης. Οι Karagiannakis et al. [63] μελέτησαν την αντίδραση της αποσύνθεσης του  $C_3H_8$  σε κελίο πρωτονιακού αγωγού υψηλών θερμοκρασιών διπλού θαλάμου. Ο πρωτονιακός αγωγός ήταν ένα μικτό οξείδιο τύπου περοβσκίτη,  $SrCe_{0,95}Yb_{0,05}O_{3-a}$  (SCY) σε μορφή δισκίου. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας – καταλύτης χρησιμοποιήθηκαν Pt και Pd. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της προτεινόμενης διεργασίας είναι ότι σε ένα και μόνο στάδιο επιτυγχάνεται τόσο η παραγωγή υδρογόνου στον ηλεκτροκαταλυτικό αντιδραστήρα όσο και ο διαχωρισμός του από τα προϊόντα. Ο Pt εμφάνισε υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα σε σχέση με το Pd. Επιπρόσθετα η εκλεκτικότητα προς  $C_3H_6$  ήταν



υψηλότερη στην περίπτωση του Pt, ενώ το Pd παρουσίασε μεγαλύτερη εκλεκτικότητα στις αντιδράσεις αναμόρφωσης (σχηματισμός  $\text{CO}_x$ ). Με την επιβολή ηλεκτρικού ρεύματος αυξήθηκαν οι ρυθμοί σχηματισμού των  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  και  $\text{CO}$  και η αύξηση ήταν αρκετά μεγαλύτερη στην περίπτωση του Pd. Συνεπώς, η ηλεκτροκαταλυτική λειτουργία του κελίου επηρέασε μόνο τις αντιδράσεις αναμόρφωσης και όχι τις αντιδράσεις αφυδρογόνωσης και αποσύνθεσης του  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Μία σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο καταλυτών ήταν η απενεργοποίηση του Pd, έπειτα από την παραμονή του στο ρεύμα των αντιδρώντων, για 24 ώρες και θερμοκρασία 923 K, λόγω της εναπόθεσης άνθρακα. Με την επιβολή όμως ηλεκτρικού ρεύματος, ο καταλύτης επανερχόταν στην αρχική του κατάσταση πριν την απενεργοποίησή του. Η “επαναφορά της καταλυτικής ενεργότητας” σταματούσε, μόλις τερματιζόταν η επιβολή του ηλεκτρικού ρεύματος.

Οι Kobayashi et al. [64] μελέτησαν την επίδραση της επιβολής συνεχούς ρεύματος στην ηλεκτρόλυση του υδρατμού σε θερμοκρασίες 460-600 °C χρησιμοποιώντας ένα ηλεκτροχημικό κελίο ηλεκτρόλυσης υδρατμού, που αποτελούνταν από έναν πρωτονιακό αγωγό του τύπου  $\text{SrZr}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$  ως ηλεκτρολύτη και από ηλεκτρόδια Pt. Η απόδοση αυξανόταν όσο αύξανε η μερική πίεση του υδρατμού και η θερμοκρασία. Σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος, ο ρυθμός παραγωγής του  $\text{H}_2$ , από τα πρωτόνια που μεταφέρονταν στην κάθοδο, βρέθηκε να είναι ταχύτερος από τον αντίστοιχο ρυθμό οξείδωσης των υδρατμών σε πρωτόνια και  $\text{O}_2$  στην άνοδο. Συνεπώς, αφενός μειωνόταν η μέση συγκέντρωση των πρωτονίων στον πρωτονιακό αγωγό κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης και αφετέρου η μέση συγκέντρωση των οπών αυξανόταν. Το παραπάνω γεγονός θεωρήθηκε ότι μειώνει την απόδοση της ηλεκτρόλυσης του υδρατμού. Γενικότερα, η απόδοση της ηλεκτρόλυσης του υδρατμού αυξανόταν με αύξηση της μερικής πίεσης των υδρατμών και της θερμοκρασίας και μειωνόταν με αύξηση της πυκνότητας ρεύματος. Αν και ο ρυθμός παραγωγής  $\text{H}_2$  ήταν σχεδόν ίσος με τον θεωρητικό ρυθμό μόλις ξεκινούσε η ηλεκτρόλυση, στη συνέχεια μειωνόταν με το χρόνο και σταθεροποιούνταν μετά από 100 min. Πριν τα 100 min μετά το ξεκίνημα της ηλεκτρόλυσης, όμως, η ποσότητα του παραγόμενου  $\text{O}_2$  ήταν μικρή συγκρινόμενη με αυτή του  $\text{H}_2$ . Μετά από 100 min, ο λόγος των  $\text{H}_2/\text{O}_2$  ήταν σχεδόν 2:1. Άρα υπήρχε κάποια ποσότητα  $\text{H}_2$  που παραγόταν από κάποιο μηχανισμό διαφορετικό από την ηλεκτρόλυση του υδρατμού. Αυτό το κομμάτι της παραγωγής

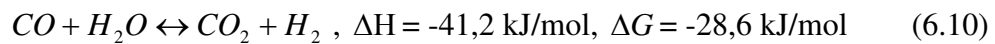
H<sub>2</sub> προκαλείται από την παραγωγή του H<sub>2</sub> που προερχόταν από τα πρωτόνια, τα οποία είχαν διαλυθεί στο κρυσταλλικό πλέγμα του SrZr<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>3-a</sub>.

Οι Iwahara et al. [65] μελέτησαν τη διεργασία της αφυδάτωσης, χρησιμοποιώντας ένα στερεό ηλεκτρολύτη αγωγό πρωτονίων. Σε ένα ηλεκτροχημικό κελίο αγωγών πρωτονίων, ο υδρατμός είναι δυνατό να ηλεκτρολυθεί στην άνοδο του ηλεκτρολύτη προς τον σχηματισμό πρωτονίων, επιβάλλοντας ηλεκτρικό ρεύμα στο κελίο. Τα πρωτόνια τα οποία σχηματίζονται μετακινούνται μέσω του ηλεκτρολύτη στην κάθοδο, όπου απομακρύνονται για να σχηματίσουν υδρογόνο ή για να αντιδράσουν με οξυγόνο του αέρα και να παράγουν ξανά υδρατμό. Επιβεβαιώθηκε πειραματικά ότι ο αφυγραντής λειτούργησε ικανοποιητικά σε εργαστηριακή κλίμακα και ότι είναι δυνατό να αφυγράνει μίγμα αερίου έως 6,7 Pa (σημείο δρόσου: περίπου -45°C). Παρατηρήθηκε παραγωγή υδρογόνου στην κάθοδο επιβάλλοντας ρεύματα με δυναμικά μεγαλύτερα από 1,3 V. Όμως ο ρυθμός παραγωγής υδρογόνου ήταν χαμηλότερος από την αντίστοιχη θεωρητική τιμή. Η μειωμένη απόδοση της ηλεκτρόλυσης του υδρατμού οφείλεται στην αγωγιμότητα p-τύπου, η οποία αυξάνεται σε σχετικά ψηλές μερικές πιέσεις οξυγόνου. Η μη-παραγωγή H<sub>2</sub> οφειλόταν σε κάποιες μικροποσότητες οξυγόνου που ίσως να υπάρχουν στην κάθοδο και να αντιδρούν με το υδρογόνο προς νερό.

**6.4. Ηλεκτροκινητική μελέτη της αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου (RWGS) και του πιθανού ρόλου της στην παραγωγή ενέργειας σε κελία καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC).**

#### 6.4.1. Εισαγωγή

Η αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (WGS) αποτελεί ένα σημαντικό στάδιο σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές, όπως η παραγωγή καυσίμων και χρήσιμων χημικών, με πιο σημαντική την εμπλοκή της στην παραγωγή  $H_2$  από ορυκτά καύσιμα [66]:



Είναι μια ταχεία αντίδραση, η οποία φτάνει εύκολα σε ισορροπία. Για τον λόγο αυτό, τόσο η αντίδραση του υδραερίου (WGS) όσο και η αντίστροφή της (RWGS) πραγματοποιούνται στον αντιδραστήρα ταυτόχρονα και ανάλογα με τις συνθήκες αντίδρασης (π.χ. τη θερμοκρασία, τα αντιδρώντα και τη σύσταση των προϊόντων), η ισορροπία μετατοπίζεται είτε προς τα δεξιά (ευνοώντας την αντίδραση WGS) είτε προς τα αριστερά (ευνοώντας την αντίδραση RWGS).

Και οι δύο αντιδράσεις σχετίζονται με την παραγωγή αερίου σύνθεσης (μίγματα  $H_2$  και  $CO$  σε διάφορες αναλογίες), όπου χρησιμοποιούνται κυρίως σε συνδυασμό με τη μερική οξειδωση, την αναμόρφωση με ατμό ή την ξηρή αναμόρφωση των υδρογονανθράκων προκειμένου να καθοριστεί ο λόγος  $H_2/CO$  στο ρεύμα των προϊόντων. Η προσαρμογή αυτή είναι σημαντική, καθώς διαφορετικές βιομηχανικές εφαρμογές (π.χ. σύνθεση μεθανόλης και αμμωνίας, παραγωγή συνθετικών καυσίμων μέσω της αντίδρασης Fischer-Tropsch και προεπεξεργασία καυσίμων για την τροφοδοσία κελίων καυσίμου) απαιτούν διαφορετικές αναλογίες  $H_2/CO$  [66,67]. Συγκεκριμένα, η τεχνολογία της αντίδρασης RWGS αναμένεται να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές, στην παραγωγή  $CO$  από  $CO_2$ , αφού το μονοξείδιο του άνθρακα είναι χρήσιμο και απαραίτητο σε πολλές χημικές βιομηχανίες [68].

Παρόλο που τα κελία καυσίμου λειτουργούν ικανοποιητικά με το υδρογόνο, εξακολουθούν να υπάρχουν κάποια προβλήματα, όσον αφορά τη διαθεσιμότητα (υποδομές) και την αποδοχή (ασφάλεια) του υδρογόνου από την

παγκόσμια κοινότητα. Κατά συνέπεια, προκειμένου να επιταχυνθεί η εμπορευματοποίηση των κελίων καυσίμου, θα πρέπει η έρευνα να στραφεί στην ανάπτυξη κελίων καυσίμου που να μπορούν να λειτουργήσουν και με άλλα καύσιμα πέραν του υδρογόνου, όπως είναι τα εμπορικά καύσιμα (φυσικό αέριο, υδροποιημένο αέριο πετρελαίου, βενζίνη, ντίζελ) ή τα λεγόμενα «πράσινα» καύσιμα (βιοκαύσιμα) [69]. Από την άλλη μεριά, ο συνδυασμός των κελίων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFCs) με την αεριοποίηση της βιομάζας ή άλλων θερμοχημικών μεθόδων μετατροπής (π.χ. πυρόλυση της βιομάζας) μπορεί να αποτελέσει μία πολύ αποτελεσματική και πολλά υποσχόμενη τεχνολογία ως προς την παραγωγή «καθαρής» και «πράσινης» ενέργειας [70]. Η αεριοποίηση της βιομάζας παράγει αέρια μίγματα βιοκαυσίμων, τα οποία αποτελούνται κυρίως από  $H_2$  (20-25%),  $CO$  (25-30%) και  $CO_2$  (10-15%) [71]. Για το λόγο αυτό, μέσω της αντίδρασης RWGS, είναι δυνατό να προσαρμοστεί ο λόγος  $CO/H_2$  του αέριου μίγματος (και τα δύο αέρια μπορούν να θεωρηθούν ως πιθανά καύσιμα για SOFCs) μετατρέποντας το εισερχόμενο  $CO_2$  σε καύσιμο  $CO$  και μειώνοντας ταυτόχρονα, το περιεχόμενο υδρογόνου στο αέριο μίγμα. Η μεταβολή αυτή στη σύσταση των καυσίμων, επιβάλλεται από τη θερμοδυναμική, καθώς η μεταβολή της ενθαλπίας καύσης του  $CO$  είναι ελαφρώς μεγαλύτερη συγκρινόμενη με τη μεταβολή της αντίστοιχης ενθαλπίας του υδρογόνου, και με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνονται μεγαλύτερες ηλεκτρικές αποδόσεις στο κελίο καυσίμου. Επιπρόσθετα, όσον αφορά την κινητική, το  $CO$  οξειδώνεται πολύ πιο γρήγορα από το υδρογόνο σε διάφορα ηλεκτρόδια ανόδου - καταλύτες και ιδιαίτερα σε ηλεκτροκαταλύτες  $Pt$  [72]. Για τον λόγο αυτό, αξίζει να εξετασθεί η δυνατότητα της ικανότητας των “RWGS” SOFC, για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Επιπλέον, η αξιοποίηση του  $CO_2$  αποτελεί ένα μείζον παγκόσμιο θέμα, λόγω της συνεχούς και σημαντικής αύξησης των συγκεντρώσεων του  $CO_2$  στην ατμόσφαιρα [73]. Η μετατροπή του  $CO_2$  σε  $CO$  μέσω καταλυτικών αντιδράσεων, θεωρείται ως μία από τις πολλά υποσχόμενες διεργασίες αξιοποίησης του  $CO_2$  [73]. Μέσω της αντίδρασης RWGS, το  $CO_2$  μετατρέπεται σε  $CO$  και αν η όλη διαδικασία πραγματοποιείται εσωτερικά σε κελίο καυσίμου, τότε ταυτόχρονα παράγεται και ηλεκτρική ενέργεια.

Μέχρι σήμερα, έχουν προταθεί δύο διαφορετικοί μηχανισμοί για την καταλυτική αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου και την αντίστροφη της (RWGS) [74]. Ωστόσο, δεν έχει ακόμη ξεκαθαριστεί ποιος από τους δύο

μηχανισμούς είναι ο επικρατέστερος [75]. Σύμφωνα με τον πρώτο μηχανισμό, τον λεγόμενο οξειδοαναγωγικό, το CO προσροφάται σε ανηγμένες μεταλλικές θέσεις και αντιδρά με ένα άτομο οξυγόνου, το οποίο προέρχεται από τον φορέα, προς CO<sub>2</sub>. Στη συνέχεια, ο ανηγμένος φορέας επαναοξειδώνεται από το νερό, παράγοντας υδρογόνο [76,77,78,79,80]. Στο δεύτερο μηχανισμό, τον λεγόμενο μηχανισμό μέσω του σχηματισμού ενός ενδιάμεσου καρβονυλικού είδους (formate), το ενδιάμεσο είδος το οποίο είναι ένα διδοντικό μυρμηκικό άλας, παράγεται από την αντίδραση του CO με τις ακριανές ομάδες υδροξυλίου του φορέα, το οποίο αποσυντίθεται για να σχηματίσει H<sub>2</sub> και ένα μονοδοντικό ανθρακικό άλας [81,82,83,84,85,86,87].

Η αντίδραση RWGS καταλύεται εύκολα τόσο από τα ευγενή μέταλλα (π.χ. Pt, Ru, Pd) όσο και από τα μέταλλα μετάπτωσης (π.χ. Cu, Ni, Fe, Co) εναποτεθειμένα σε διάφορα μεταλλικά οξείδια (π.χ. γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>). Ωστόσο, η πλειοψηφία των μελετών αναφέρονται στους καταλύτες Cu και Pt. Οι Prichard και Hinshelwood μελέτησαν την κινητική της αντίδρασης RWGS σε λευκόχρυσο, το 1925 [88]. Ο Amenomiya διερεύνησε την κινητική της αντίδρασης WGS, αλλά και της RWGS και επιβεβαίωσε την παρουσία ενός καρβονυλικού ενδιάμεσου χημικού είδους και στις δύο αντιδράσεις [89,90]. Ανάλογα με την κατεύθυνση της αντίδρασης WGS, αυτό το ενδιάμεσο χημικό είδος διασπώταν είτε σε CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub> είτε σε CO και H<sub>2</sub>O. Όμως, παρά το γεγονός ότι οι καταλύτες Cu έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε εφαρμογές των αντιδράσεων WGS-RWGS [68,91,92,93,94], ο Cu απενεργοποιείται παρουσία αέρα και υδρατμών [92]. Όταν το σύστημα CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης για την αντίδραση RWGS [93], βρέθηκε ότι σε συνθήκες αντίδρασης πλούσιες σε H<sub>2</sub>, ο ρυθμός της αντίδρασης αύξανε σημαντικά με την αύξηση της μερικής πίεσης του CO<sub>2</sub> και ήταν ανεξάρτητος από τη μερική πίεση του υδρογόνου. Αντιθέτως, σε μικρούς λόγους  $P_{H_2} / P_{CO_2}$ , η αντίδραση ήταν λιγότερο ενεργή και θετικής τάξης ως προς το υδρογόνο, ενώ ήταν χαμηλής τάξεως ως προς το διοξείδιο του άνθρακα. Όσον αφορά τον «οξειδοαναγωγικό» μηχανισμό, είτε η διασπαστική προσρόφηση του CO<sub>2</sub> (μίγματα με περίσσεια H<sub>2</sub>) είτε μαζί ο διαχωρισμός του CO<sub>2</sub> και ο σχηματισμός νερού (μίγματα φτωγά σε H<sub>2</sub>) καθόριζαν τον ρυθμό της συνολικής αντίδρασης. Η ίδια αντίδραση (RWGS) έχει επίσης μελετηθεί με επιτυχία, πάνω σε δισουλφιδικούς καταλύτες (MoS<sub>2</sub> και WS<sub>2</sub>), οι οποίοι παρουσίασαν χαμηλότερες

ενέργειες ενεργοποίησης σε σύγκριση με τα μέταλλα μετάπτωσης (Fe, Co, και Ni) που είναι εναποτεθειμένα σε  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [68].

Πρόσφατα, δόθηκε μεγάλη έμφαση στους καταλύτες λευκόχρυσου. Μελετήθηκε εκτενώς η επίδραση της εναπόθεσης άνθρακα, στην απενεργοποίηση ενός καταλύτη 2% Pt/CeO<sub>2</sub>, σε συνθήκες της αντίδρασης RWGS [95], και βρέθηκε ότι η παρουσία CO οδήγησε σε απενεργοποίηση του καταλύτη, ενώ η παρουσία CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, ή H<sub>2</sub> οδήγησε στον περιορισμό της απενεργοποίησης. Τέλος, οι Goguet et al. [74] εφάρμοσαν για πρώτη φορά την τεχνική της προσωρινής ανάλυσης των προϊόντων (Temporal Analysis of Products, TAP) για να εξετάσουν την αντίδραση RWGS σε καταλύτη 2% Pt/CeO<sub>2</sub>. Σύμφωνα με τα πειραματικά τους αποτελέσματα, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο ρυθμός της αντίδρασης καθορίζεται από έναν μη διασπαστικό μηχανισμό αντίδρασης.

Τα ηλεκτροχημικά κελία χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά το 1975 για να βελτιώσουν την απόδοση των ετερογενών καταλυτών, όταν ο Mason και οι συνεργάτες του [96] μελέτησαν την αντίδραση αποσύνθεσης του NO σε ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου, εναποτεθειμένο σε στερεό ηλεκτρολύτη αγωγό ιόντων οξυγόνου. Από τότε, η χρήση των κελίων στερεού ηλεκτρολύτη για την ενίσχυση του ρυθμού ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων, έχει αυξηθεί σημαντικά [97]. Σ' αυτό το πεδίο έρευνας, αξιόλογη ήταν η προσφορά του Vayena και των συνεργατών του [98], οι οποίοι επικέντρωσαν το ενδιαφέρον τους στην ηλεκτροχημική ενίσχυση (EP) των καταλυτών, συμβάλλοντας έτσι σε σημαντική πρόοδο στον συγκεκριμένο ερευνητικό τομέα.

Η αντίδραση RWGS μελετήθηκε τόσο σε ΑΜΣΗ αγωγών ιόντων οξυγόνου (YSZ) [99] όσο και σε ΑΜΣΗ αγωγών πρωτονίων (SrZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-a</sub>, όπου το a είναι το πλήθος των κενών θέσεων οξυγόνου ανά μοναδιαίο κελί του πλέγματος του περοβσκίτη) [100]. Σε ηλεκτρόδια Rh [99], όπου τα κυρίως προϊόντα ήταν CH<sub>4</sub> και CO, βρέθηκε ότι ο σχηματισμός μεθανίου ενισχυόταν με την επιβολή θετικών δυναμικών, ενώ αντίθετα ο σχηματισμός του CO ευνοούνταν από την επιβολή αρνητικών δυναμικών. Το φαινόμενο ήταν μη – Φαρανταϊκό, αφού και οι δύο ρυθμοί ενισχύονταν περισσότερο σε σχέση με τις τιμές ανοιχτού κυκλώματος. Η ενίσχυση των ρυθμών ήταν 220 φορές μεγαλύτερη από τον ρυθμό της ηλεκτροχημικής τροφοδοσίας ή απομάκρυνσης των ανιόντων οξυγόνου [99]. Η παρατηρούμενη αύξηση στο ρυθμό σχηματισμού του μεθανίου και η ταυτόχρονη μείωση στον αντίστοιχο ρυθμό του CO με την αύξηση του δυναμικού του

καταλύτη, δηλαδή με την αύξηση της τροφοδοσίας των  $O^{2-}$  προς τον καταλύτη, αποδόθηκε στον σχηματισμό, πάνω στην επιφάνεια του Rh, υδρογονωμένων καρβονυλικών χημικών ειδών. Αυτά τα χημικά είδη, είναι δότες ηλεκτρονίων και οδηγούν στο σχηματισμό μεθανίου και στη μείωση της κάλυψης από περισσότερα καρβονυλικά χημικά είδη που είναι δέκτες ηλεκτρονίων και οδηγούν στο σχηματισμό μονοξειδίου του άνθρακα [99]. Ωστόσο, όταν χρησιμοποιήθηκε Pd αντί για Rh, παράχθηκε μόνο CO, ενώ το CO<sub>2</sub> δεν προσροφήθηκε διασπαστικά. Η διαφορά αυτή, αντανακλά επίσης στη συμπεριφορά του συστήματος, αφού ο σχηματισμός του CO ενισχύθηκε (μέχρι και 600%) όχι μόνο με τη μείωση του δυναμικού του καταλύτη, αλλά και σε μικρότερη έκταση, με την αύξηση του δυναμικού του καταλύτη (συμπεριφορά ανεστραμμένου ηφαιστείου) [99].

Οι Karagiannakis et al. [100] μελέτησαν την υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα σε ένα κελίο αγωγού πρωτονίων με καταλύτη χαλκό. Τα καταλυτικά και ηλεκτροκαταλυτικά αποτελέσματα συγκρίθηκαν προκειμένου να προσδιοριστούν οι διαφορές στην ενεργότητα και την εκλεκτικότητα των προϊόντων, μεταξύ του αέριου υδρογόνου (H<sub>2</sub>) και του ηλεκτροχημικά τροφοδοτούμενου, μέσω του στερεού ηλεκτρολύτη, υδρογόνου με τη μορφή πρωτονίων (H<sup>+</sup>). Βρέθηκε ότι όταν το υδρογόνο τροφοδοτούνταν ηλεκτροχημικά, ο ρυθμός της αντίδρασης ήταν δύο με πέντε φορές μεγαλύτερος σε σχέση με την περίπτωση τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα μόνο υδρογόνου της αέριας φάσης [100].

Στην παρούσα μελέτη, εξετάστηκε η ηλεκτρο-κινητική της αντίδρασης RWGS, η οποία πραγματοποιήθηκε σε ένα κελίο στερεού ηλεκτρολύτη του τύπου Pt/YSZ/Pt. Η επίδραση των επιβαλλόμενων δυναμικών, της θερμοκρασίας του κελίου, των μερικών πιέσεων του H<sub>2</sub> και του CO<sub>2</sub> στην κινητική και στο μηχανισμό της αντίδρασης RWGS, μελετήθηκαν αναλυτικά. Τέλος, διερευνήθηκε η πιθανή συμβολή της αντίδρασης RWGS στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, τα χαρακτηριστικά δυναμικού - πυκνότητας ρεύματος και πυκνότητας ισχύος - πυκνότητας ρεύματος του κελίου καυσίμου της συγκεκριμένης αντίδρασης σε διάφορες θερμοκρασίες και αναλογίες CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>.

#### 6.4.2. Πειραματικό Μέρος

##### 6.4.2.1. Πειραματική Διάταξη

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τις ηλεκτροκαταλυτικές μετρήσεις περιλάμβανε μία μονάδα τροφοδοσίας, έναν αντιδραστήρα – κελίο και το σύστημα ανάλυσης. Η ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων πραγματοποιήθηκε σε αέριο χρωματογράφο SHIMADJU 14B. Η μέτρηση της συγκέντρωσης του νερού πραγματοποιούνταν με βάση τα στοιχειακά ισοζύγια μάζας του υδρογόνου και του οξυγόνου. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε ένας γαλβανοστάτης – ποτενσιοστάτης AMEL μοντέλο 2053 και δύο διαφορικά βολτόμετρα για την επιβολή δυναμικών και τη μέτρηση των αναπτυσσόμενων ρευμάτων και πυκνοτήτων ισχύος του κελίου καυσίμου.

Το ηλεκτρόδιο εργασίας, από λευκόχρυσο, το οποίο χρησιμοποιήθηκε επίσης ως καταλύτης της αντίδρασης RWGS, παρασκευάστηκε από αιώρημα λευκόχρυσου της εταιρίας Engelhard, και εναποτέθηκε στον εσωτερικό πυθμένα του σωλήνα της YSZ, με φαινόμενη επιφάνεια ίση με  $2,5 \text{ cm}^2$ . Η ποσότητα του καταλύτη ήταν περίπου 250 mg. Το ίδιο υλικό χρησιμοποιήθηκε και για την παρασκευή των ηλεκτροδίων μέτρησης (φαινόμενη επιφάνεια ίση με  $2 \text{ cm}^2$ ) και αναφοράς (φαινόμενη επιφάνεια ίση με  $0,2 \text{ cm}^2$ ). Ο ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε, έχει περιγραφεί αναλυτικά στο 3<sup>ο</sup> κεφάλαιο.

##### 6.4.2.2. Πειραματική διαδικασία

Η αντίδραση RWGS πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής, χρησιμοποιώντας διάφορα αντιδρώντα μίγματα  $\text{CO}_2$  (1-10 %) και  $\text{H}_2$  (1-10 %) αραιωμένα σε He, σε θερμοκρασίες μεταξύ 650 και 800 °C. Η τεχνική της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης (EP) εφαρμόστηκε με την επιβολή θετικών και αρνητικών δυναμικών που κυμαίνονταν από -2000 μέχρι 2000 mV, σε όλα τα αντιδρώντα αέρια μίγματα. Οι μετρήσεις των χαρακτηριστικών του κελίου καυσίμου πραγματοποιήθηκαν ποτενσιοστατικά, μετρώντας το αναπτυσσόμενο ρεύμα και τις πυκνότητες ισχύος (ισχύς ανά μονάδα φαινόμενης επιφάνειας του ηλεκτροδίου) ανάμεσα στα ηλεκτρόδια εργασίας και μέτρησης, για κάθε



επιβαλλόμενο δυναμικό, με τιμές που ξεκινάνε από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (ηλεκτρεγερτική δύναμη του κελίου) μέχρι τα 0 mV. Το αντιδρών μίγμα τροφοδοτούνταν στην άνοδο με συνολική ογκομετρική ροή ίση με 20 cm<sup>3</sup>/min, σε συνθήκες STP, ενώ και τα δύο ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς βρίσκονταν εκτεθειμένα σε ατμόσφαιρα περιβάλλοντος.

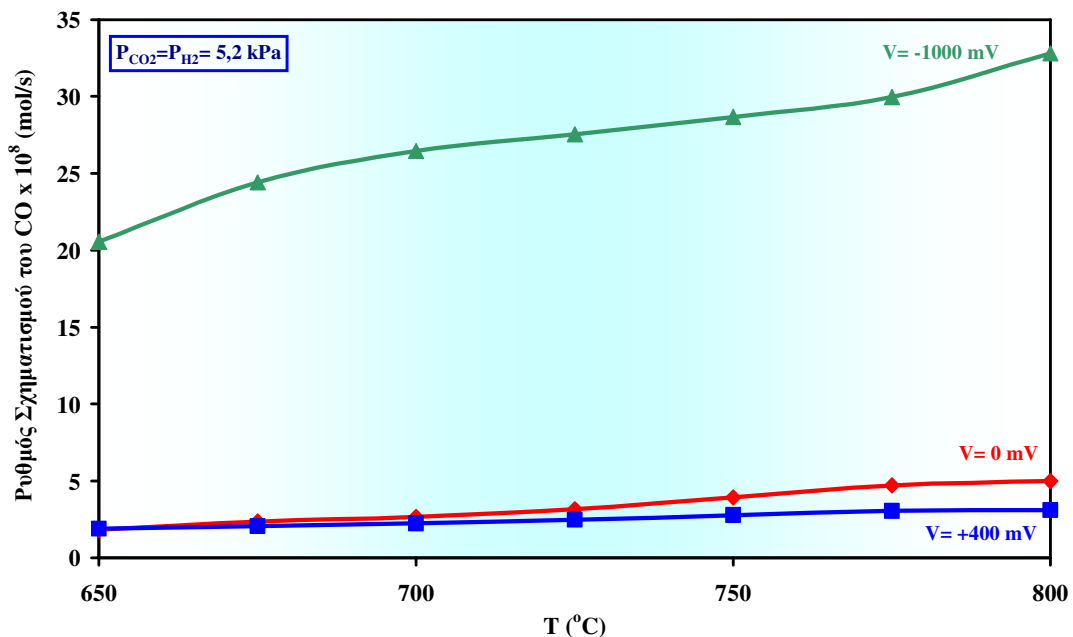
#### 6.4.3. Παρουσίαση και Ανάλυση των Αποτελεσμάτων

##### 6.4.3.1. Ηλεκτρο-κινητική της αντίδρασης RWGS

Η ηλεκτρο-κινητική της αντίδρασης RWGS μελετήθηκε σε αντιδραστήρα μεμβράνης στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού ιόντων οξυγόνου του τύπου Pt/YSZ/Pt. Στο σχήμα 6.5 απεικονίζεται η επίδραση της θερμοκρασίας (650–800 °C) στον ρυθμό σχηματισμού του CO σε συνθήκες ανοιχτού (0 mV) και κλειστού (-1000 mV και 400 mV) κυκλώματος, χρησιμοποιώντας στοιχειομετρική αναλογία αντιδρώντων ( $P_{CO_2} = P_{H_2} = 5,2$  kPa). Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η YSZ είναι ένας καθαρός αγωγός ιόντων οξυγόνου και με την επιβολή ανοδικών ρευμάτων ή δυναμικών, ένας ισοδύναμος με το νόμο του Faraday, ηλεκτροχημικός ρυθμός ανιόντων οξυγόνου O<sup>2-</sup>, μεταφέρεται από την κάθοδο στην άνοδο διαμέσου της μεμβράνης της YSZ. Στην περίπτωση που επιβάλλονται καθοδικά δυναμικά ή ρεύματα, τα ανιόντα οξυγόνου απομακρύνονται από το αντιδρών μίγμα στο ηλεκτρόδιο της καθόδου, το οποίο είναι εκτεθειμένο στον ατμοσφαιρικό αέρα.

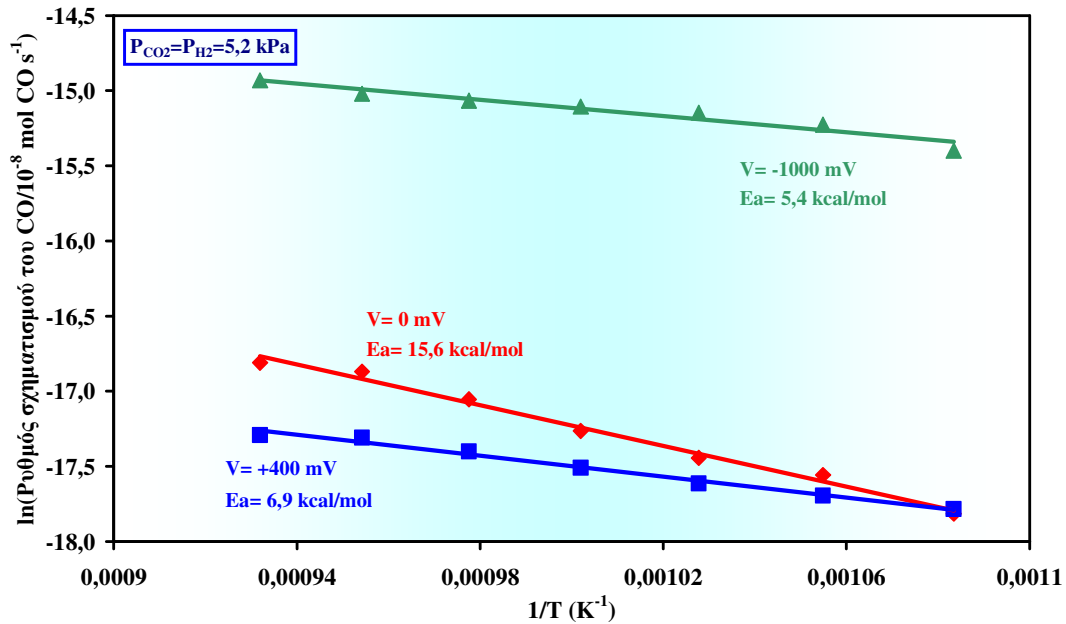
Είναι φανερό ότι τόσο σε συνθήκες ανοιχτού, όσο και σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος, ο ρυθμός σχηματισμού του CO αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η συμπεριφορά αυτή είναι πιο έκδηλη στην περίπτωση των αρνητικών δυναμικών (ηλεκτροχημική απομάκρυνση των ανιόντων οξυγόνου από το κελίο του αντιδραστήρα), όπου ο ρυθμός σχηματισμού του CO ενισχύεται σημαντικά, ενώ τροφοδοτώντας ηλεκτροχημικά O<sup>2-</sup> στον αντιδραστήρα, ο ρυθμός μειωνόταν ελαφρώς με την αύξηση της θερμοκρασίας. Σε αρνητικά δυναμικά (V = -1000 mV, I = -57,2 mA), παρατηρήθηκε μία 10-πλάσια αύξηση στον ρυθμό σχηματισμού του CO, στους 650 °C. Με την αύξηση της θερμοκρασίας του κελίου, η απόλυτη διαφορά μεταξύ των ρυθμών κλειστού (και θετικά και αρνητικά δυναμικά) και ανοιχτού κυκλώματος, επίσης αυξήθηκε, ενώ ο αντίστοιχος λόγος

των ρυθμών μειώθηκε. Αντίθετα, ο σχηματισμός του νερού (ο οποίος δε φαίνεται στο σχήμα αυτό) ενισχύθηκε από τα θετικά δυναμικά λόγω της αυξημένης διάχυσης των ιόντων οξυγόνου σε υψηλότερες θερμοκρασίες, οδηγώντας στη ενισχυμένη ηλεκτροχημική οξείδωση του υδρογόνου. Κατά την επιβολή αρνητικών δυναμικών, μειώθηκε ο σχηματισμός του νερού λόγω της μειωμένης μερικής πίεσης του οξυγόνου στη διεπιφάνεια της ανόδου. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι σε δυναμικά μεγαλύτερα από 400 mV, ο ρυθμός σχηματισμού του CO μηδενίστηκε και κατά συνέπεια αυξήθηκε μόνο ο ρυθμός σχηματισμού του νερού.



**Σχήμα 6.5.** Επίδραση της θερμοκρασίας του κελίου στον ρυθμό σχηματισμού του CO σε συνθήκες λειτουργίας ανοιχτού (0 mV) και κλειστού (-1000 mV και 400 mV) κυκλώματος,  $T = 650\text{-}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{CO}_2} = P_{\text{H}_2} = 5,2\text{ kPa}$ ,  $F_T = 20\text{ cm}^3/\text{min}$ .

