



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΚΕΙΜΙΔΗ Σ. ΖΗΣΗ

Διπλωματούχου Μηχανολόγου Μηχανικού

**«ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΑΓΩΓΩΝ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ
ΥΨΗΛΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΜΠΑΡΑΓΩΓΗ
ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ/ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΩΝ
ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ»**

Επιβλέπων: Αναπληρωτής Καθηγητής Γ. Μαρνέλλος

ΚΟΖΑΝΗ 2015

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΚΕΙΜΙΔΗ Σ. ΖΗΣΗ

Διπλωματούχου Μηχανολόγου Μηχανικού

**«ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΑΓΩΓΩΝ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ
ΥΨΗΛΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗ ΣΥΜΠΑΡΑΓΩΓΗ
ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ/ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΩΝ
ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ»**

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,
Τομέας Περιβάλλοντος και Χρήσης Ενέργειας
Ημερομηνία Προφορικής Εξέτασης, 22 Οκτωβρίου, 2015

Εξεταστική Επιτροπή

Αναπληρωτής Καθηγητής Γ. Μαρνέλλος, Επιβλέπων
Καθηγητής Μ. Στουκίδης, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής
Επίκουρος Καθηγητής Μ. Κονσολάκης, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής
Επιτροπής

Καθηγητής Ε. Κικκινίδης, Μέλος Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής
Αναπληρωτής Καθηγητής Δ. Τσιπλακίδης, Μέλος Επταμελούς Εξεταστικής
Επιτροπής
Λέκτορας Κ. Αθανασίου, Μέλος Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής
Αναπληρωτής Καθηγητής Β. Σταθόπουλος, Μέλος Επταμελούς Εξεταστικής
Επιτροπής

Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) - Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος ΙΙ. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.



Ευχαριστίες

Για τη συμβολή τους στην εκπόνηση της παρούσας Διατριβής, αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω:

- τον επιβλέποντα καθηγητή μου, Αναπληρωτή Καθηγητή του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Π.Δ.Μ., κ. Μαρνέλλο Γεώργιο, πάνω απ' όλα για την ευκαιρία που μου προσέφερε να ασχοληθώ με τον κόσμο της έρευνας. Για το αμέριστο ενδιαφέρον και την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του τόσο στο πλαίσιο της διεξαγωγής της πειραματικής διαδικασίας, όσο και κατά τη συγγραφή επιστημονικών εκθέσεων και δημοσιεύσεων. Κυρίως όμως τον ευχαριστώ για την εμπιστοσύνη του στο πρόσωπό μου, την υπομονή που επέδειξε για την ολοκλήρωση της διατριβής μου και τη θετική διάθεση με την οποία επένδυσε, από την αρχή μέχρι το τέλος, την άκρως ενδιαφέρουσα συνεργασία μας.
- το μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, Επίκουρο Καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης του Πολυτεχνείου Κρήτης, κ. Κονσολάκη Μιχαήλ, ο οποίος, αν και εκ του μακρόθεν, κατέδειξε αμείωτο ενδιαφέρον, ενώ η συνεργασία μας καθ' όλη τη διάρκεια της διεξαγωγής της παρούσας έρευνας, καθώς επίσης και κατά τη συγγραφή των επιστημονικών δημοσιεύσεων, αποδείχθηκε ουσιαστικής και εποικοδομητικής.
- το μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, Καθηγητή του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Α.Π.Θ., κ. Στουκίδη Μιχαήλ, για τις πολύτιμες συμβουλές του σχετικά με τη συγγραφή και την παρουσίαση της παρούσας Διατριβής.
- τα υπόλοιπα μέλη της επιταμελούς μου επιτροπής, τον Καθηγητή του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Π.Δ.Μ., κ. Κικκινίδη Ευστάθιο, τον Αναπληρωτή Καθηγητή του τμήματος Χημείας του Α.Π.Θ., κ. Τσιπλακίδη Δημήτριο, το Λέκτορα του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Δ.Π.Θ., κ. Αθανασίου Κωνσταντίνο και τον Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Τεχνολογικών Εφαρμογών του Τ.Ε.Ι. Στερεάς Ελλάδας, κ. Σταθόπουλο Βασίλειο, για την αποδοχή της πρότασής μου να παρίστανται στην τελική παρουσίαση και εξέταση της Διδακτορικής μου Διατριβής, καθώς επίσης και για τις εύστοχες παρατηρήσεις και τις προτάσεις τους για την περαιτέρω βελτίωσή της.
- τη Δρ. Ουζουνίδου Μάρθα, για την άριστη συνεργασία και κυρίως, για τη στήριξη που μου προσέφερε τόσο στα πρώτα μου βήματα, όσο και καθ' όλη τη διάρκεια της διεξαγωγής της Διδακτορικής μου Διατριβής.
- την Υπ. Δρ. κ. Κράτσια Τζουλιάννα, για το όμορφο κλίμα συνεργασίας τόσο μεταξύ μας, όσο και στο χώρο του εργαστηρίου.

- τον Αναπληρωτή Καθηγητή του τμήματος Χημείας του Α.Π.Θ., κ. Τσιπλακίδη Δημήτριο, την Ερευνήτρια Γ, κ. Μπαλωμένου Στυλιανή και τη Δρ. Παπαζήση Καλλιόπη-Μαρία, για την πολύ σημαντική πληροφόρηση που μου παρείχαν σχετικά με τη διεξαγωγή σειράς ηλεκτροχημικών πειραμάτων.
- το Δρ. Κυριάκου Βασίλειο και τον Υπ. Δρ. Γκαραγκούνη Ιωάννη, για την προθυμία και τη διάθεση για συνεργασία κατά τη διάρκεια της δύσκολης προσπάθειας εκπόνησης των ηλεκτροχημικών πειραμάτων.
- τον Ερευνητή Α κ. Βουτετάκη Σπυρίδων και τους υπόλοιπους συναδέλφους του Εργαστηρίου Ανάπτυξης Ολοκληρωμένων Συστημάτων Διεργασιών (ΕΑΝΟΣΥΣ), για την πολύτιμη βοήθειά τους, το Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ) του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ), για τη φιλοξενία, τους συναδέλφους τεχνικούς, κ. Μουδιώτη Αριστεΐδη, κ. Γεωργίου Νικόλαο, κ. Ταμπαρέσκο Παναγιώτη, κ. Γιαννακούδη Κωνσταντίνο και κ. Νικηφοράκη Μάριο, για την υποστήριξη στην ανάπτυξη των πειραματικών διατάξεων και τη Μονάδα Αναλυτικών Υπηρεσιών, για το φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των υλικών που αναπτύχθηκαν στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής.
- το πρόγραμμα «Ηράκλειτος II» και το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών του Π.Δ.Μ., για την οικονομική και υλικοτεχνική υποστήριξη της παρούσας Διατριβής.
- την οικογένειά μου, τους γονείς μου Στυλιανό και Μαρία και την αδερφή μου Ελένη, οι οποίοι με την αμέριστη στήριξη, συμπαράσταση, κατανόηση και αγάπη που μου προσέφεραν, βοήθησαν, με το δικό τους τρόπο, στην ολοκλήρωση της Διατριβής μου.

Το θερμότερό μου ευχαριστώ, το οφείλω στη συζυγό μου, πλέον, Κλαίρη, που υπάρχει στη ζωή μου, αλλά, ακόμη περισσότερο, για τη ζωή που πρόκειται σε λίγους μήνες να φέρει στον κόσμο...

Ιωακείμης Ζήσης

στην Κλαίρη

Περίληψη

Στο πλαίσιο των προσπαθειών κλιμάκωσης και ταχείας εμπορευματοποίησης των κυψελών καυσίμου, η παρούσα Διδακτορική Διατριβή, καινοτομεί και θέτει νέες προκλήσεις, οι οποίες σχετίζονται με τη διερεύνηση των δυνατοτήτων της απευθείας τροφοδοσίας ανώτερων υδρογονανθράκων σε SOFCs αγωγών πρωτονίων.

Σκοπός της Διδακτορικής Διατριβής, είναι η σύνθεση, ο φυσικοχημικός/ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός αποδοτικών υλικών και η αξιολόγησή τους ως προς τη συμπεριφορά καταλυτικής ενεργότητας και σταθερότητας κατά την αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης ανώτερων υδρογονανθράκων, με απώτερο σκοπό, την περαιτέρω χρήση τους ως ανοδικά ηλεκτρόδια σε εφαρμογές κυψελών καυσίμου αγωγών πρωτονίων με τροφοδοσία H_2 και υδρογονανθράκων (ισο-οκτάνιο, βιο-αιθανόλη).

Προς αυτή την κατεύθυνση, αρχικά, διερευνήθηκε η αναμόρφωση με υδρατμούς του ισο-οκτανίου σε καταλύτες Cu υποστηριγμένους σε οξειδία σπάνιων γαιών (La_2O_3 , CeO_2 , Sm_2O_3 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Gd_2O_3). Τα αποτελέσματα αποκάλυψαν ότι η καλύτερη συμπεριφορά επιτεύχθηκε για την περίπτωση των καταλυτών που έχουν υποστηριχτεί σε CeO_2 , οι οποίοι επέδειξαν απόδοση προς παραγωγή H_2 περίπου 55% στους 700 °C και για λόγο τροφοδοσίας H_2O/C ίσο με 3, ενώ η σειρά κατάταξης των διαφορετικών υποστρωμάτων, ήταν η εξής H_2 : $CeO_2 \gg Nd_2O_3 > Gd_2O_3 > Sm_2O_3 \approx Pr_6O_{11} \approx La_2O_3$. Η ανωτερότητα των καταλυτών Cu/ CeO_2 , αποδόθηκε τόσο στην υψηλή ειδική επιφάνεια BET, όσο και στις εξαιρετικές οξειδοαναγωγικές τους ιδιότητες. Ωστόσο, μία αξιοσημείωτη υποβάθμιση των ιδιοτήτων των καταλυτών Cu/ CeO_2 , παρατηρήθηκε κατά διάρκεια των πειραμάτων σταθερότητας, γεγονός που αποδόθηκε, κατά κύριο λόγο, σε προβλήματα εναπόθεσης άνθρακα και εκτεταμένης πυροσυσσώματωσης των σωματιδίων του καταλύτη σε συνθήκες αντίδρασης.

Σε ένα επόμενο στάδιο, εξετάστηκε η σκοπιμότητα της ενίσχυσης της απόδοσης και της σταθερότητας των καταλυτών Cu/ CeO_2 , κατά την αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου, με τη χρήση ενεργών καταλυτικών φορέων (CeO_2) ή/και δι-μεταλλικών φάσεων της μορφής $Cu_{20-x}Co_x/CeO_2$ ($x=0-20\%$ κ.β.). Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων, ο μονο-μεταλλικός καταλύτης Co/ CeO_2 , παρουσίασε τη βέλτιστη απόδοση προς παραγωγή H_2 (περίπου 77% στους 700 °C), καθώς επίσης και εξαιρετική συμπεριφορά σταθερότητας. Από

άποψη αποτελεσμάτων χαρακτηρισμού, η αναβαθμισμένη συμπεριφορά του καταλύτη Co/CeO₂, οφείλεται στη χαμηλότερη αναγωγική ικανότητά του, που συνδέεται με το σχηματισμό των ειδών Co³⁺ στη φάση Co₃O₄. Το γεγονός αυτό, μπορεί επίσης να ερμηνεύσει την ενισχυμένη ανοχή σε εναποθέσεις άνθρακα των καταλυτών που βασίζονται σε Co. Επιπλέον, η υψηλή συγκέντρωση των επιφανειακών ειδών οξυγόνου, μπορεί να θεωρηθεί εξίσου υπεύθυνη για την αεριοποίηση των εναποθέσεων άνθρακα και την αποτροπή της απενεργοποίησής τους σε συνθήκες αντίδρασης.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης σε καταλύτες διαφορετικών μετάλλων μετάπτωσης (Fe, Co, Ni, Cu) υποστηριγμένων σε CeO₂. Η βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά, παρατηρήθηκε για τον καταλύτη 20% κ.β. Co/CeO₂, ο οποίος εμφάνισε απόδοση προς H₂ έως και 64%, σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 600 °C και για λόγο τροφοδοσίας H₂O/C ίσο με 3. Οι δοκιμές σταθερότητας, κατέδειξαν επίσης την εξαιρετική σταθερότητα των καταλυτών Co/CeO₂ στο θερμοκρασιακό εύρος των 400-800 °C. Από την άλλη μεριά, μία υποβαθμισμένη συμπεριφορά σταθερότητας, ιδιαίτερα σε χαμηλές θερμοκρασίες, παρατηρήθηκε για όλους τους υπόλοιπους καταλύτες, ακολουθώντας τη σειρά Co > Ni > Cu > Fe. Η εξαιρετική σταθερότητα των καταλυτών Co/CeO₂, σχετίζεται, κυρίως, με τις ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος, οι οποίες οδηγούν, σε μία επόμενη φάση, σε υψηλή συγκέντρωση των επιφανειακών ειδών οξυγόνου σε άμεση συσχέτιση με το πλεγματικό οξυγόνο στα οξείδια του δημητρίου και του κοβαλτίου. Αυτός ο παράγοντας, θεωρείται ότι ευθύνεται, ως ένα μεγάλο βαθμό, για την ενίσχυση της αεριοποίησης των προσροφημένων/εναποθεθειμένων ανθρακούχων ειδών, αποτρέποντας, κατά αυτό τον τρόπο, την απενεργοποίηση του καταλύτη.

Στο τελευταίο τμήμα της Διατριβής, ο καταλύτης Co/CeO₂, ο οποίος παρουσίασε τα βέλτιστα αποτελέσματα καταλυτικής ενεργότητας και σταθερότητας, χρησιμοποιήθηκε ως ανοδικό ηλεκτρόδιο σε εφαρμογές κυψελών καυσίμου αγών πρωτονίων, κατά την τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, ισο-οκτανίου/H₂O και αιθανόλης/H₂O σε κυψέλη του τύπου Co-CeO₂/BZY/Ag. Οι επιτευχθείσες πυκνότητες ισχύος που προέκυψαν από τα συγκεκριμένα ηλεκτροχημικά πειράματα, ήταν σχετικά χαμηλές, γεγονός που αποδίδεται, κατά κύριο λόγο, στο μεγάλο πάχος του στερεού ηλεκτρολύτη (περίπου 1 mm), καθώς επίσης και σε ορισμένα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά της κυψέλης καυσίμου (ηλεκτρόδια, εναπόθεση των ηλεκτροδίων, συλλέκτες ρεύματος κτλ). Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι παρουσία καθαρού H₂, οι τιμές της συνολικής αντίστασης (R_{ohmic}) και της αντίστασης του

ηλεκτροδίου (R_{EL}), ήταν υψηλές, παρ' όλο που βελτιώνονταν σημαντικά με αύξηση της θερμοκρασίας και της μερικής πίεσης του υδρογόνου. Επιπροσθέτως, τα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, έδειξαν δύο συνεισφορές, μία σε υψηλές συχνότητες, η οποία αποδίδεται στις αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου και μία δευτέρα σε χαμηλές συχνότητες, που αποδίδεται κυρίως σε φαινόμενα διάχυσης στα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου. Όσον αφορά την περίπτωση των μιγμάτων ισο-οκτανίου/ H_2O , τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις ενεργότητας, έδειξαν ότι έλαβε χώρα εναπόθεση άνθρακα με συνέπεια τη μειωμένη παραγωγή H_2 και κατά συνέπεια, την υποβάθμιση της ηλεκτροχημικής απόδοσης της κυψέλης. Αντιθέτως, τα αποτελέσματα της τροφοδοσίας μιγμάτων $EtOH/H_2O$, ήταν πιο ενθαρρυντικά. Συγκεκριμένα, οι ρυθμοί σχηματισμού του υδρογόνου των ηλεκτροδίων, ήταν ικανοποιητικοί και η ηλεκτροχημική απόδοση στα πειράματα κυψέλης καυσίμου, ήταν υψηλότερη, σε σχέση με την αντίστοιχη που προέκυψε κατά την τροφοδοσία μιγμάτων H_2 .