Στο σχήμα 6.6 απεικονίζεται ένα τυπικό διάγραμμα Arrhenious για την αντίδραση RWGS. Στο διάγραμμα παριστάνεται ο λογάριθμος του ρυθμού σχηματισμού του CO σε συνθήκες ανοιχτού και κλειστού κυκλώματος ως προς το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας. Η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης ανοιχτού κυκλώματος, της καταλυτικής αντίδρασης, βρέθηκε ίση με 15,6 kcal/mol, τιμή που είναι σύμφωνη με τις αντίστοιχες τιμές (πίνακας 6.1) που αναφέρονται στη βιβλιογραφία [68,91,93]. Επίσης, στο σχήμα 6.6 είναι φανερό ότι παρέχοντας ή απομακρύνοντας ηλεκτροχημικά οξυγόνο, οι φαινόμενες ενέργειες ενεργοποίησης της ηλεκτροκαταλυτικής αντίδρασης RWGS, μειώνονται περίπου στο 1/3 της αντίστοιχης τιμής ανοιχτού κυκλώματος.



**Σχήμα 6.6.** Διάγραμμα Arrhenius του ρυθμού σχηματισμού του CO σε λειτουργία ανοιχτού (0 mV) και κλειστού κυκλώματος (-1000 mV και 400 mV),  $T = 650\text{-}800$  °C,  $P_{\text{H}_2} = P_{\text{CO}_2} = 5,2 \text{ kPa}$ ,  $F_{\text{T}} = 20 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

**Πίνακας 6.1.** Κινητικά δεδομένα της Αντίστροφης Αντίδρασης Μετατόπισης του Υδραερίου (RWGS).

Καταλύτης	Πίεση (Atm)	Θερμοκρασία (°C)	$P_{\text{CO}_2} / P_{\text{H}_2}$	$E_{\text{act}}$ (kcal/mol)	Τάξη Αντίδρασης		Αναφορά
					CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	
MoS <sub>2</sub>	1	300-500	1	18	0,73	0,36	68
WS <sub>2</sub>	1	300-500	1	19,1	0,61	0,36	68
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	300-500	1	20,8	0,5	0,81	68
Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	300-500	1	18,4	0,51	0,59	68
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	300-500	1	18,7	1,1	0,37	68
Cu (110) Cu (poly)	5,1	200-300	0,1	18,6	-	-	91
CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	227	>0,33	24	1,1	0	93
CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	227	<0,33	24	0,3	0,8	93
Pt/YSZ (ανοιχτό κύκλωμα)	1	650-800	0,2-2	15,6	0,7	0,53	Παρούσα εργασία
Pt/YSZ (-1000mV)	1	650-800	0,2-2	5,4	0,75	0,12	Παρούσα εργασία
Pt/YSZ (400mV)	1	650-800	0,2-2	6,9	0,47	0,42	Παρούσα εργασία

Πρέπει να υπογραμμιστεί, ότι οι φαινόμενες ηλεκτροκαταλυτικές ενέργειες ενεργοποίησης ήταν παρόμοιες είτε επιβαλλόταν θετικό είτε αρνητικό δυναμικό στο κελίο. Αυτή η παρόμοια μείωση στις φαινόμενες ενέργειες ενεργοποίησης, υποδηλώνει ότι είτε κάποιο διαφορετικό αλλά κοινό στάδιο της αντίδρασης, διαφορετικό από εκείνο της καθαρά καταλυτικής αντίδρασης, καθορίζει τον ρυθμό της αντίδρασης ή ότι εφαρμόζοντας την τεχνική της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης

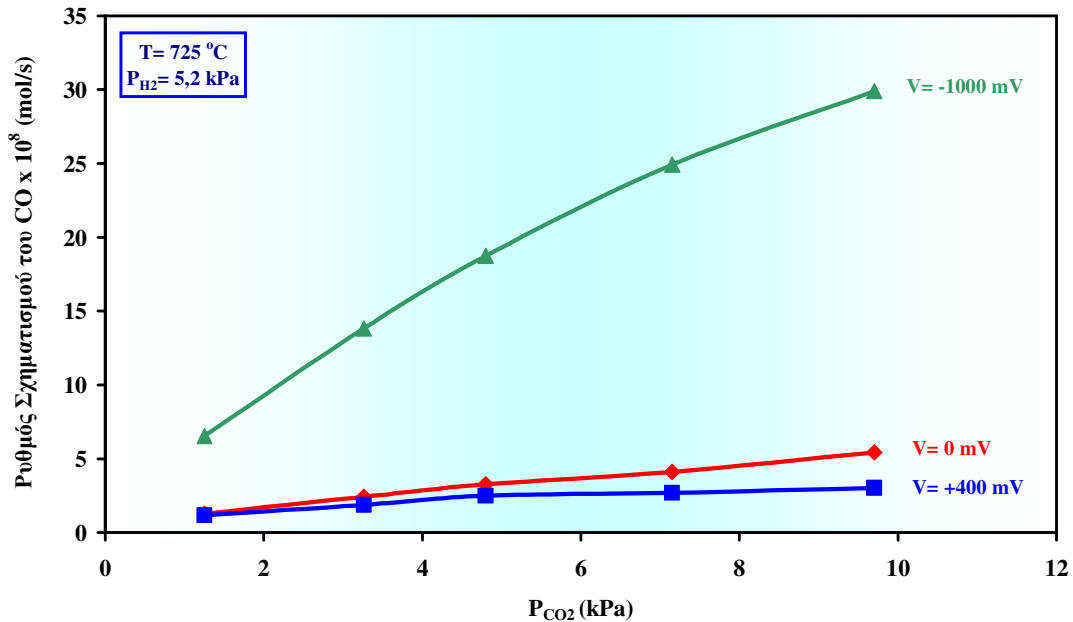
διευκολύνεται το ίδιο στάδιο που καθορίζει τον ρυθμό της αντίδρασης. Κατά συνέπεια, το ενεργειακό φράγμα μειώνεται σημαντικά. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, οι μετατροπές των αντιδρώντων ( $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2$ ) ήταν κατά πολύ χαμηλότερες από εκείνες που προέβλεπε η θερμοδυναμική της αντίδρασης (58,8% στους 650 °C έως 70,6% στους 800 °C). Το γεγονός αυτό, υποδηλώνει ότι η συνολική διεργασία ελέγχεται από την κινητική και όχι από την θερμοδυναμική.

Αυτή η προφανής ενίσχυση (10-πλάσια αύξηση του ρυθμού) η οποία παρατηρήθηκε στο ρυθμό σχηματισμού του CO (Σχήμα 6.5) μπορεί να εξηγηθεί χρησιμοποιώντας τη θεωρία της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης, που διατυπώθηκε από τον Vayenas και τους συνεργάτες του [98]. Το έργο εξόδου,  $\Phi$ , μιας επιφάνειας, είναι η ελάχιστη ενέργεια που χρειάζεται ένα ηλεκτρόνιο για να ξεφύγει από την επιφάνεια, όταν η τελευταία είναι ουδέτερη [98]. Είναι γνωστό ότι, η εφαρμογή ενός συγκεκριμένου δυναμικού στο ηλεκτρόδιο-καταλύτη οδηγεί σε μία αντίστοιχη μεταβολή του έργου εξόδου του. Αυτή η συγκεκριμένη μεταβολή, θεωρείται υπεύθυνη για το φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης που παρατηρείται επίσης στην παρούσα περίπτωση και συνδέεται άμεσα με την ενίσχυση της προσρόφησης των  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2$  στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η επίδραση της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης (EP) οφείλεται σε μία ελεγχόμενη και ηλεκτροχημικά επιβαλλόμενη μετακίνηση (back-spillover) ιόντων, από τον στερεό ηλεκτρολύτη πάνω στην εκτεθειμένη στο αντιδρών μίγμα, επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αυτά είναι τα ιόντα, τα οποία συνοδευόμενα από το φορτίο τους στο ηλεκτρόδιο, σχηματίζουν μία αποτελεσματική διπλοστοιβάδα πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, μεταβάλλοντας το έργο εξόδου του και επηρεάζοντας τα καταλυτικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα εκεί κατά έναν πολύ ξεκάθαρο, αντιστρεπτό και ελεγχόμενο τρόπο [98]. Για τον λόγο αυτό, επιβάλλοντας θετικά δυναμικά, οξειδώνεται το ηλεκτρόδιο - καταλύτης και η εξωτερική του επιφάνεια φορτίζεται θετικά, ενώ στην περίπτωση των αρνητικών δυναμικών, το ηλεκτρόδιο ανάγεται και φορτίζεται αρνητικά (λόγω της περίσσειας των ηλεκτρονίων).

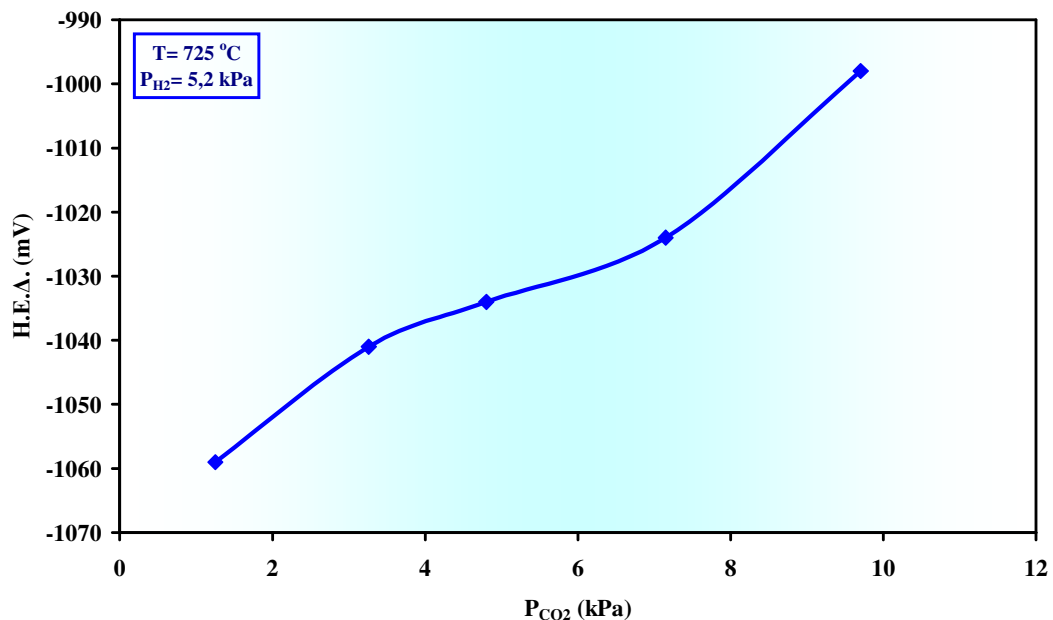
Το σχήμα 6.7 παρουσιάζει την επίδραση της μερικής πίεσης του  $\text{CO}_2$  στον ρυθμό σχηματισμού του CO και στην ηλεκτρεγερτική δύναμη (H.E.Δ.) σε σταθερή  $P_{\text{H}_2}$ , ίση με 5 kPa και σε θερμοκρασία ίση με 725 °C. Ο ρυθμός αυξάνει με την αύξηση της  $P_{\text{CO}_2}$  τόσο στο ανοιχτό όσο και στο κλειστό κύκλωμα, υποδηλώνοντας

μία ξεκάθαρη θετική επίδραση στον ρυθμό της αντίδρασης. Επίσης, στην παρούσα περίπτωση, παρατηρήθηκε ότι σε αρνητικά δυναμικά, ο ρυθμός σχηματισμού του CO αυξήθηκε σημαντικά, ενώ μειώθηκε σε θετικά δυναμικά σε μικρότερη όμως, έκταση.

α.



β.



**Σχήμα 6.7.** Επίδραση της μερικής πίεσης του  $CO_2$  α) στον ρυθμό σχηματισμού του CO σε συνθήκες ανοιχτού (0 mV) και κλειστού (-1000 mV και 400 mV) κυκλώματος και β) στην Η.Ε.Δ. του κελίου,  $T = 725$  °C,  $P_{H_2} = 5,2$  kPa,  $P_{CO_2} = 1-10$  kPa,  $F_T = 20$  cm<sup>3</sup>/min.

Στο σχήμα 6.7.β. παρουσιάζεται η επίδραση της μερικής πίεσης του CO<sub>2</sub> στο αναπτυσσόμενο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος. Η ηλεκτρεγερτική δύναμη (Η.Ε.Δ.) αυξάνει με την μερική πίεση του CO<sub>2</sub> και κατά συνέπεια με την κάλυψη σε CO<sub>2</sub>, υποδηλώνοντας ότι το διοξείδιο του άνθρακα ενεργεί ως καθαρός δέκτης ηλεκτρονίων, τα οποία προέρχονται από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Για τον λόγο αυτό, το CO<sub>2</sub> προτιμά να προσροφάται σε επιφάνειες οι οποίες είναι ικανές να παρέχουν ηλεκτρόνια, προκειμένου να σχηματίσουν έναν δεσμό χημικής ρόφησης, και κατ' αυτό τον τρόπο αυξάνεται η κάλυψη σε CO<sub>2</sub> στην διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου - ηλεκτρολύτη. Σχηματίζοντας το δεσμό προσροφημένης ουσίας - ηλεκτροδίου, οι εσωτερικοί δεσμοί της προσροφημένης ουσίας εξασθενούν, ευνοώντας σε κάποια έκταση τη διάστασή της. Επιπλέον, καθώς η Η.Ε.Δ. εξαρτάται από τη διαφορά του χημικού δυναμικού του οξυγόνου μεταξύ καθόδου και ανόδου και λαμβάνοντας υπόψη τις παρακάτω εξισώσεις:

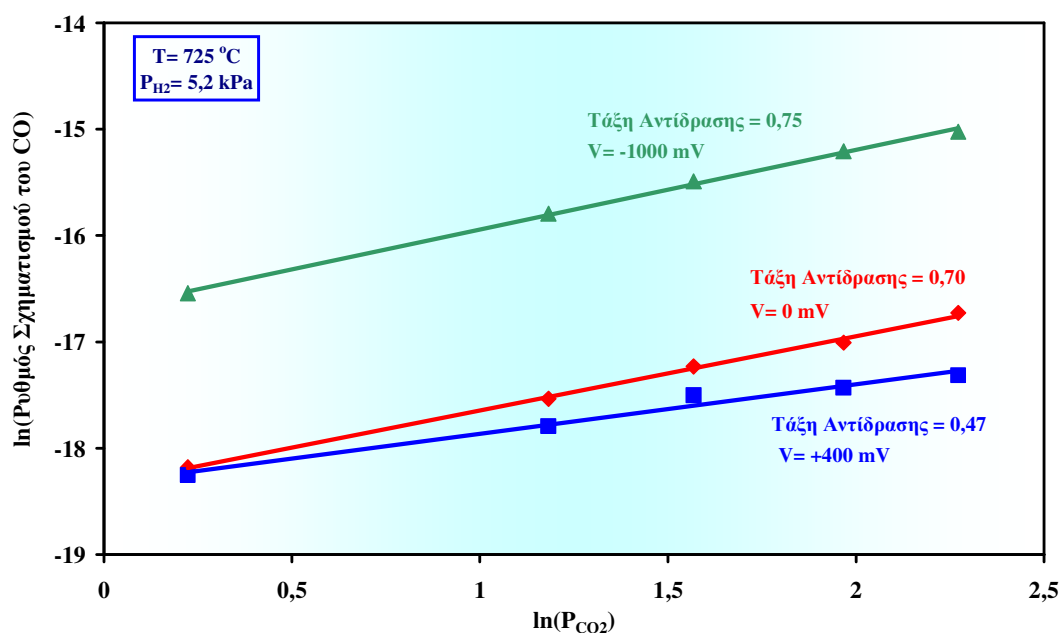
$$E_0 = \left( \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \right) \ln K_1 + \left( \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \right) \ln \left( \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right) \quad (6.11)$$

$$E_0 = \left( \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \right) \ln K_2 + \left( \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \right) \ln \left( \frac{P_{CO} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{CO_2}} \right) \quad (6.12)$$

οπου  $R$  ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) είναι η σταθερά των ιδανικών αερίων,  $F$  είναι η σταθερά του Faraday,  $n$  είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην ηλεκτροχημική αντίδραση,  $K_1$  και  $K_2$  είναι οι σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων οξείδωσης του υδρογόνου και του CO, αντίστοιχα,  $T$  είναι η απόλυτη θερμοκρασία και  $P_i$  είναι οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων, μπορούμε να υποθέσουμε ότι η αύξηση της μερικής πίεσης του CO<sub>2</sub> έως 10 kPa σε σταθερή συγκέντρωση υδρογόνου (5,2 kPa) προκαλεί την αύξηση της μερικής πίεσης του οξυγόνου, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση της Η.Ε.Δ.

Προκειμένου, να υπολογιστεί η φαινόμενη τάξη της αντίδρασης ως προς το CO<sub>2</sub>, αποτυπώνεται σε διάγραμμα ο λογάριθμος του ρυθμού σχηματισμού του CO ως προς τον λογάριθμο της  $P_{CO_2}$ , για όλες τις περιπτώσεις (σχήμα 6.8). Από την κλίση των ευθειών είναι δυνατόν να υπολογιστεί η τάξη της αντίδρασης ως προς το CO<sub>2</sub>, η οποία για την περίπτωση του ανοιχτού κυκλώματος βρέθηκε ίση με 0,7. Κατά τη διάρκεια της καθοδικής λειτουργίας, η φαινόμενη τάξη της αντίδρασης ως

προς το  $\text{CO}_2$  ήταν λίγο έως πολύ παρόμοια με την τιμή του ανοιχτού κυκλώματος (0,75), αλλά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τιμή σε ανοδικές συνθήκες (0,47). Είναι ενδιαφέρον, να σημειώσουμε ότι σε υψηλότερα θετικά δυναμικά, η αντίστοιχη τάξη της αντίδρασης παρουσιάζει την τάση να μηδενιστεί. Η φαινόμενη τάξη της αντίδρασης, υποδηλώνει την έκταση της συμμετοχής ενός μορίου αντιδρώντος στο βραδύ στάδιο. Επομένως, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι ευνοώντας την προσρόφηση του  $\text{H}_2$ , αναστέλλεται η ρόφηση του  $\text{CO}_2$  και κατά συνέπεια δεν μπορεί να συμμετάσχει στην αντίδραση. Συνεπώς, σε υψηλά θετικά δυναμικά η κυρίαρχη αντίδραση είναι η (ηλεκτρο-)οξείδωση του  $\text{H}_2$ .

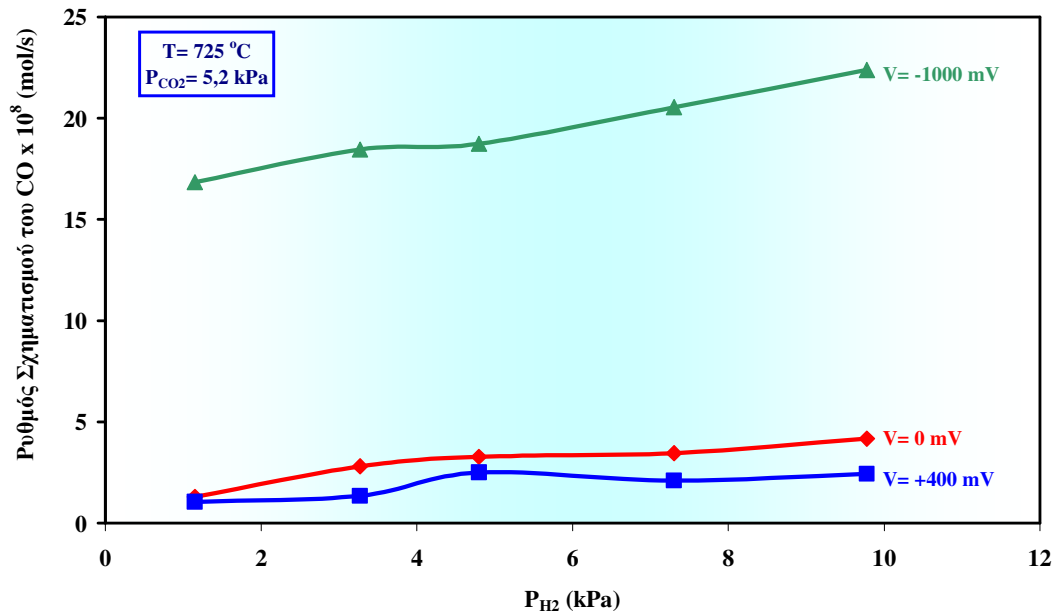


**Σχήμα 6.8.** Επίδραση του λογαρίθμου της μερικής πίεσης του  $\text{CO}_2$  στον λογάριθμο του ρυθμού σχηματισμού του CO σε λειτουργία ανοιχτού (0 mV) και κλειστού κυκλώματος (-1000 mV και 400 mV),  $T = 725^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 5,2 \text{ kPa}$ ,  $P_{\text{CO}_2} = 1-10 \text{ kPa}$ ,  $F_T = 20 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

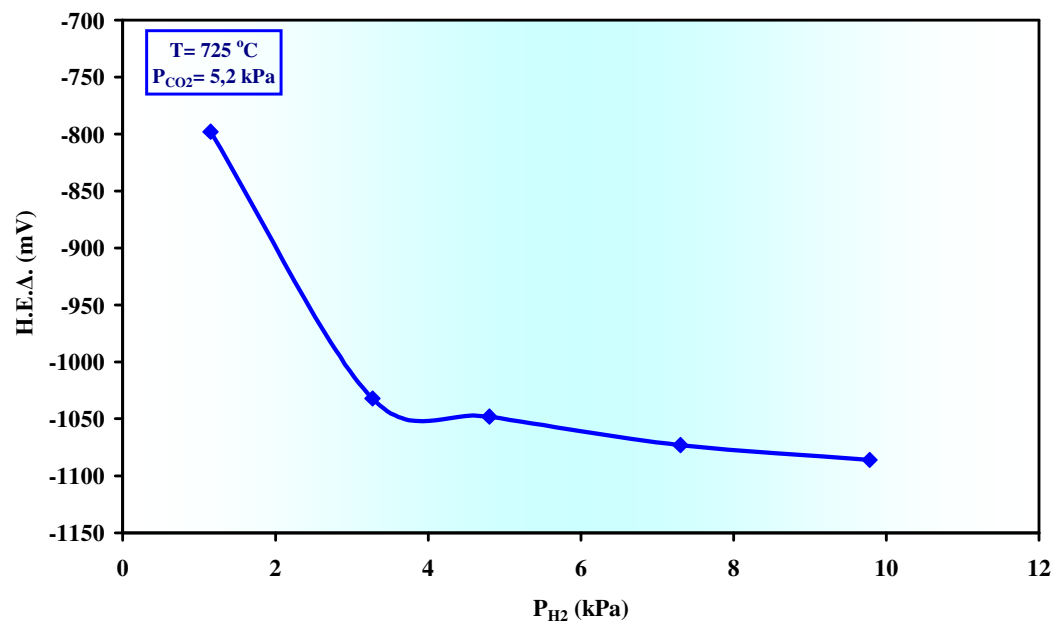
Στο σχήμα 6.9, απεικονίζεται η εξάρτηση του ρυθμού σχηματισμού του CO (σχήμα 6.9.α) και του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος (σχήμα 6.9.β) από την μερική πίεση του υδρογόνου σε  $P_{\text{CO}_2} = 5 \text{ kPa}$  και  $T = 725^\circ\text{C}$ . Όσον αφορά τον ρυθμό σχηματισμού του CO, ελήφθησαν ποιοτικά παρόμοια αποτελέσματα με την περίπτωση του σχήματος 6.7, δηλαδή ο ρυθμός σχηματισμού του CO αυξάνεται με την αύξηση της μερικής πίεσης του υδρογόνου, ενώ η ίδια επίδραση παρατηρήθηκε και στην περίπτωση του κλειστού κυκλώματος. Ωστόσο, η

εξάρτηση της Η.Ε.Δ. από τη μερική πίεση του υδρογόνου, διαφέρει σε σύγκριση με την προηγούμενη περίπτωση.

α.



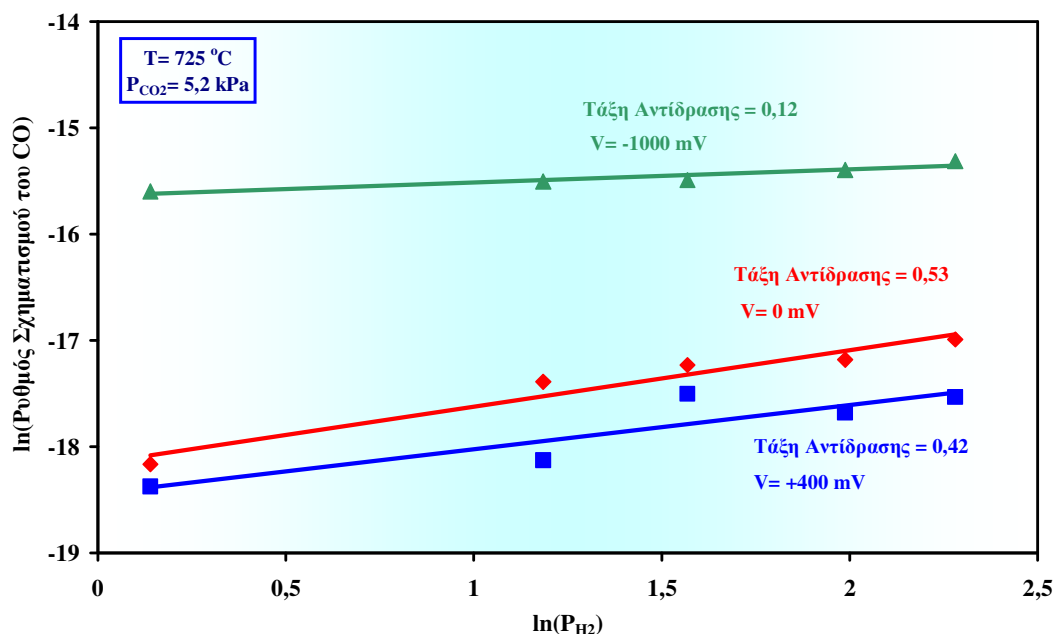
β.



**Σχήμα 6.9.** Επίδραση της μερικής πίεσης του  $H_2$  α) στον ρυθμό σχηματισμού του CO σε λειτουργία ανοιχτού (0 mV) και κλειστού (-1000 mV και 400 mV) κυκλώματος και β) στην ηλεκτρεγερτική δύναμη του κελίου,  $T = 725$  °C,  $P_{H_2} = 1-10$  kPa,  $P_{CO_2} = 5,2$  kPa,  $F_T = 20$  cm<sup>3</sup>/min.



Η Η.Ε.Δ. μειώνεται με την αύξηση της  $P_{H_2}$ , υποδηλώνοντας έτσι ότι το  $H_2$  ενεργεί ως δότης ηλεκτρονίων, υποδεικνύοντας ότι μειώνοντας το έργο εξόδου του καταλύτη, μειώνεται η κάλυψη σε υδρογόνο. Σε αντίθεση με την περίπτωση του  $CO_2$ , το υδρογόνο ελκύεται ισχυρά από τις θετικά φορτισμένες επιφάνειες. Αυτό ισχύει στην περίπτωση των θετικών δυναμικών, όταν μεταφέρονται ανιόντα οξυγόνου από την κάθοδο στην άνοδο.



**Σχήμα 6.10.** Επίδραση του λογαρίθμου της μερικής πίεσης του  $H_2$  στον λογάριθμο του ρυθμού σχηματισμού του CO κάτω από συνθήκες ανοιχτού (0 mV) και κλειστού (-1000 mV και 400 mV) κυκλώματος,  $T = 725 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{H_2} = 1\text{-}10 \text{ kPa}$ ,  $P_{CO_2} = 5,2 \text{ kPa}$ ,  $F_T = 20 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Στο σχήμα 6.10, παριστάνεται η επίδραση του λογαρίθμου της μερικής πίεσης του υδρογόνου στον λογάριθμο του ρυθμού σχηματισμού του CO. Η φαινόμενη τάξη της αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση των ευθειών. Η τάξη της αντίδρασης για το υδρογόνο, είναι επίσης θετική, αλλά μικρότερη σε σχέση με εκείνη του  $CO_2$  και είναι ίση με 0,53, υποδεικνύοντας ότι προφανώς προσροφημένα άτομα υδρογόνου συμμετέχουν στο βραδύ στάδιο που καθορίζει τον ρυθμό της αντίδρασης. Σε συνθήκες λειτουργίας κλειστού κυκλώματος, οι αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης ήταν διαφορετικές. Ιδιαίτερα, σε θετικά δυναμικά, η υπολογιζόμενη τιμή της τάξης της αντίδρασης για το υδρογόνο ήταν κοντά σε εκείνη του ανοιχτού κυκλώματος, ενώ σε αρνητικά δυναμικά έτεινε να μηδενιστεί.

Οι Ginés et al. [93] πρότειναν μία κινητική εξίσωση της αντίδρασης για την καταλυτική αντίδραση RWGS:

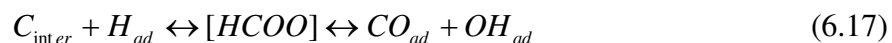
$$r = k(P_{CO_2})^n(P_{H_2})^{1-n} \quad (6.13)$$

η οποία προβλέπει μία συσχέτιση ανάμεσα στις τάξεις αντίδρασης των CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>. Ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης και ιδιαίτερα την κάλυψη σε CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>, είτε ο ρυθμός αυξάνεται σημαντικά με την μερική πίεση του CO<sub>2</sub> και είναι ανεξάρτητος από τη συγκέντρωση του υδρογόνου ή ο ρυθμός είναι θετικής τάξης ως προς το υδρογόνο και χαμηλής τάξης ως προς το διοξείδιο του άνθρακα. Για τον λόγο αυτό, σε όλες τις περιπτώσεις το άθροισμα των τάξεων της αντίδρασης είναι περίπου κοντά στη μονάδα εντός πειραματικού σφάλματος, μία συμπεριφορά που παρατηρήθηκε επίσης και στην παρούσα εργασία τόσο σε ανοιχτό κύκλωμα όσο και σε κλειστό. Οι υπολογιζόμενες τιμές των φαινόμενων τάξεων αντίδρασης και για το CO<sub>2</sub> και για το H<sub>2</sub> ήταν θετικές και κοντά σε εκείνες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για διάφορα καταλυτικά συστήματα, όπως φαίνονται στον πίνακα 6.1.

Δύο μηχανιστικά μοντέλα έχουν προταθεί για την RWGS αντίδραση: ο μηχανισμός της οξειδοαναγωγής και ο μηχανισμός μέσω του σχηματισμού ενός ενδιάμεσου καρβονυλικού είδους (formate) [74-85,94]. Για τον οξειδοαναγωγικό μηχανισμό, προτάθηκε η ιδέα της κυκλικής οξείδωσης - αναγωγής. Το CO<sub>2</sub> προσροφάται διασπαστικά στην ανηγμένη επιφάνεια και στη συνέχεια οξειδώνει τον καταλύτη, ενώ παράγεται CO. Επακόλουθα, το H<sub>2</sub> επανανάγει τον καταλύτη και αλληλεπιδρώντας με το οξυγόνο, σχηματίζει H<sub>2</sub>O. Στο δεύτερο μοντέλο, το μηχανισμό μέσω του σχηματισμού ενός ενδιάμεσου καρβονυλικού είδους (formate), προτείνεται ότι το CO και το H<sub>2</sub>O μπορούν να σχηματιστούν από την αποσύνθεση ενός ενδιάμεσου καρβονυλικού χημικού είδους (HCOO\*), το οποίο προέρχεται από τη διάσπαση του υδρογόνου με το CO<sub>2</sub>.

Όπως παρουσιάστηκε παραπάνω, η κινητική του ανοιχτού κυκλώματος (σχήμα 6.8 και 6.10) ήταν θετικής τάξης τόσο για το αντιδρών που είναι δέκτης ηλεκτρονίων όσο και για εκείνο που είναι δότης ηλεκτρονίων. Το γεγονός αυτό, στα πλαίσια της κινητικής Langmuir - Hinshelwood, σημαίνει ότι και τα δύο αντιδρώντα προσροφώνται ασθενώς (χαμηλές σταθερές προσρόφησης – μικρές καλύψεις σε CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>) στην επιφάνεια του καταλύτη. Όπως αναφέρθηκε στην

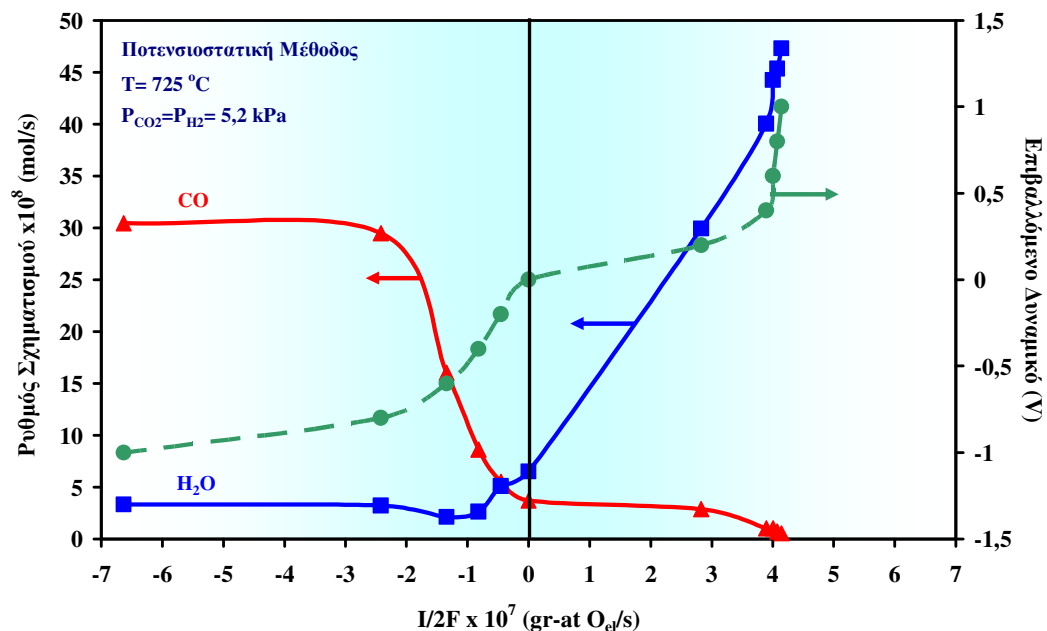
εισαγωγή, όπου περιγράφηκαν τόσο ο μηχανισμός της οξειδοαναγωγής όσο και ο μηχανισμός σχηματισμού ενός ενδιάμεσου καρβονυλικού είδους, ο πρώτος μηχανισμός βασίζεται κυρίως στον φορέα του καταλύτη, ο οποίος κάτω από αλληλοδιαδοχικούς οξειδοαναγωγικούς κύκλους, συνεισφέρει στο σχηματισμό CO και H<sub>2</sub>O μέσω της αντίδρασης RWGS. Κατά συνέπεια, ο μηχανισμός αυτός απαιτεί την ύπαρξη ενός κατάλληλου φορέα, ο οποίος θα έχει την ικανότητα να οξειδώνεται και να ανάγεται διαδοχικά. Στην προκειμένη περίπτωση, δεν διαθέτουμε τέτοιου είδους φορέα, καθώς στις συγκεκριμένες συνθήκες αντίδρασης ο λευκόχρυσος δεν είναι δυνατόν να οξειδωθεί, με αποτέλεσμα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου να επικρατεί ο μεταλλικός λευκόχρυσος. Συνεπώς, παρόλο που δεν πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για τον χαρακτηρισμό του ηλεκτροδίου (π.χ. FTIR, DRIFTS, XPS, κ.τ.λ.), προκειμένου να υποστηριχτεί η υπόθεση του σχηματισμού ενός καρβονυλικού ενδιάμεσου, είναι δυνατό, βασιζόμενοι σε κινητικά δεδομένα και στην βιβλιογραφία [99], να υποθέσουμε ότι η καταλυτική αντίδραση RWGS ακολουθεί το μηχανισμό σχηματισμού ενός ενδιάμεσου καρβονυλικού είδους, ο οποίος μπορεί να περιγραφεί με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Το στάδιο (6.14) αντιστοιχεί στην ταχεία, μοριακή μη διασπαστική, ασθενή προσρόφηση του CO<sub>2</sub> πάνω σε μία θέση Pt, ενώ το στάδιο (6.15) αντιπροσωπεύει τη διασπαστική προσρόφηση του υδρογόνου πάνω σε δύο ενεργά κέντρα Pt. Ακολούθως, στο στάδιο (6.16), σχηματίζεται ένα συγκεκριμένο ενδιάμεσο χημικό είδος που περιέχει άνθρακα, C, το οποίο αλληλεπιδρά με το προσροφημένο υδρογόνο, παράγοντας οξυ-υδρογονωμένα καρβονυλικά ενδιάμεσα χημικά είδη, τα οποία στη συνέχεια αποσυντίθενται σε προσροφημένο CO και υδροξύλια (στάδιο 6.17). Τα στάδια (6.18) και (6.19) ολοκληρώνουν τον προτεινόμενο μηχανισμό της

αντίδρασης και συνδέονται με την εκρόφιση του CO και το σχηματισμό του νερού. Λαμβάνοντας υπόψη την κλασματική φαινόμενη τάξη της αντίδρασης ως προς το CO<sub>2</sub> και την αντίστοιχη τάξη της αντίδρασης του υδρογόνου, φαίνεται ότι πιθανώς τα στάδια (6.16) και (6.17) ελέγχουν τον ρυθμό της αντίδρασης RWGS.

Στο σχήμα 6.11 απεικονίζεται η επίδραση της ηλεκτροχημικής παροχής / απομάκρυνσης ηλεκτροχημικού οξυγόνου στους ρυθμούς σχηματισμού του CO και του H<sub>2</sub>O, σε στοιχειομετρική αναλογία αντιδρώντων και σε θερμοκρασία 725 °C, σε συνθήκες ποτενσιοστατικής λειτουργίας. Είναι φανερό ότι ο ρυθμός σχηματισμού του CO ενισχύεται σημαντικά σε αρνητικά δυναμικά και σταθεροποιείται σε δυναμικά μεγαλύτερα από -800 mV, ενώ μειώνεται σε μικρότερη έκταση στα θετικά δυναμικά. Αντίθετη συμπεριφορά, παρατηρήθηκε στην περίπτωση του ρυθμού σχηματισμού του H<sub>2</sub>O, ο οποίος μειώθηκε ελαφρώς σε αρνητικά δυναμικά, σταθεροποιήθηκε σε δυναμικά υψηλότερα από -400 mV και αυξήθηκε σχεδόν γραμμικά σε θετικά δυναμικά. Μία σημαντική παρατήρηση είναι ότι ο ρυθμός σχηματισμού του νερού αυξήθηκε με την αύξηση του δυναμικού. Ωστόσο, σε δυναμικά μεγαλύτερα από 400 mV παρατηρήθηκε ένα οριακό ρεύμα, το οποίο μπορεί να αποδοθεί σε περιορισμούς μεταφοράς μάζας.



**Σχήμα 6.11.** Εξάρτηση του ρυθμού σχηματισμού του CO και του H<sub>2</sub>O από τον ρυθμό παροχής/απομάκρυνσης ηλεκτροχημικού οξυγόνου και από το επιβαλλόμενο, στο κελίο, δυναμικό, T= 725 °C, P<sub>H<sub>2</sub></sub> = P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 5,2 kPa, F<sub>T</sub>= 20 cm<sup>3</sup>/min.

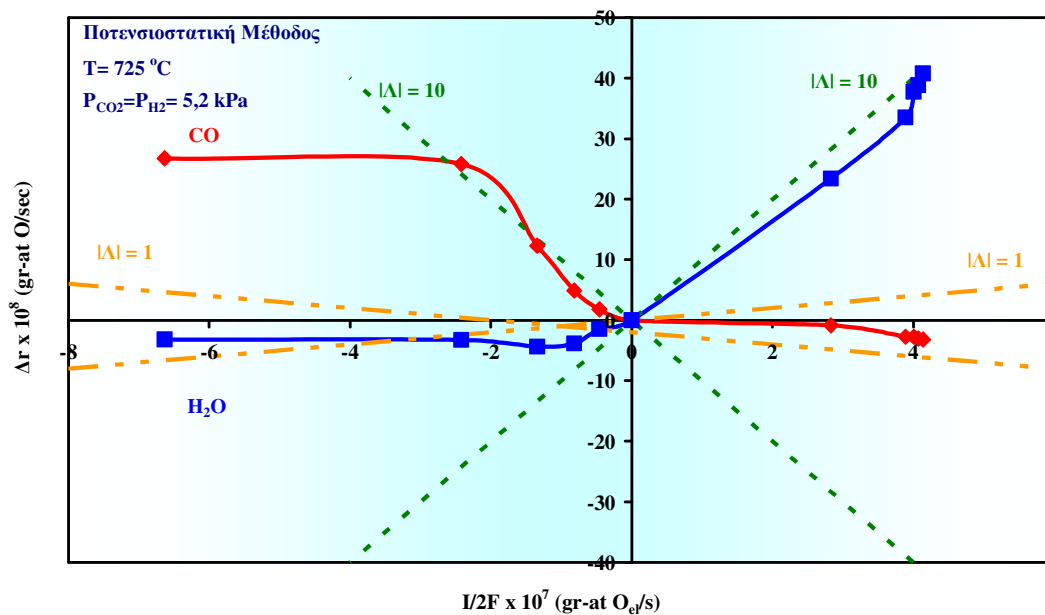
Στο σημείο αυτό πρέπει να υπενθυμίσουμε ότι, τα οριακά ρεύματα παρατηρούνται όταν υπάρχουν περιορισμοί μεταφοράς μάζας ή διάχυσης, των φορτισμένων ή ουδέτερων χημικών ειδών. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η μετατροπή του υδρογόνου σε θετικά επιβαλλόμενα δυναμικά, είναι μεγαλύτερη περίπου από το 50% και ότι το CO έχει ουσιαστικά εξουδετερωθεί σε επιβαλλόμενα δυναμικά μεγαλύτερα από 400 mV, μπορεί να θεωρηθεί η όλη διεργασία καθορίζεται από τους περιορισμούς της μεταφοράς μάζας, καθώς τα ανιόντα οξυγόνου δεν μπορούν να οξειδώσουν ούτε το CO (έχει ήδη αντιδράσει πλήρως) ούτε το H<sub>2</sub>, το οποίο λόγω της υψηλής του μετατροπής είναι δύσκολο να προσεγγίσει την επιφάνεια του ηλεκτροδίου - καταλύτη. Αντιθέτως, σε καθοδικές συνθήκες πόλωσης, τα ανιόντα οξυγόνου μεταφέρονται από την άνοδο (οι χημικές ενώσεις που περιέχουν οξυγόνο είναι οι: CO<sub>2</sub>, CO και H<sub>2</sub>O) στην κάθοδο και η αντίστοιχη μετατροπή του CO<sub>2</sub> δεν είναι τόσο υψηλή όπως ήταν η αντίστοιχη μετατροπή του H<sub>2</sub>, κατά την ανοδική πόλωση. Κατά συνέπεια, δεν υπάρχουν προβλήματα περιορισμών μεταφοράς μάζας και αυτός είναι και ο λόγος που δεν παρατηρούνται οριακά ρεύματα σε συνθήκες καθοδικής λειτουργίας.

Αυτή η εντυπωσιακή ενίσχυση των ρυθμών σχηματισμού του CO και του H<sub>2</sub>O αποδόθηκε στην Ηλεκτροχημική Ενίσχυση (EP) και το φαινόμενο ήταν μη-φαρανταϊκό. Πολλές φορές στο παρελθόν, βρέθηκε ότι αυτό το φαινόμενο ενίσχυσης σε διάφορες καταλυτικές αντιδράσεις ήταν μη-φαρανταϊκό, όπως και στην περίπτωση της αντίδρασης RWGS που μελετήθηκε σε Rh και Pd [98,99]. Το φαινόμενο αυτό, που ονομάζεται NEMCA (Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity), παρατηρήθηκε από την ερευνητική ομάδα του C.G. Vayenas και έχει περιγραφεί εκτενώς στο 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο, καθώς και στη βιβλιογραφία [97,98]. Όπως είναι γνωστό, ένα ρεύμα  $I$ , αντιστοιχεί σε  $I/4F$  γραμμομόρια οξυγόνου που μεταφέρονται ανά δευτερόλεπτο, διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη. Σε προηγούμενες μελέτες, όπου η συνολική ποσότητα του απαιτούμενου για την αντίδραση οξυγόνου, τροφοδοτούνταν μόνο ηλεκτροχημικά ως O<sup>2-</sup>, ο μέγιστος επιτεύξιμος ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου στην άνοδο, ήταν ίσος με τον ρυθμό των μεταφερόμενων διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη, ιόντων O<sup>2-</sup>. Αυτή είναι η περίπτωση της φαρανταϊκής λειτουργίας. Αν, ωστόσο, ο ρυθμός της κατανάλωσης του οξυγόνου ξεπερνούσε το ρυθμό της ηλεκτροχημικής μεταφοράς του οξυγόνου, O<sup>2-</sup>, το αποτέλεσμα ήταν μη - φαρανταϊκό. Όπως

προαναφέρθηκε στο κεφάλαιο 2, ο Vaneyas και οι συνεργάτες του όρισαν τον συντελεστή ενίσχυσης,  $\Lambda$ , ως [98]:

$$|\Lambda| = \frac{|\Delta r|}{\left| \frac{I}{2 \cdot F} \right|} \quad (6.20)$$

όπου  $|\Delta r|$  είναι η απόλυτη αύξηση των καταλυτικών ρυθμών σχηματισμού του CO και του H<sub>2</sub>O (εκφρασμένα σε gr-atoms οξυγόνου ανά δευτερόλεπτο) και  $I/2F$  είναι η επιβαλλόμενη ροή O<sup>2-</sup> διαμέσου του ηλεκτρολύτη (επίσης εκφρασμένη σε gr-atoms οξυγόνου ανά δευτερόλεπτο). Στην περίπτωση που το φαινόμενο είναι φαρανταϊκό, ο συντελεστής ενίσχυσης  $|\Lambda|$  είναι ίσος με τη μονάδα, ενώ κατά τη μη-φαρανταϊκή λειτουργία οι τιμές του  $|\Lambda|$  είναι μεγαλύτερες από τη μονάδα [98].



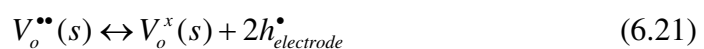
**Σχήμα 6.12.** Επίδραση του ρυθμού παροχής / απομάκρυνσης του ηλεκτροχημικού οξυγόνου στη μεταβολή του καταλυτικού ρυθμού,  $\Delta r$ , T= 725 °C,  $P_{H_2} = P_{CO_2} = 5,2$  kPa,  $F_T = 20$  cm<sup>3</sup>/min.

Το σχήμα 6.12 απεικονίζει την επίδραση του ρυθμού παροχής / απομάκρυνσης ηλεκτροχημικού οξυγόνου στο  $\Delta r$  του σχηματισμού του CO και του H<sub>2</sub>O. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιπροσωπεύουν τιμές του  $|\Lambda|$  ίσες με 10 και με τη μονάδα αντίστοιχα. Όπως φαίνεται, η μη -φαρανταϊκή συμπεριφορά ( $|\Lambda| = 10$ ) αντιπροσωπεύει τις περιπτώσεις του σχηματισμού του CO σε αρνητικά

ρεύματα και του σχηματισμού του νερού σε θετικά ρεύματα, ενώ στις αντίθετες περιπτώσεις το  $|A|$  μειωνόταν και έτεινε να εξισωθεί με τη μονάδα, δηλαδή πρόκειται για καθαρά φαρανταϊκή λειτουργία. Η διαφορά αυτή υποδηλώνει ότι σε υψηλές τιμές  $|A|$  η άμεση ηλεκτροκατάλυση, σε συνδυασμό με την ενίσχυση του ρυθμού της καταλυτικής αντίδρασης, είναι εκείνες που καθορίζουν την αντίδραση RWGS, ενώ για  $|A|=1$ , η αντίδραση RWGS μετατοπίζεται καθαρά είτε στην (ηλεκτρο-) αποσύνθεση των  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$  (σε αρνητικά δυναμικά) είτε στην (ηλεκτρο-) οξείδωση του  $\text{H}_2$  και του  $\text{CO}$  (σε θετικά δυναμικά).

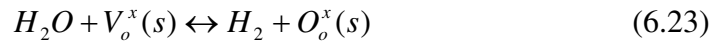
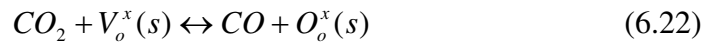
Οι Vayenas et al., κατά την εκτενή τους ανάλυση της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης της κατάλυσης [98], ανέπτυξαν κάποιους απλούς κανόνες που προβλέπουν τη συμπεριφορά των αντιδράσεων σε συνθήκες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης. Σύμφωνα λοιπόν, με τους παραπάνω, μία αντίδραση παρουσιάζει συμπεριφορά αντίστροφου ηφαιστειακού τύπου (ελάχιστος ρυθμός) ως προς το εφαρμοζόμενο δυναμικό όταν η κινητική είναι θετικής τάξης και ως προς το αντιδρών που είναι δέκτης ηλεκτρονίων ( $\text{CO}_2$ ) και ως προς το αντιδρών που είναι δότης ηλεκτρονίων ( $\text{H}_2$ ). Το φαινόμενο αυτό, δεν παρατηρήθηκε στα πειράματά μας, αφού όπως φαίνεται στο σχήμα 6.11, ο ρυθμός σχηματισμού του  $\text{CO}$  αυξήθηκε με τη μείωση του δυναμικού (γνήσια ηλεκτρόφοβη συμπεριφορά), ενώ ο ρυθμός σχηματισμού του νερού αυξήθηκε με την αύξηση του δυναμικού του καταλύτη (γνήσια ηλεκτρόφιλη συμπεριφορά). Για τον λόγο αυτό, η αντίδραση RWGS μετατρέπεται στις αντίστοιχες μονομοριακές αντιδράσεις που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, αιτιολογώντας έτσι τις σχεδόν μηδενικές τάξεις αντίδρασης που υπολογίστηκαν για το  $\text{CO}_2$  και το  $\text{H}_2$  αντίστοιχα στις περιπτώσεις υψηλών θετικών και αρνητικών δυναμικών.

Εφαρμόζοντας αρνητικά δυναμικά, σχηματίζονται κέντρα-F, είτε στην τριεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτροδίου, στερεού ηλεκτρολύτη και αέριας φάσης είτε στις διεπιφάνειες αέριας φάσης - στερεού ηλεκτρολύτη ή ηλεκτροδίου - στερεού ηλεκτρολύτη και στη συνέχεια το  $\text{CO}_2$  και το  $\text{H}_2\text{O}$  διασπώνται προς  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  και πλεγματικό οξυγόνο, στην YSZ:

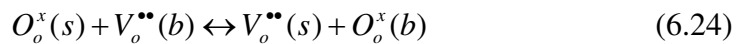


όπου  $V_o^{**}(s)$ , είναι μία κενή πλεγματική θέση οξυγόνου στην επιφάνεια του στερεού ηλεκτρολύτη,  $V_o^x(s)$  είναι ένα κέντρο-F (ουδέτερη κενή πλεγματική θέση

οξυγόνου) και  $h_{electrode}^{\bullet}$  είναι μία ηλεκτρονιακή οπή (ελλείμματα ηλεκτραρνητικότητας), που μεταφέρεται από τον ηλεκτρολύτη στο ηλεκτρόδιο. Στη συνέχεια, αυτά τα κέντρα-F μπορούν να διασπαστούν άμεσα σε CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O:



όπου  $O_o^x(s)$ , είναι ένα πλεγματοικό οξυγόνο στην επιφάνεια της ζirkονίας (YSZ), το οποίο θα εισαχθεί στην κύρια μάζα του πλέγματος της YSZ:



όπου το (s) υποδηλώνει την επιφάνεια του ηλεκτρολύτη και το (b) την κύρια μάζα του ηλεκτρολύτη.

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι, αν το CO<sub>2</sub> και το H<sub>2</sub>O αντιδρούν σε σημεία διαφορετικά από τα κέντρα-F, τότε τα χημικά είδη μπορούν να μεταφερθούν είτε με επιφανειακή διάχυση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου είτε με διάχυση μέσω της κύριας μάζας του ηλεκτροδίου, προς τα κέντρα-F για να αντιδράσουν ηλεκτροχημικά [εξισώσεις (6.22) και (6.23)]. Ωστόσο, όπως παρατηρήθηκε στο σχήμα 6.11, πάνω από τα -600 mV αντιδρούσε μόνο το CO<sub>2</sub>, ενώ το H<sub>2</sub>O παρέμενε ανεπηρέαστο. Η παρατήρηση αυτή μπορεί να αποδοθεί στην περιορισμένη ποσότητα νερού μέσα στον αντιδραστήρα, όπως επίσης και στην αυξημένη ικανότητα του CO<sub>2</sub> να διαχέεται πιο εύκολα από το νερό στην επιφάνεια και διαμέσου του ηλεκτροδίου. Τέλος, σε πολύ υψηλά δυναμικά (μεγαλύτερα από -800 mV) ο ρυθμός της αντίδρασης σχηματισμού του CO ήταν σταθερός, υποδηλώνοντας είτε προβλήματα περιορισμού της διάχυσης του CO<sub>2</sub> ή περιορισμένα διαθέσιμα κέντρα-F.

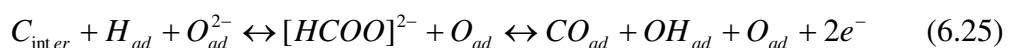
Από την άλλη μεριά, σε θετικά δυναμικά, στα κέντρα-F σχηματίζονται τα πλεγματοικά ανιόντα οξυγόνου, τα οποία μπορούν να αντιδράσουν απευθείας με το υδρογόνο ή το CO για να παράγουν νερό και CO<sub>2</sub>, αντίστοιχα. Ήταν ξεκάθαρο ότι το CO οξειδώθηκε μέχρι να εξαντληθεί, ενώ ο ρυθμός σχηματισμού του νερού αυξήθηκε σημαντικά με την αύξηση του δυναμικού του καταλύτη. Τέλος, σε



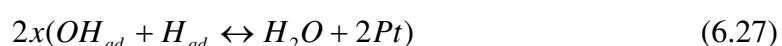
υψηλότερα δυναμικά, παρατηρήθηκαν οριακά ρεύματα λόγω των περιορισμών της ικανότητας της YSZ να άγει περισσότερα  $O^{2-}$ .

Εντούτοις, επιτεύχθηκαν τιμές  $\Lambda$  μεγαλύτερες από το 10, υποδηλώνοντας ότι όχι μόνο η άμεση ηλεκτροκατάλυση αλλά επίσης και η ενίσχυση του καθαρά καταλυτικού ρυθμού, συνεισφέρουν στους παρατηρούμενους ενισχυμένους ρυθμούς. Μπορεί να υποτεθεί ότι και η λειτουργία κλειστού κυκλώματος, αντιπροσωπεύεται από έναν παρόμοιο μηχανισμό αντίδρασης και ότι αυτές οι αλλαγές στο έργο εξόδου του καταλύτη – ηλεκτροδίου ευθύνονται για τη μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης και κατά συνέπεια για την ενίσχυση του ρυθμού της αντίδρασης.

Συνεπώς, σε συνθήκες ανοδικής πόλωσης, όπου η κάλυψη του υδρογόνου ενισχύεται και ο σχηματισμός του νερού αυξάνεται γραμμικά, ο σχηματισμός και η αποσύνθεση ενός οξυ-υδρογονωμένου καρβονυλικού ενδιάμεσου δότη ηλεκτρονίων ενισχύεται σημαντικά, διευκολύνοντας τον σχηματισμό νερού. Ο μηχανισμός ξεκινάει με τις αντιδράσεις (6.14) - (6.16) [η αντίδραση (6.15) πραγματοποιείται δύο φορές], ακολουθείται από την αλληλεπίδραση ενός ενδιάμεσου ανθρακούχου χημικού είδους με ένα υδρογόνο και ένα  $O_{ad}^{2-}$ . Το ενδιάμεσο χημικό είδος ανάγεται, σχηματίζοντας έτσι ένα αρνητικό οξυ-υδρογονωμένο καρβονυλικό είδος. Αυτό το ενδιάμεσο είδος, τότε διασπάται σε μονοξείδιο του άνθρακα και άλλα χημικά είδη και προσφέρει δύο ηλεκτρόνια (ως δότης ηλεκτρονίων) πίσω στο ηλεκτρόδιο:



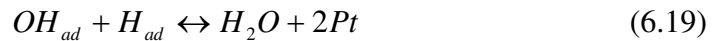
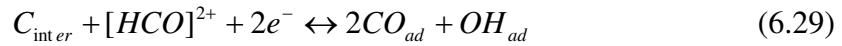
Στη συνέχεια, τα  $OH_{ad}$  και τα  $O_{ad}$  μαζί με δύο ακόμη προσροφημένα άτομα υδρογόνου (υπενθυμίζεται ότι σε θετικά δυναμικά η κάλυψη του υδρογόνου είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη του  $CO_2$ ) αλληλεπιδρούν, παράγοντας δύο μόρια νερού.



Η αντίδραση ολοκληρώνεται με το στάδιο (6.18). Εδώ πρέπει να τονιστεί ότι, η ενεργή θέση του Pt στην εξίσωση (6.26) δημιουργήθηκε από το

προσροφημένο ανιόν οξυγόνου που προέρχεται από την κύρια μάζα του πλέγματος της YSZ. Ο παραπάνω μηχανισμός βρίσκεται σε συμφωνία με τις πειραματικές μας παρατηρήσεις, εξηγεί τις θετικές τάξεις αντίδρασης των αντιδρώντων, όπως επίσης και την χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης που μετρήθηκε στα θετικά δυναμικά.

Από την άλλη, στην περίπτωση των αρνητικών δυναμικών το ακόλουθο μηχανιστικό σχήμα μπορεί να περιγράψει την αντίδραση RWGS:



Αναλυτικότερα, η αντίδραση ξεκινάει με τη μη-διασπαστική προσρόφηση δύο μορίων  $\text{CO}_2$  και τη διασπαστική προσρόφηση του υδρογόνου (σε συνθήκες καθοδικής λειτουργίας, η κάλυψη σε  $\text{CO}_2$ , είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με την αντίστοιχη σε υδρογόνο). Στη συνέχεια, το πρώτο ανθρακούχο ενδιάμεσο αλληλεπιδρά με ένα προσροφημένο άτομο υδρογόνου και σχηματίζει ένα οξυ-υδρογονωμένο χημικό είδος, το οποίο διασπάται σε ένα θετικά φορτισμένο χημικό είδος και ένα προσροφημένο ανιόν οξυγόνου,  $\text{O}_{ad}^{2-}$ , που μετέπειτα κατευθύνεται στην YSZ. Το θετικά φορτισμένο σωματίδιο αντιδρά με το δεύτερο ανθρακούχο ενδιάμεσο και δύο ηλεκτρόνια (ως δέκτης ηλεκτρονίων) και διασπάται προς  $\text{OH}_{ad}$  και δύο προσροφημένα μόρια  $\text{CO}$ . Τέλος, οι αντιδράσεις (6.18) και (6.19) ολοκληρώνουν την αλληλουχία των σταδίων της αντίδρασης. Επιπρόσθετα, στην περίπτωση της επιβολής αρνητικών δυναμικών στο κελίο, ο σχηματισμός και η διάσπαση ενός δότη ηλεκτρονίων οξυ-υδρογονωμένου καρβονυλικού ενδιάμεσου χημικού είδους ενισχύεται σημαντικά, αυξάνοντας την παραγωγή του  $\text{CO}$ .

Ωστόσο, από το παραπάνω μηχανιστικό σχήμα, φαίνεται ότι σχηματίζονται επίσης και  $\text{CO}$  (κατά την ανοδική λειτουργία) και νερό (κατά την καθοδική

λειτουργία), ενώ στο σχήμα 6.11 παρατηρήθηκε ότι και οι δύο ρυθμοί μειωνόταν σε χαμηλά δυναμικά. Η διαφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στην απευθείας (ηλεκτρο-)οξειδωση του CO (σε θετικά δυναμικά) και στην απευθείας (ηλεκτρο-)αποσύνθεση του H<sub>2</sub>O (σε αρνητικά δυναμικά) οι οποίες πραγματοποιούνται ταχύτατα.

Συμπερασματικά, όλοι οι προτεινόμενοι μηχανισμοί, σε συνθήκες ανοικτού και κλειστού κυκλώματος, βασίζονται στο μηχανισμό του μη-διασπαστικού σχηματισμού και της μη-διασπαστικής αποσύνθεσης ενός ενδιάμεσου καρβονυλικού είδους. Σε συνθήκες ανοδικής πόλωσης, η προσρόφηση του υδρογόνου (δότης ηλεκτρονίων) ενισχύεται με την αύξηση των επιβαλλόμενων δυναμικών και κατά συνέπεια η κάλυψη σε H<sub>2</sub> είναι πάντα μεγαλύτερη σε σχέση με την αντίστοιχη κάλυψη σε CO<sub>2</sub>, οδηγώντας στον ενισχυμένο σχηματισμό νερού μέσω της απευθείας (ηλεκτρο-)οξειδωσης του υδρογόνου. Από την άλλη μεριά, σε καθοδικά επιβαλλόμενα δυναμικά, το CO<sub>2</sub> ως δέκτης ηλεκτρονίων, κυριαρχεί στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και κατά συνέπεια ενισχύεται ο σχηματισμός του CO, μέσω της απευθείας (ηλεκτρο-)αποσύνθεσης του CO<sub>2</sub>, ιδιαίτερα σε υψηλά επιβαλλόμενα καθοδικά δυναμικά. Επομένως, λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, οι παρατηρούμενες διαφορές στις τάξεις αντίδρασης των CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>, σε συνθήκες ανοικτού και κλειστού κυκλώματος, μπορούν να δικαιολογηθούν.

Επιπρόσθετα, από την προηγούμενη ανάλυση των προτεινόμενων μηχανισμών, φαίνεται ότι ο σχηματισμός και η αποσύνθεση του ενδιάμεσου καρβονυλικού είδους, διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον συνολικό μηχανισμό. Σε ανοδικά επιβαλλόμενα δυναμικά, ενισχύεται ο σχηματισμός του ενδιάμεσου καρβονυλικού είδους, δότης ηλεκτρονίων, δηλαδή του [HCOO]<sup>2-</sup>, το οποίο στη συνέχεια αποσυντίθεται απελευθερώνοντας ταυτόχρονα ηλεκτρόνια. Αντιθέτως, σε καθοδικά επιβαλλόμενα δυναμικά ενισχύεται η αποσύνθεση του καρβονυλικού ενδιάμεσου, οδηγώντας αρχικά σε χημικά είδη δέκτες ηλεκτρονίων, δηλαδή σε [HCO]<sup>2+</sup>, τα οποία διασπώνται περαιτέρω προς σχηματισμό των τελικών προϊόντων.

Τέλος, αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η παρατηρούμενη συμπεριφορά NEMCA, δεν ακολουθεί τους κανόνες της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης [98]. Η παρατήρηση αυτή, μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η αντίδραση της αντίστροφης μετατόπισης του υδραερίου, μετατρέπεται στις αντίστοιχες μονομοριακές αντιδράσεις, δηλαδή στην (ηλεκτρο-)αποσύνθεση των CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O

σε καθοδικά δυναμικά και στην (ηλεκτρο-)οξειδωση των CO και H<sub>2</sub> σε ανοδικά δυναμικά.

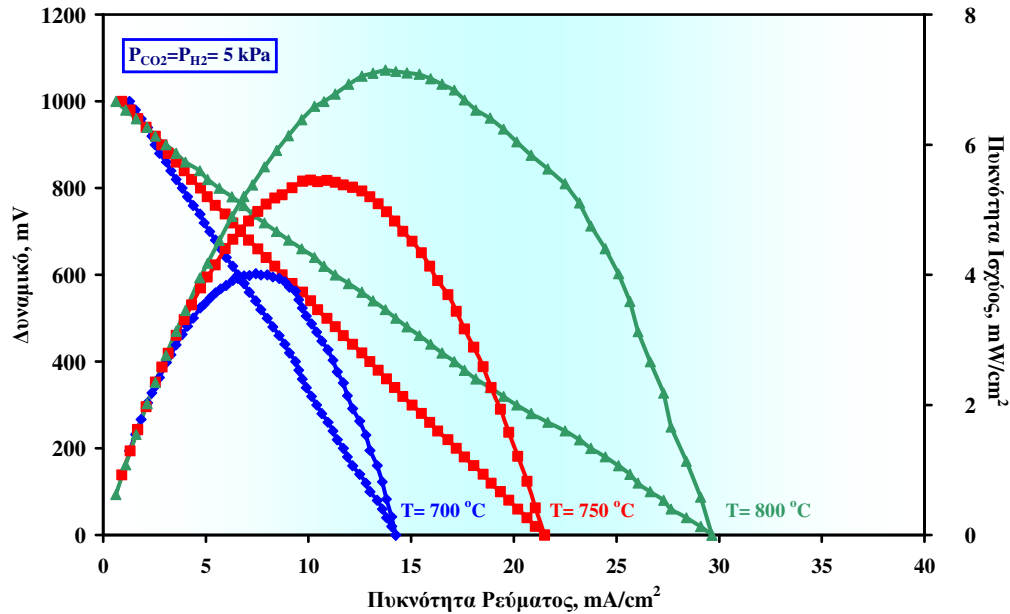
#### 6.4.3.2. Η αντίδραση “RWGS” σε κελίο καυσίμου

Όπως αναφέρθηκε και στο εισαγωγικό τμήμα, υπήρχε ενδιαφέρον για την διερεύνηση του πιθανού ρόλου της αντίδρασης RWGS στην παραγωγή «πράσινης» ηλεκτρικής ενέργειας σε SOFC, λαμβάνοντας υπόψη ότι μίγματα CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub> παράγονται κατά την θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας (δηλ. αεριοποίηση, πυρόλυση). Για τον λόγο αυτό, διερευνήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας του κελίου και του λόγου  $P_{CO_2} / P_{H_2}$  στα χαρακτηριστικά δυναμικού-πυκνότητας ρεύματος και στα χαρακτηριστικά πυκνότητας ισχύος-πυκνότητας ρεύματος.

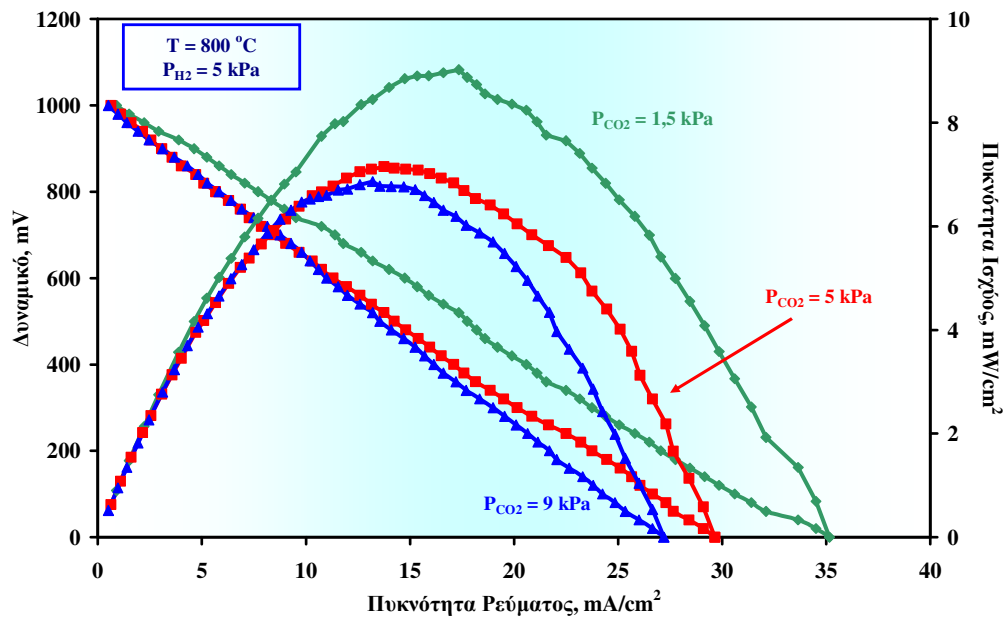
Στο σχήμα 6.13.α φαίνεται η επίδραση της θερμοκρασίας του κελίου (700-800 °C) σε στοιχειομετρική αναλογία αντιδρώντων ( $P_{H_2} = P_{CO_2} = 5$  kPa). Τα αποτελέσματα δείχνουν ξεκάθαρη, γραμμική εξάρτηση του δυναμικού του κελίου από την πυκνότητα του ρεύματος, η οποία υποδεικνύει την κυρίαρχη συνεισφορά της εξαιρετικά υψηλής ωμικής αντίστασης στη συνολική πόλωση του κελίου, σε σύγκριση με τις υπερτάσεις ενεργοποίησης και συγκέντρωσης. Οι κλίσεις των καμπύλων δυναμικού – ρεύματος καθορίζουν την ωμική αντίσταση του κελίου, ένα σημαντικό μέρος από την οποία οφείλεται στην αντίσταση μεταφοράς των O<sup>2-</sup> του στερεού ηλεκτρολύτη (1-2 mm) YSZ. Προκειμένου να εκτιμήσουμε την μερική συνεισφορά των διαφορετικών ειδών πόλωσης στην συνολική αντίσταση, είναι απαραίτητο να διεξαχθούν οι αντίστοιχες μετρήσεις της φασματοσκοπίας εμπέδησης. Από τη στιγμή που δεν είναι διαθέσιμα τέτοια δεδομένα, είναι δύσκολο να βγουν συμπεράσματα για το πώς η ανοδική και η καθοδική αντίδραση μεταφοράς φορτίου (υπέρταση ενεργοποίησης), που εφαρμόζεται σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος και επιπλέον το πώς η μεταφορά μάζας ή οι περιορισμοί της διάχυσης (υπέρταση συγκέντρωσης) που αφορούν τους πόρους του ηλεκτροδίου συμμετέχουν στην συνολική συμπεριφορά του κελίου καυσίμου. Όσον αφορά τα χαρακτηριστικά πυκνότητας ρεύματος – πυκνότητας ισχύος, είναι φανερό ότι η επιτεύξιμη πυκνότητα ισχύος αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας, όπου οι ωμικές αντιστάσεις προφανώς μειώνονται. Μία αύξηση 70% στην παραγωγή

ενέργειας, επιτεύχθηκε αυξάνοντας την θερμοκρασία του κελίου από τους 700 στους 800 °C.

α.



β.



**Σχήμα 6.13.** Χαρακτηριστικά πυκνότητας ρεύματος – δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος – πυκνότητας ισχύος σε SOFC. α) Επίδραση της θερμοκρασίας του κελίου β) Επίδραση της αναλογίας  $P_{CO_2} / P_{H_2}$ ,  $T = 700\text{-}800$  °C,  $P_{H_2} = 5$  kPa,  $P_{CO_2} = 1,5 - 9$  kPa,  $F_T = 20$  cm<sup>3</sup>/min.