Συνοψίζοντας τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής, διαπιστώθηκε ότι τα καταλυτικά συστήματα Co/CeO_2 εμφάνισαν επαρκή καταλυτική ενεργότητα και ανθεκτικότητα στις εναποθέσεις άνθρακα για χρήση τους ως ανοδικά ηλεκτρόδια σε εσωτερικής αναμόρφωσης κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) αγωγών πρωτονίων με άμεση τροφοδοσία υδρογονανθράκων. Όμως, μολονότι η καταλυτική τους απόδοση ήταν άριστη, η ηλεκτροχημική τους συμπεριφορά ως ανοδικά ηλεκτρόδια, δεν ήταν ικανοποιητική. Είναι βέβαιο ότι περαιτέρω βελτιώσεις στη σύνθεση και την εναπόθεσή των ηλεκτροδίων στην επιφάνεια του στερεού ηλεκτρολύτη, είναι δυνατό να συμβάλλουν σε αύξηση της παραγόμενης πυκνότητας ισχύος σε επίπεδα πολύ κοντά στα αντίστοιχα των κυψελών καυσίμου SOFC αγωγών ιόντων οξυγόνου (O^{2-}) της τρέχουσας τεχνολογίας αιχμής.

Abstract

Toward the direction of fuel cells scale up and commercialization, the innovative character of the present thesis is based on the synthesis, characterization and evaluation of novel and efficient materials, to be employed as anodic electrodes/catalysts in internal reforming proton conducting SOFCs, fed with iso-octane or bio-ethanol. To this end, the iso-octane steam reforming reaction over Cu-based catalysts supported on rare earth oxides (La_2O_3 , CeO_2 , Sm_2O_3 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Gd_2O_3), was initially explored. The results revealed that the best performance was achieved for the CeO_2 -supported catalyst, which demonstrated ~55% H_2 yield at 700 °C and a $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ feed ratio equal to 3. The order of performance for the different Cu/REOs catalysts was as follows: $\text{CeO}_2 \gg \text{Nd}_2\text{O}_3 > \text{Gd}_2\text{O}_3 > \text{Sm}_2\text{O}_3 \approx \text{Pr}_6\text{O}_{11} \approx \text{La}_2\text{O}_3$. The superiority of Cu/ CeO_2 was ascribed to its high BET surface area and pronounced redox properties, compared to the other Cu-supported REOs catalysts. However, a notable degradation was observed during the stability tests, which was attributed, mainly, to carbon deposition and intense sintering during operation.

In the following, the feasibility of enhancing the catalytic performance and durability of Cu-based catalysts during steam reforming reaction was examined, by employing active catalytic carriers (CeO_2) and/or bimetallic phases of the form $\text{Cu}_{20-x}\text{Co}_x/\text{CeO}_2$ ($x=0-20$ wt%). The monometallic Co/ CeO_2 catalyst, exhibited the optimum performance in terms of H_2 yield (77% H_2 yield at 700 °C), accompanied by an excellent stability behavior. The superior catalytic performance of Co/ CeO_2 catalyst was assigned to its lower reducibility associated with the formation of Co^{3+} species in a Co_3O_4 -like phase. In addition, the high concentration of surface oxygen species on Co/ CeO_2 catalysts were considered responsible for the gasification of carbon deposits and the prevention of catalysts' deactivation during reaction.

Next, the reaction of ethanol steam-reforming over different CeO_2 -supported transition metals (Fe, Co, Ni, Cu) catalysts was examined. The optimum catalytic performance was achieved by the 20 wt% Co/ CeO_2 catalyst, which showed a H_2 yield of up to 64% at temperatures higher than 600 °C and for a $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ feed ratio equal to 3. Long-term durability experiments demonstrated the excellent stable behavior of Co/ CeO_2 catalysts in the whole temperature range (400-800 °C) examined. On the other hand, an inferior stability performance, particularly at lower temperatures, was observed for all the other catalysts,

following the order $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Fe}$. The excellent durable behavior of Co/CeO_2 catalysts, was, mainly, ascribed to the strong metal-support interactions, which in turn, resulted in high surface oxygen concentration. This factor, was considered responsible for the enhanced gasification of carbonaceous deposits, which protected the catalyst life.

In the last part of the Thesis, the Co/CeO_2 catalyst was employed as anodic electrode in proton conducting SOFCs ($\text{Co-CeO}_2/\text{BZY}/\text{Ag}$) fed with H_2 , iso-octane/ H_2O and ethanol/ H_2O mixtures. The achieved power densities were relatively low, which is attributed mainly to the high thickness of the solid electrolyte (about 1 mm), as well as to various cell fabrication characteristics related to electrode's adherence on solid electrolyte, current collectors, etc. Furthermore, it was observed that in the presence of pure H_2 , the ohmic (R_{ohmic}) and the electrode (R_{EL}) resistances were high, although were significantly improved by increasing the cell temperature and the feed hydrogen concentration. In addition, the AC impedance spectra, showed two contributions, one at high frequencies, which is attributed to charge transfer reactions and a second one at low frequencies, which was associated to diffusion processes taking place at the anodic and cathodic electrodes. When iso-octane/ H_2O mixtures were used as feedstock, the electro-catalytic results showed that significant carbon deposition took place resulting to reduced H_2 production rates and consequently, to cell gradual degradation. In contrast, the corresponding results in the case of EtOH/ H_2O mixtures, were more promising. Specifically, the hydrogen formation rates and the achieved electrochemical performance were comparable to those obtained under pure hydrogen feed.

Summarizing, it was found that the Co/CeO_2 catalyst showed excellent catalytic activity and resistance to coke deposition during iso-octane or bio-ethanol steam reforming reactions. However, its electrochemical behavior as anodic electrode in internal reforming proton conducting SOFCs was not sufficient. Certainly, by elaborating further improvements in cell fabrication (synthesis and deposition of electrodes), it will be possible to obtain higher power densities at levels close to those achieved in the current state of the art oxygen ion conducting (O^{2-}) SOFCs.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1ο: Εισαγωγή

1.1 Εισαγωγή-Σκοπός της διδακτορικής διατριβής	1
1.2 Δομή διδακτορικής διατριβής	11
Βιβλιογραφία	14

Κεφάλαιο 2ο: Τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου-Αναμόρφωση υδρογονανθράκων και αιθανόλης

2.1 Εισαγωγή	17
2.2 Ανασκόπηση των συμβατικών διεργασιών παραγωγής H ₂	19
2.3 Αναμόρφωση υδρογονανθράκων	20
2.3.1 Αντιδράσεις αναμόρφωσης υδρογονανθράκων	22
2.3.1.1 Αναμόρφωση με υδρατμούς	23
2.3.1.2 Μερική οξείδωση	24
2.3.1.3 Αυτόθερμη αναμόρφωση	25
2.3.1.4 Η σημασία των αντιδράσεων εκλεκτικής οξείδωσης και μετατόπισης του υδραερίου	26
2.3.1.5 Η διεργασία της αποθείωσης	27
2.3.2 Η διεργασία της πυρόλυσης	28
2.3.3 Η διεργασία της αναμόρφωσης πλάσματος	29
2.3.4 Αναμόρφωση υδατικής φάσης	32
2.3.5 Αναμόρφωση αμμωνίας	33
2.4 Υδρογόνο από νερό	34
2.4.1 Ηλεκτρόλυση	34
2.4.1.1 Αλκαλικές διατάξεις ηλεκτρόλυσης	35
2.4.1.2 Συσκευή ηλεκτρόλυσης μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων	36
2.4.1.3 Κυψέλες ηλεκτρόλυσης στερεών οξειδίων	37
2.4.2 Θερμοχημική διάσπαση H ₂ O	38
2.4.3 Φωτο-ηλεκτρόλυση	39
2.5 Βιβλιογραφική ανασκόπηση μεθόδων αναμόρφωσης υδρογονανθράκων	41
2.5.1 Εισαγωγή	41
2.5.2 Αναμόρφωση με υδρατμούς	41
2.5.3 Μερική οξείδωση	42

2.5.4 Αυτόθερμη αναμόρφωση	44
2.6 Βιβλιογραφική ανασκόπηση μεθόδων αναμόρφωσης αιθανόλης	47
2.6.1 Εισαγωγή	47
2.6.2 Καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμούς	48
2.6.3 Καταλύτες ευγενών μετάλλων	49
2.6.3.1 Καταλύτες που βασίζονται στο Rh	49
2.6.3.2 Καταλύτες που βασίζονται στον Pt	53
2.6.3.3 Καταλύτες που βασίζονται στο Pd	55
2.6.3.4 Καταλύτες που βασίζονται στο Ru	57
2.6.3.5 Καταλύτες που βασίζονται στο Ir	57
2.6.4 Καταλύτες βασισμένοι σε μη-ευγενή μέταλλα	59
2.6.4.1 Καταλύτες βασισμένοι στο Ni	59
2.6.4.2 Καταλύτες που βασίζονται σε Co	67
2.6.4.3 Καταλύτες που βασίζονται στο Cu	71
2.6.5 Οι καταλύτες με την καλύτερη απόδοση	72
Βιβλιογραφία	73
Κεφάλαιο 3ο: Αρχές λειτουργίας κελίων στερεών ιοντικών αγωγών	
3.1 Εισαγωγή	95
3.2 Στερεοί ηλεκτρολύτες	96
3.3 Αγωγοί Ιόντων Υδρογόνου H ⁺	101
3.3.1 Πρωτονιακοί αγωγοί χαμηλών θερμοκρασιών (T<100°C)	102
3.3.2 Πρωτονιακοί αγωγοί που λειτουργούν στο θερμοκρασιακό εύρος 100-90°C	102
3.3.3 Πρωτονιακοί αγωγοί που λειτουργούν στο θερμοκρασιακό εύρος 190-350°C	103
3.3.4 Πρωτονιακοί αγωγοί υψηλών θερμοκρασιών (T>400°C)	104
3.4 Περοβσκίτες-Πρωτονιακοί αγωγοί τύπου περοβσκίτη	105
3.4.1 Περοβσκίτες-Γενικά	105
3.4.2 Πρωτονιακοί αγωγοί τύπου περοβσκίτη	106
3.4.3 Εφαρμογές πρωτονιακών αγωγών τύπου περοβσκίτη	107
3.5 Ηλεκτροχημικές τεχνικές λειτουργίας των ηλεκτροχημικών κελίων και εφαρμογές τους	108
3.5.1 Εισαγωγή	109
3.5.2 Ποτενσιομετρία στερεού ηλεκτρολύτη (S.E.P.)	110

3.6 Ηλεκτροχημική άντληση υδρογόνου (E.H.P.)	116
3.6.1 Καταλυτικές Μελέτες σε Πρωτονιακής Αγωγιμότητας Αντιδραστήρες Μεμβράνης Στερεού Ηλεκτρολύτη (PCMRs)	121
3.6.1.1 Μετατροπή του μεθανίου σε C ₂ υδρογονάνθρακες	123
3.6.1.2 Άλλες αντιδράσεις ενεργοποίησης του μεθανίου	124
3.6.1.3 Αποσύνθεση των αλκοολών. Αντιδράσεις των αλκανίων και των αλκενίων	125
3.6.1.4 Αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (WGS) και αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (RWGS)	126
3.6.1.5 Ηλεκτρόλυση του H ₂ O	127
3.6.1.6 Διάσπαση του H ₂ S και αναγωγή των NO _x	127
3.6.1.7 Σύνθεση και διάσπαση της αμμωνίας	128
3.7. Κυψέλες καυσίμου	129
3.7.1 Εισαγωγή	129
3.7.2 Λειτουργία και απόδοση	132
3.7.3 Τύποι κυψελών καυσίμου	137
3.7.3.1 Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM)	138
3.7.3.2 Κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη	140
3.7.3.3 Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων	144
3.7.3.4 Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος	145
3.7.3.5 Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου	147
3.8 Κυψέλες Καυσίμου Στερεών Οξειδίων Πρωτονιακής Αγωγιμότητας (H ⁺ -SOFC)	149
3.8.1 Εισαγωγή	149
3.8.2 Αρχή λειτουργίας των HTPCs	154
3.8.2.1 Χαρακτηριστικά δομής των HTPCs	154
3.8.2.2 Σχηματισμός και σταθερότητα των πρωτονιακών ατελειών	158
3.8.2.3 Κινητικότητα των πρωτονιακών ατελειών	160
3.8.2.4 Μερικές αγωγιμότητες ιόντων οξυγόνου και ηλεκτρονίων	162
3.8.3 Χρήση των HTPCs ως υλικά για στερεούς ηλεκτρολύτες: Πως μπορεί να συνδυαστεί η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα με την καλή χημική σταθερότητα	165
3.8.3.1 HTPCs: Σύγκριση περοβοκτιτών Δημητρίου και Ζirkονίου	165
3.8.3.2 Βελτιώνοντας τη χημική σταθερότητα των περοβοκτιτών Βαρίου- Δημητρίου	166

3.8.3.3 Βελτιώνοντας την πρωτονιακή αγωγιμότητα των περοβοκτικών Βαρίου-Ζιρκονίου	171
3.8.3.4 Εναλλακτικοί, χημικά σταθεροί HTPCs	177
3.8.4 IT-SOFCs που βασίζονται σε ηλεκτρολύτες HTPCs	179
3.8.4.1 Υλικά τελευταίας τεχνολογίας και μελλοντικές προοπτικές	179
3.8.5 Τα Ηλεκτρόδια και η Εφαρμογή τους σε Κυψέλες Καυσίμου H ⁺ -SOFC	185
3.8.5.1 Ανοδικά υλικά για HTPC ηλεκτρολύτες	186
3.8.5.2 Καθοδικά υλικά για HTPC ηλεκτρολύτες	191
3.8.5.3 Παρούσα απόδοση και μελλοντικές κατευθύνσεις των H ⁺ -SOFCs	197
3.8.5.4 Συμπεράσματα	198
3.9 Κινητική ετερογενών ηλεκτροκαταλυτικών αντιδράσεων	199
3.9.1 Εισαγωγή	199
3.9.2 Υπέρταση	200
3.9.3 Εξισώσεις Ρεύματος-Υπέρτασης	203
Βιβλιογραφία	208

Κεφάλαιο 4ο: Ανοδικά ηλεκτρόδια για κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες

4.1 Εισαγωγή	233
4.2 Προκλήσεις καυσίμων	234
4.3 Άμεση χρήση υδρογονάνθρακα	238
4.4 Άνοδοι με κεραμομεταλλικά υλικά βασισμένα σε Νικέλιο	242
4.5 Κεραμομεταλλικές άνοδοι βασισμένες σε χαλκό	249
4.6 Ανοδικά Ηλεκτρόδια Μικτών Οξειδίων	254
4.6.1 Οξείδια δομής φθορίτη	255
4.6.1.1 Οξείδια βασισμένα στη ζιρκονία με δομή φθορίτη	255
4.6.1.2 Οξείδια δομής φθορίτη βασισμένα σε δημητρία	262
4.7 Οξείδια δομής Ρουτίλιου	263
4.8 Tungsten bronze	264
4.9 Πυροχλωρίτης	265
4.10 Μικτά οξείδια περοβοκτικής δομής	267
4.10.1 Περοβοκτικά Οξείδια Χρωμίου	268
4.10.2 Περοβοκτικά Οξείδια Τιτανίου	272
4.10.3 Περοβοκτικά οξείδια Βαναδίου	277

4.11 Οξείδια με δομή διπλού περοβοκίτη	280
4.12 Συμπεράσματα	283
Βιβλιογραφία	288
Κεφάλαιο 5ο: Πειραματικό μέρος	
5.1 Εισαγωγή	319
5.2 Πειραματική διάταξη	320
5.2.1 Σύστημα τροφοδοσίας των αντιδρώντων αερίων	321
5.2.2 Σύστημα τροφοδοσίας υγρών αντιδρώντων-Κορεστές	321
5.2.3 Σύστημα θέρμανσης	323
5.2.4 Αναλυτικές συσκευές	324
5.2.4.1 Αέρια χρωματογραφία	324
5.3 Περιγραφή ανιδραστήρων	326
5.3.1 Καταλυτικός ανιδραστήρας	326
5.3.2 Ηλεκτροχημικός ανιδραστήρας διπλού θαλάμου (ProboStat™)-κουψέλη καυσίμου	327
5.4 Σύνθεση, φυσικοχημικός χαρακτηρισμός και αξιολόγηση των υλικών	331
5.4.1.1 Παρασκευή των υλικών	331
5.4.1.2 Διαδικασία υπολογισμού των ποσοτήτων των πρόδρομων ενώσεων	332
5.4.1.3 Διαδικασία σύνθεσης των καταλυτών	334
5.4.2 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των υλικών	337
5.4.2.1 Μέτρηση της ολικής ειδικής επιφάνειας (BET)	337
5.4.2.2 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)	339
5.4.2.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	339
5.4.2.4 Θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή H ₂ (TPR)	340
5.4.2.5 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ (XPS)	341
5.4.3 Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας και σταθερότητας	343
5.5 Σύνθεση και ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των ηλεκτροδίων	345
5.5.1 Στερεός ηλεκτρολύτης	345
5.5.2 Παρασκευή και εναπόθεση των ηλεκτροδίων	346
5.5.3 Ηλεκτροχημικές συσκευές	351
5.5.4 Μετρήσεις σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος	351