Παρατηρήθηκε μία μέγιστη παραγωγή ισχύος ίση με  $7 \text{ mW/cm}^2$ , όταν το δυναμικό του κελίου ήταν  $520 \text{ mV}$  και η πυκνότητα του ρεύματος  $13,75 \text{ mA/cm}^2$ , στους  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Το σχήμα 6.13.β παρουσιάζει τυπικά δεδομένα δυναμικού – πυκνότητας ρεύματος και πυκνότητας ισχύος – πυκνότητας ρεύματος κλειστού κυκλώματος της λειτουργίας κελίου καυσίμου της αντίδρασης RWGS, σε τρεις διαφορετικές μοριακές αναλογίες  $P_{\text{CO}_2} / P_{\text{H}_2}$ . Εφόσον ένας από τους κύριους περιορισμούς του βιοαερίου είναι η μεταβλητότητά του στην ποιότητα (περιεχόμενο σε  $\text{H}_2$ ), δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στην ικανότητα του παρόντος κελίου καυσίμου να λειτουργεί ικανοποιητικά σε τροφοδοσία καυσίμου χαμηλής ποιότητας. Για τον λόγο αυτό, εξετάστηκε η επίδραση της  $P_{\text{CO}_2}$  ( $1,5 - 9 \text{ kPa}$ ) στην παραγωγή ενέργειας σε σταθερή  $P_{\text{H}_2}$  ίση με  $5 \text{ kPa}$  και σε  $T=800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Για ακόμη μια φορά, παρατηρήθηκε μόνο η ωμική υπέρταση, ενώ οι υπερτάσεις ενεργοποίησης και συγκέντρωσης καλύφθηκαν από την ωμική αντίσταση. Παρατηρήθηκε ότι η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια αυξήθηκε καθώς μειωνόταν η αναλογία  $P_{\text{CO}_2} / P_{\text{H}_2}$ , υποδηλώνοντας ότι η απόδοση του “RWGS” SOFC σχετίζεται ισχυρά με το περιεχόμενο σε υδρογόνο του καυσίμου τροφοδοσίας. Η παρατήρηση αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με τις (ηλεκτρο-)κινητικές μελέτες της αντίδρασης RWGS, αποδεικνύοντας ότι σε πολωμένες επιφάνειες Pt (θετικά δυναμικά), το υδρογόνο, ως δότης ηλεκτρονίων, (ηλεκτρο-)οξειδώνεται πολύ πιο γρήγορα από το CO. Το γεγονός αυτό συνδέεται με τη διαφορά της συγκέντρωσης του υδρογόνου και του CO και συν τοις άλλοις με τους περιορισμούς της διάχυσης, αφού το υδρογόνο είναι πολύ πιο ευκίνητο μόριο από το CO.

Κάτω από αυτές τις συνθήκες αντίδρασης, επιτεύχθηκε μία μέγιστη παραγωγή ενέργειας ( $9,02 \text{ mW/cm}^2$ ) σε δυναμικό κελίου ίσο με  $520 \text{ mV}$  και πυκνότητα ρεύματος ίση με  $17,35 \text{ mA/cm}^2$ , στους  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Η χαμηλή τιμή της μέγιστης παρατηρούμενης παραγωγής ισχύος, σε σχέση με αποτελέσματα που γνωρίζουμε από τη βιβλιογραφία [101], μπορεί να αποδοθεί κυρίως, στις χαμηλές συγκεντρώσεις των καυσίμων που τροφοδοτήθηκαν ( $\text{H}_2$ ) ή παράχθηκαν εσωτερικά (CO) στο SOFC, καθώς και στις χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας του κελίου, σε σχέση με τις θερμοκρασίες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Επιπλέον, το πάχος του αντιδραστήρα YSZ ήταν περίπου  $2 \text{ mm}$ , το οποίο αποτελεί ένα σημαντικό εμπόδιο για την επίτευξη υψηλής παραγωγής ισχύος. Τέλος, για τα

πειράματα που πραγματοποιούνται σε εργαστηριακή κλίμακα, είναι δύσκολο να κατασκευαστεί μία αποτελεσματική διάταξη συλλογής ηλεκτρικού ρεύματος, με αποτέλεσμα στα συστήματα αυτά, να παρουσιάζονται σημαντικές απώλειες ενέργειας. Ωστόσο, αξιόλογες βελτιώσεις στην παραγωγή ενέργειας μπορούν να ληφθούν χρησιμοποιώντας πιο λεπτό στερεό ηλεκτρολύτη, καλύτερες ηλεκτρικές συνδέσεις ή λειτουργώντας το κελίο σε πιο υψηλές θερμοκρασίες. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι σε πολύ υψηλές αναλογίες  $P_{CO_2} / P_{H_2}$ , η παραγόμενη ενέργεια ήταν δυσανάλογα χαμηλή και πολλές φορές ήταν αδύνατο να ληφθούν σταθερές μετρήσεις, πιθανώς λόγω της εναπόθεσης άνθρακα.

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σταθερότητας, για περισσότερο από 12 ώρες σε στοιχειομετρική αναλογία αντιδρώντων ( $P_{CO_2} = P_{H_2} = 5$  kPa) και σε θερμοκρασία 800 °C. Τα πειράματα αυτά, απέδειξαν ότι το “RWGS” SOFC παρουσίασε μία πολύ σταθερή συμπεριφορά και μπορεί να θεωρηθεί ως μία πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση για την παραγωγή «πράσινης» ενέργειας από βιομάζα, δεδομένου ότι αέρια μίγματα  $CO_2$  και  $H_2$  είναι τα κύρια προϊόντα της διαδικασίας της θερμοχημικής μετατροπής της βιομάζας.

#### 6.4.4. Συμπεράσματα

Εξετάστηκαν αναλυτικά, η επίδραση των επιβαλλόμενων δυναμικών, της θερμοκρασίας του κελίου και των μερικών πιέσεων του  $H_2$  και του  $CO_2$  στην κινητική και το μηχανισμό της καταλυτικής και ηλεκτροκαταλυτικής αντίδρασης RWGS. Η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης βρέθηκε ίση με 15,6 kcal/mol, ενώ οι φαινόμενες τάξεις αντίδρασης ως προς το  $H_2$  και το  $CO_2$  ήταν ίσες με 0,5 και 0,7, αντίστοιχα. Σε λειτουργία ανοιχτού κυκλώματος, ο μηχανισμός της αντίδρασης αποσύνθεσης του ενδιάμεσου καρβονυλικού χημικού είδους, θεωρήθηκε ότι είναι εκείνος που περιγράφει καλύτερα την κινητική της αντίδρασης. Ο σχηματισμός ενός ανθρακούχου ενδιάμεσου χημικού είδους και η αλληλεπίδρασή του με το ατομικά προσροφημένο υδρογόνο προς το σχηματισμό οξυ-υδρογονωμένων καρβονυλικών χημικών ειδών, τα οποία στη συνέχεια διασπώνται προς CO και υδροξύλια, φαίνεται να ελέγχει τον ρυθμό της αντίδρασης RWGS.

Υπό συνθήκες λειτουργίας κλειστού κυκλώματος, η απευθείας ηλεκτροκατάλυση (ηλεκτρο-αποσύνθεση του  $\text{CO}_2$  και του  $\text{H}_2\text{O}$  σε αρνητικά δυναμικά και ηλεκτρο-οξείδωση του  $\text{CO}$  και του  $\text{H}_2$  σε θετικά δυναμικά) μαζί με την ενίσχυση του ρυθμού της αντίδρασης ανοιχτού κυκλώματος (επιτεύχθηκαν τιμές  $\Lambda$  έως 10) εξηγούν την ενίσχυση των ρυθμών σχηματισμού του  $\text{CO}$  (σε αρνητικά δυναμικά) και του  $\text{H}_2\text{O}$  (σε θετικά δυναμικά). Για τον λόγο αυτό, αυτή η δραματική αύξηση στους ρυθμούς σχηματισμού του  $\text{CO}$  και του  $\text{H}_2\text{O}$  αποδόθηκε τόσο στην απευθείας ηλεκτροχημική ενίσχυση όσο και στην ενίσχυση του ρυθμού της καθαρά καταλυτικής αντίδρασης, μέσω του προαγόμενου σχηματισμού και της διάσπασης του δέκτη ηλεκτρονίων (σε αρνητικά δυναμικά) και του δότη ηλεκτρονίων (σε θετικά δυναμικά) οξυ-υδρογονωμένου καρβονυλικού ενδιάμεσου χημικού είδους, αντίστοιχα.

Τέλος, τα χαρακτηριστικά πυκνότητας ρεύματος - δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος – πυκνότητας ισχύος του κελίου, μετρήθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες και μίγματα  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2$ . Βρέθηκε ότι σε όλες τις περιπτώσεις, η ποσότητα της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας βελτιστοποιούνταν με την αύξηση της θερμοκρασίας του κελίου και με τη μείωση της αναλογίας τροφοδοσίας  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ . Η ωμική πώλωση, κυριάρχησε στην συνολική πώλωση του κελίου, υποδηλώνοντας την βασική συνεισφορά της, λόγω της υψηλής ωμικής αντίστασης, σε σύγκριση με τις υπερτάσεις ενεργοποίησης και συγκέντρωσης. Επίσης, πειράματα σταθερότητας απέδειξαν ότι το RWGS SOFC παρουσίασε μεγάλη σταθερότητα και ανθεκτικότητα και επομένως μπορεί να θεωρηθεί ως μία εναλλακτική οδός για την παραγωγή «πράσινης» ενέργειας μέσω διεργασιών μετατροπής της βιομάζας.



### 6.5. Μελέτη της επίδρασης του μεθανίου στην κινητική πόλωσης και το μηχανισμό των ανόδων Pd/PdO.

#### 6.5.1. Εισαγωγή

Οι ανησυχίες σχετικά με τη διαθεσιμότητα των απαραίτητων υποδομών H<sub>2</sub> και οι επιπτώσεις τους στην βραχυπρόθεσμη εμπορευματοποίηση των Κελίων Καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη (SOFCs), οδήγησαν στην ανάπτυξη καινοτόμων ανοδικών υλικών που να είναι κατάλληλα για την απευθείας αξιοποίηση των υδρογονανθράκων σε τέτοιου είδους συσκευές. Η καταλυτική ενεργότητα αυτών των ανοδικών ηλεκτροδίων, είναι μεγάλης σημασίας, και από τη στιγμή που τα συμβατικά μίγματα Ni-YSZ καταλύουν το σχηματισμό του άνθρακα, οι έρευνες εστιάζονται σε ηλεκτρόδια που βασίζονται στο CeO<sub>2</sub>. Η προσθήκη μικρών ποσοτήτων ευγενών μετάλλων, στις ανόδους αυτές, οδήγησε σε βελτίωση της καταλυτικής τους ενεργότητας [102,103]. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, το Pd, ως ένας ενεργός καταλύτης καύσης [104,105] μπορεί να αποτελέσει ένα αποτελεσματικό ανοδικό ηλεκτρόδιο άμεσης τροφοδοσίας υδρογονανθράκων, ενώ η κινητική και ο μηχανισμός της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου του, αποτελεί ένα πολύ ενδιαφέρον αντικείμενο [106,107,108,109,110,111,112]. Παρόλα αυτά, σύμφωνα με τη θερμοδυναμική της οξειδωσής του, το Pd είναι δυνατόν να μετατρέπεται διαδοχικά και αντιστρεπτά από μεταλλικό Pd σε PdO, στις θερμοκρασίες λειτουργίας των SOFC's, μεταβάλλοντας έτσι την ηλεκτροκαταλυτική του συμπεριφορά [106,109,110,112,113,114,115,116,117].

Η ανάλυση των καμπύλων πόλωσης Butler – Volmer, σε συνδυασμό με τη μέθοδο της διακοπής ρεύματος και/ή με τη φασματοσκοπία εμπέδησης έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα για την αποσαφήνιση του μηχανισμού της οξειδοαναγωγής του οξυγόνου σε κελία στερεού ηλεκτρολύτη [118,119]. Ανάμεσα σε πολλά ηλεκτρόδια ευγενών μετάλλων, το Pd έχει μελετηθεί εκτενώς [106,109-112], αποδεικνύοντας τη σημαντική επίδραση της οξειδωτικής του κατάστασης στον μηχανισμό της ανοδικής οξειδωσης του O<sup>2-</sup>. Σε θερμοκρασίες αρκετά πιο χαμηλές από το όριο της θερμοδυναμικής σταθερότητας του PdO, βρέθηκαν σημαντικές ενδείξεις για τη συμβολή της αλληλεπίδρασης των Pd-O<sup>-</sup> στο βραδύ στάδιο της αντίδρασης (rds) [107]. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες (κοντά στην

θερμοδυναμική ισορροπία Pd/PdO), στις οποίες λειτουργεί η πλειοψηφία των SOFCs, η μεταφορά μάζας των  $O_{ad}^-$  στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου / ηλεκτρολύτη ή στην τριεπιφάνεια (trb), φαινόταν να ανταγωνίζεται με τη διεργασία μεταφοράς φορτίου για τον έλεγχο της κινητικής της συνολικής αντίδρασης, όταν ο σχηματισμός ή η διάσπαση του δεσμού Pd-O δεν ευνοούνταν θερμοδυναμικά (δηλαδή, υπό ανοδική λειτουργία των ηλεκτροδίων του Pd ή υπό καθοδική λειτουργία των ηλεκτροδίων PdO), ενώ ο μονοσθενής ιονισμός των  $O_{ad}$  θεωρήθηκε ως το βραδύ στάδιο της αντίδρασης, όταν ευνοούνταν θερμοδυναμικά ο σχηματισμός ή η διάσπαση του δεσμού Pd-O (δηλαδή, υπό καθοδική λειτουργία των ηλεκτροδίων Pd ή υπό ανοδική λειτουργία των ηλεκτροδίων PdO) [106]. Παρόλα αυτά και ενώ το Pd θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί με επιτυχία σε ανόδους SOFC λόγω της υψηλής του ενεργότητας καύσης, η επίδραση των καυσίμων υδρογονανθράκων στις αλλαγές αυτές των φάσεων του Pd και στην συμπεριφορά πόλωσής του, δεν έχει ακόμη μελετηθεί διεξοδικά.

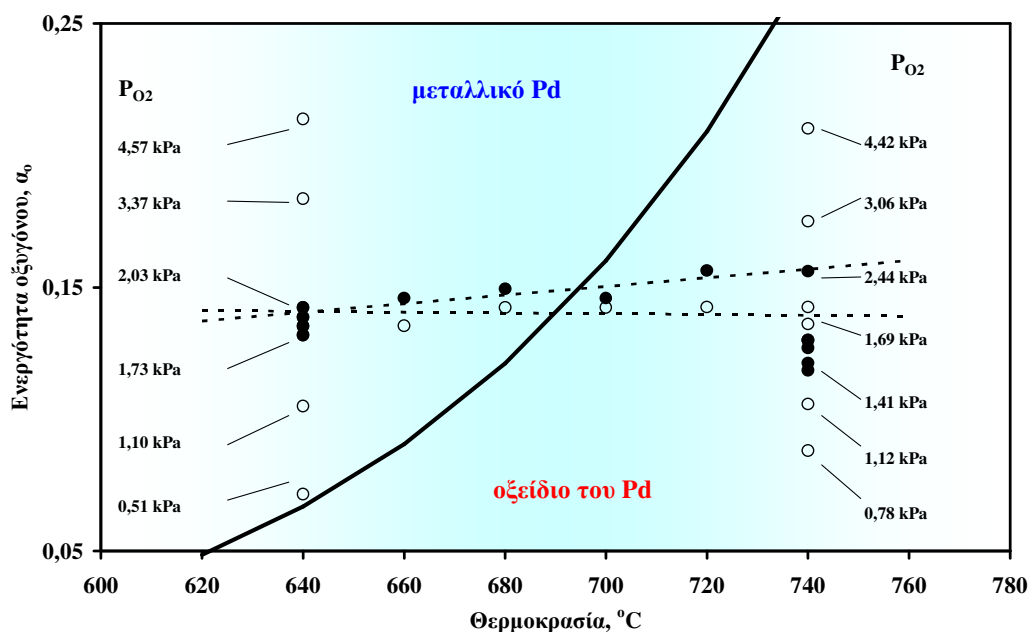
Προκειμένου, να μελετηθεί η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου σε SOFC με καταλύτη Pd (περιγράφεται στη επόμενη ενότητα), και για την πιο τεκμηριωμένη εξήγηση των αποτελεσμάτων, θεωρήθηκε σκόπιμο να μελετηθεί η επίδραση του  $CH_4$  (καύσιμο) στη συμπεριφορά του παλλαδίου. Σ' αυτά τα πλαίσια, η παρούσα εργασία εξετάζει τα φαινόμενα πόλωσης της διεπιφάνειας Pd / YSZ, κοντά στην ισορροπία Pd – PdO, σε ατμόσφαιρες  $CH_4 - O_2$ , σε μία προσπάθεια να αποσαφηνιστεί η επίδραση του  $CH_4$  στην κινητική και τον μηχανισμό των ηλεκτροδιακών φαινομένων.

### 6.5.2. Πειραματικό Μέρος

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των μετρήσεων πόλωσης, καθώς και οι τεχνικές για την προετοιμασία των ηλεκτροδίων, έχουν περιγραφεί στο 3<sup>ο</sup> κεφάλαιο. Χρησιμοποιήθηκαν μίγματα  $O_2/He$ ,  $CH_4/He$  και καθαρό ήλιο για την προετοιμασία των διαφόρων συστάσεων, σε συνολική ογκομετρική ροή  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  STP, με συγκεντρώσεις  $O_2$  και  $CH_4$  σε εύρος 0,5 – 5% και 0 – 5%, αντίστοιχα. Τα μίγματα αυτά τροφοδοτούνταν σε αντιδραστήρα YSZ, συνολικού όγκου  $30 \text{ cm}^3$  [120,121]. Στον πυθμένα του σωλήνα της YSZ, εναποτέθηκε πορώδες ηλεκτρόδιο εργασίας από παλλάδιο φαινόμενης επιφάνειας  $2 \text{ cm}^2$ . Δύο πορώδη λεπτά στρώματα αργύρου, στο εξωτερικό του σωλήνα,

χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς. Η επιλογή των πειραματικών συνθηκών έγινε έτσι ώστε η θερμοδυναμικά σταθερή οξειδωτική κατάσταση του ηλεκτροδίου να είναι είτε το μεταλλικό Pd είτε το PdO, και οι μετατροπές του CH<sub>4</sub> ή του O<sub>2</sub> διατηρούνταν κάτω από το 10 %. Ένας γαλβανοστάτης – ποτενσιοστάτης, τύπου AMEL 2053 χρησιμοποιήθηκε για την επιβολή των ρευμάτων και την μέτρηση των δυναμικών του κελίου, ενώ οι μετρήσεις της αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκαν σε μετρητή LCR τύπου Agilent 4284A Precision Meter [106]. Η ωμική αντίσταση του κελίου βρέθηκε ότι μειώνεται ως εξής: 65, 60, 55, 40, 35, 30 Ω καθώς η θερμοκρασία αυξάνει από τους 640 έως τους 740 °C, με βήμα 20 °C [106].

Λαμβάνοντας υπόψη την εξίσωση του Nernst, η τεχνική της ποτενσιομετρίας στερεού ηλεκτρολύτη χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση, ανά πάσα στιγμή, της οξειδωτικής κατάστασης του ηλεκτροδίου εργασίας του παλλαδίου [106,107,122]. Στο σχήμα 6.14 φαίνονται οι πειραματικές τιμές της ενεργότητας του επιφανειακού οξυγόνου ( $a_o$ ), σε σχέση με την ισορροπία Pd/PdO (έντονη μαύρη γραμμή [106]) τόσο παρουσία όσο και απουσία του CH<sub>4</sub>.



**Σχήμα 6.14.** Μετρήσεις Ποτενσιομετρίας Στερεού Ηλεκτρολύτη (SEP) της ενεργότητας του οξυγόνου, για τον προσδιορισμό της θερμοδυναμικά σταθερής οξειδωτικής κατάστασης του ηλεκτροδίου του παλλαδίου, στις εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες. Τα κλειστά σύμβολα (•) αντιστοιχούν σε μετρήσεις που έγιναν παρουσία CH<sub>4</sub>, ενώ η έντονη μαύρη γραμμή υποδηλώνει την ισορροπία Pd/PdO [106].

Σύμφωνα με το σχήμα 6.14, όλες οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες κάτω από τους 680 °C έλαβαν χώρα σε ηλεκτρόδια PdO, ενώ για θερμοκρασίες πάνω από τους 700 °C η θερμοδυναμικά σταθερή φάση του ηλεκτροδίου, είναι εκείνη του μεταλλικού Pd.

### 6.5.3. Θεωρητικό Μέρος

Η βασική ηλεκτροχημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην τριεπιφάνεια αερίου - ηλεκτροδίου - ηλεκτρολύτη (O<sub>2</sub>-Pd-YSZ) είναι η ανταλλαγή οξυγόνου μεταξύ της αέριας φάσης και του ηλεκτρολύτη. Η κινητική αυτής της αντίδρασης μπορεί να μελετηθεί βάσει της εξίσωσης Butler-Volmer, η οποία αποτελεί μία θεμελιώδη εξίσωση για την ηλεκτροχημική κινητική και ισχύει για μια ηλεκτροδιακή αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε περισσότερα από ένα στάδια [106,107,118,119]:

$$I = I_o \cdot \left[ \exp\left(\frac{\alpha_a \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) \right] \quad (2.56)$$

όπου  $I_o$  είναι το ρεύμα ανταλλαγής,  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$  ο ανοδικός και ο καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου αντίστοιχα. Λαμβάνοντας υπόψη ότι μεταφέρονται τέσσερα ηλεκτρόνια κατά την ηλεκτροχημική αντίδραση:



και χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$\alpha_a = \frac{\gamma_a}{\nu} + (1 - \beta)r \quad (2.57)$$

$$\alpha_c = \frac{\gamma_b}{\nu} + \beta \cdot r \quad (2.58)$$

$$\alpha_a + \alpha_c = \frac{4}{\nu} \quad (2.59)$$

είναι δυνατόν να προσδιοριστεί ένας πιθανός μηχανισμός, που να περιγράφει συνολικά την ηλεκτροχημική αντίδραση. Υπενθυμίζουμε ότι στις εξισώσεις αυτές  $\gamma_a$  και  $\gamma_b$  είναι αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται μετά και πριν από το βραδύ στάδιο (rds) αντίστοιχα,  $r$  είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται στο rds,  $\nu$  ο αριθμός των επαναλήψεων του rds και  $\beta$  ο παράγοντας συμμετρίας που είναι ίσος με 0,5 [118]. Επιπρόσθετα, ο εκθέτης  $m$  της εκθετικής εξάρτησης του ρεύματος ανταλλαγής από τη μερική πίεση του οξυγόνου:

$$I_0 \propto P_{O_2}^m \quad (2.74)$$

συνδέεται με τους συντελεστές μεταφοράς φορτίου μέσω της εξίσωσης (2.75) όταν το είδος του οξυγόνου που συμμετέχει στο βραδύ στάδιο (rds) είναι το ατομικό οξυγόνο.

$$m = \frac{\alpha_a}{2(\alpha_a + \alpha_c)} \quad (2.75)$$

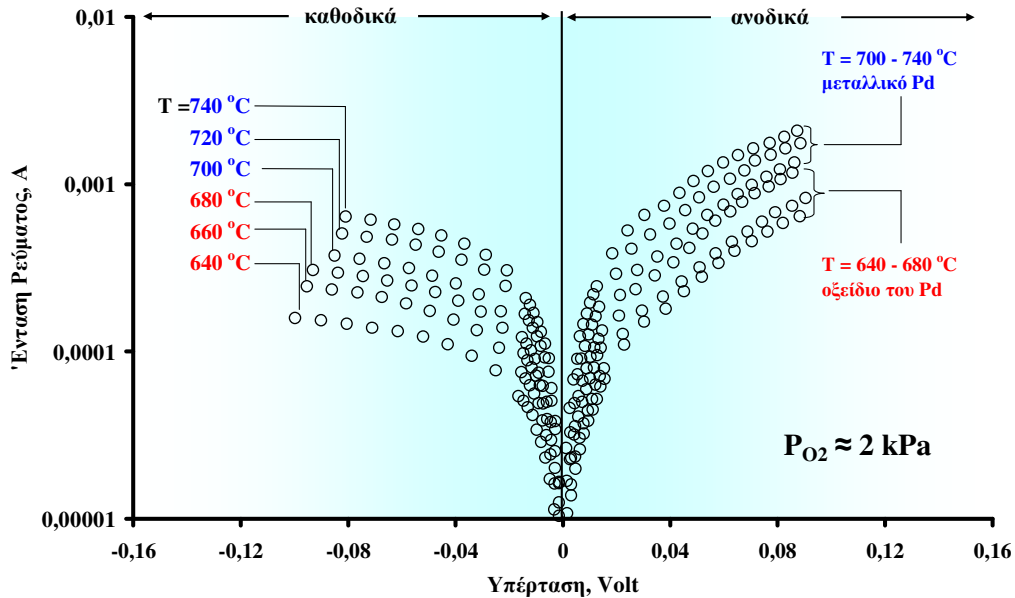
#### 6.5.4. Παρουσίαση και Ανάλυση των Αποτελεσμάτων

Στα σχήματα 6.15α-β και 6.16α-β απεικονίζονται οι ισοβαρείς (σταθερή  $P_{O_2}$  ή  $P_{O_2}$  και  $P_{CH_4}$ ) και οι ισόθερμες αντίστοιχα, μετρήσεις  $I - \eta$ , σε ατμόσφαιρες  $O_2/He$  και  $O_2/CH_4/He$ . Κατά την καθοδική λειτουργία, προέκυψαν οριακά ρεύματα, σε κάθε περίπτωση. Προσομοιάζοντας τα ανοδικά τμήματα των καμπύλων  $I - \eta$  με την εξίσωση (2.56), ελήφθησαν οι τιμές των  $I_0$ ,  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$  που υπάρχουν στους πίνακες 6.2 – 6.4, με συντελεστή συσχέτισης που υπερβαίνει το 0,99, σε όλες τις περιπτώσεις. Για σταθερές μερικές πιέσεις του  $O_2$  (πίνακας 6.2), η προσομοίωση των ανοδικών δεδομένων, οδήγησε σε τιμές  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$  ίσες με 1,5 και 0,5, αντίστοιχα, σε θερμοκρασίες όπου η θερμοδυναμικά σταθερή φάση ήταν το PdO (κάτω από τους 700 °C), και τιμές  $\alpha_a = \alpha_c = 1$  σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όπου το μεταλλικό Pd επικρατεί στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

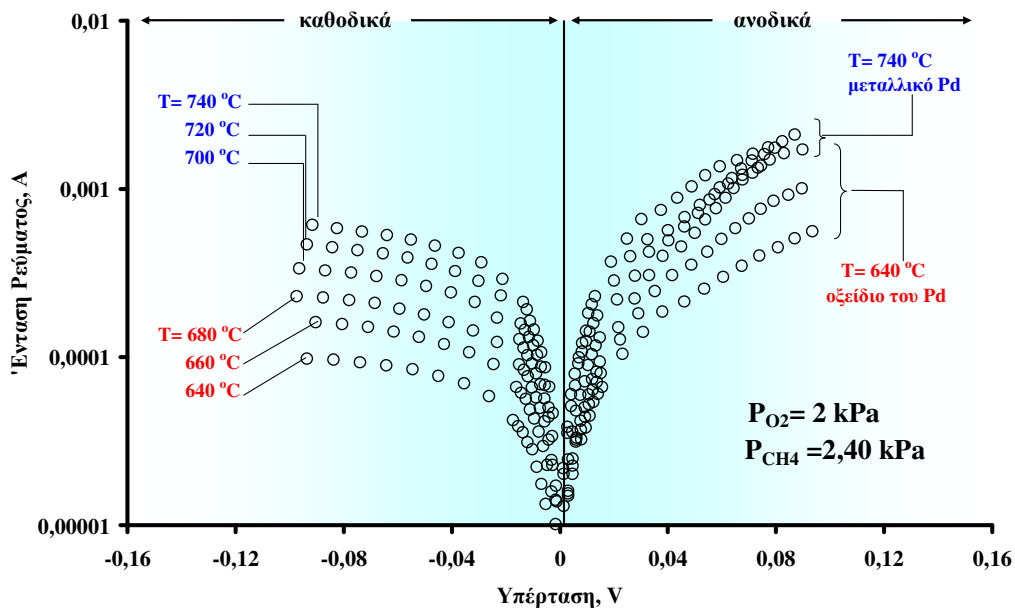
Σε ατμόσφαιρα  $CH_4/O_2$  και στη θερμοκρασία των 640 °C (περιοχή PdO), παρατηρήθηκαν τιμές  $\alpha_a = \alpha_c = 1$ , ενώ για θερμοκρασίες μεταξύ 660 και 720 °C (κοντά στην ισορροπία PdO/Pd) οι τιμές αυτές μεταβλήθηκαν σε  $\alpha_a = 1,5$  και  $\alpha_c = 0,5$ , όπως συνέβη και στην περίπτωση της ατμόσφαιρας  $O_2/He$  σε PdO.

Αξιοπρόσεκτο ήταν το γεγονός ότι, παρουσία  $\text{CH}_4$  τα δεδομένα  $I-\eta$  στους 680 και τους 720 °C μπορούν να προσομοιαστούν με τιμές  $\alpha_a - \alpha_c$  κοντά τόσο στις τιμές 1,5 – 0,5 όσο και στις τιμές 1 – 1 (πίνακας 6.2).

α.

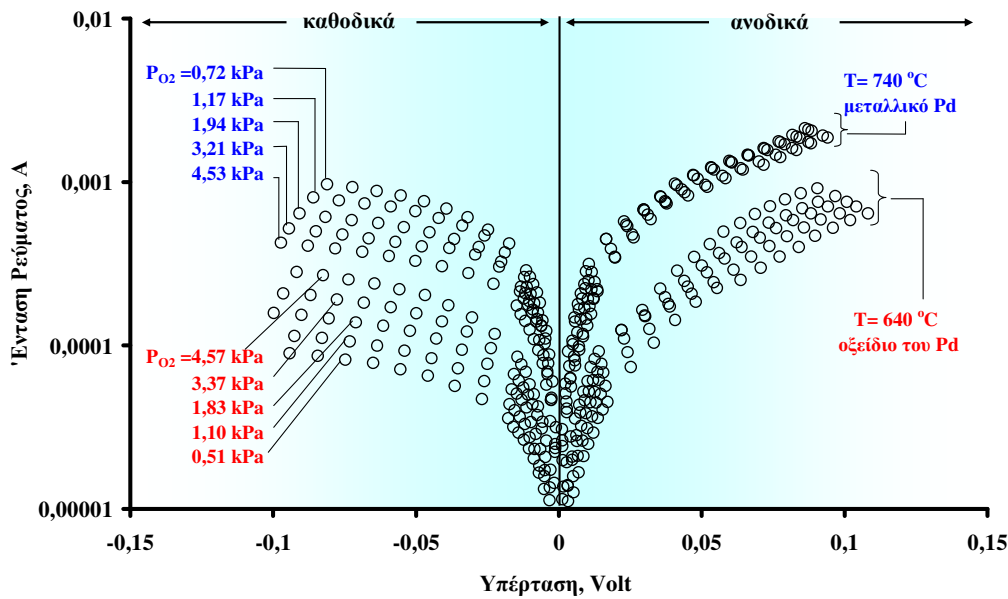


β.

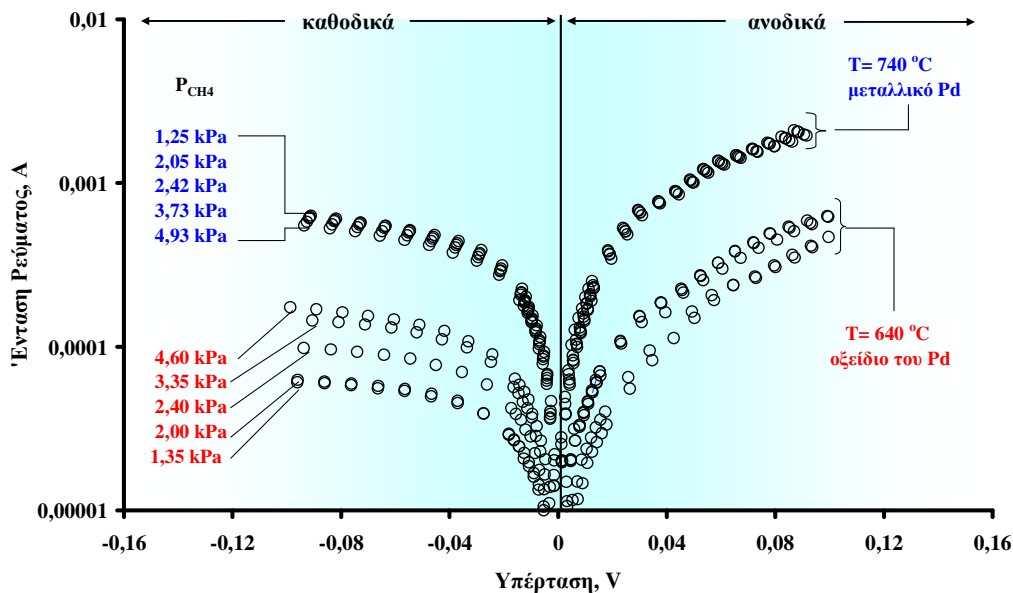


Σχήμα 6.15. Διαγράμματα Tafel των ισοβαρών μετρήσεων  $I - \eta$ , σε ατμόσφαιρες α)  $\text{O}_2/\text{He}$  με  $P_{\text{O}_2} \approx 2 \text{ kPa}$  και β)  $\text{O}_2/\text{CH}_4/\text{He}$  με  $P_{\text{O}_2} \approx 2 \text{ kPa}$  και  $P_{\text{CH}_4} = 2,4 \text{ kPa}$ ,  $T = 640 - 740 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $F_T = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

α.



β.



**Σχήμα 6.16.** Διαγράμματα Tafel των ισόθερμων μετρήσεων  $I - \eta$ , σε ατμόσφαιρες α)  $O_2/He$  με  $P_{O_2} = 0,5 - 4,6$  kPa στους 640 και στους 740 °C και β)  $O_2/CH_4/He$  με  $P_{O_2} \approx 2$  kPa και  $P_{CH_4} = 1,25-4,93$  kPa στους 640 και στους 740 °C,  $F_T=100\text{cm}^3/\text{min}$ .

Οι ενέργειες ενεργοποίησης, που υπολογίστηκαν από τα  $I_o$ , ήταν περίπου 110 kJ/mol, στις περιπτώσεις των μιγμάτων οξυγόνου, όπως και για τα μίγματα  $CH_4/O_2$ , σε χαμηλές θερμοκρασίες, υποδηλώνοντας μία χημική αλληλεπίδραση κατά τη διάρκεια του rds [106,107,118]. Παρ' όλα αυτά, αυξάνοντας τη

θερμοκρασία, σε ατμόσφαιρα  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ , η  $E_{act}$  φαίνεται να μειώνεται στα 75 ή ακόμα και στα 60 kJ/mol, όπως φαίνεται στον πίνακα 6.2. Τιμές αυτής της τάξης μεγέθους, συνήθως αποδίδονται στην προσρόφηση πάνω στο μεταλλικό παλλάδιο [106,112]. Η ενέργεια ενεργοποίησης των καθοδικών οριακών ρευμάτων βρέθηκε να ακολουθεί τις αντίστοιχες τιμές  $E_{act}$  του  $I_o$ , εκτός από την περίπτωση της παρουσίας του μεθανίου, σε χαμηλές θερμοκρασίες.

**Πίνακας 6.2.** Τιμές  $I_o$ ,  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$ , που προέκυψαν από την προσομοίωση Butler – Volmer των ανοδικών  $I - \eta$  καμπύλων, για τις ισοβαρείς μετρήσεις (σταθερή  $P_{\text{O}_2}$  και σταθερός λόγος  $P_{\text{O}_2}/P_{\text{CH}_4}$ ).