5.5.5 Ηλεκτροχημική άντληση πρωτονίων. Μετρήσεις σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος	352
5.5.6 Φασματοσκοπία εμπέδησης σύνθετης αντίστασης	353
5.5.6.1 Πειραματική διαδικασία	358
5.5.7 Λήψη των καμπύλων πόλωσης της διεπιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας/ηλεκτρολύτη κατά τη διέλευση συνεχούς ρεύματος	359
5.5.8 Μετρήσεις κυψέλης καυσίμου	361
5.5.9 Ηλεκτροχημικά πειράματα	364
Βιβλιογραφία	365

Κεφάλαιο 6ο: Επιφανειακή και δομική τροποποίηση υποστηριγμένων καταλυτών Cu διαμέσου αλληλεπιδράσεων μετάλλου-μετάλλου και μετάλλου-υποστρώματος

6.1 Εισαγωγή	367
6.2.1 Καταλύτες Cu υποστηριγμένοι σε φορείς διαφορετικών οξειδίων (αλληλεπιδράσεις μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος)	368
6.2.2 Καταλύτες Cu υποστηριγμένοι σε δομικά τροποποιημένους φορείς (αλληλεπιδράσεις μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος)	369
6.2.3 Δι-μεταλλικοί καταλύτες που βασίζονται σε Cu (αλληλεπιδράσεις μεταξύ μετάλλου-μετάλλου)	370
6.3 Πειραματικό μέρος	371
6.3.1 Σύνθεση των υλικών	371
6.3.1.1 Καταλύτες Cu υποστηριγμένοι σε REOs (CeO_2 , La_2O_3 , Sm_2O_3)	371
6.3.1.2 Καταλύτες Cu υποστηριγμένοι σε CeO_2 ενισχυμένοι με Sm_2O_3 (SDC)	371
6.3.1.3 Δι-μεταλλικοί καταλύτες Cu-Co/ CeO_2	372
6.4 Αποτελέσματα και συζήτηση	372
6.4.1 Χαρακτηρισμός υφής και μορφολογίας (BET, SEM/EDX)	372
6.4.2 Δομικός χαρακτηρισμός (XRD)	375
6.4.3 Μελέτες αναγωγισιμότητας (H_2 -TPR)	381
6.4.4 Επιφανειακή ανάλυση (XPS)	385
6.4.4.1 Καταλύτες Cu/REOs	385
6.4.4.2 Καταλύτες Cu/ $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_\delta$	387
6.4.4.3 Καταλύτες $\text{Cu}_{20-y}\text{Co}_y/\text{CeO}_2$	389
6.4.5 Επιφανειακή σύσταση προερχόμενη από την ανάλυση XPS	393

6.5 Συμπεράσματα	396
Βιβλιογραφία	398

Κεφάλαιο 7ο: Παραγωγή υδρογόνου μέσω ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου σε καταλύτες Cu υποστηριγμένους σε καθαρά οξειδία σπάνιων γαιών (REOs)

7.1 Εισαγωγή	407
7.2 Παρασκευή υλικών και μέθοδοι χαρακτηρισμού	410
7.2.1 Σύνθεση των υλικών	410
7.2.2 Μελέτες χαρακτηρισμού	411
7.2.2.1 Χαρακτηρισμός υφής (ανάλυση BET)	411
7.2.2.2 Χαρακτηρισμός δομής (ανάλυση XRD)	411
7.2.2.3 Μορφολογικός χαρακτηρισμός (SEM)	411
7.2.2.4 Χαρακτηρισμός οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων (H ₂ -TPR)	412
7.2.2.5 Επιφανειακός χαρακτηρισμός (XPS)	412
7.3 Μετρήσεις καταλυτικής ενεργότητας	412
7.4 Θερμοδυναμική ανάλυση	414
7.5 Αποτελέσματα και συζήτηση	415
7.5.1 Μελέτες χαρακτηρισμού	415
7.5.1.1 Μελέτες χαρακτηρισμού υφής (ανάλυση BET)	415
7.5.1.2 Μελέτες χαρακτηρισμού δομής (ανάλυση XRD)	416
7.5.1.3 Μελέτες θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής H ₂ (ανάλυση TPR)	418
7.5.1.4 Μελέτες επιφανειακού χαρακτηρισμού (ανάλυση XPS)	420
7.5.2 Μελέτες καταλυτικής ενεργότητας	422
7.5.2.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση των προϊόντων αναμόρφωσης	422
7.5.2.2 Επίδραση της φόρτισης σε Cu	426
7.5.2.3 Επίδραση του λόγου τροφοδοσίας H ₂ O/C	427
7.5.2.4 Επίδραση του φορέα (REOs)	428
7.5.2.5 Πειράματα σταθερότητας	432
7.5.2.6 Ανάλυση της μορφολογίας των “φρέσκων” και “γηρασμένων” δειγμάτων (ανάλυση SEM/EDAX)	434
7.6 Συμπεράσματα	435
Βιβλιογραφία	436

Κεφάλαιο 8ο: Ατμο-αναμόρφωση του ισο-οκτανίου σε μονο-μεταλλικούς και δι-μεταλλικούς καταλύτες Cu-Co/CeO₂: Συσχετισμός δομής-καταλυτικής ενεργότητας

8.1 Εισαγωγή	441
8.2 Παρασκευή υλικών και μέθοδοι χαρακτηρισμού	445
8.2.1 Σύνθεση των υλικών	445
8.2.2 Μελέτες χαρακτηρισμού	446
8.2.2.1 Χαρακτηρισμός υφής (ανάλυση BET)	446
8.2.2.2 Χαρακτηρισμός δομής (ανάλυση XRD)	446
8.2.2.3 Μορφολογικός χαρακτηρισμός (SEM)	446
8.2.2.4 Χαρακτηρισμός οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων (H ₂ -TPR)	447
8.2.2.5 Επιφανειακός χαρακτηρισμός (XPS)	447
8.3 Μετρήσεις καταλυτικής ενεργότητας	447
8.4 Θερμοδυναμική ανάλυση	450
8.5 Αποτελέσματα και συζήτηση	450
8.5.1 Μελέτες χαρακτηρισμού	450
8.5.1.1 Μελέτες χαρακτηρισμού υφής (ανάλυση BET)	450
8.5.1.2 Μελέτες χαρακτηρισμού δομής (ανάλυση XRD)	451
8.5.1.3 Μελέτες επιφανειακού χαρακτηρισμού (ανάλυση XPS)	453
8.5.1.4 Μελέτες θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής H ₂ (ανάλυση TPR)	456
8.5.2 Μελέτες καταλυτικής ενεργότητας	458
8.5.2.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση των προϊόντων της αντίδρασης της ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου σε καταλύτες Cu _{20-x} Co _x /CeO ₂	458
8.5.2.2 Πειράματα σταθερότητας	464
8.5.2.3 Μηχανισμός απενεργοποίησης-Χαρακτηρισμός των “γηρασμένων” καταλυτών	467
8.6 Συμπεράσματα	474
Βιβλιογραφία	475

Κεφάλαιο 9ο: Συγκριτική μελέτη ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης προς παραγωγή H₂ σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Cu, Co, Fe) υποστηριγμένους σε CeO₂

9.1 Εισαγωγή	481
9.2 Παρασκευή υλικών και μέθοδοι χαρακτηρισμού	485
9.2.1 Σύνθεση των υλικών	485

9.2.2 Μελέτες χαρακτηρισμού	485
9.2.2.1 Χαρακτηρισμός υφής (ανάλυση BET)	485
9.2.2.2 Χαρακτηρισμός δομής (ανάλυση XRD)	485
9.2.2.3 Μορφολογικός χαρακτηρισμός (SEM)	486
9.2.2.4 Χαρακτηρισμός οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων (H ₂ -TPR)	486
9.2.2.5 Επιφανειακός χαρακτηρισμός (XPS)	486
9.3 Μετρήσεις καταλυτικής ενεργότητας	487
9.4 Θερμοδυναμική ανάλυση	489
9.5 Αποτελέσματα και συζήτηση	489
9.5.1 Μελέτες χαρακτηρισμού	489
9.5.1.1 Μελέτες χαρακτηρισμού υφής (ανάλυση BET)	489
9.5.1.2 Μελέτες χαρακτηρισμού δομής (ανάλυση XRD)	490
9.5.1.3 Μελέτες θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής H ₂ (ανάλυση TPR)	492
9.5.1.4 Μελέτες επιφανειακού χαρακτηρισμού (ανάλυση XPS)	494
9.5.2 Μελέτες καταλυτικής ενεργότητας	498
9.5.2.1 Επίδραση της φύσης του μετάλλου στην ατμο-αναμόρφωση της αιθανόλης	498
9.5.2.2 Επίδραση της φόρτισης σε μέταλλο	504
9.5.2.3 Επίδραση του λόγου S/C	506
9.5.2.4 Πειράματα σταθερότητας	508
9.5.2.5 Επιφανειακή μορφολογία (ανάλυση SEM/EDAX)-Συζήτηση	511
9.6 Συμπεράσματα	516
Βιβλιογραφία	517

Κεφάλαιο 10^ο: Ηλεκτροχημικές μετρήσεις κατά την ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, ισο-οκτανίου/H₂O και αιθανόλης/H₂O σε κεραμική κυψέλη πρωτονιακής αγωγιμότητας

10.1 Εισαγωγή	525
10.2.1 Υλικά	531
10.2.2 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός	533
10.2.3 Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας διπλού θαλάμου (ProboStat™)-κυψέλη καυσίμου	537
10.2.4 Ηλεκτροχημικές μετρήσεις και τεχνικές χαρακτηρισμού	538
10.2.4.1 Ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου	539

10.2.4.2	Ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων ισο-οκτανίου/H ₂ O	553
10.2.4.3	Ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων αιθανόλης/H ₂ O	558
10.3	Συμπεράσματα	563
	Βιβλιογραφία	564
Κεφάλαιο 11ο: Συμπεράσματα-Προτάσεις		
11.1	Συμπεράσματα	569
11.2	Καινοτομικότητα της Διατριβής-προτάσεις για μελλοντική έρευνα	577

Κατάλογος Σχημάτων

Κεφάλαιο 1ο: Εισαγωγή

- Σχήμα 1.1:** Ετήσιος και εκτιμώμενος παγκόσμιος πληθυσμός και ενεργειακή ζήτηση (εκατ. τόνους βαρελιών ισοδύναμου πετρελαίου ανά ημέρα). 2
- Σχήμα 1.2:** Παγκόσμια παραγωγή ενέργειας ανά είδος καυσίμου από το 1988 μέχρι το 2013. 2
- Σχήμα 1.3:** Επί τοις εκατό (%) κατανάλωση ενέργειας ανά γεωγραφική περιοχή το 2013. 3
- Σχήμα 1.4:** Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας το 2014. 4
- Σχήμα 1.5:** Προβλεπόμενες ενεργειακές ανάγκες και ποσοστό επί της παγκόσμιας ανάπτυξης ανά περιοχή (πρόβλεψη 2035). 5
- Σχήμα 1.6:** Εκπομπές CO₂ από τη χρήση της ενέργειας σε παγκόσμιο επίπεδο, από το 1965 μέχρι το 2035. 6
- Σχήμα 1.7:** Αρχή λειτουργίας κεραμικών κυψελών καυσίμου αγωγών οξυγόνου (α) και πρωτονίων (β). 8

Κεφάλαιο 2ο: Τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου-Αναμόρφωση υδρογονανθράκων και αιθανόλης

- Σχήμα 2.1:** Πιθανοί συνδυασμοί παραγωγής H₂ και τελικής χρήσης του ως καύσιμο. 19
- Σχήμα 2.2:** Βήματα κατά τη διεργασία αναμόρφωσης του φυσικού αερίου με υδρατμούς προς παραγωγή καθαρού H₂. 27
- Σχήμα 2.3:** Μετατροπή του CH₄ ως προς την προστιδόμενη ισχύ. 30
- Σχήμα 2.4:** (Α) Μηχανισμός της αντίδρασης αναμόρφωσης σε υδατική φάση των οξυγονωμένων υδρογονανθράκων. (Β) Συνοπτική παρουσίαση της κινητικής και της θερμοδυναμικής της διεργασίας αναμόρφωσης σε υδατική φάση. 32
- Σχήμα 2.5:** Διάγραμμα ροής μίας αλκαλικής συσκευής ηλεκτρόλυσης για την παραγωγή H₂. 36
- Σχήμα 2.6:** Οι χημικές αντιδράσεις που περιλαμβάνονται στη διεργασία ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης. 49

Κεφάλαιο 3ο: Αρχές λειτουργίας κελίων στερεών ιοντικών αγωγών

- Σχήμα 3.1:** Χαρακτηριστικό διάγραμμα σύγκρισης της ηλεκτρικής 97
αγωγιμότητας διαφόρων υλικών.
- Σχήμα 3.2:** Σχηματική αναπαράσταση των αταξιών τύπου α) Schottky και β) 99
Frenkel, στις οποίες οφείλεται η ιοντική αγωγιμότητα των
στερεών ηλεκτρολυτών.
- Σχήμα 3.3:** Διάγραμμα τύπου Arrhenius της αγωγιμότητας μερικών 100
σημαντικών στερεών ηλεκτρολυτών από βιβλιογραφικά
δεδομένα. Συμπεριλαμβάνεται για λόγους σύγκρισης και
διάλυμα H₂SO₄ (37% κ.β.).
- Σχήμα 3.4:** Διάγραμμα τύπου Arrhenius της αγωγιμότητας μερικών 104
σημαντικών πρωτονιακών αγωγών από βιβλιογραφικά
δεδομένα. Συμπεριλαμβάνεται για λόγους σύγκρισης και
διάλυμα HCl 1M.
- Σχήμα 3.5:** Τυπική κρυσταλλοδομή περοβοκίτη γενικού μοριακού τύπου 106
ABO₃.
- Σχήμα 3.6:** Σχηματική αναπαράσταση των ηλεκτρικών συνδέσεων στις 109
διάφορες εφαρμογές των πρωτονιακών αγωγών. Α) Εφαρμογές
ανοικτού κυκλώματος (τεχνική SEP) Β) Κελία καυσίμου και Γ)
Ηλεκτροχημική άντληση υδρογόνου (τεχνική E.H.P.)
- Σχήμα 3.7:** Διάταξη για την εφαρμογή της Ποτενσιομετρίας Στερεού 111
Ηλεκτρολύτη.
- Σχήμα 3.8:** Σχηματική αναπαράσταση των εφαρμογών της Ηλεκτροχημικής 119
Άντλησης Υδρογόνου. Με κόκκινους χαρακτήρες αναγράφονται
οι ανοδικές και καθοδικές ημιαντιδράσεις σε κάθε περίπτωση
[Πηγή D. C. (Direct Current)-Πηγή Συνεχούς Ρεύματος].
- Σχήμα 3.9:** Διαμόρφωση αντιδραστήρα απλού θαλάμου με τρία ηλεκτρόδια. 120
- Σχήμα 3.10:** Συγκριτική απόδοση (% LHV) των συστημάτων παραγωγής 129
ηλεκτρικής ισχύος.
- Σχήμα 3.11:** Απεικόνιση της δομής μίας συστοιχίας κυψελών καυσίμου 132
επίπεδης γεωμετρίας.
- Σχήμα 3.12:** (Α) Ίδανικό και πραγματικό δυναμικό μίας κυψέλης καυσίμου. 136
(Β) Εξάρτηση της πυκνότητας ισχύος από το δυναμικό της
κυψέλης καυσίμου.

- Σχήμα 3.13:** Αρχή λειτουργίας O⁻-SOFCs και H⁺-SOFCs. **150**
- Σχήμα 3.14:** Κρυσταλλική δομή περοβοκίτη (ABO₃), όπου οι κόκκινες σφαίρες είναι τα A κατιόντα, η γκρι σφαίρα είναι το B κατιόν και οι γαλάζιες σφαίρες είναι τα ιόντα του οξυγόνου. **155**
- Σχήμα 3.15:** Απεικόνιση ενός πιθανού μηχανισμού μεταφοράς πρωτονίου από το ιόν οξυγόνου A προς το ιόν οξυγόνου B σε HTPC οξειδία περοβοκίτη. **161**
- Σχήμα 3.16:** Σύγκριση μεταξύ των δεδομένων της βιβλιογραφίας, της αγωγιμότητας της κύριας μάζας (bulk, B) και της συνολικής αγωγιμότητας (total, T) των ενισχυμένων με Y περοβοκτών Βαρίου-Ζιρκονίου, που έχουν παρασκευαστεί σε διαφορετικές συνθήκες. **171**
- Σχήμα 3.17:** Σύγκριση των τιμών ηλεκτρικής αγωγιμότητας ανάμεσα σε ηλεκτρολύτες HTPC, (BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} (BZY), BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} (BCY) και BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}/BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} (BCY/BZY) διπλού στρώματος) και στους ηλεκτρολύτες ιόντων οξυγόνου (σταθεροποιημένη με Ύτριο Ζιρκονία (YSZ), La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃ (LSGM) και Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9-δ} (SDC)). **184**
- Σχήμα 3.18:** Σχηματική αναπαράσταση των πιθανών ηλεκτροχημικών αντιδράσεων στην άνοδο σε μια κυψέλη καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC), η οποία βασίζεται σε ένα ηλεκτρολύτη πρωτονιακής αγωγιμότητας, για την περίπτωση της χρήσης Ni (α) ή ενός σύνθετου υλικού Ni-HTPC (β) ως ανοδικά ηλεκτρόδια. **186**
- Σχήμα 3.19:** Πιθανές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην κάθοδο με χρήση ενός μετάλλου ή ενός O²⁻/e⁻ μικτού αγωγού (α), ενός H⁺/e⁻ μικτού αγωγού (β), μιας σύνθετης καθόδου αποτελούμενης από μία φάση αγωγών πρωτονίων και από μία φάση O²⁻/e⁻ μικτού αγωγού (γ). **192**

Κεφάλαιο 4ο: Ανοδικά ηλεκτρόδια για κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες

- Σχήμα 4.1:** Σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας SOFC άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες. **239**
- Σχήμα 4.2:** Οι διεργασίες μετατροπής των καύσιμων υδρογονανθράκων σε **241**

SOFCS (ως παράδειγμα χρησιμοποιείται CH₄).

- Σχήμα 4.3:** Οι τρεις στρατηγικές που αφορούν στις ανόδους 245
κεραμομεταλλικών μιγμάτων Νικελίου που χρησιμοποιούνται σε
SOFCS άμεσης χρήσης υδρογονάνθρακων.
- Σχήμα 4.4:** Οι ιδιότητες των ανοδικών ηλεκτροδίων SOFCs που καθορίζουν 284
την απόδοσή τους.
- Σχήμα 4.5:** Κατάταξη των διαφόρων υλικών που μπορούν να 287
χρησιμοποιηθούν ως ανοδικά ηλεκτρόδια ως προς την ηλεκτρική
αγωγιμότητα, ηλεκτρολυτική ενεργότητα, οξειδοαναγωγική
σταθερότητα και ευελιξία στην χρήση καυσίμου.

Κεφάλαιο 5ο: Πειραματικό μέρος

- Σχήμα 5.1:** Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης διεξαγωγής 320
των καταλυτικών και των ηλεκτροχημικών μετρήσεων.
- Σχήμα 5.2:** Κορεστής για την τροφοδοσία ατμών. 323
- Σχήμα 5.3:** Φωτογραφία καταλυτικού αντιδραστήρα από χαλαζία και 327
συστήματος Ultra-Torr.
- Σχήμα 5.4:** Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης διεξαγωγής 328
των ηλεκτροχημικών πειραμάτων.
- Σχήμα 5.5:** Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας διπλού θαλάμου. 329
- Σχήμα 5.6:** Βάση στήριξης. 329
- Σχήμα 5.7:** Σύστημα εφαρμογής του δείγματος. 330
- Σχήμα 5.8:** Διαδικασία εξάτμισης σε θερμαντική πλάκα. 335
- Σχήμα 5.9:** Τελικό δείγμα έπειτα από πύρωση στους 600 °C. 335
- Σχήμα 5.10:** Εμποτισμός Cu στο πυρωμένο υπόστρωμα. 336
- Σχήμα 5.11:** Ανάδευση μίγματος μετάλλου (Cu)-υποστρώματος. 336
- Σχήμα 5.12:** Μοναδιαία κυψέλη. 346
- Σχήμα 5.13:** Διαδικασία εναπόθεσης με “screen printing”. 349
- Σχήμα 5.14:** Τα κύρια εξαρτήματα της διάταξης “screen printing”. 349
- Σχήμα 5.15:** Αρχή ανάλυσης ενός μη γραμμικού ηλεκτροχημικού συστήματος 356
που βασίζεται στην εφαρμογή επί του συνεχούς δυναμικού πόλωσης
ενός ημιτονοειδούς σήματος μικρού εύρους.
- Σχήμα 5.16:** Κυματομορφές εφαρμοζόμενου δυναμικού και προκύπτοντος 356
ρεύματος. Ανάλυση σύνθετης αντίστασης σε πραγματική και

φανταστική συνιστώσα.

- Σχήμα 5.17:** Τοπικό διάγραμμα της φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης. **359**
- Σχήμα 5.18:** Καμπύλες υπέρτασης και ισχύος για κυψέλη καυσίμου. **361**
- Σχήμα 5.19:** Γραφική παράσταση δυναμικού/ρεύματος για κυψέλες καυσίμου. **363**

Κεφάλαιο 6ο: Επιφανειακή και δομική τροποποίηση υποστηριγμένων καταλυτών Cu διαμέσου αλληλεπιδράσεων μετάλλου-μετάλλου και μετάλλου-υποστρώματος

- Σχήμα 6.1:** Ισόθερμοι προσρόφησης-εκρόφησης N_2 των καταλυτών **374**
 $Cu/REOs$ (α), $Cu/Ce_{1-x}Sm_xO_\delta$ (β) και $Cu_{20-y}Co_y/CeO_2$ (γ).
- Σχήμα 6.2:** Εικόνα SEM και αντίστοιχη στοιχειακή ανάλυση του καταλύτη **375**
 Cu/CeO_2 .
- Σχήμα 6.3:** Φάσματα XRD των καταλυτών $Cu/REOs$ (α), $Cu/Ce_{1-x}Sm_xO_\delta$ (β) **378**
και $Cu_{20-y}Co_y/CeO_2$ (γ).
- Σχήμα 6.4:** Μέγεθος κρυσταλλιτών των διαφόρων φάσεων XRD ως **380**
συνάρτηση του ατομικού περιεχομένου (x) στους καταλύτες $Cu/Ce_{1-x}Sm_xO_\delta$.
- Σχήμα 6.5:** Μέγεθος κρυσταλλιτών των διαφόρων φάσεων XRD ως **381**
συνάρτηση του περιεχομένου σε Co (y) στους καταλύτες $Cu_{20-y}Co_y/CeO_2$.
- Σχήμα 6.6:** TPR προφίλ των μονο-μεταλλικών ή των δι-μεταλλικών **382**
καταλυτών που βασίζονται σε Cu: (α) Cu/La_2O_3 , (β) Cu/Sm_2O_3 ,
(γ) Cu/CeO_2 , (δ) $Cu/Ce_{0.5}Sm_{0.5}O_\delta$, (ϵ) $Co_{10}Co_{10}/CeO_2$ και (σ)
 Co/CeO_2 .
- Σχήμα 6.7:** Cu_{2p} φάσματα XPS των καταλυτών $Cu/REOs$. **385**
- Σχήμα 6.8:** Cu_{2p} φάσματα XPS των καταλυτών $Cu/Ce_{1-x}Sm_xO_\delta$. **388**
- Σχήμα 6.9:** Ce_{3d} φάσματα XPS των καταλυτών $Cu/Ce_{1-x}Sm_xO_\delta$. Δεν έχει **389**
ανιχνευτεί ποσότητα επιφανειακής δημητρίας στα δείγματα με
υψηλή περιεκτικότητα σε Sm ($x=0.75$).
- Σχήμα 6.10:** Cu_{2p} φάσματα XPS των καταλυτών $Cu_{20-y}Co_y/CeO_2$. **390**
- Σχήμα 6.11:** Co_{2p} φάσματα XPS των καταλυτών $Cu_{20-y}Co_y/CeO_2$. **391**
- Σχήμα 6.12:** Ce_{3d} φάσματα XPS των καταλυτών $Cu_{20-y}Co_y/CeO_2$. **392**
- Σχήμα 6.13:** Σχηματική απεικόνιση του απλουστευμένου μοντέλου που **396**

προτείνεται για την πρόβλεψη της απόκρισης των αντιδράσεων που καταλύονται από το Cu ανάλογα με την προωθητική δράση που ακολουθείται (τροποποίηση του υποστρώματος ή της ενεργού φάσης).

Κεφάλαιο 7ο: Παραγωγή υδρογόνου μέσω ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου σε καταλύτες Cu υποστηριγμένους σε καθαρά οξειδια σπάνιων γαιών (REOs)

- Σχήμα 7.1:** Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης. Γραμμή 413
τροφοδοσίας He (1), Ροόμετρα μάζας για τη ροή του He (2)-(3),
Κορεστής $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ (4), Κορεστής H_2O (5), Σύστημα θέρμανσης
αντιδραστήρα (6), Συμπυκνωτής (7), Σύστημα ανάλυσης αερίων
(8).
- Σχήμα 7.2:** Φάσματα XRD καταλυτών α) Cu/La₂O₃, β) Cu/CeO₂, γ) 417
Cu/CeO₂ (800), δ) Cu/Pr₆O₁₁, ε) Cu/Nd₂O₃, στ) Cu/Sm₂O₃ και ζ)
Cu/Gd₂O₃.
- Σχήμα 7.3:** TPR προφίλ καταλυτών Cu υποστηριγμένων σε La₂O₃ (α), CeO₂ 419
(β), Pr₆O₁₁ (γ), Nd₂O₃ (δ), Sm₂O₃, (ε), και Gd₂O₃ (στ).
- Σχήμα 7.4:** Φάσματα XPS των καταλυτών 20% κ.β. Cu/REOs. 421
- Σχήμα 7.5:** Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό παραγωγής των 426
προϊόντων (Α) και στην εκλεκτικότητα (Β) σε καταλύτες Cu/CeO₂
καθώς και σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας (Γ). Συνθήκες
αντίδρασης: $P_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}}=1.5\text{ kPa}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}=36\text{ kPa}$, $m_{\text{cat}}=250\text{ mg}$, $F_T=150$
 cm^3/min .
- Σχήμα 7.7:** Επίδραση του λόγου τροφοδοσίας $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ στις αποδόσεις των 428
κυριοτέρων προϊόντων. Συνθήκες αντίδρασης: $T=700\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}}=1.5\text{ kPa}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}=12, 24, 36\text{ kPa}$, $m_{\text{cat}}=250\text{ mg}$, $F_T=150\text{ cm}^3/\text{min}$.
- Σχήμα 7.8:** Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα των προϊόντων 431
και στη μετατροπή του $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ σε καταλύτες Cu υποστηριγμένους
σε: La₂O₃ (Α), Pr₆O₁₁ (Β), Nd₂O₃ (Γ), Sm₂O₃ (Δ) και Gd₂O₃ (Ε).
Συνθήκες αντίδρασης: $T=700\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}}=1.5\text{ kPa}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}=36\text{ kPa}$,
 $m_{\text{cat}}=250\text{ mg}$, $F_T=150\text{ cm}^3/\text{min}$.
- Σχήμα 7.9:** Επίδραση της φύσης του φορέα: La₂O₃ (Α), CeO₂ (Β), Pr₆O₁₁ (Γ), 431
Nd₂O₃ (Δ), Sm₂O₃ (Ε), και Gd₂O₃ (ΣΤ) στις αποδόσεις των
προϊόντων. Συνθήκες αντίδρασης: $T=700\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}}=1.5\text{ kPa}$,

$P_{H_2O}=36$ kPa, $m_{cat}=250$ mg, $F_T=150$ cm³/min.

Σχήμα 7.10: Πειράματα σταθερότητας στους 700 °C για τους καταλύτες CeO₂, 433
Cu/CeO₂ και Cu/CeO₂ (800). Συνθήκες αντίδρασης: $P_{i-C_8H_{18}}=1.5$
kPa, $P_{H_2O}=36$ kPa, $m_{cat}=250$ mg, $F_T=150$ cm³/min.

Σχήμα 7.11: Φωτογραφία SEM και στοιχειακή ανάλυση του καθαρού (φρέσκου) 434
Cu/CeO₂ καταλύτη (x 1000 μεγέθυνση).

Σχήμα 7.12: Φωτογραφία SEM και στοιχειακή ανάλυση του Cu/CeO₂ 435
καταλύτη (μεγέθυνση x 600) εκτεθειμένου για 24 ώρες σε
αντιδρών μίγμα. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{i-C_8H_{18}}=1.5$ kPa, $P_{H_2O}=36$
kPa, $T=700$ °C.

Κεφάλαιο 8ο: Ατμο-αναμόρφωση του ισο-οκτανίου σε μονο-μεταλλικούς και δι- μεταλλικούς καταλύτες Cu-Co/CeO₂: Συσχετισμός δομής-καταλυτικής ενεργότητας

Σχήμα 8.1: Φάσματα XRD των (α) Cu₂₀/CeO₂, (β) Cu₁₅Co₅/CeO₂, (γ) 451
Cu₁₀Co₁₀/CeO₂, (δ) Cu₅Co₁₅/CeO₂ και (ε) Co₂₀/CeO₂ καταλυτών.

Σχήμα 8.2: (Α) Φάσματα Cu2p και (Β) Φάσματα Co2p των Cu_{1-x}Co_x/CeO₂ 453
καταλυτών.

Σχήμα 8.3: TPR προφίλ των καταλυτών Cu₂₀ (α), Cu₁₅Co₅ (β), Cu₁₀Co₁₀ (γ, 457
Cu₅Co₁₅ (δ), και Co₂₀ (ε) υποστηριγμένων σε CeO₂.

Σχήμα 8.4: Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα των προϊόντων 463
και στη μετατροπή του ισο-οκτανίου σε καταλύτες Cu_{20-x}
Co_x/CeO₂ (Α) x=0 (Β), x=5, (Γ) x=10, (Δ) x=15, (Ε) x=20.
Συνθήκες Αντίδρασης: $P_{i-C_8H_{18}}=1.5$ kPa, $P_{H_2O}=36$ kPa, $m_{cat}=250$
mg, $F_T=150$ cm³/min.

Σχήμα 8.5: Επίδραση της φόρτισης σε Co στις αποδόσεις των προϊόντων σε 464
καταλύτες Cu_{20-x}Co_x/CeO₂ (x=0, 5, 10, 15, 20% κ.β.). Συνθήκες
Αντίδρασης: $T=700$ °C, $P_{i-C_8H_{18}}=1.5$ kPa, $P_{H_2O}=36$ kPa, $m_{cat}=250$
mg, $F_T=150$ cm³/min.

Σχήμα 8.6: Πειράματα σταθερότητας (24 h) στους 600, 700, 800 °C για τους 465
καταλύτες Cu₂₀/CeO₂ και Co₂₀/CeO₂. Συνθήκες Αντίδρασης: $P_{i-C_8H_{18}}=1.5$
kPa, $P_{H_2O}=36$ kPa, $m_{cat}=250$ mg, $F_T=150$ cm³/min.

Σχήμα 8.7: Ισοζύγιο άνθρακα ως συνάρτηση του χρόνου παραμονής σε 467
αντιδρών μίγμα στους 600, 700 και 800°C για τους καταλύτες
Cu₂₀/CeO₂ και Co₂₀/CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{i-C_8H_{18}}=1.5$ kPa,

$P_{H_2O}=36$ kPa, $m_{cat}=250$ mg, $F_T=150$ cm³/min.

- Σχήμα 8.8:** Φωτογραφία SEM του 20% κ.β. Cu/CeO₂ (Α) πριν και μετά τα 468
πειράματα σταθερότητας στους (Β) 700 °C και (Γ) 800 °C. (Δ)
Ανάλυση EDS του γηρασμένου καταλύτη στους 700 °C.
- Σχήμα 8.9:** Φάσματα XRD των καταλυτών (α) Cu₂₀/CeO₂ (600 °C), (β) 469
Cu₂₀/CeO₂ (700 °C), (γ) Co₂₀/CeO₂ (600 °C) και (δ) Co₂₀/CeO₂
(700 °C).
- Σχήμα 8.10:** Φωτογραφία SEM του καταλύτη 20% κ.β. Co/CeO₂ (Α) πριν και 471
μετά τα πειράματα σταθερότητας στους (Β) 600 °C, (Γ) 700° C και
(Δ) 800 °C.
- Σχήμα 8.11:** Φωτογραφία SEM, στοιχειακή ανάλυση και ανάλυση EDS του 472
20% κ.β. Co/CeO₂ καταλύτη εκτεθειμένου για 24 ώρες σε
αντιδρών μίγμα στους 600 °C.