$P_{\text{O}_2} \approx 2 \text{ kPa}$						$P_{\text{O}_2} = 2 \text{ kPa}, P_{\text{CH}_4} = 2,40 \text{ kPa}$						
$T, ^\circ\text{C}$	$I_o, \text{mA}$	$E_{act}, \text{kJ/mol}$	καθ. $I_i, \text{mA}$	$E_{act}, \text{kJ/mol}$	$\alpha_a$	$\alpha_c$	$I_o, \text{mA}$	$E_{act}, \text{kJ/mol}$	καθ. $I_i, \text{mA}$	$E_{act}, \text{kJ/mol}$	$\alpha_a$	$\alpha_c$
<b>Οξείδιο του παλλάδιου</b>						<b>Οξείδιο του παλλάδιου</b>						
640	0,15		1,80		1,40	0,62	0,18		1,10		1,00	1,00
660	0,17	108,6	2,79	108,7	1,51	0,55	0,34	111,7	1,80	86,5	1,01	0,80
680	0,28		3,60		1,51	0,48						
700	0,33		4,40		1,51	0,54						
<b>PdO ↔ Pd μετάβαση φάσης</b>						<b>PdO ↔ Pd μετάβαση φάσης</b>						
660							0,22		1,80		1,49	0,48
680							0,38	75,2	2,50	70,6	1,51	0,36
700							0,48		3,70		1,52	0,40
720							0,45		5,20		1,49	0,60
<b>Μεταλλικό παλλάδιο</b>						<b>Μεταλλικό παλλάδιο</b>						
700	0,52		4,40		1,01	0,86						
720	0,70	110,4	6,10	112,1	1,00	0,92	0,68		5,20	59,4	1,00	0,92
740	0,89		7,60		1,00	1,00	0,89	59,6	6,80		0,99	0,98

**Πίνακας 6.3.** Τιμές  $I_o$ ,  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$ , που προέκυψαν από την προσομοίωση Butler – Volmer των ανοδικών  $I - \eta$  καμπύλων, για τις ισόθερμες μετρήσεις σε ατμόσφαιρες οξυγόνου.

$T = 640 ^\circ\text{C}$ (οξείδιο του παλλάδιου)				$T = 740 ^\circ\text{C}$ (μεταλλικό παλλάδιο)			
$P_{\text{O}_2}, \text{kPa}$	$I_o, \text{mA}$	$\alpha_a$	$\alpha_c$	$P_{\text{O}_2}, \text{kPa}$	$I_o, \text{mA}$	$\alpha_a$	$\alpha_c$
0,51	0,09	1,51	0,62	0,78	0,72	1,00	1,05
1,10	0,11	1,51	0,66	1,12	0,76	0,99	1,02
1,83	0,13	1,51	0,72	2,03	0,85	1,00	1,05
3,37	0,15	1,51	0,66	3,06	1,01	0,90	1,00
4,57	0,20	1,48	0,58	4,42	1,13	0,78	0,98
<b>m = 0,24</b>				<b>m = 0,12</b>			



**Πίνακας 6.4.** Τιμές  $I_o$ ,  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$ , που προέκυψαν από την προσομοίωση Butler – Volmer των ανοδικών  $I - \eta$  καμπύλων, για τις ισόθερμες μετρήσεις σε ατμόσφαιρες μεθανίου / οξυγόνου.

P <sub>O2</sub> = 2 kPa							
T = 640 °C (οξειδίο του παλλάδιου)				T = 740 °C (μεταλλικό παλλάδιο)			
P <sub>CH4</sub> , kPa	I <sub>o</sub> , mA	$\alpha_a$	$\alpha_c$	P <sub>CH4</sub> , kPa	I <sub>o</sub> , mA	$\alpha_a$	$\alpha_c$
1,35	0,20	0,99	0,99	1,25	0,82	0,99	1,11
1,98	0,20	0,99	0,98	2,05	0,88	0,99	1,03
2,40	0,18	1,00	1,00	2,42	0,89	1,02	0,88
3,35	0,14	1,08	0,85	3,73	0,86	1,00	1,00
4,60	0,13	1,02	0,76	4,93	0,82	1,00	1,02

Σύμφωνα με την εξίσωση (2.59) και με τις υπολογιζόμενες τιμές  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$ , το rds πρέπει να λάβει χώρα δύο φορές, προκειμένου να ολοκληρωθεί η συνολική αντίδραση. Για  $\nu = 2$ , οι εξισώσεις (2.57) και (2.58) μπορούν να υφίστανται μόνο δύο λογικές λύσεις, οι οποίες οδηγούν στους αντίστοιχους μηχανισμούς:

**Λύση Α**

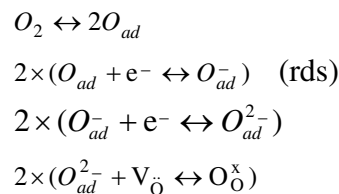
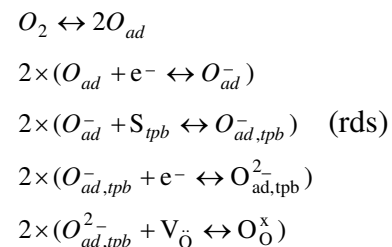
$$\alpha_a = 1,5, \alpha_c = 0,5$$

$$\gamma_b = 0, r = 1, \gamma_a = 2$$

**Λύση Β**

$$\alpha_a = \alpha_c = 1,0$$

$$\gamma_b = 1, r = 1, \gamma_a = 1$$

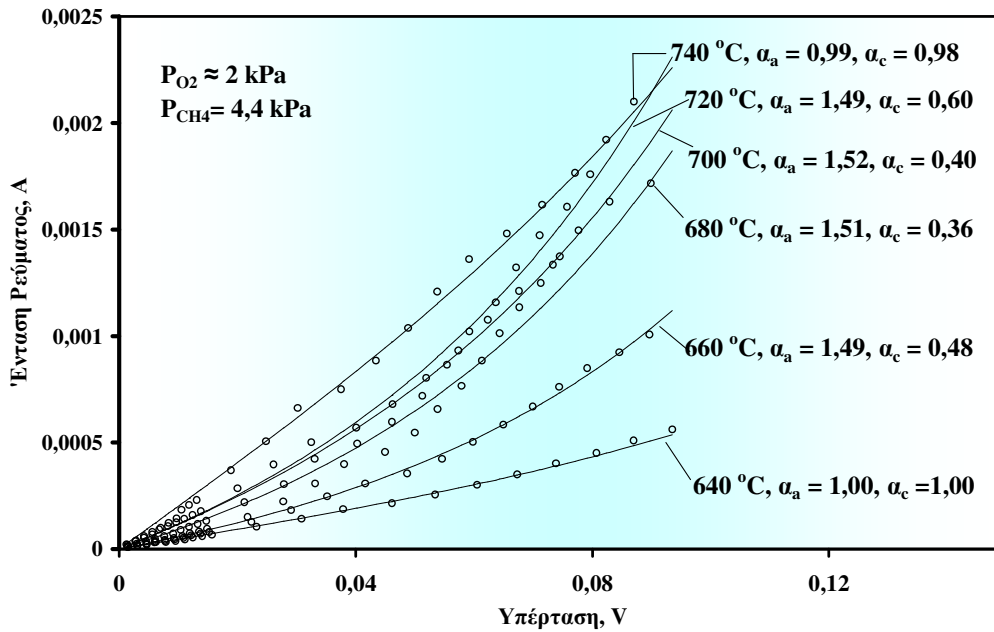
**Μηχανισμός Α****Μηχανισμός Β**

Ο μηχανισμός Α, λαμβάνει χώρα σε ατμόσφαιρες O<sub>2</sub> όταν η θερμοδυναμικά σταθερή μορφή του ηλεκτροδίου είναι εκείνη του PdO, καθώς και σε ατμόσφαιρες CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> σε θερμοκρασίες κοντά στην ισορροπία Pd/PdO, υποδηλώνοντας έτσι ότι η συνολική ανοδική οξείδωση των O<sup>2-</sup>, ελέγχεται κινητικά από τον ιονισμό μονοσθενώς φορτισμένων προσροφημένων ατόμων οξυγόνου, κάτι που είναι σύμφωνο και με την βιβλιογραφία [118,123]. Επιπρόσθετα, η τιμή του  $m \approx 0,25$  στην περίπτωση του PdO, σε μίγματα O<sub>2</sub>/He στους 640 °C, υποδηλώνει ότι δεν υπάρχει ανταγωνισμός ανάμεσα στη μεταφορά μάζας και τη μεταφορά φορτίου [118,123], ή διαφορετικά την γρήγορη διάχυση τόσο των ουδέτερων όσο και των μονοσθενώς ιονισμένων προσροφημένων ατόμων οξυγόνου από την περιοχή της

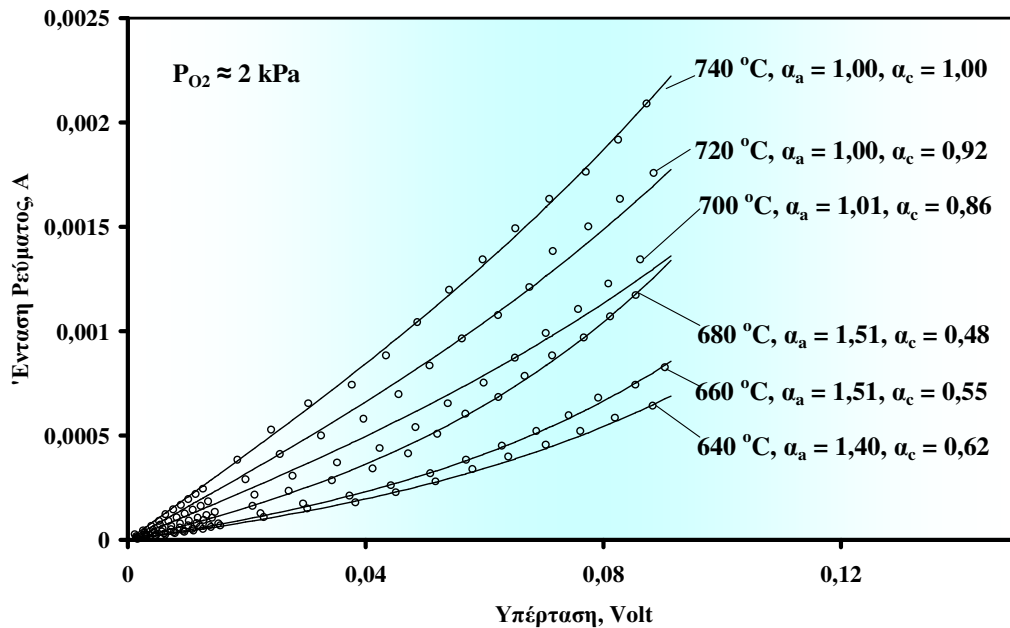
τριεπιφάνειας αερίου – ηλεκτροδίου - ηλεκτρολύτη. Από την άλλη μεριά, ο μηχανισμός B, που ισχύει για το ηλεκτρόδιο του μεταλλικού παλλαδίου σε ατμόσφαιρες  $O_2$  και  $O_2/CH_4$  όπως επίσης και για το ηλεκτρόδιο του PdO σε ατμόσφαιρες  $O_2/CH_4$ , υποδηλώνει τη διάχυση των  $O_{ad}^-$  όπως στο rds της οξειδωσης των  $O^{2-}$ , κάτι που επίσης συμφωνεί με την αντίστοιχη βιβλιογραφία [118,123,124]. Η σχέση  $I_o \propto P_{O_2}^{0,15}$  που παρατηρήθηκε στους 740 °C για τα ηλεκτρόδια του μεταλλικού Pd, η οποία αναφέρθηκε και από τους Badwal et al. [112] και Kalimeri et al. [106], σε θερμοκρασίες πάνω από το όριο αποσύνθεσης του PdO, μπορεί να ερμηνευτεί από την συμμετοχή του ίδιου του Pd στις οξειδοαναγωγικές του διεργασίες, παράλληλα με τις αντίστοιχες των ιόντων  $O^{2-}$  [112].

Κατά συνέπεια, βασιζόμενοι στα παρόντα αποτελέσματα, το μεθάνιο φαίνεται να επιβραδύνει την επιφανειακή διάχυση των  $O_{ad}^-$  πάνω στα ηλεκτρόδια του PdO, στους 640 °C, καταλήγοντας σε μία μετάβαση από τον μηχανισμό A στον μηχανισμό B. Έχοντας επισημάνει ότι ο μηχανισμός B ισχύει για τα ηλεκτρόδια Pd σε θερμοκρασίες πάνω από τους 700 °C, το προαναφερόμενο αποτέλεσμα μπορεί να αποδοθεί στην επιφανειακή, τουλάχιστον αναγωγή των ηλεκτροδίων του PdO. Παρ' όλα αυτά, παρουσία  $CH_4$  και πάνω από τους 660 °C, η συνολική αντίδραση επανέρχεται στον μηχανισμό A και κινητικά υπερισχύει η μεταφορά φορτίου. Εφόσον η επανοξείδωση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου παρουσία μεθανίου και σε θερμοκρασίες πιο κοντά στο όριο αποσύνθεσης του PdO, δεν φαίνεται λογική, μία πιθανή εξήγηση για το φαινόμενο αυτό μπορεί να προκύψει από το γεγονός ότι η κυρίως μάζα του ηλεκτροδίου στις θερμοκρασίες αυτές, παραμένει στη φάση του οξειδίου, κάτι που μπορεί να επιβεβαιωθεί και από τις μετρήσεις SEP, όπως φαίνεται στο σχήμα 6.14. Το PdO, παρά την μερική ή επιφανειακή αποσύνθεση στις οποίες μπορεί να υποβληθεί σε αναγωγικές ατμόσφαιρες, αναφέρεται ότι είναι καταλυτικά πιο ενεργό από το μεταλλικό Pd, λόγω του ότι εκθέτει μεγαλύτερη επιφάνεια στο αντιδρών μίγμα και λόγω της ικανότητάς του να προσροφά εύκολα οξυγόνο [113-117]. Στα πλαίσια αυτά, η αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνει τον ρυθμό οξειδωσης του μεθανίου και κατά συνέπεια τον ρυθμό της μεταφοράς μάζας των  $O_{ad}$  ή των  $O_{ad}^-$  μακριά από την τριεπιφάνεια, μία κατάσταση η οποία επιτρέπει στην μεταφορά φορτίου να ελέγχει κινητικά την διεργασία.

α.



β.



**Σχήμα 6.17.** Προσομοίωση του ανοδικού μέρους των πειραματικών καμπύλων  $I - \eta$ , βάσει της εξίσωσης Butler – Volmer, κατά την θερμική μετατροπή των ηλεκτροδίων του PdO σε μεταλλικό Pd, α) παρουσία και β) απουσία μεθανίου.

Η ταχεία κατανάλωση του οξυγόνου λόγω της αντίδρασής του με το μεθάνιο, φαίνεται ότι λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες τόσο υψηλές όσο οι 720 °C. Στους 740 °C, το ηλεκτρόδιο έχει μετατραπεί εντελώς σε μεταλλικό Pd, η μειωμένη καταλυτική ενεργότητα του οποίου, επιβραδύνει τη μεταφορά οξυγόνου,

οδηγώντας έτσι σε τιμές  $\alpha_a = \alpha_c = 1$  και στον μηχανισμό Β. Οι υπολογιζόμενες τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης  $E_{act}$ , από το  $I_o$ , προσδιορίζουν την χημική φύση του rds, και μπορεί να αποδοθεί στις χημικές αλληλεπιδράσεις των  $O^-$ -Pd, τόσο πάνω στα ηλεκτρόδια του PdO όσο και του Pd [106,107,112]. Μολαταύτα, οι αλληλεπιδράσεις αυτές φαίνεται να είναι σχετικά ασθενείς πάνω στο καταλυτικά λιγότερο ενεργό μεταλλικό Pd, παρουσία καυσίμου  $CH_4$ , οδηγώντας σε βαθμιαία μείωση της  $E_{act}$ , στις περιπτώσεις αυτές.

#### 6.5.5. Συμπεράσματα

Μελετήθηκε η επίδραση του μεθανίου στην κινητική πόλωσης και το μηχανισμό των ανοδικών ηλεκτροδίων Pd/PdO σε κελίο του τύπου Pd/YSZ/Ag. Η τροφοδοσία  $CH_4$  σε ανοδικά ηλεκτρόδια Pd/PdO βρέθηκε ότι επηρεάζει σημαντικά τα φαινόμενα πόλωσης του συστήματος  $O_2$ /Pd/YSZ. Η φαινόμενη μεταβολή των τιμών των  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$ , σε χαμηλές θερμοκρασίες (περιοχή του PdO) μπορεί να αποδοθεί στην μερική αναγωγή της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Επίσης, πάνω στα ηλεκτρόδια του PdO, η αύξηση της θερμοκρασίας αλλάζει πάλι τις τιμές αυτές σε  $\alpha_a=1,5$  και  $\alpha_c=0,5$  (επικράτηση της διεργασίας μεταφοράς φορτίου). Η επικράτηση αυτή βρέθηκε να επεκτείνεται και πέρα από το όριο της θερμικής αποσύνθεσης του PdO, όπου βρέθηκε ότι η μεταφορά μάζας ελέγχει την κινητική, σε ατμόσφαιρες οξυγόνου. Αποδίδοντας την συμπεριφορά αυτή στην ενισχυμένη καταλυτική ενεργότητα των επιφανειακά αποσυντιθέμενων ηλεκτροδίων PdO, οι υποστοιχειομετρικές φάσεις της μορφής  $PdO_x$  ( $0 < x < 1$ ) βρέθηκε ότι είναι σταθερές ακόμα και στους 720 °C (πάνω από το όριο αποσύνθεσης του PdO), κάτω από συνθήκες ανοδικής πόλωσης, παρέχοντας έτσι αποδείξεις για την πιθανή αξιοποίηση της καταλυτικής τους ενεργότητας σε σύνθετες ανόδους σε SOFCs, για την άμεση οξείδωση ή την εσωτερική αναμόρφωση των υδρογονανθράκων.

*6.6. Μελέτη της αντίδρασης εσωτερικής αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα, σε κελίο καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη του τύπου Pd/YSZ/Ag.*

*6.6.1. Εισαγωγή*

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. Το υδρογόνο ως καύσιμο, προσφέρει τη δυνατότητα ενός αξιόπιστου και ανανεώσιμου ενεργειακού συστήματος, με σχεδόν μηδενικές εκπομπές αερίων ρύπων και διοξειδίου του άνθρακα. Η επερχόμενη οικονομία του υδρογόνου, εντούτοις, προϋποθέτει την εντατική έρευνα σε διάφορους επιστημονικούς τομείς μεταξύ των οποίων και αυτός της παραγωγής υδρογόνου [125,126,127,128].

Στις μέρες μας, το 96 % της παγκόσμιας παραγωγής υδρογόνου προέρχεται από την καταλυτική αναμόρφωση ορυκτών καυσίμων (φυσικό αέριο, αέρια κλάσματα του πετρελαίου). Το φυσικό αέριο το οποίο περιέχει 60-90% CH<sub>4</sub>, είναι το πλέον διαθέσιμο πρωτογενές καύσιμο με υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο, ενώ σε υψηλή πίεση, αποτελεί ένα ιδανικό μέσο για αποθήκευση ενέργειας. Επί του παρόντος, η αναμόρφωση με ατμό του φυσικού αερίου, 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 [129].

Το φυσικό αέριο είναι μια φθηνή πρώτη ύλη για τη χημική βιομηχανία και για οικιακή χρήση. Εκτός όμως από την καύση του για παραγωγή ενέργειας χαμηλής ποιότητας (θερμότητα), και την χρήση του για παραγωγή H<sub>2</sub> ή αερίου σύνθεσης, η έρευνα εστιάζεται και στην αναβάθμισή του για την μετατροπή του σε ανώτερους υδρογονάνθρακες (C<sub>2+</sub>) και σε οξυγονωμένες οργανικές ενώσεις (π.χ. CH<sub>3</sub>OH) σημαντικές για την πετροχημική βιομηχανία. Σημαντική είναι και η διεργασία της αναμόρφωσης (reforming) του φυσικού αερίου, η μετατροπή του δηλαδή σε CO και H<sub>2</sub>, το αποκαλούμενο αέριο σύνθεσης, το οποίο αποτελεί τη βάση της πετροχημικής βιομηχανίας για την παραγωγή μιας εκτεταμένης γκάμας

προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας μέσω των αντιδράσεων Fischer-Tropsch [130]. Από την άλλη πλευρά το CO και κυρίως το H<sub>2</sub> αποτελούν τα κυριότερα εν δυνάμει καύσιμα για τα κελία καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, SOFC.

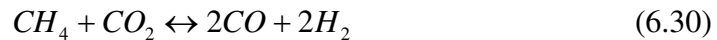
Η μετατροπή του φυσικού αερίου σε αέριο σύνθεσης (syn-gas) ή σε άλλα χρήσιμα χημικά προϊόντα, έχει αποκτήσει στις μέρες μας ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς τα αποθέματα του φυσικού αερίου στον πλανήτη είναι περισσότερα από τα αντίστοιχα του πετρελαίου. Εναλλακτικές διεργασίες, όπως η αναμόρφωση με ατμό και η μερική οξειδωση του μεθανίου, παρουσιάζουν διάφορες δυσκολίες και μειονεκτήματα λόγω του υψηλού κόστους της λειτουργίας και του πάγιου εξοπλισμού. Κατά συνέπεια, η έρευνα για την αναμόρφωση του μεθανίου με CO<sub>2</sub> εμφανίζεται ως μία σημαντική εναλλακτική μέθοδος για την παραγωγή αερίου σύνθεσης.

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 CO<sub>2</sub>, το οποίο αποτελεί το έτερο αντιδρών συστατικό, συνεισφέρει σημαντικά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, όπως επίσης και το μεθάνιο.

Το CO<sub>2</sub> 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<sub>4</sub> = 50–70%, CO<sub>2</sub> = 25–50%, H<sub>2</sub> = 1–5% και N<sub>2</sub> = 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 CO<sub>2</sub> συνεισφέρει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου κατά 48%, ενώ το μεθάνιο κατά 17%. Η συνεχής αύξηση της συγκέντρωσης των αερίων που προκαλούν το φαινόμενο του θερμοκηπίου έχει καταστροφικές συνέπειες για το περιβάλλον (αλλαγή κλίματος, άνοδος θαλάσσιας στάθμης, λιώσιμο πάγων, αύξηση της θερμοκρασίας, κ.λ.π). Η προοπτική αξιοποίησης των αερίων αυτών

ρύπων, για την παραγωγή  $H_2$ , μέσω της ξηρής αναμόρφωσης του  $CH_4$  [130,131,132,133,134,135], ή την απευθείας παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας κατά τη διεξαγωγή της ίδιας αντίδρασης (εσωτερική αναμόρφωση) σε κελίο καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) [136,137,138,139], είναι δυνατό να ελαττώσει την συγκεκριμένη περιβαλλοντική απειλή και να συμβάλλει στην παραγωγή “πράσινης” ενέργειας, με υψηλές αποδόσεις.

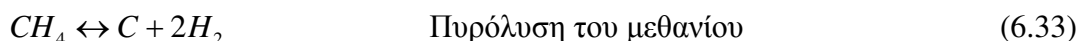


Η απευθείας τροφοδοσία βιοαερίου σε SOFC και η παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος κατά την αναμόρφωση του βιοαερίου και την ηλεκτροοξειδωση των προϊόντων της αντίδρασης (6.30), αυξάνει την απόδοση σε ηλεκτρική ενέργεια και αναβαθμίζει το συγκεκριμένο βιοκαύσιμο [139,140,141,142]. Σε αυτή την πλεονεκτική χρήση των κελίων καυσίμου, η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου (6.30) 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. 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 και της μετατόπισης της ισορροπίας προς τα επιθυμητά προϊόντα. Το Pd θεωρείται από τους πιο ενεργούς καταλύτες αναμόρφωσης [143,144] και είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί ως ανοδικό ηλεκτρόδιο σε SOFCs.

Η κυρίως αντίδραση (6.30) συνοδεύεται από κάποιες δευτερεύουσες αντιδράσεις (6.33 – 6.36), από τις οποίες η αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (6.35-RWGS) είναι η πλέον σημαντική, λόγω της εξάρτησής της από το προϊόν υδρογόνο της αντίδρασης (6.30) [133].





Ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης και τη σύσταση του αερίου μίγματος, παρατηρείται σταδιακή αύξηση της εναπόθεσης του άνθρακα εξαιτίας των αντιδράσεων Boudouard (6.34) και της πυρόλυσης του μεθανίου (6.33) [133]. 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.

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.

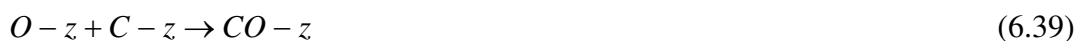
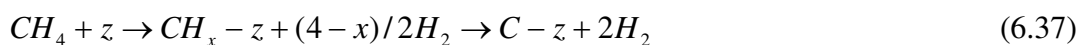
Οι Bodron και Apel'baum [145] είχαν γνωστοποιήσει από το 1966, ότι η εναπόθεση του άνθρακα είναι η αντίδραση που κυριαρχεί σε συνθήκες περίσσειας μεθανίου και για τον λόγο αυτό, για την μελέτη της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης, συνέστησαν τη χρήση αναλογιών  $CO_2/CH_4 > 1$ . Στις θερμοκρασίες αναμόρφωσης, το μεθάνιο διασπάται αρκετά εύκολα. Οι Solymosi et al. [146] παρατήρησαν 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 [147] σε καταλύτες Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Έχει αναφερθεί ότι η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου κάτω από συνθήκες περίσσειας μεθανίου, πραγματοποιείται απουσία εναπόθεσης άνθρακα, μόνο σε ειδικά διαμορφωμένους καταλύτες Rh και Ir [148]. Η περίσσεια του CO<sub>2</sub> στην τροφοδοσία φαίνεται να οδηγεί σε μια αύξηση του σχηματισμού του CO και υψηλές μετατροπές του μεθανίου [148]. Δυστυχώς, δεν είναι διαθέσιμες πολλές πληροφορίες για τη σχέση της ενεργότητας της



καταλυτικής δομής και της ευαισθησίας της δομής της επιφάνειας κατά την αντίδραση αναμόρφωσης, παράμετροι που είναι σημαντικοί για τη βελτιστοποίηση του καταλύτη.

Η μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας σε στοιχειομετρικό μίγμα CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>, βάσει των θερμοδυναμικών υπολογισμών, έδειξε ότι σε θερμοκρασία περίπου 600 °C, παρατηρήθηκε 50% μετατροπή και ένα μέγιστο περιεχόμενο σε νερό περίπου 10% [149]. Σύμφωνα με τις παραπάνω παράπλευρες αντιδράσεις (6.33-6.36), ο λόγος H<sub>2</sub>/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 H<sub>2</sub>/CO είναι ίσος με 0,9. Για να παραχθεί αναλογία H<sub>2</sub>/CO ίση με την μονάδα, θα πρέπει η αντίδραση να λάβει χώρα μόνο σε θερμοκρασίες άνω των 1000°C. Στους υπολογισμούς αυτούς, δεν λήφθηκε υπόψη η εναπόθεση του άνθρακα.

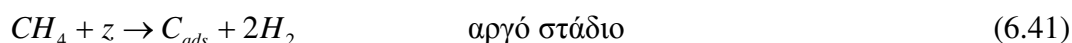
Ο μηχανισμός της αντίδρασης αναμόρφωσης του μεθανίου με CO<sub>2</sub>, δεν είναι πλήρως διευκρινισμένος. Οι Erdohelyi et al. [150] και οι Rostrup-Nielsen και Bak-Hansen [151] πρότειναν έναν μηχανισμό που βασίζεται στη διασπαστική ρόφηση του μεθανίου και του CO<sub>2</sub>, η οποία ακολουθείται από την επιφανειακή αντίδραση των προσροφημένων προϊόντων διάσπασης, που καθορίζει και τον ρυθμό της αντίδρασης. Η διάσπαση του μεθανίου θεωρείται ότι σχηματίζει μερικώς αφυδρογονωμένα CH<sub>x</sub> και επιφανειακά χημικά είδη C, ενώ το CO<sub>2</sub> διασπάται σε CO και ατομικό οξυγόνο.



Το z υποδηλώνει μια καταλυτικά ενεργή θέση. Σύμφωνα με τους τελευταίους [151], η διάσπαση του CO<sub>2</sub> ενισχύεται από την ταυτόχρονη διάσπαση του μεθανίου σε CH<sub>x-z</sub>.

Οι Mark και Maier [152] απέδειξαν ότι ο μηχανισμός της αντίδρασης μεταξύ του μεθανίου και του CO<sub>2</sub> σε καταλύτες Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 CH<sub>4</sub> στα ενεργά κέντρα. Στο δεύτερο, πιο γρήγορο στάδιο, ο ενεργός άνθρακας αντιδρά με το CO<sub>2</sub> για να σχηματίσει δυο μόρια CO.



Ο μηχανισμός αυτός, επιβεβαιώθηκε και σε καταλύτες Ru και Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Εκτός από την υψηλή αρχική ενεργότητα, πρέπει να δοθεί έμφαση και στη σταθερότητα, κάτω από ιδιαίτερα επιβαρυντικές συνθήκες λειτουργίας, οι οποίες απαιτούνται για την επίτευξη υψηλών μετατροπών μεθανίου. Οι συνθήκες και τα όρια διακύμανσης του λόγου των προϊόντων H<sub>2</sub>/CO, έχουν πολύ μεγάλη σημασία για τις διάφορες τεχνολογίες. Οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί υποδεικνύουν ότι, η μερική αντικατάσταση του CO<sub>2</sub> από H<sub>2</sub>O ή από O<sub>2</sub> έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του λόγου H<sub>2</sub>/CO του αερίου μίγματος στην ισορροπία. Η άμεση συσχέτιση μεταξύ της ξηρής αναμόρφωσης και της αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό είναι ευρέως γνωστή [151]. Έτσι η συμπεριφορά της αντίδρασης του μεθανίου με μίγματα CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O και O<sub>2</sub> σε συνθήκες αναμόρφωσης, μπορεί να επιτρέψει τον έλεγχο της αναλογίας του παραγόμενου αερίου σύνθεσης.

Οι Mark και Maier [133] πραγματοποίησαν μια αναλυτική κινητική μελέτη της αντίδρασης, στο θερμοκρασιακό εύρος 500-850 °C. Επιπρόσθετα, πραγματοποίησαν μοντελοποίηση της ξηρής αναμόρφωσης, για ισομοριακό μίγμα αντιδρώντων (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1/1), σε καταλύτη Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, με αριθμητική ολοκλήρωση επιλεγμένων εξισώσεων ρυθμού και απευθείας προσαρμογή τους στα πειραματικά δεδομένα, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος. Βρέθηκε ότι τα πειραματικά δεδομένα μπορούν να προσομοιαστούν από διάφορα κινητικά μοντέλα. Εκείνο που τα προσομοίαζε καλύτερα και το μόνο που παρείχε αξιόπιστα αποτελέσματα σε όλο το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος, περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση, η οποία προέκυψε από τον προτεινόμενο μηχανισμό:

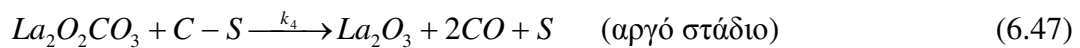
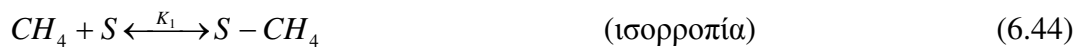
$$r_{\text{Ref}} = \frac{k_{\text{Ref}}(p_{\text{CH}_4} - (p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{CO}}^2 / K_{\text{Ref}} p_{\text{CO}_2}))}{1 + (p_{\text{CO}}^2 / K_{\text{R,C-z}} p_{\text{CO}_2})} \quad (6.43)$$

Αυτή η κινητική μελέτη επιβεβαιώνει επίσης, ότι κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες αντίδρασης, η χημική αντίδραση είναι εκείνη που καθορίζει τον ρυθμό και δεν επηρεάζεται από τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας.

Οι Cui et al. [153], μελέτησαν την κινητική της καταλυτικής αναμόρφωσης του μεθανίου με CO<sub>2</sub>, σε καταλύτη Ni/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Η έρευνά 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 CH<sub>4</sub>, το CO<sub>2</sub>, το H<sub>2</sub> και το CO, έδειξαν ότι η αντίδραση της αναμόρφωσης μπορεί να διαχωριστεί σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασιακές περιοχές: 550-575 °C, 575-650 °C, 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 CO<sub>2</sub>, μετακινούνταν και αντιδρούσαν με τα CH<sub>x</sub>, σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 575 °C. Η αντίδραση των CH<sub>x</sub> με τα άτομα του CO<sub>2</sub> 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 CH<sub>4</sub> 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<sub>x</sub> και CO<sub>2</sub> αποτέλεσε το αργό στάδιο στην περιοχή των 650-750 °C.

Οι Múnera et al. [154] παρατήρησαν ότι οι καταλύτες Rh/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> εμφάνισαν ιδιαίτερη σταθερότητα για την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου. Για τον χαρακτηρισμό του συστήματος χρησιμοποιήθηκαν οι εξής τεχνικές: XRD, LRS, DRIFTS και XPS. Η μελέτη του μηχανισμού της αντίδρασης, έδειξε ότι τα στάδια

του μηχανισμού που καθορίζουν τον ρυθμό, είναι τόσο η αποσύνθεση του μεθανίου ( $C+2H_2$ ) 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, οι Múnera et al. [154] πρότειναν τον εξής μηχανισμό για την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης:



Με βάση τον προτεινόμενο μηχανισμό της αντίδρασης και θεωρώντας ότι η επιφανειακή κάλυψη σε  $H_2$  και  $CO$  είναι αμελητέα, προέκυψε η παρακάτω κινητική εξίσωση που προσομοίαζε ικανοποιητικά τα πειραματικά κινητικά δεδομένα. Οι σταθερές ταχύτητας των αντιδράσεων (6.42-6.45) υπολογίζονταν κάθε φορά από κατάλληλες εξισώσεις, συναρτήσει της θερμοκρασίας.

$$r_{CH_4} = \frac{K_1 k_2 K_3 k_4 [CH_4][CO_2]}{K_1 K_3 k_4 [CH_4][CO_2] + K_1 k_2 [CH_4] + K_3 k_4 [CO_2]} \quad (6.48)$$

Εκτός από τις καταλυτικές, πραγματοποιήθηκαν και ηλεκτροκαταλυτικές μελέτες της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Οι Kim et al. [136] μελέτησαν τη συγκεκριμένη αντίδραση σε ηλεκτρόδιο Ni-YSZ-CeO<sub>2</sub> στους 800 °C. Η παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος του ηλεκτροχημικού κελίου κατά την τροφοδοσία  $CH_4/CO_2$  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  $O^{2-}$  με τον επιφανειακό άνθρακα. Με προσθήκη CeO<sub>2</sub> 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  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ . Σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος ο ρυθμός 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 αυξάνονταν 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  $\text{CH}_4$  και το  $\text{CO}_2$  αποσυντίθενται σε  $\text{CH}_x$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) και  $\text{CO} + \text{O}$ , αντίστοιχα. Στη συνέχεια, ο επιφανειακός άνθρακας οξειδώνεται είτε από το ατομικό οξυγόνο, που προέρχεται από τη διάσπαση του  $\text{CO}_2$ , είτε στην τριεπιφάνεια από το ηλεκτροχημικό  $\text{O}^{2-}$ .

Οι Moon και Ryu [137] μελέτησαν την αναμόρφωση του  $\text{CH}_4$  με  $\text{CO}_2$  σε ηλεκτρόδιο NiO-MgO. 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  $\text{H}_2$  και του επιφανειακού άνθρακα με το ηλεκτροχημικό οξυγόνο, οδήγησε στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Το 2006, οι Goula et al. [139] μελέτησαν την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου σε ένα YSZ-SOFC του τύπου  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2, \text{Ni-YSZ/YSZ/La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ , αέρας τροφοδοτώντας στο κελίο διάφορα μίγματα  $\text{CH}_4$  και  $\text{CO}_2$ , 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  $\text{CH}_4$  ως προς τη μερική του πίεση, ήταν ηφαιστειακού τύπου (παρουσιάζουν μέγιστο). Η συμπεριφορά αυτή, υποδηλώνει την ανταγωνιστική προσρόφιση του  $\text{CH}_4$  και  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , 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.

Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε η ξηρή αναμόρφωση του  $\text{CH}_4$  σε SOFC τύπου Pd/YSZ/Ag. Εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, των μερικών πιέσεων του  $\text{CH}_4$  και  $\text{CO}_2$  καθώς και της επιβολής ρεύματος στους ρυθμούς σχηματισμού των προϊόντων και γενικά των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις τάσης - πυκνότητας ρεύματος και ισχύος - πυκνότητας ρεύματος στο υπό μελέτη κελίο καυσίμου.

### 6.6.2. Πειραματικό Μέρος

#### 6.6.2.1. Πειραματική Διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε περιλάμβανε το σύστημα ρύθμισης των αντιδρώντων, τον αντιδραστήρα μεμβράνης YSZ (O.D.:19mm, I.D.:16mm, μήκος:15cm) και το σύστημα ανάλυσης των αερίων. Οι αναλύσεις των αερίων πραγματοποιήθηκαν σε αέριο χρωματογράφο SHIMADJU 14B. Για τη διεξαγωγή των ηλεκτρικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε γαλβανοστάτης – ποτενσιοστάτης (AMEL 2053) καθώς και δύο διαφορικά βολτόμετρα για την επιβολή δυναμικών και τη μέτρηση των αναπτυσσόμενων ρευμάτων και πυκνοτήτων ισχύος του κελίου καυσίμου.

Το ηλεκτρόδιο εργασίας (καταλύτης) παρασκευάστηκε από αιώρημα Pd (Engelhard), το οποίο εναποτέθηκε στον εσωτερικό πυθμένα του σωλήνα YSZ. Για τα ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς χρησιμοποιήθηκε αιώρημα αργύρου. Ο ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε, καθώς και η διαδικασία της προετοιμασίας των ηλεκτροδίων έχει περιγραφεί αναλυτικά στο 3<sup>ο</sup> κεφάλαιο. Η

μέτρηση της συγκέντρωσης του νερού και του άνθρακα πραγματοποιούνταν με βάση τα στοιχειακά ισοζύγια μάζας του υδρογόνου και του άνθρακα αντίστοιχα.

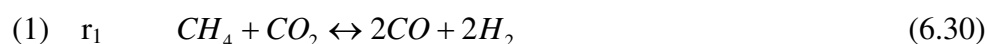
### 6.6.2.2. Πειραματική διαδικασία

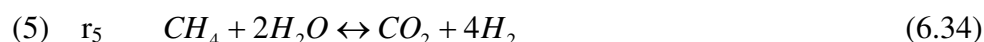
Η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα συνεχούς ροής, χρησιμοποιώντας διάφορα αντιδρώντα μίγματα CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>, αραιωμένα σε He. Συγκεκριμένα, εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας (700 – 800 °C), των μερικών πιέσεων του CH<sub>4</sub> (1-7 kPa) και του CO<sub>2</sub> (1-7 kPa) καθώς και της επιβολής ρεύματος (ηλεκτροχημική τροφοδοσία / απομάκρυνση οξυγόνου) στους ρυθμούς των προϊόντων και των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα στο κελίο. Οι μετρήσεις των χαρακτηριστικών του κελίου καυσίμου πραγματοποιήθηκαν ποτενσιοστατικά, μετρώντας το αναπτυσσόμενο ρεύμα και τις πυκνότητες ισχύος (ισχύς ανά μονάδα φαινόμενης επιφάνειας του ηλεκτροδίου) ανάμεσα στα ηλεκτρόδια εργασίας και μέτρησης, για κάθε επιβαλλόμενο δυναμικό με τιμές που ξεκινάνε από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (ηλεκτρεγερτική δύναμη του κελίου) μέχρι τα 0 mV. Τέλος, σε όλα τα πειράματα, τροφοδοτούνταν στην άνοδο το αντιδρών μίγμα με συνολική ογκομετρική ροή ίση με 80 cm<sup>3</sup>/min, σε συνθήκες STP, ενώ και τα δύο ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς βρίσκονταν εκτεθειμένα σε ατμόσφαιρα περιβάλλοντος.

### 6.6.3. Παρουσίαση και Ανάλυση των Αποτελεσμάτων

Όπως προαναφέρθηκε, η κυρίως αντίδραση (6.30) συνοδεύεται από πλήθος παράπλευρων αντιδράσεων (6.33-6.36). Οι γραμμικώς ανεξάρτητες αντιδράσεις του συστήματος CH<sub>4</sub> - CO<sub>2</sub> είναι τρεις. Για τον υπολογισμό των ρυθμών των επιμέρους αντιδράσεων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό πρόγραμμα Mathematica ως εξής:

Αριθμήσαμε τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε συνθήκες ανοικτού και κλειστού κυκλώματος όπως φαίνεται παρακάτω.





Για την επιβολή καθοδικών δυναμικών ισχύει:



ενώ για την επιβολή ανοδικών δυναμικών ισχύει:



Στην περίπτωση του ανοικτού κυκλώματος (υπολογισμός των  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$ ,  $r_4$  και  $r_5$ ), θεωρούμε ότι έχουμε τρεις γραμμικώς ανεξάρτητες αντιδράσεις π.χ. τις αντιδράσεις (1), (2) και (4). Επιλέγουμε να τις λύσουμε ως προς τα  $r_{CO_2}$ ,  $r_{CO}$  και  $r_{CH_4}$ . Έτσι από τις παραπάνω αντιδράσεις προκύπτουν οι ακόλουθες εξισώσεις:

$$r_{CO_2} = -r_1 - r_4 \quad (6.52)$$

$$r_{CO} = 2r_1 + r_4 \quad (6.53)$$

$$r_{CH_4} = -r_1 - r_2 \quad (6.54)$$

Στη συνέχεια, εισάγουμε τις παραπάνω εξισώσεις (6.52-6.54) στο Mathematica και αυτό τις επιλύει ως προς τα  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_4$ . Δηλαδή βρίσκουμε:

$$r_1 = r_{CO} + r_{CO_2} \quad (6.55)$$

$$r_2 = -r_{CH_4} - r_{CO_2} - r_{CO} \quad (6.56)$$

$$r_4 = -r_{CO} - 2r_{CO_2} \quad (6.57)$$

Τα  $r_3$  και  $r_5$  προκύπτουν με γραμμικό συνδυασμό και των υπόλοιπων αντιδράσεων.

Συνεπώς:

$$r_3 = r_2 - r_1 \quad (6.58)$$

$$r_5 = 2r_4 - r_1 \quad (6.59)$$

Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται, δοκιμάζοντας όλους τους πιθανούς συνδυασμούς των τριών γραμμικώς ανεξάρτητων αντιδράσεων και ακολουθώντας την ίδια διαδικασία. Αυτό που προσέχουμε κάθε φορά είναι στις αντιδράσεις αυτές να περιλαμβάνεται μία από τις αντιδράσεις (2) και (3), δηλαδή μία από τις αντιδράσεις που οδηγούν σε σχηματισμό άνθρακα (πυρόλυση μεθανίου και αντίδραση Boudouard). Η διαδικασία είναι ίδια και για το κλειστό κύκλωμα, απλά

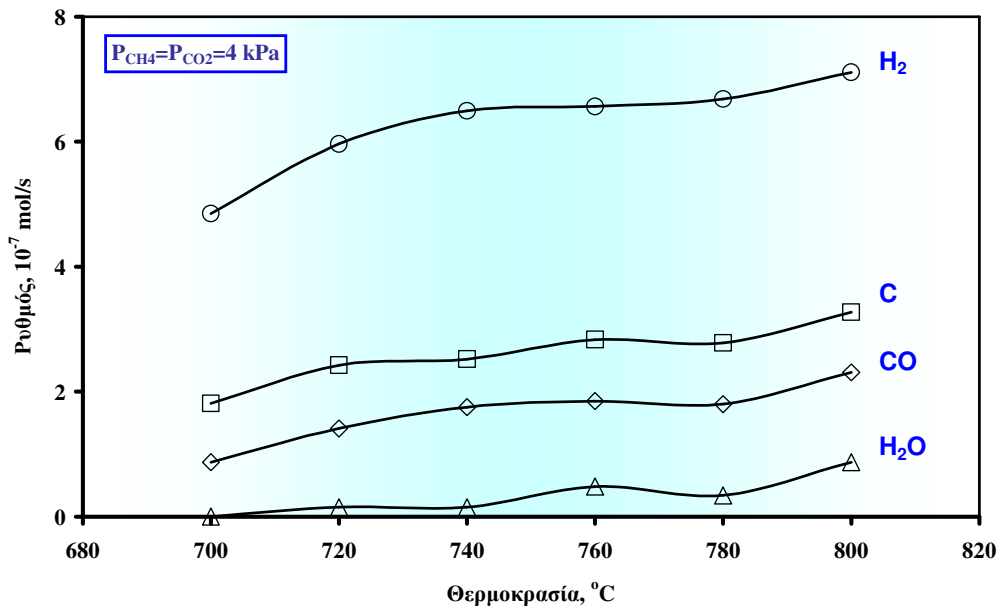


στην περίπτωση αυτή λαμβάνουν χώρα 6 συνολικά αντιδράσεις, εκ των οποίων οι τέσσερεις είναι γραμμικώς ανεξάρτητες. Επιλέγουμε πάλι με τον ίδιο τρόπο τις τρεις γραμμικώς ανεξάρτητες, και σ' αυτές προσθέτουμε μία από τις αντιδράσεις που αντιστοιχούν σε λειτουργία κλειστού κυκλώματος (6-9). Έτσι στην περίπτωση π.χ. που έχουμε επιβολή θετικού ρεύματος, επιλέγουμε τις αντιδράσεις (1),(2),(4) (όπως κάναμε και πριν) και την αντίδραση (8) που αντιστοιχεί στο θετικό ρεύμα. Τις λύνουμε ως προς τα  $r_{CO_2}$ ,  $r_{CO}$ ,  $r_{CH_4}$ ,  $r_{H_2O}$  και ακολουθούμε την ίδια ακριβώς διαδικασία. Σε όλα τα πειράματα δοκιμάστηκαν όλοι οι πιθανοί συνδυασμοί αντιδράσεων, και τα αποτελέσματα που ελήφθησαν βρίσκονταν σε πλήρη συμφωνία μεταξύ τους.

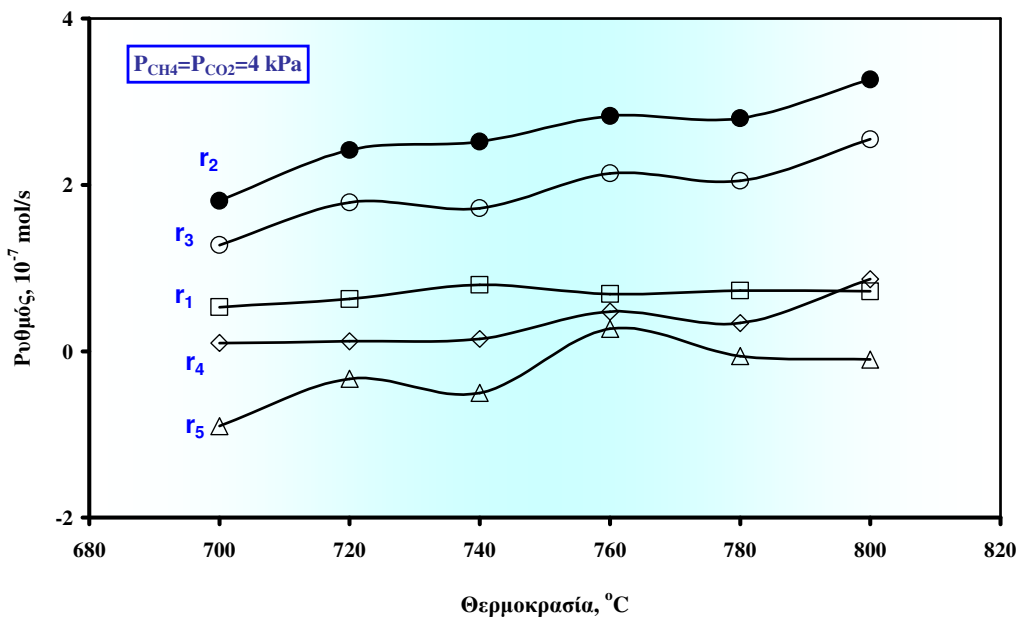
Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι κατά την παρουσίαση και ανάλυση των αποτελεσμάτων θα χρησιμοποιηθεί η τελευταία αρίθμηση των αντιδράσεων (1-9), κυρίως για την πιο εύκολη ανάγνωση των διαγραμμάτων που αφορούν τις μεταβολές των ρυθμών των επιμέρους αντιδράσεων. Επίσης, θα πρέπει να τονίσουμε ότι δεν υφίσταται αρνητικός ρυθμός, απλώς αποτυπώνεται μ' αυτόν τον τρόπο ο ρυθμός της αντίστροφης αντίδρασης, σε σχέση με τον τρόπο που έχουμε διατυπώσει τις αντιδράσεις (1-9).

Στο σχήμα 6.18 απεικονίζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς σχηματισμού των προϊόντων και των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα, σε ισομοριακό μίγμα αντιδρώντων ( $P_{CH_4} = P_{CO_2} = 4$  kPa). Παρατηρείται ότι τόσο οι ρυθμοί σχηματισμού των προϊόντων (Σχήμα 6.18α) όσο και οι ρυθμοί των αντιδράσεων (1)-(5) (Σχήμα 6.18β), αυξάνονται με τη θερμοκρασία. Η αύξηση του ρυθμού παραγωγής  $H_2$  αποδίδεται περισσότερο στην αύξηση της πυρόλυσης του  $CH_4$  και τη μετατόπιση της ισορροπίας της αναμόρφωσης με ατμό, ενώ περιορίζεται από την ενίσχυση της αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου (4). Αντίστοιχα, η αύξηση του  $CO$  μπορεί να αποδοθεί στην ενίσχυση της αντίδρασης RWGS, καθώς και στην οριακή ενίσχυση της κύριας αντίδρασης (1) και περιορίζεται από την αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης Boudouard. Η αύξηση του ρυθμού των αντιδράσεων (2) και (3), στις οποίες οφείλεται ο σχηματισμός του άνθρακα, οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού συσσώρευσης άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη.

α.



β.

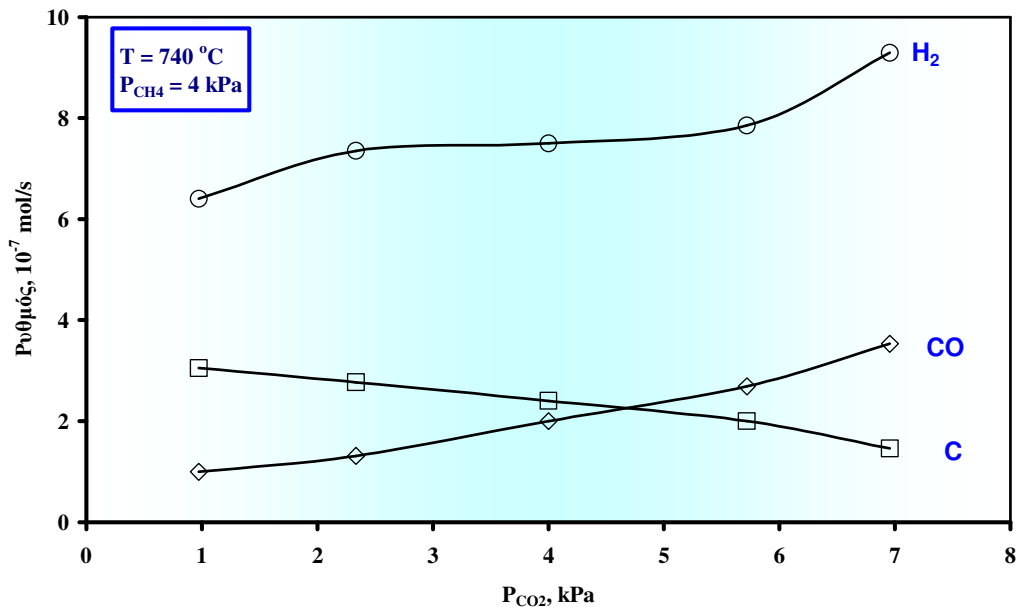


**Σχήμα 6.18.** Επίδραση της θερμοκρασίας α) στους ρυθμούς σχηματισμού των προϊόντων και β) στους ρυθμούς των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα,  $P_{CH_4} = P_{CO_2} = 4$  kPa,  $T = 700-800$  °C,  $F = 80$  cm<sup>3</sup>/min.

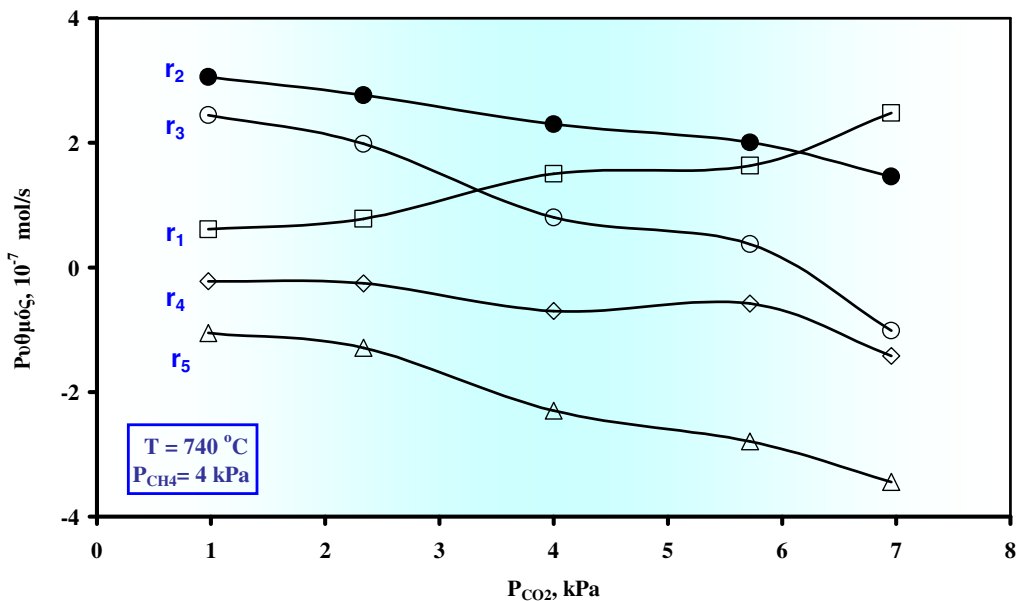
Η επίδραση της μερικής πίεσης του CO<sub>2</sub>, στο μηχανισμό της αντίδρασης και στην εναπόθεση του άνθρακα, μελετήθηκε στους 740 °C διατηρώντας σταθερή τη μερική πίεση του μεθανίου και ίση με 4 kPa. Όπως φαίνεται στο σχήμα 6.19α, όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής αναμόρφωσης (μοριακή αναλογία

$\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ), τόσο μικρότερη είναι η έκταση της εναπόθεσης του άνθρακα, γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [133,134,136].

α.



β.



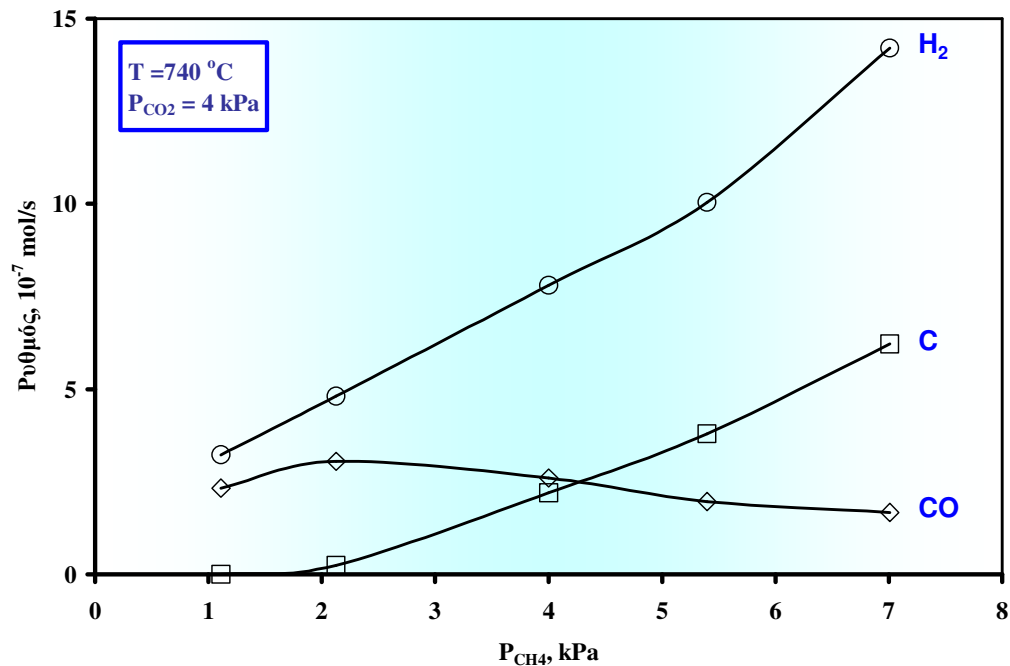
**Σχήμα 6.19.** Επίδραση της μερικής πίεσης του  $\text{CO}_2$ , α) στους ρυθμούς σχηματισμού των προϊόντων και β) στους ρυθμούς των επιμέρους αντιδράσεων, σε σταθερή  $P_{\text{CH}_4} = 4$  kPa και σταθερή θερμοκρασία  $T = 740$  °C,  $F = 80 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Η αύξηση της μερικής πίεσης του  $\text{CO}_2$ , οδηγεί σε πτώση του ρυθμού των αντιδράσεων Boudouard και της πυρόλυσης του  $\text{CH}_4$ , που ευθύνονται για τον σχηματισμό του άνθρακα, και επομένως σε μείωση της συσσώρευσης του άνθρακα

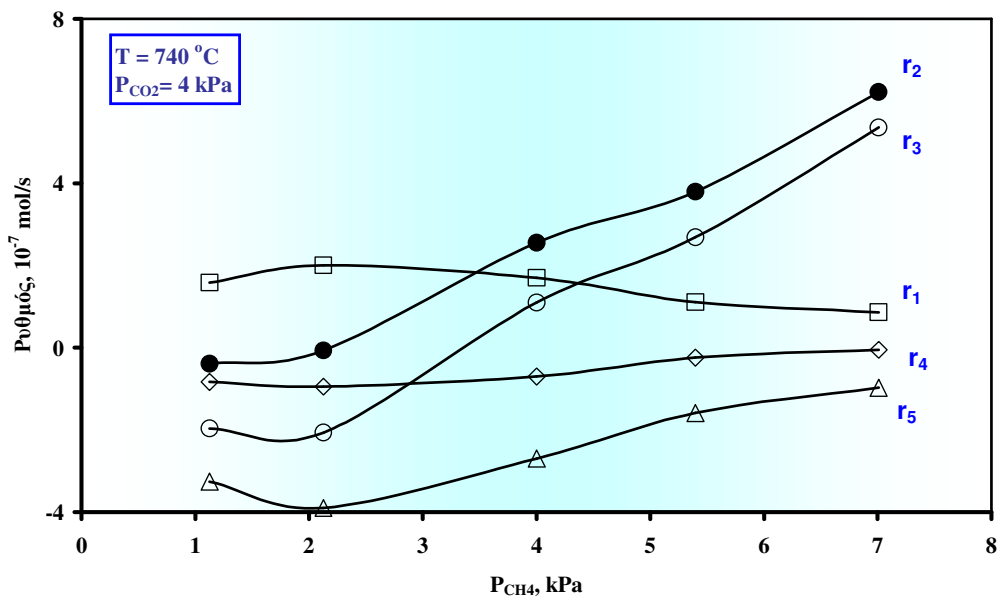
στην επιφάνεια του καταλύτη (Σχήμα 6.19β). Η αύξηση του ρυθμού παραγωγής  $H_2$  οφείλεται στην ενίσχυση του ρυθμού της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου και της ξηρής αναμόρφωσης. Αντίστοιχα, ο ρυθμός παραγωγής  $CO$  ενισχύεται λόγω της ξηρής αναμόρφωσης και της αντίστροφης αντίδρασης Boudouard και περιορίζεται από την αντίδραση του υδραερίου. Κατά συνέπεια, η εναπόθεση του άνθρακα μπορεί να αποφευχθεί με λειτουργία του κελίου σε υψηλές θερμοκρασίες και με αναλογία αντιδρώντων  $CO_2/CH_4$  μεγαλύτερη της μονάδας [136]. Ωστόσο, από βιομηχανικής απόψεως, ίσως να ήταν πιο επιθυμητή η λειτουργία του κελίου σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες και με αναλογία αντιδρώντων  $CO_2/CH_4$  σχεδόν στοιχειομετρική. Στο σχήμα 6.19β παρατηρούμε ότι η αντίδραση (1) αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την αύξηση της μερικής πίεσης του  $CO_2$ , ενώ αντίστοιχα οι ρυθμοί των υπόλοιπων αντιδράσεων μειώνονται. Στις συγκεκριμένες συνθήκες για  $T=740\text{ }^\circ C$  και  $P_{CH_4} = 4\text{ kPa}$ , παρατηρούμε ότι για σχεδόν ολόκληρο το εύρος των μερικών πιέσεων του  $CO_2$ , οι αντιδράσεις (4) και (5), δηλαδή η RWGS και η αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό, πραγματοποιούνται κατά την αντίθετη φορά.

Στο σχήμα 6.20 απεικονίζεται η επίδραση της μερικής πίεσης του μεθανίου, σε συνθήκες σταθερής πίεσης διοξειδίου του άνθρακα ( $P_{CO_2} = 4\text{ kPa}$ ) και σταθερής θερμοκρασίας ( $T=740\text{ }^\circ C$ ). Με την αύξηση της μερικής πίεσης του  $CH_4$  παρατηρήθηκε αύξηση στους ρυθμούς των αντιδράσεων Boudouard και της πυρόλυσης του  $CH_4$ , με αποτέλεσμα να εμφανίζονται υψηλοί λόγοι  $H_2/CO$  καθώς και αυξημένη εναπόθεση άνθρακα, σε συνθήκες περίσσειας  $CH_4$ . Αντίθετα, ο ρυθμός σχηματισμού του  $CO$  ελαττώνεται τόσο λόγω της ενίσχυσης της αντίδρασης Boudouard όσο και λόγω της πτώσης του ρυθμού της ξηρής αναμόρφωσης. Η ελάττωση αυτή περιορίζεται οριακά από την πτώση του ρυθμού της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου. Από την άλλη μεριά, ο ρυθμός σχηματισμού του  $H_2$  αυξάνεται λόγω της σημαντικής αύξησης του ρυθμού της πυρόλυσης του  $CH_4$  και της πτώσης του ρυθμού της μεθανίωσης (αντίστροφη αντίδραση της 5), παρά την πτώση του ρυθμού της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου. Παρατηρούμε, όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, ότι για αναλογία στην τροφοδοσία  $P_{CH_4}/P_{CO_2} < 1$ , ουσιαστικά εκφυλίζεται ο ρυθμός εναπόθεσης του άνθρακα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου - καταλύτη.

α.



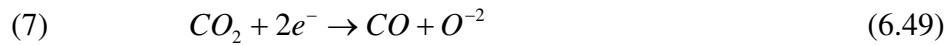
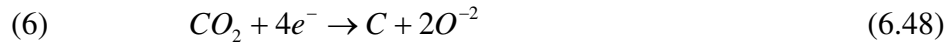
β.



**Σχήμα 6.20.** Επίδραση της μερικής πίεσης του  $CH_4$ , α) στους ρυθμούς σχηματισμού των προϊόντων και β) στους ρυθμούς των επιμέρους αντιδράσεων, σε σταθερή  $P_{CO_2} = 4$  kPa και σταθερή θερμοκρασία  $T = 740$  °C,  $F = 80$  cm<sup>3</sup>/min.

Σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος, σταθερή θερμοκρασία ( $T = 740$  °C) και ισομοριακές ποσότητες αντιδρώντων ( $P_{CH_4} = P_{CO_2} = 4$  kPa) μελετήθηκε η επίδραση της επιβολής καθοδικών και ανοδικών δυναμικών. Κατά την επιβολή αρνητικών

δυναμικών, η σχετική πτώση του ρυθμού παραγωγής του  $H_2$  (σχήμα 6.21α) και η σχετική άνοδος των ρυθμών παραγωγής του  $CO$  και του  $C$ , υποδηλώνει ότι στην περίπτωση της καθοδικής λειτουργίας (απομάκρυνση ηλεκτροχημικού οξυγόνου από το αντιδρών μίγμα) οι αντιδράσεις που κυριαρχούν είναι οι εξής:



Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι, κατά την καθοδική λειτουργία ενισχύεται η προσρόφιση του  $CO_2$ , το οποίο δρα ως δέκτης ηλεκτρονίων. Για την περίπτωση της ανοδικής πόλωσης, προσομοιάζεται η λειτουργία του κελίου καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη εσωτερικής αναμόρφωσης.

Κατά την τροφοδοσία ηλεκτροχημικού οξυγόνου προς το ηλεκτρόδιο εργασίας, παρατηρήθηκε μείωση της εναπόθεσης του άνθρακα προς παραγωγή  $CO$ , μέσω της αντίδρασης [137,138]:

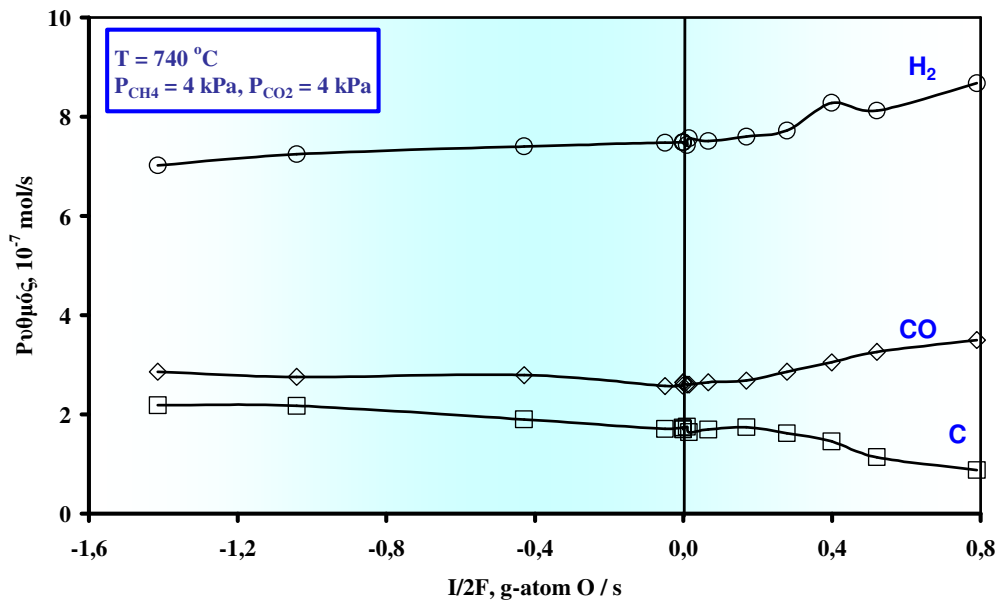


Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα υποδηλώνει ότι ο άνθρακας, ο οποίος εναποτίθεται, αποτελεί έναν ενεργό άνθρακα, που αντιδρά εύκολα με τα ροφημένα χημικά είδη  $O$  ή  $O^{2-}$ . Συνεπώς, η παρατήρηση αυτή είναι πολύ ενθαρρυντική για την περίπτωση της λειτουργίας του κελίου καυσίμου. Η επιβολή ανοδικών ρευμάτων, φάνηκε να ενισχύει την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου, την πυρόλυση του μεθανίου προς στερεό άνθρακα και την αντίδραση Boudouard. Επίσης, είναι φανερό ότι ενισχύεται η αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (αντίστροφη της αντίδρασης 4), καθώς και η μεθανίωση του διοξειδίου του άνθρακα (αντίστροφη της αντίδρασης 5).

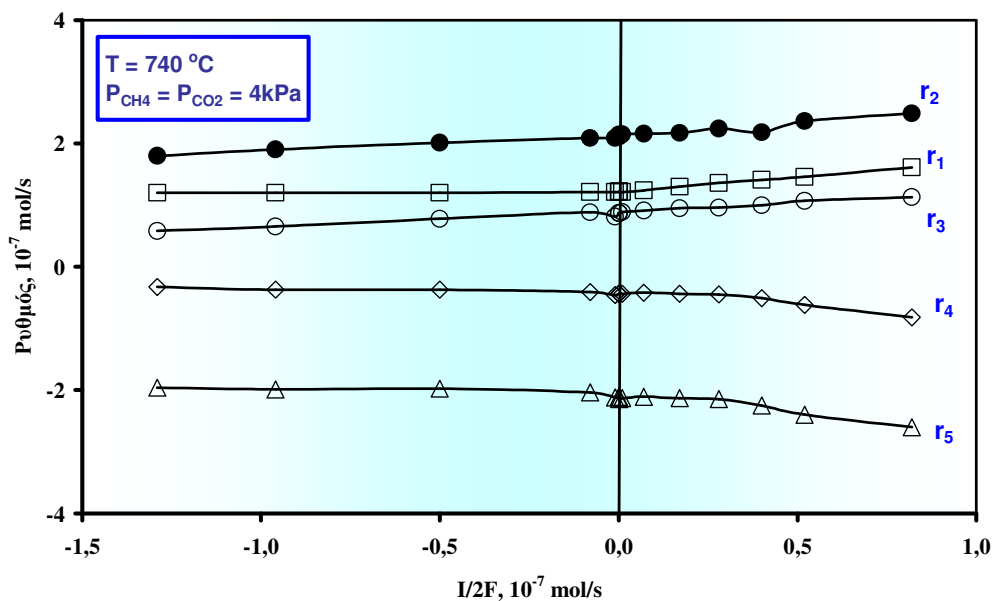
Σε κάθε περίπτωση, η επιβολή θετικών ρευμάτων οδήγησε σε αύξηση του ρυθμού παραγωγής του υδρογόνου και του μονοξειδίου του άνθρακα, κατά ένα συντελεστή  $\rho$  ίσο με 1,15 και 1,35, αντίστοιχα. Η αύξηση του ρυθμού παραγωγής του υδρογόνου, φαίνεται να οφείλεται στην ηλεκτροχημική ενίσχυση της πυρόλυσης του μεθανίου (αντίδραση που καταλύεται από όξινα κέντρα [155] και η

ηλεκτροχημική τροφοδοσία  $O^{2-}$  προς τον καταλύτη αυξάνει τον όξινο χαρακτήρα της επιφάνειάς του), της ξηρής αναμόρφωσης και της αντίδρασης του υδραερίου.

α.



β.