Κεφάλαιο 9ο: Συγκριτική μελέτη ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης προς παραγωγή H₂ σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Cu, Co, Fe) υποστηριγμένους σε CeO₂

- Σχήμα 9.1:** (Α) Φάσματα περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη Fe (α), Co (β), Ni 491
(γ) και Cu (δ) σε υπόστρωμα CeO₂ (Β) Φάσματα περίθλασης
ακτίνων X των καταλυτών Co/CeO₂ με φόρτιση 15 (α), 20 (β), 25
(γ) και 30 (δ) % κ.β. Co.
- Σχήμα 9.2:** TPR προφίλ των καταλυτών Fe (α), Co (β), Ni (γ) και Cu (δ) 493
υποστηριγμένων σε CeO₂.
- Σχήμα 9.3:** Φάσματα Co2p των καταλυτών Fe (α), Co (β), Ni (γ) και Cu (δ) 495
υποστηριγμένων σε CeO₂.
- Σχήμα 9.4:** Φάσματα O1s των καταλυτών Fe (α), Co (β), Ni (γ) και Cu (δ) 496
υποστηριγμένων σε CeO₂.
- Σχήμα 9.5:** Σχηματική απεικόνιση του δικτύου των αντιδράσεων κατά τη 499
διεργασία της αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό.
- Σχήμα 9.6:** Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα των προϊόντων 502
και τη μετατροπή της C₂H₅OH. Συνθήκες αντίδρασης S/C=3,
 $m_{cat}=250$ mg, $F_T=150$ cm³/min.
- Σχήμα 9.7:** Επίδραση της φύσης του μετάλλου στην απόδοση των 504
κυριότερων προϊόντων στους 400 °C (Α), 600 °C (Β) και 800 °C
(Γ). Συνθήκες αντίδρασης: S/C=3, $m_{cat}=250$ mg, $F_T=150$ cm³/min.

- Σχήμα 9.8:** Επίδραση της φόρτισης σε Co στην απόδοση των κυριότερων 506
προϊόντων στους 400 °C (A), 600 °C (B) και 800 °C (Γ) για τους
καταλύτες Co/CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: S/C=3, m_{cat}=250 mg,
F_T=150 cm³/min.
- Σχήμα 9.9:** Επίδραση του λόγου H₂O/Carbon (S/C) στην απόδοση των 508
κυριότερων προϊόντων στους 400 °C (A), 600 °C (B) και 800 °C (C)
για τον καταλύτη 20% κ.β. Co/CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης:
m_{cat}=250 mg, F_T=150 cm³/min.
- Σχήμα 9.10:** Συμπεριφορά σταθερότητας των καταλυτών M/CeO₂ (M: Fe, Co, 510
Ni, Cu) στους 400 °C (A), 600 °C (B) και 800 °C (Γ) κατά την ατμο-
αναμόρφωση της αιθανόλης. Συνθήκες αντίδρασης: S/C=3,
m_{cat}=250 mg, F_T=150 cm³/min.
- Σχήμα 9.11:** Φωτογραφίες SEM των καταλυτών 20% κ.β. Cu/CeO₂ πριν (A) 512
και μετά τα πειράματα σταθερότητας στους 400 °C (B), 600 °C (Γ)
και 800 °C (Δ).
- Σχήμα 9.12:** Φωτογραφία SEM του καταλύτη 20% κ.β. Co/CeO₂ πριν (A) και 513
μετά τις δοκιμές σταθερότητας στους 400 °C (B), 600 °C (Γ) και 800
°C (Δ).

Κεφάλαιο 10^ο: Ηλεκτροχημικές μετρήσεις κατά την ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, ισο-οκτανίου/H₂O και αιθανόλης/H₂O σε κεραμική κυψέλη πρωτονιακής αγωγιμότητας

- Σχήμα 10.1:** Φωτογραφία SEM της ανόδου του κελλίου Co/CeO₂/BZY/Ag 533
σε μεγέθυνση 200 (A), 1k (B), 3k (Γ) και αντίστοιχη ανάλυση EDS
σε μεγέθυνση 3k (Δ).
- Σχήμα 10.2:** Φωτογραφία SEM και αντίστοιχη στοιχειακή (elemental 534
mapping) της ανόδου του κελλίου Co/CeO₂/BZY/Ag σε
μεγέθυνση 1k.
- Σχήμα 10.3:** Φωτογραφία SEM της καθόδου του κελλίου Co/CeO₂/BZY/Ag 535
σε μεγέθυνση 100 (A), 200 (B), 500 (Γ) και αντίστοιχη ανάλυση
EDS (Δ).
- Σχήμα 10.4:** Φωτογραφία SEM και αντίστοιχη στοιχειακή (elemental 535
mapping) της καθόδου του κελλίου Co/CeO₂/BZY/Ag σε
μεγέθυνση 200.

- Σχήμα 10.5:** Φωτογραφία SEM του στερεού ηλεκτρολύτη (BZY) σε μεγέθυνση 200 (Α), 500 (Β) και εγκάρσια διατομή (cross section) μεταξύ Ag-BZY (Γ) και BZY-Co/CeO₂ (Δ). 536
- Σχήμα 10.6:** Διάγραμμα Tafel. Συνθήκες αντίδρασης: P_{H₂}=100 kPa, T=650-800 °C, Τροφοδοσία Ar στην κάθοδο. 539
- Σχήμα 10.7:** Επίδραση της θερμοκρασίας στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης. Συνθήκες αντίδρασης: P_{H₂}=100 kPa, T=650-800 °C, Τροφοδοσία Ar στην κάθοδο. 541
- Σχήμα 10.8:** Διάγραμμα Tafel. Συνθήκες αντίδρασης: P_{H₂}=5 (Α), 10 (Β), 20 (Γ) kPa, T=650-800 °C, Τροφοδοσία Ar στην κάθοδο. 543
- Σχήμα 10.9:** Επίδραση της θερμοκρασίας στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης. Συνθήκες αντίδρασης: P_{H₂}=5 (Α), 10 (Β), 20 (Γ) kPa, T=650-800 °C, Τροφοδοσία Ar στην κάθοδο. 544
- Σχήμα 10.10:** Διάγραμμα Tafel. Συνθήκες αντίδρασης: P_{H₂}=5, 10, 20 kPa, T=650-800 °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο. 545
- Σχήμα 10.11:** Επίδραση της θερμοκρασίας στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης. Συνθήκες αντίδρασης: P_{H₂}=5, 10, 20 kPa, T=650-800 °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο. 546
- Σχήμα 10.12:** Διάγραμμα Tafel. Συνθήκες αντίδρασης: P_{H₂}=5, 10, 20, 100 kPa, T=750 °C, Τροφοδοσία Ar στην κάθοδο. 547
- Σχήμα 10.13:** Επίδραση της μερικής πίεσης του υδρογόνου (P_{H₂}) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης. Συνθήκες αντίδρασης: P_{H₂}=5, 10, 20, 100 kPa, T=750 °C, Τροφοδοσία Ar στην κάθοδο. 548
- Σχήμα 10.14:** Διάγραμμα Tafel. Συνθήκες αντίδρασης: P_{H₂}=5, 10, 20, 100 kPa, T=750 °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο. 550
- Σχήμα 10.15:** Επίδραση της μερικής πίεσης του υδρογόνου (P_{H₂}) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης. Συνθήκες αντίδρασης: P_{H₂}=5, 10, 20, 100 kPa, T=750 °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο. 550
- Σχήμα 10.16:** Επίδραση της θερμοκρασίας στα χαρακτηριστικά πυκνότητας ρεύματος-δυναμικού (συνεχείς γραμμές) και πυκνότητας ρεύματος-πυκνότητας ισχύος (διακεκομμένες γραμμές) του 552

κελλίου. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{H_2}=20$ kPa, $T=650-800$ °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

- Σχήμα 10.17:** Επίδραση της θερμοκρασίας στα χαρακτηριστικά πυκνότητας ρεύματος-δυναμικού (συνεχείς γραμμές) και πυκνότητας ρεύματος-πυκνότητας ισχύος (διακεκομμένες γραμμές) του κελλίου. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{H_2}=100$ kPa, $T=650-800$ °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο. **553**
- Σχήμα 10.18:** Διάγραμμα Tafel. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{i-C_8H_{18}}/P_{H_2O}=0.75/12$ kPa, $T=650-800$ °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο. **554**
- Σχήμα 10.19:** Επίδραση της μερικής πίεσης του υδρογόνου (P_{H_2}) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης Συνθήκες αντίδρασης: $P_{i-C_8H_{18}}/P_{H_2O}=0.75/12$ kPa, $T=700-800$ °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο. **555**
- Σχήμα 10.20:** Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό παραγωγής των προϊόντων. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{i-C_8H_{18}}/P_{H_2O}=0.75/12$ kPa, $T=650-700$ °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο. **556**
- Σχήμα 10.21:** Επίδραση της θερμοκρασίας στα χαρακτηριστικά πυκνότητας ρεύματος-δυναμικού (συνεχείς γραμμές) και πυκνότητας ρεύματος-πυκνότητας ισχύος (διακεκομμένες γραμμές) του κελλίου. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{i-C_8H_{18}}/P_{H_2O}=0.75/12$ kPa, $T=650-800$ °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο. **557**
- Σχήμα 10.22:** Διάγραμμα Tafel. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{EtOH}/P_{H_2O}=1/6$ kPa, $T=650-800$ °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο. **558**
- Σχήμα 10.23:** Διάγραμμα Tafel. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{EtOH}/P_{H_2O}=1/6$ kPa, $T=650-800$ °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο. **559**
- Σχήμα 10.24:** Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό παραγωγής των προϊόντων. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{EtOH}/P_{H_2O}=1/6$ kPa, $T=650-700$ °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο. **561**
- Σχήμα 10.25:** Επίδραση της θερμοκρασίας στα χαρακτηριστικά πυκνότητας ρεύματος-δυναμικού (συνεχείς γραμμές) και πυκνότητας ρεύματος-πυκνότητας ισχύος (διακεκομμένες γραμμές) του κελλίου. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{EtOH}/P_{H_2O}=1/6$ kPa, $T=650-800$ °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο. **561**
- Σχήμα 10.26:** Επίδραση της θερμοκρασίας στα χαρακτηριστικά πυκνότητας **562**

ρεύματος-δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος-πυκνότητας ισχύος του κελλίου. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{\text{EtOH}}/P_{\text{H}_2\text{O}}=1/6$ kPa, $T=750$ °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

Σχήμα 10.27: Επίδραση της θερμοκρασίας στα χαρακτηριστικά πυκνότητας ρεύματος-δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος-πυκνότητας ισχύος του κελλίου. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{\text{EtOH}}/P_{\text{H}_2\text{O}}=1/6$ kPa, $T=800$ °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο. **563**

Κατάλογος Πινάκων

Κεφάλαιο 2ο: Τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου-Αναμόρφωση υδρογονανθράκων και αιθανόλης

Πίνακας 2.1:	Σύγκριση τεχνολογιών παραγωγής υδρογόνου.	21
Πίνακας 2.2:	Ελάχιστες θερμοκρασίες που απαιτούνται για την αποφυγή σχηματισμού άνθρακα κατά την αναμόρφωση του ισο-οκτανίου σε θερμοδυναμική ισορροπία.	23
Πίνακας 2.3:	Αποδόσεις αναμορφωτών πλάσματος.	31
Πίνακας 2.4:	Καταλύτες Rh που έχουν μελετηθεί για την αντίδραση ESR.	51
Πίνακας 2.5:	Καταλύτες Pt που έχουν μελετηθεί για την αντίδραση ESR.	54
Πίνακας 2.6:	Καταλύτες Pd που έχουν μελετηθεί για την αντίδραση ESR.	56
Πίνακας 2.7:	Καταλύτες Ru που έχουν μελετηθεί για την αντίδραση ESR.	58
Πίνακας 2.8:	Καταλύτες Ir που έχουν μελετηθεί για την αντίδραση ESR.	59
Πίνακας 2.9:	Καταλύτες Ni που έχουν μελετηθεί για την αντίδραση ESR.	64
Πίνακας 2.10:	Καταλύτες Co που έχουν μελετηθεί για την αντίδραση ESR.	69
Πίνακας 2.11:	Καταλύτες Cu που έχουν μελετηθεί για την αντίδραση ESR.	71

Κεφάλαιο 3ο: Αρχές λειτουργίας κελίων στερεών ιοντικών αγωγών

Πίνακας 3.1:	Οι κυριότερες κατηγορίες στερεών ηλεκτρολυτών, σύμφωνα με το μεταφερόμενο ιόν, με τους σημαντικότερους εκπροσώπους κάθε κατηγορίας και το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας τους.	98
Πίνακας 3.2:	Πρωτονιακή αγωγιμότητα (σ) στους 25°C των κυριότερων εκπροσώπων πρωτονιακών αγωγών χαμηλής θερμοκρασίας και η ενέργεια ενεργοποίησής τους (E_a).	102
Πίνακας 3.3:	Πρωτονιακή αγωγιμότητα (σ) των κυριότερων εκπροσώπων πρωτονιακών αγωγών της κατηγορίας των 100-190°C στις αναγραφόμενες συνθήκες λειτουργίας.	103
Πίνακας 3.4:	Χαρακτηριστικές ιδιότητες περοβοκιτών.	106
Πίνακας 3.5:	Πιθανές εφαρμογές των πρωτονιακών αγωγών υψηλής θερμοκρασίας.	108
Πίνακας 3.6:	Καταλυτικές μελέτες σε αντιδραστήρες μεμβράνης πρωτονιακής αγωγιμότητας (PCMR) υψηλής θερμοκρασίας.	122

Πίνακας 3.7:	Τύποι κυψελών καυσίμου.	131
Πίνακας 3.8:	Εξισώσεις Nernst και ιδανικά δυναμικά για τους διάφορους τύπους κυψελών καυσίμου.	134
Πίνακας 3.9:	Ανασκόπηση των κυριότερων αποτελεσμάτων της βιβλιογραφίας, που αναφέρουν τις πλέον σταθερότερες χημικές συνθέσεις υποκατεστημένου με Zr περοβοκίτη Βαρίου-Δημητρίου, καθώς επίσης και τις αγωγιμότητές τους και τις συνθήκες των δοκιμών δραστηριότητας με CO ₂ .	170
Πίνακας 3.10:	Σύσταση στερεού ηλεκτρολύτη, κύριες παράμετροι της διαδικασίας πυροσυσσώματωσης και μετρήσεις αγωγιμότητας που έχουν ληφθεί από τα δεδομένα της βιβλιογραφίας που αναφέρονται στο Σχήμα 3.16.	172
Πίνακας 3.11:	Κύριες πειραματικές παράμετροι, πλήρων κυψελών καυσίμου, που χρησιμοποιούν στερεούς ηλεκτρολύτες πρωτονιακής αγωγιμότητας και η σχετική μέγιστη πυκνότητα ισχύος που ελήφθη στους 600 °C, με χρήση H ₂ , ως καύσιμο και αέρα, ως οξειδωτικό.	183
Πίνακας 3.12:	Στοιχειώδη βήματα καθοδικής αντίδρασης σε μια πρωτονιακής αγωγιμότητας κυψέλη καυσίμου, H ⁺ -SOFC, που χρησιμοποιεί έναν ηλεκτρονιακό (α) ή έναν μικτό ιόντων οξυγόνου/ηλεκτρονιακό αγωγό (β) ως το υλικό της καθόδου.	192
Κεφάλαιο 4ο: Ανοδικά ηλεκτρόδια για κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες		
Πίνακας 4.1:	Χρήση κεραμομεταλλικών μιγμάτων Ni ως ανοδικό ηλεκτρόδιο σε μοναδιαίες κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες.	246
Πίνακας 4.2:	Χρήση κεραμομεταλλικών μιγμάτων Cu ως ανοδικά ηλεκτρόδια σε μοναδιαίες κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες.	251
Πίνακας 4.3:	Ηλεκτρική αγωγιμότητα και αντίσταση πόλωσης οξειδίων δομής φθορίτη, ρουτιλίου, tungsten bronze και πυροχλωρίτη. Οι θερμοκρασίες στην παρένθεση αναφέρονται σε °C.	256
Πίνακας 4.4:	Ηλεκτρική αγωγιμότητα και αντίσταση πόλωσης ανόδων από	259

οξειδία περοβοκτιτικής δομής. Οι θερμοκρασίες στις παρανθέσεις είναι εκφρασμένες σε °C.

Κεφάλαιο 6^ο: Επιφανειακή και δομική τροποποίηση υποστηριγμένων καταλυτών Cu διαμέσου αλληλεπιδράσεων μετάλλου-μετάλλου και μετάλλου-υποστρώματος

Πίνακας 6.1: Χαρακτηριστικά υψής των καταλυτών Cu/REOs, Cu/Ce_{1-x}Sm_xO₈ και Cu_{20-y}Co_y/CeO₂ 375

Πίνακας 6.2: Κρυσταλλικές φάσεις που ανιχνεύτηκαν και τα αντίστοιχα μεγέθη των κρυσταλλιτών τους, στους καταλύτες Cu/REOs, Cu/Ce_{1-x}Sm_xO₈ και Cu_{20-y}Co_y/CeO₂. 379

Πίνακας 6.3: TPR χαρακτηριστικά από άποψη θερμοκρασίας αναγωγής και κατανάλωσης H₂ μέχρι τους 500 °C των καταλυτών CuO, CeO₂, Cu/REOs, Cu/Ce_{1-x}Sm_xO₈ και Cu_{20-y}Co_y/CeO₂. Η θερμοκρασία των κύριων κορυφών συμβολίζεται με κανονικούς χαρακτήρες απλού κειμένου, ενώ οι αντίστοιχες βοηθητικές (δευτερεύουσες TPR κορυφές), με πλάγιους χαρακτήρες. 383

Πίνακας 6.4: XPS ενέργειες σύνδεσης (BE) των Cu2p and Co2p στους καταλύτες Cu/REOs, Cu/Ce_{1-x}Sm_xO₈ και Cu_{1-y}Co_y/CeO₂ και ατομική αναλογία Ce³⁺/(Ce³⁺+Ce⁴⁺). 386

Πίνακας 6.5: Ατομικές συγκεντρώσεις (at%) στην κύρια μάζα και στην επιφάνεια των καταλυτών Cu/Ce_{1-x}Sm_xO₈ και Cu_{20-y}Co_y/CeO₂. 393

Κεφάλαιο 7^ο: Παραγωγή υδρογόνου μέσω ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου σε καταλύτες Cu υποστηριγμένους σε καθαρά οξειδία σπάνιων γαιών (REOs)

Πίνακας 7.1: Χαρακτηριστικά υψής των καταλυτών Cu/REOs. 416

Πίνακας 7.2: XRD χαρακτηριστικά των καταλυτών Cu/REOs. 418

Πίνακας 7.3: TPR χαρακτηριστικά της θερμοκρασίας αναγωγής και της κατανάλωσης H₂ μέχρι τους 500°C των καταλυτών Cu/REOs. 420

Πίνακας 7.4: Ατομικές συγκεντρώσεις των συστατικών των καταλυτών 20% κ.β. Cu/REOs στην επιφάνεια (XPS) και στην κύρια μάζα (θεωρητικοί υπολογισμοί) του καταλύτη. 422

Κεφάλαιο 8ο: Ατμο-αναμόρφωση του ισο-οκτανίου σε μονο-μεταλλικούς και δι-μεταλλικούς καταλύτες Cu-Co/CeO₂: Συσχετισμός δομής-καταλυτικής ενεργότητας

- Πίνακας 8.1:** Χαρακτηριστικά υψής των καταλυτών Cu_{20-x}Co_x/CeO₂. 451
- Πίνακας 8.2:** XRD χαρακτηριστικά των καταλυτών Cu_{20-x}Co_x/CeO₂ (x=0, 5, 10, 15, 20). 452
- Πίνακας 8.3:** Ατομικές συγκεντρώσεις (at%) των συστατικών των καταλυτών Cu_{20-x}Co_x/CeO₂ στην επιφάνεια (XPS) και στην κύρια μάζα (θεωρητικοί υπολογισμοί) του καταλύτη. 456
- Πίνακας 8.4:** Μετατροπή ισο-οκτανίου και εκλεκτικότητα προϊόντων των καταλυτών Cu_{20-x}Co_x/CeO₂ στους 600-800 °C. Συνθήκες αντίδρασης: P_{i-C₈H₁₈}=1.5 kPa, P_{H₂O}=36 kPa, m_{cat}=250 mg, F_T=150 cm³/min. Σύγκριση με τη σύσταση που προβλέπεται σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας και με τα αποτελέσματα της ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου σε καταλύτες ευγενών μετάλλων. 459

Κεφάλαιο 9ο: Συγκριτική μελέτη ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης προς παραγωγή H₂ σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Cu, Co, Fe) υποστηριγμένους σε CeO₂

- Πίνακας 9.1:** Μορφολογικά χαρακτηριστικά των καταλυτών M/CeO₂ (M: Fe, Co, Ni, Cu). 490
- Πίνακας 9.2:** XRD χαρακτηριστικά των καταλυτών x% κ.β. Co/CeO₂ (x=15, 20, 25, 30) και 20% κ.β. M/CeO₂ (M: Fe, Ni, Co, Cu). 492
- Πίνακας 9.3:** TPR χαρακτηριστικά της θερμοκρασίας αναγωγής και της κατανάλωσης H₂ μέχρι τους 500°C, για τους καταλύτες 20% κ.β. M/CeO₂ (M: Fe, Co, Ni, Cu). 494
- Πίνακας 9.4:** Ποσοστό των διαφορετικών επιφανειακών ειδών οξυγόνου των καταλυτών M/CeO₂. 497
- Πίνακας 9.5:** Ατομικές συγκεντρώσεις (at%) των συστατικών των καταλυτών M/CeO₂ στην επιφάνεια (XPS) και στην κύρια μάζα (θεωρητικοί υπολογισμοί) του καταλύτη. 497

Κεφάλαιο 10ο: Ηλεκτροχημικές μετρήσεις κατά την ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, ισο-οκτανίου/H₂O και αιθανόλης/H₂O σε κεραμική κυψέλη πρωτονιακής αγωγιμότητας

- Πίνακας 10.1:** Ηλεκτροχημικές παράμετροι. Συνθήκες αντίδρασης: P_{H₂}=100 kPa, 542

$T=650-800\text{ }^{\circ}\text{C}$, Τροφοδοσία Ar στην κάθοδο.

Πίνακας 10.2: Ηλεκτροχημικές παράμετροι. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{\text{H}_2}=100\text{ kPa}$, $T=650-800\text{ }^{\circ}\text{C}$, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο. **547**

Πίνακας 10.3: Ηλεκτροχημικές παράμετροι. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{\text{H}_2}=5, 10, 20, 100\text{ kPa}$, $T=750\text{ }^{\circ}\text{C}$, Τροφοδοσία Ar στην κάθοδο. **549**

Πίνακας 10.4: Ηλεκτροχημικές παράμετροι. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{\text{H}_2}=5, 10, 20, 100\text{ kPa}$, $T=750\text{ }^{\circ}\text{C}$, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο. **551**

Πίνακας 10.5: Ηλεκτροχημικές παράμετροι. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{\text{C}_8\text{H}_{18}}/P_{\text{H}_2\text{O}}=0.75/12\text{ kPa}$, $T=650-800\text{ }^{\circ}\text{C}$, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο. **555**

Πίνακας 10.6: Ηλεκτροχημικές παράμετροι. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{\text{EtOH}}/P_{\text{H}_2\text{O}}=1/6\text{ kPa}$, $T=650-800\text{ }^{\circ}\text{C}$, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο. **560**

Κεφάλαιο 1^ο

Εισαγωγή

1.1 Εισαγωγή-Σκοπός της διδακτορικής διατριβής

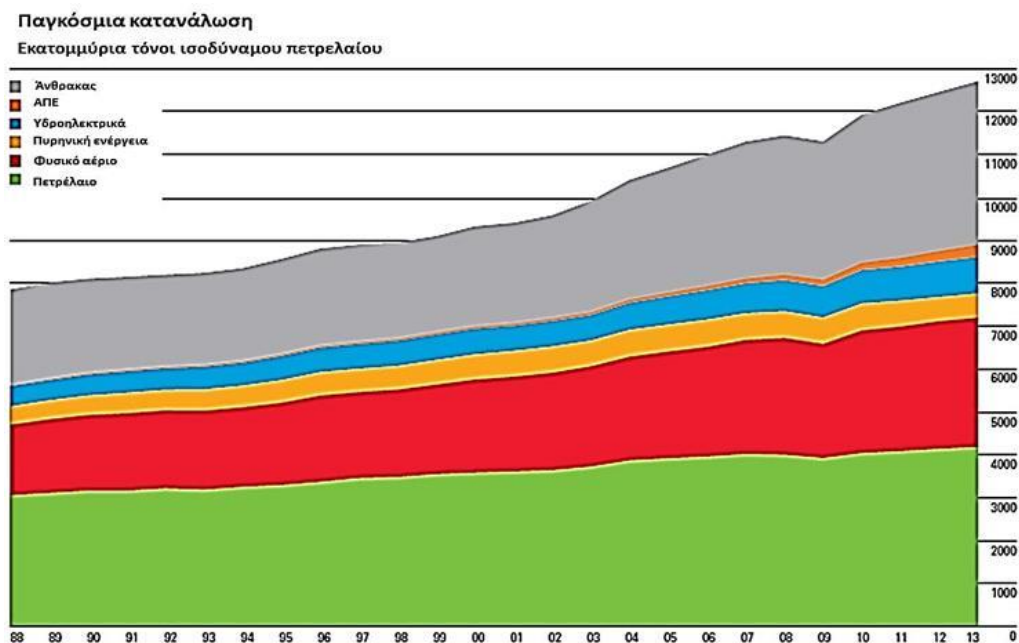
Στη σημερινή τεχνολογικά αναβαθμισμένη κοινωνία, στην οποία οι ενεργειακές απαιτήσεις αυξάνονται με ραγδαίους ρυθμούς, λόγω της αύξησης του πληθυσμού (Σχήμα 1.1), η ενέργεια βρίσκεται στο επίκεντρο των κοινωνικών, πολιτικών και οικονομικών εξελίξεων.

Η οικονομική ανάπτυξη των τελευταίων δεκατιών, είναι στενά συνδεδεμένη με την κατά κεφαλήν κατανάλωση ενέργειας. Ο παγκόσμιος πληθυσμός σήμερα, υπολογίζεται περίπου στα 7.23 δισεκατομμύρια, με ετήσιο ρυθμό αύξησης 1.5%. Από αυτά, το 60% βρίσκεται στην Ασία, το 15% στην Αφρική, το 11% στην Ευρώπη, το 14.5% στην Αμερική και το 0.5% στην Ωκεανία [1].

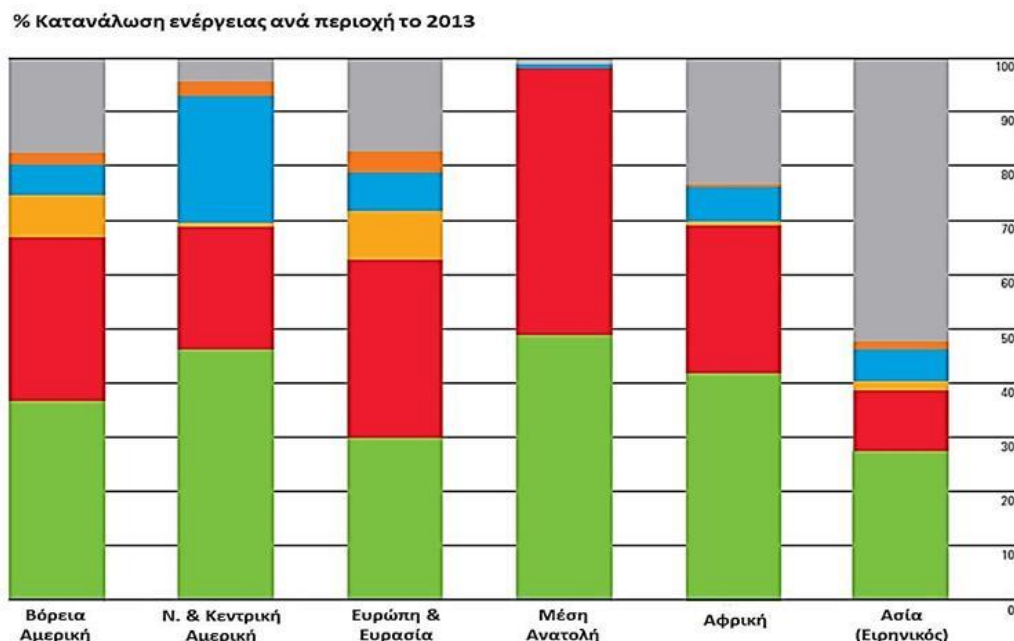


Σχήμα 1.1: Ετήσιος και εκτιμώμενος παγκόσμιος πληθυσμός και ενεργειακή ζήτηση (εκατ. τόνους βαρελιών ισοδύναμου πετρελαίου ανά ημέρα) [2].

Επιπροσθέτως, η άνοδος του βιοτικού και τεχνολογικού επιπέδου του πληθυσμού σε παγκόσμια κλίμακα, έχει βελτιώσει τις συνθήκες διαβίωσης, ενώ ταυτόχρονα, έχει αυξήσει τις ενεργειακές απαιτήσεις, κατά κύριο λόγο, στις ανεπτυγμένες χώρες. Στο Σχήμα 1.2, αποτυπώνεται η αύξηση των ενεργειακών αναγκών ανά είδος καυσίμου, από το 1988 μέχρι το 2013, σε παγκόσμιο επίπεδο, ενώ στο Σχήμα 1.3, απεικονίζεται η % κατανάλωση ενέργειας ανά γεωγραφική περιοχή το 2013.



Σχήμα 1.2: Παγκόσμια παραγωγή ενέργειας ανά είδος καυσίμου από το 1988 μέχρι το 2013 [3].



Σχήμα 1.3: Επί τοις εκατό (%) κατανάλωση ενέργειας ανά γεωγραφική περιοχή το 2013 [3].

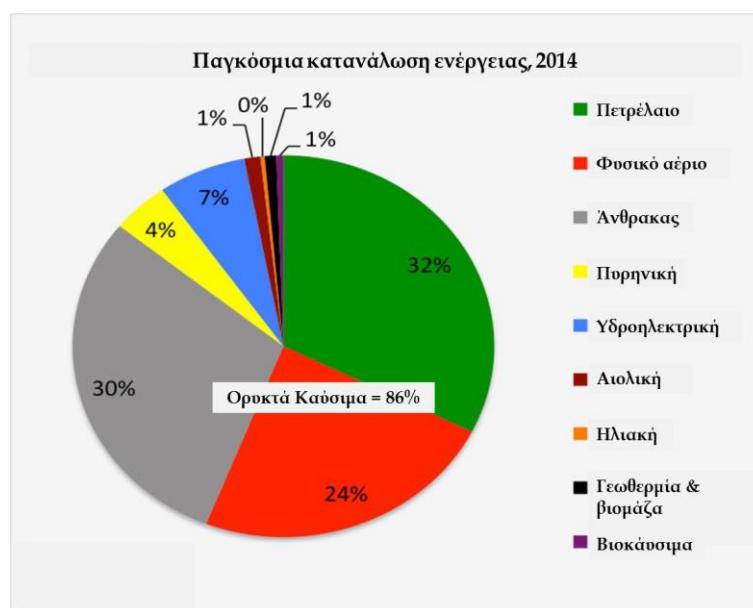
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.2, η κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας σε παγκόσμιο επίπεδο, αυξήθηκε κατά ένα ποσοστό της τάξης του 2.3%, από το 2012 (12483.2 Mtoe) έως το 2013 (12730.4 Mtoe). Επίσης, η κατανάλωση όλων των καυσίμων, εκτός του πετρελαίου, της πυρηνικής ενέργειας και των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, σημείωσε σημαντική αύξηση, σε επίπεδα ωστόσο κάτω του μέσου όρου. Ωστόσο, το πετρέλαιο φαίνεται ότι παραμένει το κυρίαρχο καύσιμο. Επιπλέον, η συμβολή των υδροηλεκτρικών και των υπόλοιπων πηγών ενέργειας στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας το έτος 2013, σημείωσε ρεκόρ, με μερίδια, επί της παγκόσμιας κατανάλωσης πρωτογενούς ενέργειας, της τάξης του 6.7% και 2.2% αντίστοιχα. Αξίζει ακόμη να σημειωθεί [3] ότι η περιοχή της Νοτιοανατολικής Ασίας (Ασία & Ειρηνικός), αντιπροσωπεύει τη μεγαλύτερη αύξηση της παγκόσμιας κατανάλωσης πρωτογενούς ενέργειας, με μερίδιο της τάξης του 40.5% επί του παγκόσμιου συνόλου. Όπως προκύπτει και από επίσημα στατιστικά στοιχεία της BP [3], η περιοχή αυτή εκπροσωπεί (2696.5 Mtoe) πάνω από το 70% της παγκόσμιας κατανάλωσης άνθρακα, το 2013 (3826.7 Mtoe), ο οποίος και παραμένει το κυρίαρχο καύσιμο. Αντιθέτως, το πετρέλαιο, φαίνεται ότι αποτελεί το κυρίαρχο καύσιμο σε όλες τις περιοχές, εκτός από την Ευρώπη, την Ευρασία και τη Μέση Ανατολή, όπου κυριαρχεί το φυσικό αέριο.