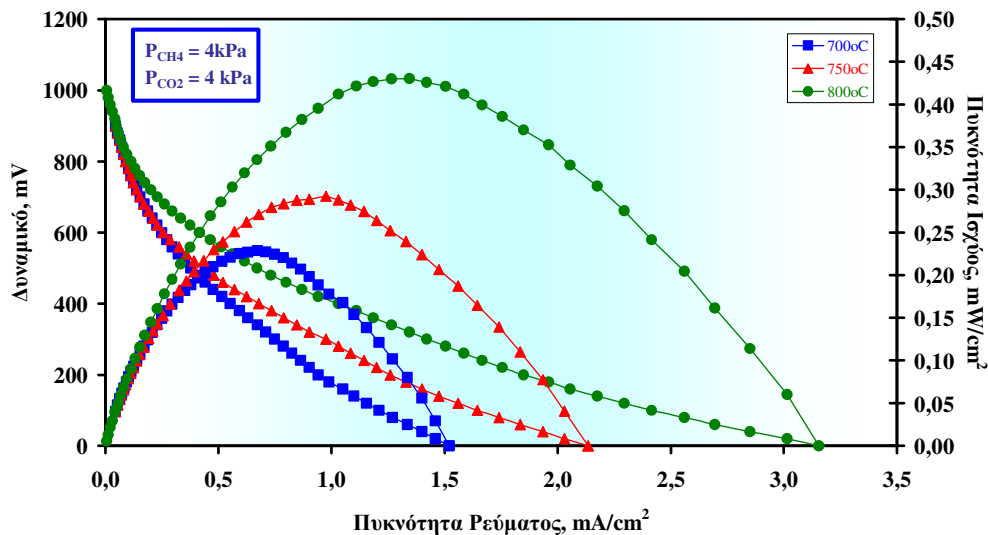


**Σχήμα 6.21.** Επίδραση της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης α) στους ρυθμούς σχηματισμού των προϊόντων και β) στους ρυθμούς των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα,  $P_{CH_4} = P_{CO_2} = 4 \text{ kPa}$ ,  $T = 700\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $F = 80 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

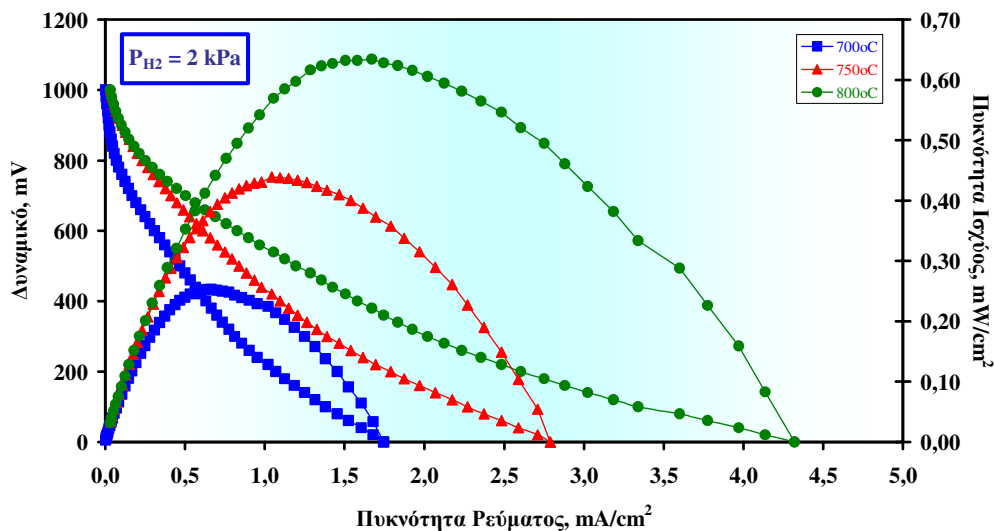
Αντίθετα, η παραγωγή του περιορίζεται από την ενίσχυση της μεθανίωσης του διοξειδίου του άνθρακα. Αντίστοιχα, η αύξηση του ρυθμού σχηματισμού του  $CO$ , ο οποίος σε κάθε περίπτωση παραμένει στο μισό του ρυθμού παραγωγής του  $H_2$ ,

μπορεί να αποδοθεί στην συγκριτικά υψηλότερη ηλεκτροχημική ενίσχυση της ξηρής αναμόρφωσης, σε σχέση με την ενίσχυση της αντίδρασης Boudouard και της αντίδρασης του υδραερίου, καθώς και στην αντίδραση της μερικής οξείδωσης του εναποτιθέμενου άνθρακα (6.60).

α.



β.



Σχήμα 6.22. Επίδραση της θερμοκρασίας α) σε μίγμα  $P_{CH_4} = P_{CO_2} = 4$  kPa και β) σε ατμόσφαιρα  $P_{H_2} = 2$  kPa, στα χαρακτηριστικά τάσης-πυκνότητας ρεύματος και πυκνότητας ισχύος-πυκνότητας ρεύματος του κελίου καυσίμου,  $F = 80 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

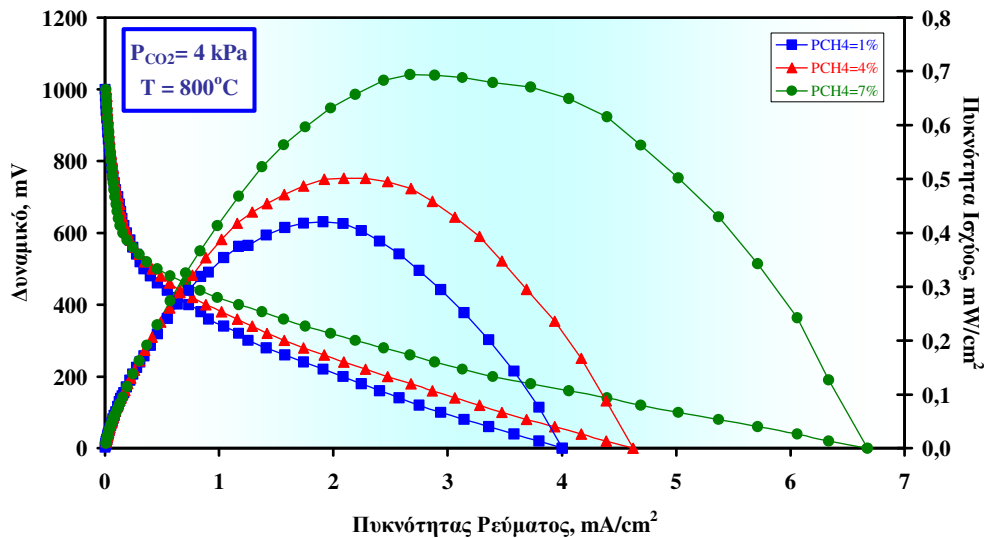


Στην συνέχεια μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά τάσης - πυκνότητας ρεύματος και πυκνότητας ισχύος - πυκνότητας ρεύματος του κελίου καυσίμου εσωτερικής αναμόρφωσης. Γενικά, παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας (6.22α) αυξανόταν και η παραγόμενη ισχύς στο κελίο καυσίμου ( $P_{CH_4} = P_{CO_2} = 4 \text{ kPa}$ ). Συγκεκριμένα επιτυγχάνεται αύξηση 100% στην παραγόμενη ισχύ με αύξηση της θερμοκρασίας κατά  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . 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  $P_{H_2} = 2 \text{ kPa}$  (6.22β). Παρατηρούμε ότι και στα δύο μίγματα, με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται η υπέρταση ενεργοποίησης του κελίου (σχήματα 6.22α και 6.22β). Αυτό φαίνεται από την εκθετικής μορφής μείωση της τάσης, που εμφανίζεται σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος. Η υπέρταση αυτή, συνδέεται με την ευχέρεια που έχουν τα ηλεκτρόδια να επιτελούν αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου (ηλεκτροχημικές αντιδράσεις). Έτσι όσο μικρότερη είναι η κλίση του εκθετικού τμήματος τόσο πιο εύκολα πραγματοποιείται η αντίδραση του τροφοδοτούμενου καυσίμου (π.χ.  $H_2$ ) με το ηλεκτροχημικό οξυγόνο, όπως συμβαίνει στη θερμοκρασία των  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Σε ενδιάμεσα ρεύματα παρατηρούμε μια γραμμική μείωση της τάσης του κελίου καθώς αυξάνεται το ρεύμα. Είναι η περιοχή της ωμικής υπέρτασης, στην οποία η αντίσταση κυρίως του ηλεκτρολύτη στην διέλευση φορτίων (ιόντων), αλλά και των ηλεκτροδίων και των επαφών ηλεκτρολύτη - ηλεκτροδίων, είναι εκείνη που καθορίζει την μεταβολή στο δυναμικό. Παρατηρούμε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται η κλίση των ευθύγραμμων τμημάτων της ωμικής υπέρτασης. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει την μείωση της εσωτερικής ωμικής αντίστασης του κελίου με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Στο σχήμα 6.23 απεικονίζεται η επίδραση της μερικής πίεσης του μεθανίου στα χαρακτηριστικά τάσης - πυκνότητας ρεύματος και πυκνότητας ισχύος - πυκνότητας ρεύματος του κελίου καυσίμου, σε σταθερή θερμοκρασία ( $T=800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) και σταθερή μερική πίεση  $CO_2$  ( $P_{CO_2} = 4 \text{ kPa}$ ). Παρατηρείται αύξηση της παραγόμενης ισχύος με την αύξηση του λόγου  $CH_4/CO_2$ . Η συμπεριφορά αυτή ήταν αναμενόμενη, καθώς από το σχήμα 6.20α φαίνεται ότι οι μεγαλύτερες εσωτερικά παραγόμενες συγκεντρώσεις σε  $H_2$  και  $CO$  (καύσιμα του κελίου), παρατηρούνται σε αναλογία αντιδρώντων  $P_{CH_4} / P_{CO_2} = 7/4$ . Στην περίπτωση αυτή, η

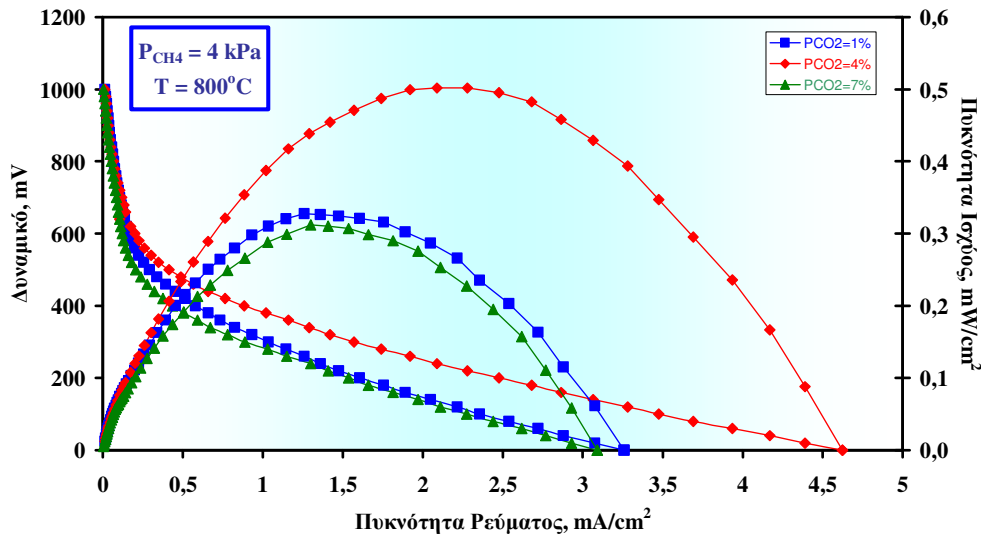
υπέρταση ενεργοποίησης δεν φαίνεται να μεταβάλλεται με την αλλαγή του λόγου ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ ) τροφοδοσίας. Με την αύξηση της μερικής πίεσης του μεθανίου, παρατηρείται μικρή μείωση της ωμικής υπέρτασης και κατά συνέπεια μείωση της εσωτερικής ωμικής αντίστασης του κελίου.



**Σχήμα 6.23.** Επίδραση της μερικής πίεσης του μεθανίου στα χαρακτηριστικά τάσης-πυκνότητας ρεύματος και πυκνότητας ισχύος-πυκνότητας ρεύματος του κελίου καυσίμου,  $P_{\text{CO}_2} = 4 \text{ kPa}$ ,  $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $F = 80 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Στο σχήμα 6.24 απεικονίζεται η επίδραση της μερικής πίεσης του διοξειδίου του άνθρακα στα χαρακτηριστικά τάσης - πυκνότητας ρεύματος και πυκνότητας ισχύος - πυκνότητας ρεύματος του κελίου καυσίμου, σε σταθερή θερμοκρασία ( $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) και σταθερή μερική πίεση  $\text{CH}_4$  ( $P_{\text{CH}_4} = 4 \text{ kPa}$ ). Παρατηρούμε ότι η μεγαλύτερη παραγόμενη ισχύς αντιστοιχεί σε ισομοριακό μίγμα των αντιδρώντων. Αν ανατρέξουμε στο σχήμα 6.19α, θα δούμε ότι η παραγωγή του  $\text{H}_2$  και η παραγωγή του  $\text{CO}$ , αυξάνονται σχεδόν παράλληλα, ενώ η συσσώρευση του άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη μειώνεται με την αύξηση της  $P_{\text{CO}_2}$ . Έτσι στην περίπτωση της ανοδικής λειτουργίας (λειτουργία SOFC), που ο εναποτιθέμενος άνθρακας οξειδώνεται προς  $\text{CO}$ , οι μεγαλύτερες παραγόμενες συγκεντρώσεις σε  $\text{H}_2$  και  $\text{CO}$  παρατηρούνται σε αναλογία αντιδρώντων  $P_{\text{CH}_4}/P_{\text{CO}_2} = 4/4$ . Και σ' αυτή την περίπτωση, η υπέρταση ενεργοποίησης δεν φαίνεται να μεταβάλλεται με την αλλαγή του λόγου ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ ) τροφοδοσίας, ενώ

για το ισομοριακό μίγμα αντιδρώντων παρατηρείται μείωση της ωμικής υπέρτασης, άρα μείωση της εσωτερικής ωμικής αντίστασης του κελίου.



**Σχήμα 6.24.** Επίδραση της μερικής πίεσης του διοξειδίου του άνθρακα στα χαρακτηριστικά τάσης-πυκνότητας ρεύματος και πυκνότητας ισχύος-πυκνότητας ρεύματος του κελίου καυσίμου,  $P_{CH_4} = 4\text{kPa}$ ,  $T = 800^\circ\text{C}$ ,  $F = 80\text{cm}^3/\text{min}$ .

Αξιοσημείωτα ήταν επίσης και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από πειράματα σταθερότητας, όπου πραγματοποιήθηκε η σύγκριση των δύο μιγμάτων στο σχήματος 6.22 ( $P_{CH_4} = P_{CO_2} = 4\text{kPa}$  και  $P_{H_2} = 2\text{kPa}$ ), σε συνθήκες μέγιστης ισχύος. Στην περίπτωση του αερίου μίγματος υδρογόνου ( $P_{H_2} = 2\text{kPa}$ ), η ισχύς παρέμεινε σταθερή για περισσότερο από 10 ώρες λειτουργίας, ενώ κατά την χρήση ισομοριακού μίγματος  $CH_4-CO_2$ , η ισχύς αυξανόταν συνεχώς με τον χρόνο και τελικά υπερέβασε την αντίστοιχη παραγόμενη ισχύ του μίγματος υδρογόνου. Λαμβάνοντας υπόψη τα πειράματα κινητικής είναι δυνατό η παρατηρούμενη αύξηση να αντιστοιχηθεί με τον υψηλό ρυθμό εναπόθεσης άνθρακα σε συνθήκες αντίδρασης.

Τέλος, δεν παρατηρήθηκε υπέρταση συγκέντρωσης, υποδεικνύοντας ότι δεν έλαβαν χώρα προβλήματα διάχυσης ή αντίστασης στη μεταφορά μάζας. Από την άλλη όμως πρέπει να τονιστεί η παρατηρούμενη υψηλή ωμική υπέρταση, η οποία είναι δυνατό να αποδοθεί τόσο στο μεγάλο πάχος του στερεού ηλεκτρολύτη (2mm) όσο και στην ανεπαρκή ηλεκτρική επαφή μεταξύ των ηλεκτροδίων της ανόδου και της καθόδου με τα σύρματα Ag, που χρησιμοποιούνται για την

συλλογή του παραγόμενου ρεύματος. Η χαμηλή τιμή της μέγιστης παρατηρούμενης παραγωγής ισχύος, μπορεί μεν να αποδοθεί στους λόγους που προαναφέρθηκαν, αλλά κυρίως οφείλεται στις χαμηλές συγκεντρώσεις των καυσίμων που τροφοδοτήθηκαν ή παράχθηκαν εσωτερικά στο SOFC, καθώς και στις χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας του κελίου. Ωστόσο, αξιόλογες βελτιώσεις στην παραγωγή ενέργειας μπορούν να ληφθούν χρησιμοποιώντας πιο λεπτό στερεό ηλεκτρολύτη, καλύτερες ηλεκτρικές συνδέσεις ή λειτουργώντας το κελίο σε πιο υψηλές θερμοκρασίες.

#### 6.6.4. Συμπεράσματα

Πραγματοποιήθηκε μελέτη της αντίδρασης εσωτερικής αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα, σε κελίο καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη του τύπου Pd/YSZ/Ag. Η αντίδραση αυτή επιλέχτηκε κυρίως γιατί, αξιοποιεί δύο πολύ σημαντικούς ρύπους του θερμοκηπίου ( $\text{CO}_2$  και  $\text{CH}_4$ ) για την παραγωγή υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας. Η ανάλυση του μηχανισμού της ξηρής αναμόρφωσης, έδειξε ότι στις υψηλές θερμοκρασίες διεξαγωγής των μετρήσεων, η πυρόλυση του  $\text{CH}_4$  διαδραματίζει σημαντικό ρόλο οδηγώντας σε υψηλή αναλογία  $\text{H}_2/\text{CO}$  και υψηλούς ρυθμούς εναπόθεσης άνθρακα, ακόμη και σε συνθήκες περίσσειας  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 2$ ). Σε συνθήκες ανοδικής πόλωσης, η ηλεκτροχημική τροφοδοσία οξυγόνου περιόριζε την εναπόθεση του άνθρακα, μέσω της μερικής οξειδωσης του τελευταίου, οδηγώντας σε αύξηση του παραγόμενου  $\text{CO}$ . Η ηλεκτροχημική ενίσχυση, παρά την ενίσχυση που προκαλεί στους ρυθμούς παραγωγής του  $\text{H}_2$  και του  $\text{CO}$ , δεν φαίνεται να βελτιώνει τη μεταξύ τους αναλογία. Τέλος, οι πειραματικές μετρήσεις κελίου καυσίμου έδειξαν ότι η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς αυξανόταν τόσο με την αύξηση της θερμοκρασίας όσο και με την αύξηση του λόγου  $P_{\text{CH}_4} / P_{\text{CO}_2}$ .

### 6.7. Βιβλιογραφία

- [1] S. Dunn, *Hydrogen Energy* **27** (2002) 235-26
- [2] J. O'M. Bockris, *Hydrogen Energy* **27** (2002) 731-740
- [3] L. Aarreto, A. Makihira and K. Riahi, *Hydrogen Energy* **28** (2003) 267-284
- [4] M. Conte, A. Iacobazzi, M. Ronchetti and R. Velone, *J. Power Sources* **100** (2001) 171-187
- [5] A National Vision of America's Transition to a Hydrogen Economy to 2030 and Beyond, U.S. DOE 2002
- [6] Hydrogen Energy and Fuel Cells – A Vision of our Future, Summary Report, High Level Group for Hydrogen and Fuel Cells, June 2003
- [7] National Hydrogen Energy Roadmap, U.S. Department of Energy, 2002
- [8] J. Ogden, *Annual Review of Energy and Environment* **24** (1999) 227-279
- [9] D. Deloche (Air Liquide), "Choosing Sustainable and Safe Processes to Produce and Supply Hydrogen", High Level Group Conference on the Hydrogen Economy, Brussels, 16 June 2003
- [10] D. Stolten (Juelich Research Center), "Technological Aspects of Hydrogen and Fuel Cells", High Level Group Conference on the Hydrogen Economy, Brussels, 16 June 2003
- [11] Hydrogen, Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program, U.S. DOE, Annual Progress Report 2002
- [12] M. Stoukides, *Cat. Rev. Sci. Eng.* **42** (2000) 1
- [13] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida and N. Maeda, *Solid State Ionics* **3/4** (1981) 359
- [14] G. Marnellos and M. Stoukides, *Solid State Ionics* **175(1-4)** (2004) 597
- [15] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Fuel Cells* **1** (2001) 1
- [16] D.A. Hickman and L.D. Schmidt, *Science*, **259** (1993) 343
- [17] D.A. Hickman and L.D. Schmidt, *J. Catal.* **138** (1992) 267
- [18] S.C. Tsang, J.B. Claridge and M.I.H. Green, *Catal. Today* **23** (1995) 3
- [19] H. Alqahtany, D. Eng and M. Stoukides, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 1677
- [20] J. Rostrup-Nielsen, in *Catalysis Science and Technology*, Vol 5, Springer-Verlag, Berlin (1984)
- [21] A. Kungolos, P. Tsiakaras and M. Stoukides, *Ionics* **1** (1995) 214
- [22] K. Sato, J. Nakamura, T. Uchijima, T. Hayakawa, S. Hamakawa, T. Tsunoda and K. Takehira, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91** (1995) 1655
- [23] K. Takehira, T. Hayakawa, T. Tsunoda, K. Sato, J. Nakamura and T. Uchijima, *Catal. Today* **29** (1996) 397
- [24] K. Sato, J. Nakamura, T. Uchijima, T. Hayakawa, S. Hamakawa, T. Tsunoda, T. Shishido and K. Takehira, *Solid State Ionics* **136-137** (2000) 753-759
- [25] T. Hayakawa, K. Sato, T. Tsunoda, S. Hamakawa, K. Susuki, J. Nakamura, K. Takehira, T. Uchijima, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 1899
- [26] E.A. Baranova, G. Foti and Ch. Comninellis, *Electrochem. Commun.* **6** (2004) 170
- [27] V. Galvita, V. Belyaev, A. Demin and V. Sobyenin, *Appl. Catal. A*, **165** (1997) 301
- [28] V. Galvita, Y. Belyaev, V. Parmon and V. Sobyenin, *Catal. Lett.* **39** (1996) 209
- [29] V. Sobyenin, V. Belyaev and V. Galvita, *Catal. Today* **42** (1998) 337-340
- [30] V. Sobyenin and V. Belyaev, *Solid State Ionics*, **136-137** (2000), 747-752
- [31] G. Semin, V. Belyaev, A. Demin and V. Sobyenin, *Appl. Catal. A*, **181** (1999) 131
- [32] S. Hamakawa, T. Hayakawa, K. Susuki, K. Murata, K. Takehira, S. Yoshino, J. Nakamura and T. Uchijima, *Solid State Ionics*, **136-137** (2000) 761-766
- [33] S. Hamakawa, R. Shiozaki, T. Hayakawa, K. Suzuki, K. Murata, K. Takehira, M. Koizumi, J. Nakamura and T. Uchijima, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 839
- [34] H. Iwahara, H. Uchida and K. Morimoto, *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 462
- [35] P. Tsiakaras, C. Athanassiou, G. Marnellos, M. Stoukides, J.E. ten Elshof and H.J.M. Bouwmeester, *Appl. Catal. A*, **169(2)** (1998) 249
- [36] T. Ishihara, Y. Hiei and Y. Takita, *Solid State Ionics* **79** (1995) 371
- [37] Y. Hiei, T. Ishihara and Y. Takita, *Solid State Ionics* **86-88** (1996) 1267
- [38] T. Yamada, Y. Hiei, T. Akbay, T. Ishihara and Y. Takita, *Solid State Ionics* **113-115** (1998) 253
- [39] T. Ishihara, T. Yamada, T. Akbay and Y. Takita, *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999) 1535
- [40] K. Takehira, T. Komatsu, N. Sakai, H. Kajioka, S. Hamakawa, T. Shishido, T. Kawabata and K. Takaki, *Appl. Catal. A*, **273(1-2)** (2004) 133
- [41] K. Takehira, N. Sakai, J. Shimomura, H. Kajioka, S. Hamakawa, T. Shishido, T. Kawabata and K. Takaki, *Appl. Catal. A*, **277** (2004) 209
- [42] K. Hellgardt, I.W. Cumming and A. Al-Musa, *Solid State Ionics*, **176** (2005) 831
- [43] Y. Ye, L. Rihko-Struckmann, B. Munder and K. Sundmacher, *Appl. Catal. A*, **285** (2005) 86

- [44] S. Douvartzides and P. Tsiakaras, *Solid State Ionics*, **136-137** (2000) 849
- [45] S. Bebelis, A. Zeretis, C. Tiropani and S. Neophytides, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39** (2000) 4920
- [46] I.V. Yentekakis, Y. Jiang, S. Neophytides, S. Bebelis and C.G. Vayenas, *Ionics*, **1** (1995) 491
- [47] I.V. Yentekakis, S. Neophytides, A.C. Kaloyiannis and C.G. Vayenas, In: S.Singhal, H. Iwahara editors. *Proceedings of the third international symposium on SOFC*, The Electrochemical Society, Pennington, N.J. (1993) 904
- [48] H. Alqahtany, D. Eng and M. Stoukides, *Energy and Fuels* **7** (1993) 495
- [49] V. Belyaev, T. Politova, O. Marina and V. Sobyenin, *Appl. Catal. A*, **133** (1995) 47-57
- [50] N. Nakagawa, H. Sagara and K. Kato, *J. Power Sources* **92** (2001) 88
- [51] O. Marina and M. Mogensen, *Appl. Catal. A* **199** (1999) 117-126
- [52] M. Stoukides, *J. Appl. Electrochem.* **25** (1995) 899
- [53] S. Onuma, A. Kaimai, K. Kawamura, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki and H. Tagawa, *Solid State Ionics* **132** (2000) 309-331
- [54] B. Cales and J.F. Baumard, *High Temp.-High Press.* **14** (1982) 681
- [55] B. Cales and J.F. Baumard, *J. Mater. Sci.* **17** (1982) 3243
- [56] J. Lede, F. Lapique, J. Villiermaux, B. Cales, A. Ounalli, J.F. Baumard and A.M. Antony, *Int. J. Hydrogen Energy* **7** (1982) 939
- [57] H. Naito and H. Arashi, *Solid State Ionics* **79** (1995) 366
- [58] Y. Nigara, K. Watanabe, K. Kawamura, J. Mizusaki and M. Ishigame, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 1
- [59] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, T. Yamauchi and K. Ogaki, *Solid State Ionics* **18-19** (1986) 1003
- [60] H. Iwahara, *Solid State Ionics* **125** (1999) 271
- [61] P.-H. Chiang, D. Eng and M. Stoukides, *Solid State Ionics* **61** (1993) 99
- [62] S. Hamakawa, T. Hibino, H. Iwahara, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 459
- [63] G. Karagiannakis, Ch. Kokkofitis, S. Zisekas and M. Stoukides, *Catal. Today* **104** (2005) 219
- [64] T. Kobayashi, K. Abe, Y. Ukyo and H. Matsumoto, *Solid State Ionics* **138** (2001) 243
- [65] H. Iwahara, H. Matsumoto and K. Takeuchi, *Solid State Ionics*, **136-137** (2000) 133
- [66] M.A. Pena, J.P. Gomez, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A: Gen.* **144 (1-2)** (1996) 7-57
- [67] S. Freni, G. Calogero, S. Cavallaro, *J. Power Sources*, **87 (1-2)** (2000) 28-38
- [68] T. Osaki, N. Narita, T. Horiuchi, T. Sugiyama, H. Masuda, K. Suzuki, *J. Mol. Catal. A*, **125** (1997) 63-71
- [69] J.T.S. Irvine and A. Sauvet, *Fuel Cells*, **1 (3-4)** (2001) 205-210
- [70] A.V. Bridgwater, *Chem. Eng. J.* **91** (2003) 87-102
- [71] P. McKendry, *Bioresource Technology*, **83** (2002) 55-63
- [72] G. Avgouropoulos, J. Papavasiliou, T. Tabakova, V. Idakiev, T. Ioannides, *Chem. Eng. J.* **124** (2006) 41-45.
- [73] C. Song, *Catal. Today* **115(1-4)** (2006) 2-32
- [74] A. Goguet, S.O. Shekhtman, R. Burch, C. Hardacre, F.C. Meunier, G.S. Yablonsky, *J. Catal.* **237** (2006) 102-110.
- [75] G. Wang, L. Jiang, Y. Zhou, Z. Cai, Y. Pan, X. Zhao, Y. Li, Y. Sun, B. Zhong, X. Pang, W. Huang, K. Xie, *J. Mol. Stru. (Theochem)* **634(1-3)** (2003) 23-30
- [76] T. Bunluesin, R.J. Gorte, G.W. Raham, *Appl. Catal. B: Env.* **15** (1998) 107-114
- [77] S. Hilaire, X. Wang, T. Luo, R.J. Gorte, J. Wagner, *Appl. Catal. A: Gen.* **215** (2001) 271-278
- [78] T. Bunluesin, R.J. Gorte, G.W. Raham, *Appl. Catal. B: Env.* **14** (1997) 105-115
- [79] H. Cordatos, T. Bunluesin, J.S. Stubenrauch, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 785-789
- [80] R.J. Gorte, S. Zhao, *Catal. Today* **104** (2005) 18-24
- [81] T. Shido, Y. Iwasawa, *J. Catal.* **141** (1993) 71-81
- [82] G. Jacobs, L. Williams, U. Graham, D. Sparks, B.H. Davis, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 10398-10404
- [83] G. Jacobs, E. Chenu, P.M. Patterson, L. Williams, D. Sparks, G. Thomas, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: Gen.* **258** (2004) 203-214
- [84] G. Jacobs, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: Gen.* **284** (2005) 31-38
- [85] G. Jacobs, A.C. Crawford, B.H. Davis, *Catal. Lett.* **100** (2005) 147-152
- [86] G. Jacobs, U.M. Graham, E. Chenu, P.M. Patterson, A. Dozier, B.H. Davis, *J. Catal.* **229** (2005) 499-512
- [87] G. Jacobs, P.A. Patterson, U.M. Graham, D.E. Sparks, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: Gen.* **269** (2004) 63-73
- [88] C.R. Prichard, N.J. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.* **127** (1925) 806-810.

- [89] Y. Amenomiya, *J. Catal.* **55**(2) (1978) 205-212
- [90] Y. Amenomiya, *J. Catal.* **57**(1) (1979) 64-71
- [91] J. Yoshihara and C.T. Campbell, *J. Catal.* **161** (1996) 776-782
- [92] A.B. Mhadeshwar and D.G. Vlachos, *Catal. Today* **105** (2005) 162-172
- [93] M.J.L. Gines, A.J. Marchi, C.R. Apesteguia, *Appl. Catal. A: Gen.* **154** (1997) 155-171
- [94] C.-S. Chen, W.-H. Cheng, S.-S. Lin, *Appl. Catal. A: Gen.* **257** (2004) 97-106
- [95] A. Goguet, F. Meunier, J.P. Breen, R. Burch, M.I. Petch, A. Faur Ghenciu, *J. Catal.* **226** (2004) 382-392
- [96] S. Pancharatnam, R.A. Huggins, D.M. Mason, *J. Electrochemical Society* **122** (7) (1975) 869-875
- [97] M. Stoukides, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **42** (2000) 1-70
- [98] C.G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda, D. Tsiplakides, *Electrochemical Activation of Catalysis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York 2001
- [99] H. Karasali, Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Patras (1988)
- [100] G. Karagiannakis, S. Zisekas, M. Stoukides, *Solid State Ionics* **162-163** (2003) 313-318
- [101] R.J. Corte, J.M. Vohs, S. McIntosh, *Solid State Ionics*, **175** (2004) 1
- [102] J.T.S. Irvine, A. Sauvet, *Fuel Cells* **1** (3-4) (2001) 205
- [103] R. Kee, H. Zhu, D. Goodwin, *Proceedings of the Combustion Institute* **30** (2005) 2379
- [104] J. van Giezen, F. van den Berg, J. Kleinen, A. van Dillen, J. Geus, *Catalysis Today* **47** (1999) 287
- [105] M. Lyobovsky, L. Pfefferle, *Applied Catalysis* **173** (1998) 107
- [106] K. Kalimeri, G. Pekridis, S. Vartzoka, C. Athanassiou, G. Marnellos, *Solid State Ionics* **177** (2006) 979
- [107] C. Athanassiou, G. Karagiannakis, S. Zisekas, M. Stoukides, *Solid State Ionics* **136/137** (2000) 873
- [108] A.D. Frantzis, S. Bebelis, C.G. Vayenas, *Solid State Ionics* **136-137** (2000) 863
- [109] T.R. Baldwin and R. Burch, *Appl. Catal. A* **66** (1990) 337
- [110] T.R. Baldwin, R. Burch, *Applied Catalysis A* **66** (1995) 359
- [111] H. Kaneko, A. Nagai, H. Taimatsu, *Solid State Ionics* **35** (1989) 257
- [112] S.P.S. Badwal, H.J. de Bruin, *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 1921
- [113] C. Athanassiou, G. Marnellos, P. Tsiakaras and M. Stoukides, *Ionics* **2** (1996) 353
- [114] R. Burch, P. K. Loader and F. J. Urbano, *Catal. Today* **27** (1996) I 243
- [115] R. Burch and F. J. Urbano, *Appl. Catal. A* **124** (1995) 121
- [116] D. Ciuparu, L. Pfefferle, *Appl. Catal. A* **218** (2001) 197
- [117] S. Yang, A. Maroto-Valiente, M. Benito-Gonzalez, I. Rodriguez-Ramos and A. Guerrero-Ruiz, *Appl. Catal. B* **28** (2000) 223
- [118] B.A. van Hassel, B.A. Boukamp, A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics* **48** (1-2) (1991) 155
- [119] C. Schwandt, W. Weppner, *J. Electrochem. Soc.* **144** (11) (1997) 3728
- [120] G.E. Marnellos, S.T. Zisekas, A.G. Kungolos, *Appl. Catal.* **42** (2003) 225
- [121] S. Seimanides, M. Stoukides, *J. Catal.* **88** (1984) 490
- [122] M. Stoukides, *Catal. Rev., Sci. Eng.* **42** (2000) 1
- [123] B.A. van Hassel, B.A. Boukamp, A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics* **48** (1991) 139
- [124] P. Tsiakaras, G. Marnellos, C. Athanassiou, M. Stoukides, J.E. ten Elshof, H.J.M. Bouwmeester, H. Verweij, *Solid State Ionics* **86-88** (2) (1996) 1451
- [125] S. Dunn, *Hydrogen Energy* **27** (2002) 235-264
- [126] J. O'M. Bockris, *Hydrogen Energy* **27** (2002) 731-740
- [127] L. Aarreto, A. Makihira and K. Riahi, *Hydrogen Energy* **28** (2003) 267-284
- [128] M. Conte, A. Iacobazzi, M. Ronchetti and R. Velone, *J. Power Sources* **100** (2001) 171-187
- [129] A.L. Dicks, *J. Power Sources*, **61** (1996) 113-124
- [130] I. Β. Γεντεκάκης, *Ατμοσφαιρική ρύπανση, Επιπτώσεις, Έλεγχος & Εναλλακτικές Τεχνολογίες, Εκδόσεις Τζιόλα*
- [131] X. Verykios, *Applied Catalysis A, General* **255** (2003) 101
- [132] Z. L. Zhang, V. A. Tsiouriari, A. M. Efstathiou, and X. E. Verykios, *J. Catal.* **158** (1996) 51
- [133] M.F. Mark and W.F. Maier, *J. Catal.* **164** (1996) 122-130
- [134] S.M. Stagg, E. Romeo, C. Padro, D.E. Resasco, *J. Catal.* **178** (1998) 137
- [135] P. Ferreira-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodriguez-Ramos, *Appl. Catal. A* **170** (1998) 177
- [136] T. Kim, S. Moon, S. Hong, *Appl. Catal. A* **224** (2002) 111
- [137] D. Moon and J. Ryu, *Catalysis Today* **87** (2003) 255
- [138] C. Athanassiou, G. Pekridis, N. Kaklidis, K. Kalimeri, S. Vartzoka, G. Marnellos, *Int. J. Hydrogen Energy* **32** (2006) 38

- 
- [139] G. Goula, V. Kioussis, L. Nalbadian, I. Yentekakis, *Solid State Ionics* **117(19-25)** (2006) 2119  
[140] J. Staniforth, K. Kendall, *J. Power Sources* **71** (1998) 275  
[141] J. Van Herle, Y. Membrez, O. Bucheli, *J. Power Sources* 127 (2004) 300  
[142] J. Van Herle, F. Marechal, S. Leuenberger, D. Favrat, *J. Power Sources* **118** (2003) 375  
[143] T. Ishihara, T. Yamada, T. Akbay, Y. Takita, *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999) 1535  
[144] A. Erdohelyi, J. Cserenyi, F. Solymosi, *J. Catal.* **141** (1993) 287  
[145] I.M. Bodrov and L.O. Apel'baum, *Kinet. Catal.* **8**, 379 (1967)  
[146] Solymosi, F., Erdohelyi, A., and Cserenyi, J., *Catal. Lett.* **16**, (1992)  
[147] Zhang, Z. L., and Verykios, X. E., *Catal. Today* **21** (1994) 589  
[148] A.T. Ashcroft, A.K. Cheetham, M.L. H. Green, and P.D.F. Vernon, *Nature* **452** (1991) 225  
[149] PC-program Equitherm 3.0, Verlag Chemie, Weinheim, 1994  
[150] A. Erdohelyi, J. Cserenyi, E. Papp and F. Solymosi, *Appl. Catal.* **108** (1994) 205  
[151] J.-R. Rostrup-Nielsen and J.-H. Bak-Hansen, *J. Catal.* **38** (1993) 144  
[152] M.F. Mark, and W.F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **33** (1994) 1657.  
[153] Y. Cui, H. Zhang, H. Xu, W. Li, *Applied Catalysis* **318** (2007) 79-88  
[154] J.F. Múnera, S. Irusta, L.M. Cornaglia, E.A. Lombardo, D.V. Cesar, M. Schmal, *Journal of Catalysis* **245** (2007) 25-34  
[155] C.N. Satterfield, "*Heterogeneous Catalysis in Practice*", Mc Graw Hill, New York 7 (1980) 159



## 7

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

**7. Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα.****7.1. Συμπεράσματα**

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκαν ιδιαίτερα, σημαντικές για την βιομηχανία, χημικές αντιδράσεις που αφορούν αφενός στην προστασία του περιβάλλοντος μέσω της ανάπτυξης καινοτόμων αντιρρυπαντικών τεχνολογιών μείωσης των εκπομπών οξειδίων του αζώτου και αφετέρου στην παραγωγή φιλικής προς το περιβάλλον ενέργειας μέσω της προοπτικής της “οικονομίας του υδρογόνου” και της σύζευξης νέων τεχνολογιών. Συγκεκριμένα, στο πρώτο μέρος της διατριβής μελετήθηκε η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή/διάσπαση των οξειδίων του αζώτου (NO, N<sub>2</sub>O), που εκπέμπονται από μονάδες παραγωγής ισχύος, με την ταυτόχρονη καταστροφή των άκαυστων υδρογονανθράκων, ενώ στο δεύτερο μέρος εξετάστηκαν εκτεταμένα χημικές αντιδράσεις που συμβάλλουν στην ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου και περιβαλλοντικά “φιλικής” ηλεκτρικής ενέργειας. Ο σκοπός του παρόντος κεφαλαίου, είναι η συνοπτική παρουσίαση όλων των συμπερασμάτων με στόχο την αποτίμηση των αποτελεσμάτων της παρούσας διατριβής, ενώ ακολουθούν και προτάσεις για την συνέχιση της παρούσας ερευνητικής εργασίας.