Παρ' ολ' αυτά, η παγκόσμια ζήτηση ενέργειας η οποία, όπως προαναφέρθηκε, τις τελευταίες δεκαετίες αυξάνεται κατά 2.3% ανά έτος, αναμένεται να ελαττωθεί σταδιακά μέχρι το 2025 και να υποχωρήσει λίγο πάνω από το 1% ανά έτος, λόγω της συνεχούς βελτίωσης της

ενεργειακής αποδοτικότητας [4]. Η μείωση αυτή, “εικάζεται” ότι θα είναι το αποτέλεσμα διαφόρων γεωπολιτικών ενεργειών, όπως η αποτελεσματικότερη αξιοποίηση των τεχνολογιών εκμετάλλευσης ενέργειας, η άνοδος των τιμών και η τεχνολογική εξέλιξη στην παραγωγή και την κατανάλωση της ενέργειας.

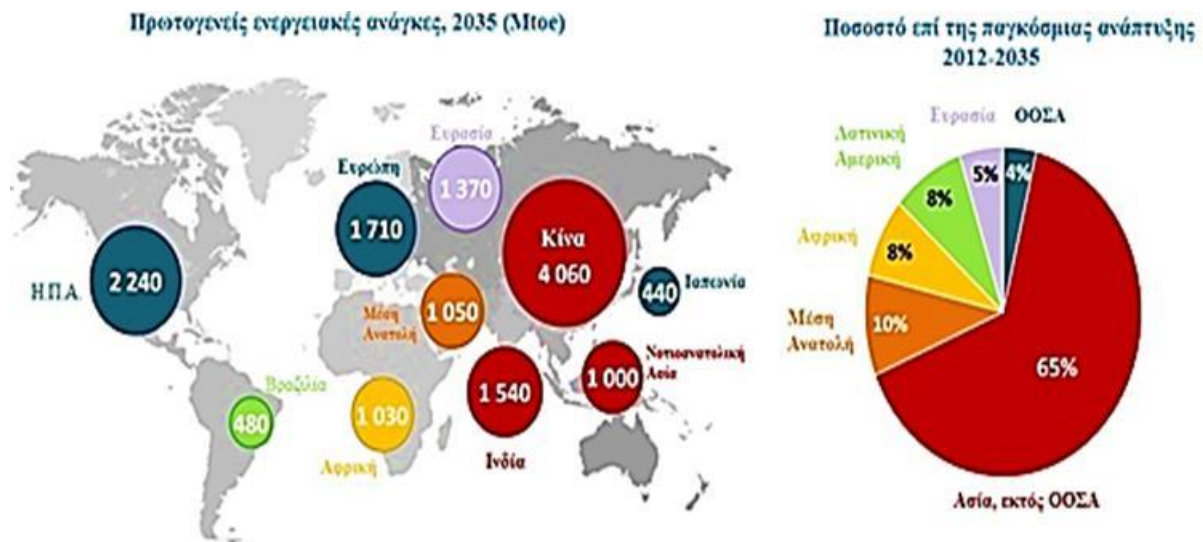
Η κατανομή της ενεργειακής ζήτησης, αναμένεται να αλλάξει δραματικά τα επόμενα χρόνια, με την ενεργειακή κατανάλωση να παραμένει σταθερή σε Ευρώπη, Βόρεια Αμερική, Ιαπωνία και Κορέα, ενώ να αυξάνεται στην υπόλοιπη Ασία (60% της συνολικής κατανάλωσης), τη Μέση Ανατολή και την Αφρική [5].

Από την εποχή της βιομηχανικής επανάστασης μέχρι και σήμερα, οι παραπάνω ενεργειακές ανάγκες, καλύπτονται, ως επί των πλείστον, από τα ορυκτά καύσιμα (π.χ. πετρέλαιο, φυσικό αέριο, άνθρακας), τα οποία αφενός συμβάλλουν στις επερχόμενες κλιματικές αλλαγές (φαινόμενο του θερμοκηπίου, εκπομπές CO₂), αφετέρου, λόγω του πεπερασμένου χαρακτήρα τους, εξαντλούνται με ταχείς ρυθμούς οδηγώντας σε αύξηση των τιμών τους, κυρίως σε περιόδους ενεργειακών κρίσεων και πολέμων. Πιο συγκεκριμένα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.4, το έτος 2014, το 86% της κατανάλωσης ενέργειας σε παγκόσμιο επίπεδο, καλύπτεται από τα ορυκτά καύσιμα. Το υπόλοιπο 14% της παραγωγής ενέργειας σε παγκόσμιο επίπεδο, βασίζεται στα μη ορυκτά καύσιμα. Το μερίδιο των μη ορυκτών καυσίμων, μοιράζεται μεταξύ της πυρηνικής ενέργειας (4%) και των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (10%) [6].



Σχήμα 1.4: Παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας το 2014 [6].

Επιπλέον, ενδιαφέρον αποτελεί το γεγονός ότι σύμφωνα με τις προβλέψεις του International Energy Agency (IEA) του ΟΟΣΑ, τα ορυκτά καύσιμα θα συνεχίσουν να κυριαρχούν στον τομέα της ενέργειας, με τον άνθρακα να κατέχει το μεγαλύτερο μερίδιο [7]. Προβλέπεται μάλιστα ότι μέχρι το 2035, η Κίνα και η Ινδία θα ξεπερνούν σε ενεργειακές απαιτήσεις την Ευρώπη και τις Η.Π.Α. μαζί. Στο Σχήμα 1.5, φαίνεται η προβλεπόμενη κατανάλωση ενέργειας και το ποσοστό συμμετοχής της κάθε περιοχής στην παγκόσμια ανάπτυξη το 2035.

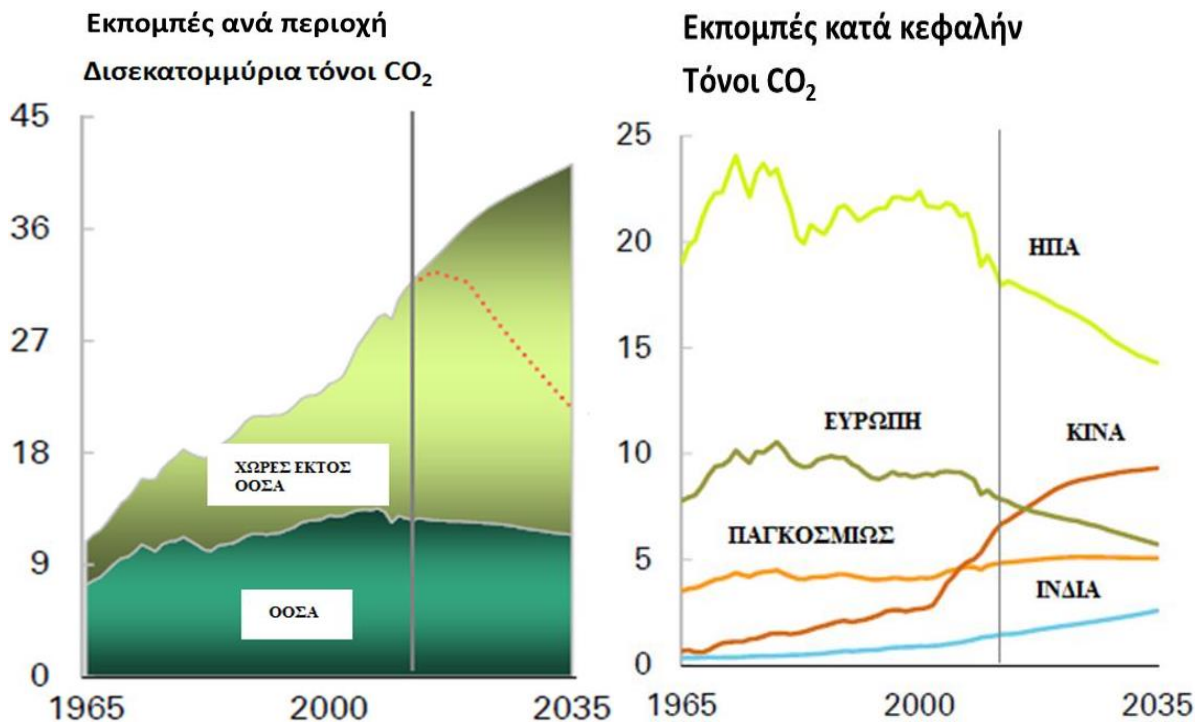


Σχήμα 1.5: Προβλεπόμενες ενεργειακές ανάγκες και ποσοστό επί της παγκόσμιας ανάπτυξης ανά περιοχή (πρόβλεψη 2035) [8].

Επιπροσθέτως, εξίσου υψίστης σημασίας ζήτημα, αποτελεί η επιβάρυνση του περιβάλλοντος από τη χρήση των ορυκτών καυσίμων. Το CO₂, αποτελεί το κυριότερο αέριο προϊόν που απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα μέσω των διαφόρων ανθρωπογενών δραστηριοτήτων και κυρίως μέσω της καύσης των ορυκτών καυσίμων, συμβάλλοντας, κατά αυτό τον τρόπο, σημαντικά στην επιδείνωση του φαινομένου του θερμοκηπίου, καθώς επίσης και στην υπερθέρμανση του πλανήτη. Επιπλέον, ο τρόπος που χρησιμοποιούνται σήμερα τα ορυκτά καύσιμα (ατελής καύση), εκτός του φυσικού αερίου που έχει αρκετά υψηλή μετατροπή προς CO₂ και νερό (προϊόντα πλήρους καύσης), ελευθερώνει στο περιβάλλον και άλλα τοξικά παραπροϊόντα από την καύση τους (κυρίως τοξικό CO).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.6, οι εκπομπές CO₂ από τη χρήση της ενέργειας σε παγκόσμιο επίπεδο, έχουν αυξηθεί κατά 29% ή 1.1% ετησίως. Συγκεκριμένα, το ενεργειακό αποτύπωμα έχει σχεδόν διπλασιαστεί από το 1990 μέχρι το 2035. Η αύξηση των εκπομπών αποδίδεται κυρίως στις οικονομίες που δεν είναι μέλη του ΟΟΣΑ (1.9% ετησίως), ενώ από τα καύσιμα, ο

άνθρακας και το φυσικό αέριο, συμβάλλουν στην αύξηση των εκπομπών κατά ένα ποσοστό της τάξης του 38% το καθένα, ενώ το υπόλοιπο 24% προέρχεται από το πετρέλαιο. Όσον αφορά τις κατά κεφαλήν εκπομπές, φαίνεται ότι η Κίνα θα ξεπεράσει την ΕΕ το 2017 και τις χώρες του ΟΟΣΑ το 2033, παραμένοντας ωστόσο σε χαμηλότερα επίπεδα από τις ΗΠΑ το 2035.



Σχήμα 1.6: Εκπομπές CO₂ από τη χρήση της ενέργειας σε παγκόσμιο επίπεδο, από το 1965 μέχρι το 2035 [9].

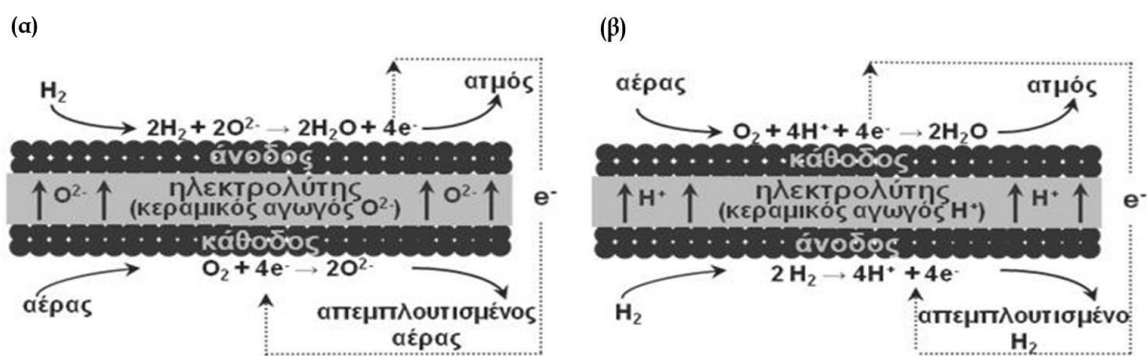
Κατά συνέπεια, κρίνεται επιτακτική η ανάγκη για αναζήτηση νέων φθηνότερων πηγών ενέργειας, ανανεώσιμου χαρακτήρα και φιλικών προς το περιβάλλον, καθώς επίσης και η χρήση περισσότερο αποδοτικών διατάξεων μετατροπής ενέργειας, που αφενός να καταναλώνουν λιγότερο καύσιμο και αφετέρου, να παράγουν λιγότερους ρύπους ανά μονάδα παραγόμενης ισχύος.

Προς αυτή την κατεύθυνση, οι κυψέλες καυσίμου έχουν αναδειχθεί ως μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για καθαρή και αποδοτική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, σε αντίθεση με τις συμβατικές θερμικές μηχανές [10, 11]. Πιο συγκεκριμένα, οι κυψέλες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις άμεσης μετατροπής της χημικής ενέργειας των καυσίμων σε ηλεκτρική, σε υψηλές αποδόσεις και με χαμηλό περιβαλλοντικό αποτύπωμα, παρακάμπτοντας τους θερμοδυναμικούς περιορισμούς που διέπουν τις συμβατικές θερμικές

μηχανές (στρόβιλοι, κινητήρες εσωτερικής καύσης κ.α.). Οι κυψέλες καυσίμου, λειτουργούν χρησιμοποιώντας ως κύριο καύσιμο το υδρογόνο, ένα σημαντικό ενεργειακό φορέα, το οποίο είναι ένα καθαρό καύσιμο, αφού το μοναδικό προϊόν της καύσης του είναι το νερό. Όλα τα παραπάνω, καθιστούν το υδρογόνο, σε συνδυασμό με τις κυψέλες καυσίμου, ως την πλέον φιλική προς το περιβάλλον διεργασία για παραγωγή ενέργειας. Ωστόσο όμως, το υψηλό κόστος κατασκευής και η μη ευελιξία της επιλογής του καυσίμου, εμποδίζουν την ευρεία χρήση και την ταχεία εμπορευματοποίηση των κυψελών καυσίμου [12, 13]. Επιπροσθέτως, η έλλειψη των σχετικών υποδομών μεταφοράς και αποθήκευσης του υδρογόνου, σε συνδυασμό με την περιορισμένη διαθεσιμότητά του, καθότι δε βρίσκεται ελεύθερο στη φύση αλλά παράγεται από το νερό και τους υδρογονάνθρακες δαπανώντας ενέργεια, αποτελούν τα κυριότερα εμπόδια για τη ευρεία χρήση των κυψελών καυσίμου με τροφοδοσία H_2 [11, 14, 15]. Επιπλέον, η σχετικά χαμηλή ογκομετρική ενεργειακή πυκνότητα του υδρογόνου, καθιστά την αποθήκευση και τη μεταφορά του, με τα σημερινά τεχνολογικά δεδομένα, οικονομικά ασύμφωτες, γεγονός που αποτελεί ένα ακόμα εμπόδιο, όσον αφορά το ζήτημα της διάδοσης της συγκεκριμένης τεχνολογίας.