Αρχικά μελετήθηκε η αντίδραση της καταλυτικής και ηλεκτροκαταλυτικής αναγωγής/διάσπασης του N<sub>2</sub>O σε ΑΜΣΗ αγωγού ιόντων οξυγόνου (YSZ) σε ηλεκτρόδια Pd και Pt. Πριν την μελέτη της αντίδρασης θεωρήθηκε σκόπιμο να

μελετηθεί η κινητική και ο μηχανισμός της ιδιαίτερα σημαντικής για την συνολική απόδοση, διεργασίας μεταφοράς φορτίου που λαμβάνει χώρα στην τριεπιφάνεια αέριας φάσης / ηλεκτροδίου / στερεού ηλεκτρολύτη. Συνεπώς, εξετάστηκαν εκτενώς τα φαινόμενα πόλωσης της διεπιφάνειας Pd/YSZ, σε διαφορετικές λειτουργικές συνθήκες (π.χ. θερμοκρασία, μερική πίεση του οξυγόνου), παρουσία και απουσία του  $N_2O$ . Συγκεκριμένα στην περίπτωση της τριεπιφάνειας  $O_2$ , Pd/YSZ, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας και των μερικών πιέσεων του οξυγόνου στην αγωγιμότητα και στα φαινόμενα πόλωσης του ηλεκτροχημικού κελίου. Οι πειραματικές συνθήκες επιλέχτηκαν με τέτοιο τρόπο ώστε η μελέτη να εστιαστεί σε συνθήκες λειτουργίας όπου λαμβάνει χώρα η μεταβολή της φάσης του ηλεκτροδίου μεταξύ Pd – PdO και πιο συγκεκριμένα να προσδιοριστεί η επίδραση της παραπάνω μετάβασης στο μηχανισμό της συνολικής αντίδρασης μεταφοράς φορτίου, η οποία επηρεάζει την απόδοση των ΑΜΣΗ. Βρέθηκε ότι η μεταλλική φάση (Pd) εμφάνισε υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, σε σύγκριση με την φάση του οξειδίου του παλλαδίου. Οι ανοδικοί και καθοδικοί συντελεστές μεταφοράς φορτίου υπολογίστηκαν και στις δύο περιπτώσεις ίσοι με 1,5 και 0,5, αντίστοιχα. Επιπλέον, υπολογίστηκε η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης του ρεύματος ανταλλαγής, και βρέθηκε σύμφωνη με προηγούμενες μελέτες. Βασιζόμενοι στις υπολογιζόμενες τιμές των ηλεκτροχημικών παραμέτρων θεωρήθηκε ότι τόσο στη φάση του μεταλλικού Pd όσο και στη φάση του PdO, επικρατεί ο ίδιος μηχανισμός για την μεταφορά φορτίου, ο οποίος αποτελείται από τα εξής επιμέρους στάδια:

- i) την διασπαστική ρόφηση του οξυγόνου στην τριεπιφάνεια,
- ii) την μονοσθενή φόρτιση των δύο ατομικά προσροφημένων οξυγόνων,
- iii) την φόρτιση του μονοσθενώς φορτισμένου ατομικά ροφημένου οξυγόνου και
- iv) την ένταξη του  $O_{ad}^{2-}$  στην κύρια μάζα του κρυσταλλικού πλέγματος της YSZ,

όπου το στάδιο που καθορίζει τον συνολικό ρυθμό της διεργασίας, είναι η μονοσθενής φόρτιση των δύο διασπαστικά προσροφημένων ατόμων οξυγόνου (στάδιο ii). Ωστόσο, φαίνεται ότι η καθοδική αντίδραση (δηλαδή, η μεταφορά των  $O^{2-}$  από το ηλεκτρόδιο στον ηλεκτρολύτη) στην περιοχή του Pd ελέγχεται κινητικά από τον ιονισμό των προσροφημένων ατόμων οξυγόνου, ενώ στην περιοχή του

PdO, η ένταξη των  $O^{2-}$  στο πλέγμα της YSZ, επίσης επηρεάζει τον ρυθμό της συνολικής αντίδρασης.

Στη συνέχεια ακολούθησε η καταλυτική και ηλεκτροκαταλυτική μελέτη της αναγωγής του  $N_2O$  σε καταλύτη Pt και Pd, απουσία και παρουσία αναγωγικών μέσων, σε ΑΜΣΗ αγωγό ιόντων οξυγόνου. Κατά την επιβολή αρνητικών δυναμικών (δηλαδή κατά την ηλεκτροχημική απομάκρυνση ιόντων οξυγόνου από τον χώρο της αντίδρασης) ο ρυθμός ενισχύθηκε κατά 1400%, αν και το φαινόμενο ήταν καθαρά Φαρανταϊκό ( $\Lambda=1$ ). Σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος η ενέργεια ενεργοποίησης ήταν ίση με 36 kcal/mol σε καταλύτη Pt, και 38 kcal/mol σε καταλύτη Pd, ενώ η μερική τάξη της αντίδρασης ως προς το  $N_2O$  ήταν περίπου ίση με 1 και για τους δύο καταλύτες, γεγονός που υποδηλώνει ότι και στα δύο ηλεκτρόδια ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι παρόμοιος. Η εφαρμογή καθοδικών δυναμικών, δηλαδή η ηλεκτροχημική άντληση ιόντων οξυγόνου από το αντιδρών μίγμα, ενίσχυσε τον ρυθμό προσρόφησης του  $N_2O$  και επιτάχυνε την απελευθέρωση ενεργών κέντρων από τα προσροφημένα άτομα οξυγόνου, οδηγώντας έτσι σε αύξηση του ρυθμού διάσπασης του  $N_2O$ .

Η παρουσία των αναγωγικών μέσων ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_3H_8$ ) βελτίωσε την αναγωγή του  $N_2O$  με εκλεκτικότητα 100% προς  $N_2$ . Στο σύστημα Pt/YSZ/Pt, σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 600 °C και σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος παρατηρήθηκε ένα συνεργιστικό φαινόμενο στην αύξηση του ρυθμού τόσο λόγω της παρουσίας των αναγωγικών όσο και λόγω της επιβολής αρνητικών δυναμικών, όπου το  $H_2$  επέδειξε την ισχυρότερη αναγωγική συμπεριφορά. Στο σύστημα Pd/YSZ/Ag, σε αντιδρών μίγμα  $N_2O/C_3H_8$  αραιωμένο σε He, η επιβολή καθοδικών δυναμικών ενίσχυσε την αντίδραση, ενώ η επιβολή ανοδικών δυναμικών (δηλαδή η ηλεκτροχημική παροχή ιόντων οξυγόνου προς το ηλεκτρόδιο εργασίας / καταλύτη) παρεμπόδισε σε μικρό βαθμό τον ρυθμό της αντίδρασης. Η μερική τάξη της αντίδρασης ως προς το  $N_2O$  ήταν περίπου ίση με 0,5, ενώ η μερική τάξη της αντίδρασης ως προς το  $C_3H_8$ , ήταν ίση με 0,65, υποδηλώνοντας ότι η παρουσία χημικών ειδών, που προέρχονται από το  $N_2O$  και το  $C_3H_8$ , συμμετέχουν στο βραδύ στάδιο της αντίδρασης.

Στην συνέχεια μελετήθηκε η αντίδραση της αναγωγής/διάσπασης των οξειδίων του αζώτου τόσο καταλυτικά όσο και ηλεκτροκαταλυτικά σε ΑΜΣΗ αγωγού πρωτονίων. Ο στερεός ηλεκτρολύτης αγωγών πρωτονίων που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο  $SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-a}$  (SCY), ενώ ως καταλύτης

χρησιμοποιήθηκε παλλάδιο, ένα μέταλλο με εξαιρετική συμπεριφορά ως ηλεκτρόδιο σε κελία πρωτονιακών αγωγών, λόγω της αυξημένης ικανότητάς του να ροφά μεγάλες ποσότητες υδρογόνου. Κατ' αναλογία με τη μελέτη της ίδιας αντίδρασης σε ΑΜΣΗ αγωγού ιόντων οξυγόνου, θα έπρεπε και εδώ να διερευνηθούν τα αντίστοιχα φαινόμενα πόλωσης της διεπιφάνειας Pd/SCY. Παρόλα αυτά, επειδή η συγκεκριμένη μελέτη έχει πραγματοποιηθεί στο παρελθόν από άλλες ερευνητικές ομάδες, επιλέχθηκε να εξεταστούν τα φαινόμενα πόλωσης της διεπιφάνειας Fe/SCY. Αυτή η επιλογή έγινε γιατί ο σίδηρος αποτελεί έναν πολύ γνωστό καταλύτη – ηλεκτρόδιο, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή υδρογόνου και στην σύνθεση/αποσύνθεση αμμωνίας σε SOFC αγωγού πρωτονίων. Συνεπώς, πραγματοποιήθηκε η μελέτη των φαινομένων πόλωσης σε κελίο στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού πρωτονίων του τύπου  $\text{Fe|SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{2.975}\text{|Au}$  και βρέθηκε ότι η κινητική της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου που λαμβάνει χώρα στην τριεπιφάνεια εξαρτάται τόσο από τη φύση του ηλεκτροδίου όσο και από τη μερική πίεση του υδρογόνου και από τη θερμοκρασία λειτουργίας. Παρατηρήθηκαν οριακά ρεύματα σχεδόν σε όλες τις συνθήκες λειτουργίας, που υπολογίστηκαν τόσο για τις ανοδικές όσο και για τις καθοδικές καμπύλες πόλωσης, ενώ τα  $a_a$  και  $a_c$  βρέθηκαν ίσα με 1 και 0,5, αντίστοιχα. Οι φαινόμενες ενέργειες ενεργοποίησης για τα ρεύματα ανταλλαγής και για τα οριακά ρεύματα, υπολογίστηκαν από διαγράμματα Arrhenius και οι αντίστοιχες μέσες τιμές που υπολογίστηκαν ήταν ίσες με 52,4, 43,3, 55,7 και 47,5 kJ/mol για τις ανοδικές και καθοδικές πυκνότητες των ρευμάτων ανταλλαγής και των οριακών ρευμάτων, αντίστοιχα. Η φαινόμενη τάξη της αντίδρασης ήταν περίπου ίση με 0,5 τόσο για την ανοδική όσο και για την καθοδική λειτουργία, υποδηλώνοντας ότι τα προσροφημένα άτομα υδρογόνου και/ή τα πρωτόνια, συμμετέχουν στο βραδύ στάδιο της αντίδρασης. Ο συνολικός ρυθμός της αντίδρασης ελέγχεται από δύο ανταγωνιστικές μεταξύ τους διεργασίες: τη μεταφορά φορτίου (οξειδωση του υδρογόνου σε πρωτόνια) και τη μεταφορά μάζας των προσροφημένων χημικών ειδών υδρογόνου (φορτισμένων και μη φορτισμένων) κατά μήκος της διεπιφάνειας μεταξύ ηλεκτροδίου και στερεού ηλεκτρολύτη, με την τελευταία διεργασία να γίνεται πιο έκδηλη κατά την αντίδραση παραγωγής του υδρογόνου.

Στην συνέχεια, μελετήθηκε η καταλυτική και ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή των  $\text{NO}_x$  ( $\text{N}_2\text{O}$  και  $\text{NO}$ ), σε ΑΜΣΗ αγωγού πρωτονίων του τύπου  $\text{Pd/SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-a}/\text{Ag}$ , όπου το αναγωγικό μέσο για την καταστροφή των

οξειδίων του αζώτου, είναι τα πρωτόνια, που προέρχονται από την ταυτόχρονη ηλεκτροκαταλυτική διάσπαση των υδρατιμών στον θάλαμο της ανόδου. Η μελέτη της κινητικής των παραπάνω αντιδράσεων πραγματοποιήθηκε τόσο απουσία όσο και παρουσία αναγωγικών μέσων, ενώ παράλληλα μελετήθηκαν και τα αντίστοιχα φαινόμενα πόλωσης του κελίου Pd/SCY/Ag παρουσία όλων των αντιδρώντων μιγμάτων. Κατά την επιβολή αρνητικών δυναμικών (δηλαδή κατά την ηλεκτροχημική τροφοδοσία πρωτονίων στον θάλαμο της αντίδρασης) παρατηρήθηκε μικρή ενίσχυση του ρυθμού και το φαινόμενο ήταν καθαρά Φαρανταϊκό ( $\Lambda=1$ ), με αριθμό πρωτονιακής μεταφοράς ίσο με 0,6. Σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος η ενέργεια ενεργοποίησης ήταν ίση με 20,1 kcal/mol ενώ κατά την επιβολή του μέγιστου καθοδικού δυναμικού (-2000 mV) ήταν ίση με 14 kcal/mol. Η φαινόμενη τάξη της αντίδρασης ως προς το  $N_2O$  ήταν περίπου ίση με 1 τόσο για το ανοικτό όσο και για το κλειστό κύκλωμα. Η εφαρμογή καθοδικών δυναμικών βελτίωσε την προσρόφηση του  $N_2O$  και διευκόλυνε την απελευθέρωση ενεργών κέντρων από τα προσροφημένα άτομα οξυγόνου. Η αναγωγή του  $N_2O$  μελετήθηκε και παρουσία  $C_3H_8$  και  $O_2$ , σε μία προσπάθεια προσομοίωσης των απαερίων από βιομηχανίες παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος. Η παρουσία του  $C_3H_8$  ενίσχυσε την αναγωγή του  $N_2O$  σε  $N_2$ . Παρατηρήθηκε μικρή αύξηση του ρυθμού με την επιβολή αρνητικών δυναμικών. Σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος η ενέργεια ενεργοποίησης ήταν ίση με 19,7 kcal/mol, ενώ σε συνθήκες καθοδικής λειτουργίας ήταν ίση με 18,6 kcal/mol.

Η μελέτη της αντίδρασης αναγωγής του  $NO$ , πραγματοποιήθηκε ηλεκτροκαταλυτικά, καθώς σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος παρατηρήθηκε μηδενική μετατροπή του  $NO$ . Κατά την επιβολή αρνητικών δυναμικών επιτεύχθηκε μετατροπή ίση με 20%, στη μέγιστη θερμοκρασία των 750 °C. Η ενέργεια ενεργοποίησης για επιβαλλόμενο δυναμικό -2000 mV ήταν ίση με 63,6 kcal/mol. Η φαινόμενη τάξη της αντίδρασης βρέθηκε ίση με 0,26, υποδεικνύοντας ότι στο βραδύ στάδιο της αντίδρασης συμμετέχει ένα ενεργό ενδιάμεσο χημικό είδος που προέρχεται από το  $NO$ . Τέλος, πραγματοποιήθηκε και η μελέτη της αντίδρασης αναγωγής του  $NO$  παρουσία  $C_3H_8$  και  $O_2$ . Στην περίπτωση αυτή η εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης από τη θερμοκρασία, ήταν ηφαιστειακού τύπου, γεγονός που υποδηλώνει την ανταγωνιστική ρόφηση των αντιδρώντων στα ενεργά κέντρα του καταλύτη. Η επιβολή ανοδικών δυναμικών (δηλαδή η ηλεκτροχημική απομάκρυνση πρωτονίων από τον θάλαμο της αντίδρασης)

προκαλεί μείωση του ρυθμού της αντίδρασης, σε σχέση με τον ρυθμό που παρατηρήθηκε σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος.

Πριν την παράθεση των συμπερασμάτων του δεύτερου μέρους της διατριβής, είναι δυνατό να διαπιστωθεί ότι η συμβολή των ΑΜΣΗ τόσο αγωγών ιόντων οξυγόνου όσο και αγωγών πρωτονίων στην μελέτη των αντιδράσεων αναγωγής των οξειδίων του αζώτου ήταν ιδιαίτερος ουσιαστική αφού σε όλες τις περιπτώσεις με εφαρμογή της τεχνικής της ηλεκτροχημικής άντλησης ιόντων ο ρυθμός ενισχύθηκε, μολονότι η συγκεκριμένη ενίσχυση ήταν καθαρά Φαρανταϊκή. Γενικά ο μηχανισμός των αντιδράσεων δεν άλλαξε σε σχέση με τη λειτουργία σε ανοικτό κύκλωμα (λειτουργία συμβατικού καταλυτικού αντιδραστήρα) απλώς με την εφαρμογή της τεχνικής EIP και με την αντιστρεπτή μεταβολή του έργου εξόδου του καταλύτη ενισχύθηκε η ρόφηση και κατά συνέπεια η διάσπαση/αναγωγή των οξειδίων του αζώτου προς  $N_2$ , με εκλεκτικότητα 100%. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει ιδιαίτερα να τονιστεί ότι με τη χρήση των ΑΜΣΗ αγωγών πρωτονίων ήταν δυνατή η ταυτόχρονη αναγωγή των οξειδίων του αζώτου με νερό και η παραγωγή καθαρού οξυγόνου στον θάλαμο της ανόδου.

Το δεύτερο σκέλος της διατριβής, όπως προαναφέρθηκε, αφορά στη μελέτη αντιδράσεων που συμμετέχουν στην παραγωγή υδρογόνου και κατ' επέκταση εάν οι ίδιες αντιδράσεις διεξαχθούν σε κελία καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC), στην παραγωγή ενέργειας. Αρχικά διεξήχθη η ηλεκτροκινητική μελέτη της αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου (RWGS) σε κελίο του τύπου Pt/YSZ/Pt, ενώ παράλληλα εξετάστηκε και ο πιθανός ρόλος της συγκεκριμένης αντίδρασης στην παραγωγή ενέργειας σε SOFC. Η επιλογή της συγκεκριμένης αντίδρασης έγινε γιατί τόσο η αντίδραση RWGS όσο και η αντίστροφή της, εμπλέκονται σε μηχανισμούς αντιδράσεων που καθορίζουν τον λόγο των προϊόντων του αερίου σύνθεσης.

Εξετάστηκαν αναλυτικά, η επίδραση των επιβαλλόμενων δυναμικών, της θερμοκρασίας του κελίου και των μερικών πιέσεων του  $H_2$  και του  $CO_2$  στην κινητική και το μηχανισμό της καταλυτικής και ηλεκτροκαταλυτικής αντίδρασης RWGS. Η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης βρέθηκε ίση με 15,6 kcal/mol, ενώ οι φαινόμενες τάξεις αντίδρασης ως προς το  $H_2$  και το  $CO_2$  ήταν ίσες με 0,5 και 0,7, αντίστοιχα. Σε λειτουργία ανοικτού κυκλώματος, ο μηχανισμός της αντίδρασης αποσύνθεσης του ενδιάμεσου καρβονυλικού χημικού είδους, θεωρήθηκε ότι είναι εκείνος που περιγράφει καλύτερα την κινητική της

αντίδρασης. Ο σχηματισμός ενός ανθρακούχου ενδιάμεσου χημικού είδους και η αλληλεπίδρασή του με το ατομικά προσροφημένο υδρογόνο προς το σχηματισμό οξυ-υδρογονωμένων καρβονυλικών χημικών ειδών, τα οποία στη συνέχεια διασπώνται προς CO και υδροξύλια, φαίνεται να ελέγχει τον ρυθμό της αντίδρασης RWGS.

Σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος, η απευθείας ηλεκτροκατάλυση μαζί με την ενίσχυση του ρυθμού της αντίδρασης ανοιχτού κυκλώματος, είναι δυνατό να εξηγήσουν την ενίσχυση των ρυθμών σχηματισμού του CO και του H<sub>2</sub>O. Για τον λόγο αυτό, αυτή η δραματική αύξηση στους ρυθμούς σχηματισμού του CO και του H<sub>2</sub>O αποδόθηκε τόσο στην απευθείας ηλεκτροχημική ενίσχυση όσο και στην ενίσχυση του ρυθμού της καθαρά καταλυτικής αντίδρασης, μέσω του σχηματισμού και της διάσπασης του δέκτη ηλεκτρονίων (σε αρνητικά δυναμικά) και του δότη ηλεκτρονίων (σε θετικά δυναμικά) οξυ-υδρογονωμένου καρβονυλικού ενδιάμεσου χημικού είδους, αντίστοιχα.

Τέλος, τα χαρακτηριστικά πυκνότητας ρεύματος - δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος – πυκνότητας ισχύος του κελίου, μετρήθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες και μίγματα CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>. Βρέθηκε ότι σε όλες τις περιπτώσεις, η ποσότητα της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας βελτιστοποιούνταν με την αύξηση της θερμοκρασίας του κελίου και με τη μείωση της αναλογίας τροφοδοσίας CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. Η ωμική υπέρταση, κυριάρχησε στην συνολική πόλωση του κελίου, υποδηλώνοντας την βασική συνεισφορά της, λόγω της υψηλής ωμικής αντίστασης, σε σύγκριση με τις υπερτάσεις ενεργοποίησης και συγκέντρωσης.

Η αμέσως επόμενη αντίδραση που επρόκειτο να μελετηθεί, η οποία αφορά τόσο στην παραγωγή υδρογόνου όσο και στην παραγωγή ενέργειας, είναι η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου σε κελίο του τύπου Pd/YSZ/Ag. Αρχικά όμως μελετήθηκε η επίδραση του μεθανίου στην κινητική και το μηχανισμό της διεργασίας μεταφοράς φορτίου των ανοδικών ηλεκτροδίων Pd/PdO σε κελίο του ίδιου τύπου. Η τροφοδοσία CH<sub>4</sub> σε ανοδικά ηλεκτρόδια Pd/PdO βρέθηκε ότι επηρεάζει σημαντικά τα φαινόμενα πόλωσης του συστήματος O<sub>2</sub>/Pd/YSZ. Η φαινόμενη μεταβολή των τιμών των  $\alpha_a$  και  $\alpha_c$ , σε χαμηλές θερμοκρασίες (περιοχή του PdO) αποδόθηκε στην μερική αναγωγή της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Επίσης, σε ηλεκτρόδια PdO, η αύξηση της θερμοκρασίας μετέβαλε τις τιμές αυτές σε  $\alpha_a=1,5$  και  $\alpha_c=0,5$  (επικράτηση της διεργασίας μεταφοράς φορτίου). Η επικράτηση αυτή βρέθηκε να επεκτείνεται και πέρα από το

όριο της θερμικής αποσύνθεσης του PdO, όπου η μεταφορά μάζας ελέγχει την κινητική, σε ατμόσφαιρες οξυγόνου. Οι υπο-στοιχειομετρικές φάσεις της μορφής PdO<sub>x</sub> (0 < x < 1) βρέθηκε ότι είναι σταθερές ακόμα και στους 720 °C (πάνω από το όριο αποσύνθεσης του PdO), κάτω από συνθήκες ανοδικής πόλωσης, παρέχοντας έτσι αποδείξεις για την πιθανή αξιοποίηση της καταλυτικής τους ενεργότητας σε σύνθετα ανοδικά ηλεκτρόδια σε SOFCs, για την άμεση οξείδωση ή την εσωτερική αναμόρφωση των υδρογονανθράκων.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε μελέτη της αντίδρασης εσωτερικής αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα, σε κελίο καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη του τύπου Pd/YSZ/Ag. Η αντίδραση αυτή επιλέχτηκε κυρίως γιατί, αξιοποιεί δύο πολύ σημαντικούς ρύπους του θερμοκηπίου (CO<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>) για την παραγωγή υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας. Η ανάλυση του μηχανισμού της ξηρής αναμόρφωσης, έδειξε ότι στις υψηλές θερμοκρασίες διεξαγωγής των μετρήσεων, η πυρόλυση του CH<sub>4</sub> διαδραματίζει σημαντικό ρόλο οδηγώντας σε υψηλή αναλογία H<sub>2</sub>/CO και υψηλούς ρυθμούς εναπόθεσης άνθρακα, ακόμη και σε συνθήκες περίσσειας CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 2). Σε συνθήκες ανοδικής πόλωσης, η ηλεκτροχημική τροφοδοσία οξυγόνου περιόριζε την εναπόθεση του άνθρακα, μέσω της μερικής οξείδωσης του τελευταίου, οδηγώντας σε αύξηση του παραγόμενου CO. Τέλος, οι πειραματικές μετρήσεις κελίου καυσίμου έδειξαν ότι η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς αυξανόταν τόσο με την αύξηση της θερμοκρασίας όσο και με την αύξηση του λόγου  $P_{CH_4} / P_{CO_2}$ .

Αναλύοντας τα αποτελέσματα του δευτέρου μέρους της παρούσας διδακτορικής διατριβής, διαπιστώνεται ότι οι ΑΜΣΗ αγωγών ιόντων οξυγόνου είναι δυνατό να ενισχύσουν την παραγωγή υδρογόνου και μάλιστα εάν οι συγκεκριμένοι ΑΜΣΗ λειτουργήσουν ως κελία καυσίμου είναι δυνατή η ταυτόχρονη παραγωγή και κατανάλωση καυσίμου (CO και H<sub>2</sub>) στην ίδια διάταξη.

### **7.2. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα**

Στην συγκεκριμένη ενότητα και διαπιστώνοντας τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά και τις υψηλές δυνατότητες των ΑΜΣΗ αγωγών ιόντων οξυγόνου και πρωτονίων θα παρουσιαστούν οι προτάσεις για μελλοντική έρευνα. Στις μελέτες που αναλύθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια είναι καθοριστική η επιλογή



του ηλεκτροδίου, το οποίο πρέπει αφενός να εμφανίζει υψηλή καταλυτική ενεργότητα αλλά και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Είναι πολλοί οι παράγοντες που επηρεάζουν την συμπεριφορά ενός ηλεκτροδίου, από τον τρόπο με τον οποίο παρασκευάζεται, την μορφολογία του, την ειδική του επιφάνεια κ.α. Επομένως, η έρευνα θα πρέπει να εστιαστεί σε νέα υλικά που θα εμφανίζουν υψηλή απόδοση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επίσης, για αντιδράσεις, όπως είναι η ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου, όπου η εναπόθεση του άνθρακα αποτελεί το κύριο πρόβλημα κατά τη διεξαγωγή της αντίδρασης, είναι επιτακτική η ανάγκη για την αναζήτηση ηλεκτροδίων που να παρουσιάζουν ιδιαίτερη ανθεκτικότητα στην εναπόθεση του άνθρακα. Αντίστοιχα, για τις αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του αζώτου (NO και N<sub>2</sub>O), θα πρέπει να αναζητηθούν ηλεκτρόδια που να παρουσιάζουν ανθεκτικότητα σε ενώσεις που συνήθως παρίστανται στα απαέρια και προκαλούν μερική ή μόνιμη απενεργοποίηση του καταλύτη, όπως παραδείγματος χάρι το H<sub>2</sub>O και το SO<sub>2</sub>.

Επίσης, σε όλες τις περιπτώσεις κατά την επιβολή ρεύματος, αυτή πραγματοποιήθηκε επιβάλλοντας συνεχές ρεύμα. Το εναλλασσόμενο ρεύμα είναι ηλεκτρικό ρεύμα του οποίου το μέγεθος και η συχνότητα μεταβάλλεται. Ως προς το συνεχές ρεύμα, παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα που αφορούν στην επικράτησή του στην διανομή ηλεκτρικής ενέργειας. Λόγω, λοιπόν της σπουδαιότητας του εναλλασσόμενου ρεύματος, προτείνεται η μελέτη της επιβολής ρεύματος να πραγματοποιηθεί επιβάλλοντας εναλλασσόμενο ρεύμα στο κελίο της αντίδρασης, μεταβάλλοντας τη συχνότητα του ρεύματος και διαπιστώνοντας σε ποια συχνότητα μεγιστοποιείται ο ρυθμός της αντίδρασης.

Όσον αφορά στις αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του αζώτου (NO και N<sub>2</sub>O), όπως αναφέρθηκε, το ερευνητικό έργο αποσκοπεί στην αναγωγική καταστροφή των οξειδίων του αζώτου, στα απαέρια βιομηχανιών παραγωγής ισχύος από λιγνίτη, χρησιμοποιώντας ως αναγωγικό μέσο τους εκλυόμενους άκαυστους υδρογονάνθρακες που παρίστανται στα καυσαέρια. Η διεργασία αφορά στην τροφοδοσία των, απαλλαγμένων από ιπτάμενη τέφρα, απαερίων των ατμοηλεκτρικών μονάδων των Α.Η.Σ. της Δ.Ε.Η., σε καταλυτική ή ηλεκτροκαταλυτική διάταξη, μετά την έξοδό τους από τα υφιστάμενα ηλεκτροστατικά φίλτρα. Τόσο τα οξείδια του αζώτου, όσο και οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες συναντώνται στα ρεύματα εξόδου των απαερίων των διεργασιών καύσης, σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες του 0,5 %, ενώ στο ίδιο ρεύμα περιέχεται

N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> σε συγκεντρώσεις περίπου 6 – 8%, υδρατμοί, διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα, SO<sub>2</sub> και άλλες ενώσεις.

Από τις ενώσεις αυτές, το οξυγόνο αναφέρεται να παρεμποδίζει την επιθυμητή αντίδραση, είτε μέσω της οξειδωσης της καταλυτικής επιφάνειας, είτε λόγω της ισχυρής ρόφησής του στα ενεργά κέντρα του καταλύτη. Επίσης η παρουσία O<sub>2</sub> αποτρέπει τη διεξαγωγή των προτεινόμενων διεργασιών σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, αφενός γιατί καταστρέφει τους, απαραίτητους για τη διεργασία, υδρογονάνθρακες και αφετέρου γιατί ενδέχεται να αντιδράσει με το σχηματιζόμενο N<sub>2</sub>, προς επιπλέον ποσότητες οξειδίων του αζώτου. Παρεμπόδιση των επιθυμητών αντιδράσεων, χωρίς όμως μόνιμη απενεργοποίηση του καταλύτη, αναφέρεται να προκαλεί και η παρουσία υδρατμών, στο μίγμα των απαερίων, ενώ η ανασταλτική δράση τους γίνεται εντονότερη σε υψηλότερες θερμοκρασίες (>500 °C). Μόνιμη απενεργοποίηση του καταλύτη, εξαιτίας της ισχυρής αλληλεπίδρασής του με τα ενεργά κέντρα του τελευταίου, αναφέρεται να προκαλεί η παρουσία SO<sub>2</sub>.

Για όλους του προαναφερθέντες λόγους, προτείνεται οι αντιδράσεις αναγωγής των οξειδίων του αζώτου (NO και N<sub>2</sub>O), να μελετηθούν σε συνθήκες που να προσομοιάζουν όσο το δυνατόν καλύτερα, τις πραγματικές συνθήκες. Πολύ χρήσιμο θα ήταν να χρησιμοποιηθεί ως αντιδρών μίγμα τεχνικό μίγμα από τα απαέρια των εγκαταστάσεων παραγωγής ισχύος από λιγνίτη, έτσι ώστε να μελετηθεί διεξοδικά η επίδραση των υδρατμών και του διοξειδίου του θείου στην μελετώμενη αντίδραση. Στην κατεύθυνση αυτή θα βοηθούσε πολύ η μελέτη της αναγωγής τόσο του NO όσο και του N<sub>2</sub>O να πραγματοποιείται ταυτόχρονα, στην ίδια διάταξη. Τέλος, για μια πιο ολοκληρωμένη μελέτη, θα ήταν ορθό να πραγματοποιηθούν και πειράματα σταθερότητας, έτσι ώστε η παρούσα τεχνική να μπορεί να εφαρμοστεί σε πραγματικά μίγματα (παρουσία H<sub>2</sub>O και SO<sub>2</sub>).

Όσον αφορά στις αντιδράσεις που εμπλέκονται στην παραγωγή υδρογόνου μέσω ορυκτών καυσίμων και βιοκαυσίμων, είναι δυνατό να μελετηθούν επίσης μέσω της μερικής οξειδωσης, της ξηρής αναμόρφωσης και ατμο-αναμόρφωσης καθώς και της αυτόθερμης αναμόρφωσης των ορυκτών καυσίμων. Επίσης, είναι δυνατό με χρήση ΑΜΣΗ αγωγών πρωτονίων να μελετηθεί η παραγωγή υδρογόνου μέσω της αφυδρογόνωσης των υδρογονανθράκων. Οι ενεργειακές απαιτήσεις καλύπτονται κατά κύριο λόγο από τα ορυκτά καύσιμα και θα συνεχίσουν να εξαρτώνται από αυτά για αρκετές δεκαετίες ακόμα. Η ανάγκη όμως της χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, όπως είναι τα βιοκαύσιμα, έχει γίνει αντιληπτή σε

όλο τον κόσμο. Κατά συνέπεια, θα ήταν πολύ χρήσιμο και συνάμα ενδιαφέρον, να μελετηθούν οι αντιδράσεις αυτές σε κελία καυσίμου. Τέλος, θα μπορούσαν οι εν λόγω αντιδράσεις, να μελετηθούν τόσο σε πρωτονιακούς αγωγούς όσο και σε αγωγούς που παρουσιάζουν μικτή αγωγιμότητα πρωτονίων – ηλεκτρονίων.