Από την άλλη μεριά, για τα ορυκτά καύσιμα, υπάρχει ήδη μια ευρέως διαδεδομένη υποδομή. Ως εκ τούτου, η αναμόρφωση των εμπορικών καυσίμων υδρογονανθράκων, όπως το ισο-οκτάνιο (προσομοιάζει το μίγμα της βενζίνης), προς παραγωγή υδρογόνου, αποτελεί μια εναλλακτική λύση για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε υψηλές αποδόσεις [12, 16, 17]. Ωστόσο όμως, η διεργασία αυτή, βασίζεται στα ορυκτά καύσιμα και κατ'επέκταση, συνδέεται με την εκπομπή περιβαλλοντικών ρύπων. Το ολοένα αυξανόμενο ενδιαφέρον σχετικά με τη μείωση των ατμοσφαιρικών ρύπων, σε συνδυασμό με την αύξηση της ζήτησης για ενέργεια, έχουν προσελκύσει την προσοχή στην παραγωγή υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές. Προς αυτή την κατεύθυνση, η αιθανόλη εμφανίζεται επίσης ως μια ελκυστική πρώτη ύλη (τροφοδοσία) για την παραγωγή H_2 , λόγω της σχετικά υψηλής περιεκτικότητάς της σε υδρογόνο, της διαθεσιμότητάς της, της μη τοξικότητάς της, καθώς επίσης και της ευκολίας στο χειρισμό, την αποθήκευση και τη μεταφορά της. Σημαντικό είναι επίσης το γεγονός ότι η αιθανόλη, μπορεί να παραχθεί κατά τρόπο ανανεώσιμο, μέσω της ζύμωσης διαφόρων πηγών βιομάζας (βιο-αιθανόλη). Γενικότερα, η χρήση των βιοκαυσίμων για την παραγωγή υδρογόνου, προσφέρει σημαντικά περιβαλλοντικά οφέλη, δεδομένου ότι το παραγόμενο CO_2 είναι δυνατό να ανακυκλωθεί, μέσω της φωτοσύνθεσης, κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης της βιομάζας.

Από τους διάφορους τύπους κυψελών καυσίμου, αυτές των κεραμικών ηλεκτρολυτών στερεών οξειδίων (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs), εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας τους, διαθέτουν ευελιξία στο καύσιμο τροφοδοσίας. Συνεπώς, οι SOFCs, δύνανται να αποτελέσουν μια πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για την άμεση μετατροπή και την απευθείας χρήση της ενέργειας των συμβατικών και ανανεώσιμων καυσίμων υδρογονανθράκων, όπως το φυσικό αέριο, η βενζίνη, το ντίζελ και η κηροζίνη, σε κυψέλες καυσίμου [15, 17, 18-22]. Αυτό κατά βάση οφείλεται στη δυνατότητα που έχουν να αναμορφώνουν εσωτερικά στην κυψέλη καυσίμου τους υδρογονάνθρακες. Ένα ακόμα πλεονέκτημα αυτού του τύπου κυψελών καυσίμου, είναι ότι παρουσιάζουν σχετική ευελιξία ως προς το χρησιμοποιούμενο καύσιμο (από καθαρό υδρογόνο, φυσικό αέριο και βιοαέριο έως ακόμη και συμβατική βενζίνη) και επιτυγχάνουν αποδόσεις σε ηλεκτρική ισχύ που ξεπερνούν το 60% της θερμογόνου δύναμης του καυσίμου, με την ταυτόχρονη παραγωγή θερμότητας υψηλής ποιότητας (800–1000 °C). Η υψηλής ποιότητας θερμότητα που εκλύεται από τα SOFCs, επιτρέπει την απευθείας σύζευξή τους με αέριο- ή άτμο-στροβίλους και αυξάνει την ηλεκτρική απόδοση της συνολικής διεργασίας ακόμη και πάνω από 75%, ενώ εξαιρετικό ενδιαφέρον αποτελεί το γεγονός ότι εμφανίζουν τις παραπάνω αποδόσεις ανεξάρτητα του μεγέθους τους [12, 23].



Σχήμα 1.7: Αρχή λειτουργίας κεραμικών κυψελών καυσίμου αγωγών οξυγόνου (α) και πρωτονίων (β).

Τις προηγούμενες δεκαετίες, από τις κεραμικές κυψέλες καυσίμου (Σχήμα 1.7), το ερευνητικό ενδιαφέρον είχε στραφεί αποκλειστικά σε αυτές των αγωγών οξυγόνου, εξαιτίας της μηχανικής αντοχής και της υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας των αντίστοιχων κεραμικών ηλεκτρολυτών. Με την ανακάλυψη όμως, τη δεκαετία του '80, των μικτών οξειδίων (κεραμικών) υψηλής πρωτονιακής αγωγιμότητας, διαφάνηκε η προοπτική των κεραμικών κυψελών αγωγών πρωτονίων (H⁺-SOFCs) [24-28]. Στις κυψέλες αυτές:

- τα προϊόντα της καύσης (ατμός) δεν αναμιγνύονται με το καύσιμο, σε αντίθεση με τις κυψέλες αγωγών οξυγόνου, στις οποίες η αραιώση του καυσίμου αφενός ελαττώνει το δυναμικό λειτουργίας και την ηλεκτρική τους απόδοση και αφετέρου, δεν επιτρέπει την πλήρη μετατροπή του υδρογόνου στην άνοδο (συντελεστής χρήσης καυσίμου έως 80 %)
- είναι εφικτή η έως και 100 % χρήση του καυσίμου, από τη στιγμή που στο θάλαμο της ανόδου η συγκέντρωση του υδρογόνου δεν ελαττώνεται
- Επιπλέον, οι κεραμικές κυψέλες πρωτονίων, προσφέρουν νέες προοπτικές στην κατεύθυνση της “χημικής συμπαραγωγής”, δηλαδή της ταυτόχρονης παραγωγής ηλεκτρικής/θερμικής ισχύος και προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας.

Από την άλλη μεριά, στην καρδιά της πρωτοπόρου τεχνολογίας των κεραμικών κυψελών αγωγών πρωτονίων, βρίσκεται η επιστήμη της σύνθεσης και της εφαρμογής των αντίστοιχων στερεών ηλεκτρολυτών. Οι κεραμικοί πρωτονιακοί αγωγοί αιχμής, είναι περοβοκίτες γενικού τύπου ABO_3 (A: Sr ή Ba, B: Ce, Zr ή Ti) μερικώς υποκατεστημένοι στη θέση B. Από τα παραπάνω υλικά, οι περοβοκίτες με βάση το $BaCeO_3$, είναι αυτοί με την υψηλότερη πρωτονιακή αγωγιμότητα. Ειδικά ο περοβοκίτης $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-a}$ (BZY), συνδυάζει, εξαιρετικά, την υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα (υψηλότερη των κεραμικών $BaCeO_3$) και τη χημική σταθερότητα, με αποτέλεσμα να αναγνωρίζεται ως μία από τις πλέον ενδιαφέρουσες μητρικές ενώσεις για την ανάπτυξη πρωτονιακών αγωγών.

Στο πλαίσιο αυτό, κατά τη λειτουργία της διάταξης κυψέλης κεραμικών αγωγών πρωτονίων ως κυψέλη καυσίμου (Σχήμα 1.7), το H_2 , το οποίο όπως προαναφέρθηκε, αποτελεί το καταλληλότερο καύσιμο για όλους τους τύπους των κυψελών καυσίμων, τροφοδοτείται στο θάλαμο της ανόδου (Σχήμα 1.7.β), όπου μετατρέπεται σε H^+ σύμφωνα με την αντίδραση:



τα οποία, μέσω του στερεού ηλεκτρολύτη, μεταφέρονται στην κάθοδο, λόγω της διαφοράς του χημικού δυναμικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, όπου και οξειδώνονται από τον αέρα (συμβατική λειτουργία) προς H_2O :



Η διαφορά του χημικού δυναμικού, συντηρείται από τη συνεχή τροφοδοσία H₂ (ή μίας ένωσης που περιέχει H₂) στην άνοδο και τη συνεχή τροφοδοσία O₂ (ή άλλου οξειδωτικού) στην κάθοδο, το οποίο καταναλώνει τα H⁺. Επιπλέον, τόσο η ανοδική αφυδρογόνωση των πρόδρομων ενώσεων H₂, όσο και η καθοδική υδρογόνωση των οξειδωτικών, μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας, και η διάταξη να λειτουργεί ως κυψέλη χημικής συμπαραγωγής:



Το εύρος δυναμικών της παραπάνω αυθόρμητης λειτουργίας, εκτείνεται από την τιμή ανοικτού κυκλώματος (καθορίζεται από την ελεύθερη ενέργεια της συνολικής αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στην κυψέλη), έως την τιμή 0 Volt. Τα αυθόρμητα αυτά όρια λειτουργίας, μπορούν να παραβιαστούν επιβάλλοντας, εξωτερικά, ρεύμα στην κυψέλη και σε ηλεκτρικό δυναμικό εκτός των προαναφερθέντων αυθόρμητων ορίων. Με τον τρόπο αυτό, η διάταξη δεν παράγει, αλλά καταναλώνει ηλεκτρική ισχύ, με αντάλλαγμα την ακόμη μεγαλύτερη ηλεκτροχημική τροφοδοσία H⁺ στην κάθοδο, οπότε και θεωρείται ότι λειτουργεί ως ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας.

Το κυριότερο πρόβλημα όμως που προκύπτει από την απευθείας χρήση των υδρογονανθράκων σε κυψέλες καυσίμου, σχετίζεται με την αναπόφευκτη εναπόθεση άνθρακα στο ηλεκτρόδιο της ανόδου και κατά συνέπεια, τη ραγδαία απενεργοποίησή του και την υποβάθμιση της ηλεκτροχημικής απόδοσης της κυψέλης. Τα κεραμομοταλλικά μίγματα Ni, είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά για ηλεκτρόδια καυσίμου (ανόδους) σε SOFCs. Όμως, τα συγκεκριμένα υλικά, εννοούν τις εναποθέσεις άνθρακα, ενώ ταυτόχρονα εμφανίζουν ταχεία απενεργοποίηση, όταν εκτίθενται σε μίγματα καυσίμων υδρογονανθράκων [29-33]. Συνεπώς, υψίστης σημασίας, αποτελεί η εύρεση νέων βελτιωμένων υλικών για χρήση τους ως ανοδικά ηλεκτρόδια σε SOFCs άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες, τα οποία θα πρέπει να παρουσιάζουν σημαντικές ιδιότητες όπως, υψηλή απόδοση, επαρκή καταλυτική ενεργότητα κατά την αντίδραση της εσωτερικής αναμόρφωσης, ανοχή και ανθεκτικότητα σε εναποθέσεις άνθρακα. Περαιτέρω, από ηλεκτροχημικής άποψης, οι ηλεκτρο-καταλύτες αυτοί, θα πρέπει να επιδεικνύουν επαρκή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, ηλεκτρο-καταλυτική ενεργότητα, οξειδο-αναγωγική σταθερότητα, καθώς και χημική και θερμική συμβατότητα με το στερεό ηλεκτρολύτη και με τα υπόλοιπα υλικά που απαρτίζουν την κυψέλη καυσίμου [34].

Βάση, λοιπόν, όλων των προαναφερθέντων, σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής, ήταν η επιλογή, η σύνθεση και ο φυσικοχημικός/ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός αποδοτικών υλικών για χρήση τους ως ανοδικά ηλεκτρόδια σε εφαρμογές κυψελών καυσίμου αγωγών πρωτονίων που χρησιμοποιούν ως τροφοδοσία διαφορετικά του H_2 καύσιμα. Επιπλέον, στα πλαίσια της διατριβής, πραγματοποιήθηκε η κατασκευή πειραματικών κυψελών κεραμικών αγωγών πρωτονίων και η εφαρμογή των διατάξεων αυτών σε διεργασίες τόσο κυψέλης καυσίμου, όσο και ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα με έμφαση, κατά κύριο λόγο, στην αντίδραση της αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου, το οποίο αποτελεί υποκατάστατο του μίγματος των υδρογονανθράκων που περιέχονται στη συμβατική βενζίνη και της βιο-αιθανόλης, η οποία είναι ένα από τα πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενα βιοκαύσιμα.

1.2 Δομή διδακτορικής διατριβής

Η παρούσα διδακτορική διατριβή, αποτελείται από έντεκα Κεφάλαια. Αρχικά αναλύθηκε η αναγκαιότητα για εξεύρεση αποδοτικών και περιβαλλοντικά φιλικών διατάξεων μετατροπής ενέργειας, ώστε να αντιστραφεί η σημερινή τάση, που διαγράφεται περιβαλλοντικά ζοφερή, όπου το μεγαλύτερο τμήμα των ενεργειακών αναγκών καλύπτεται από τη χρήση ορυκτών καυσίμων σε συμβατικούς θερμικούς κύκλους. Στην κατεύθυνση αυτή, προτείνεται η χρήση κυψελών καυσίμου στερεών οξειδίων πρωτονιακής αγωγιμότητας (H^+ -SOFCs) με άμεση τροφοδοσία συμβατικών (ισο-οκτάνιο) και ανανέωσιμων (βιο-αιθανόλη) καυσίμων, συνδυασμός που δύναται να συμβάλλει σε σημαντικό βαθμό σε ένα αειφόρο ενεργειακό μέλλον (Κεφάλαιο 1).

Στα Κεφάλαια (2-4) που ακολουθούν, παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαρθο επί του οποίου βασίστηκε η διεξαγωγή της εν λόγω έρευνας. Συγκεκριμένα, στο Κεφάλαιο 2, περιγράφονται αναλυτικά οι βασικές τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου. Έπειτα, στο ίδιο Κεφάλαιο, παρατίθεται μία εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση που σχετίζεται με τις ερευνητικές προσπάθειες (καταλυτικά συστήματα, συνθήκες αντίδρασης, αποδόσεις προς υδρογόνο, προβλήματα που οφείλονται σε εναποθέσεις άνθρακα) που έχουν διεξαχθεί προς την κατεύθυνση της αναμόρφωσης τόσο των ανώτερων υδρογονανθράκων, όσο και της βιο-αιθανόλης. Στο Κεφάλαιο 3, αρχικά πραγματοποιείται μία αρκετά εκτεταμένη αναφορά στους στερεούς ηλεκτρολύτες και στις αρχές λειτουργίας των κελίων στερεών ηλεκτρολυτών. Πιο συγκεκριμένα, σε ένα πρώτο στάδιο, παρατίθενται πληροφορίες σχετικά με τις γενικές ιδιότητες των στερεών ηλεκτρολυτών και τις κατηγορίες στις οποίες

διακρίνονται. Στη συνέχεια, γίνεται αναφορά στους αγωγούς ιόντων H^+ και τη διάκριση τους σε διάφορες κατηγορίες. Ιδιαίτερη βαρύτητα δίνεται στους πρωτονιακούς αγωγούς υψηλής θερμοκρασίας (HTPC), κατηγορία στην οποία ανήκουν οι πρωτονιακοί αγωγοί που βασίζονται σε μικτά οξειδία τύπου περοβοκίτη. Ακολούθως, περιγράφονται τα γενικά χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες των υλικών με δομή περοβοκίτη και δίνεται έμφαση στους πρωτονιακούς αγωγούς αυτού του τύπου, αφού στη συγκεκριμένη κατηγορία ανήκουν οι πρωτονιακοί αγωγοί που χρησιμοποιήθηκαν για τις ανάγκες της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Επίσης, ακολουθεί σύντομη αναφορά στις εφαρμογές τους. Σε επόμενη ενότητα του ίδιου κεφαλαίου, περιγράφονται αναλυτικά οι ηλεκτροχημικές τεχνικές λειτουργίας των ηλεκτροχημικών κελίων, της ποτενσιομετρίας στερεού ηλεκτρολύτη και της ηλεκτροχημικής άντλησης ιόντων. Στη συνέχεια, γίνεται εκτενής αναφορά σε μελέτες της βιβλιογραφίας, οι οποίες αφορούν σε Πρωτονιακής Αγωγιμότητας Αντιδραστήρες Μembrάνης Στερεού Ηλεκτρολύτη (PCMRs). Ακολουθεί ανάλυση των αρχών λειτουργίας των κυψελών καυσίμου, καθώς επίσης και περιγραφή των διαφόρων τύπων τους. Το ενδιαφέρον εστιάζεται στις κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων και στα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους, συγκριτικά με τις άλλες κατηγορίες. Επιπλέον, παρατίθεται μία ενότητα στην οποία γίνεται περιγραφή των διαφόρων υλικών τα οποία θεωρούνται κατάλληλα για ανοδικά και καθοδικά ηλεκτρόδια. Τέλος, αναφέρονται οι βασικές αρχές της ηλεκτροχημείας ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων. Το Κεφάλαιο 4, αναφέρεται σε μια εκτενή ανασκόπηση της βιβλιογραφίας σε υλικά που έχουν αναπτυχθεί και εξεταστεί ως ανοδικά ηλεκτρόδια σε SOFCs άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες.

Ακολουθεί το πειραματικό μέρος της διατριβής (Κεφάλαιο 5), όπου περιγράφεται η πειραματική διάταξη, στην οποία διεξήχθησαν τόσο οι καταλυτικές, όσο και οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις. Επίσης, παρουσιάζεται η μέθοδος παρασκευής των καταλυτών/ανοδικών ηλεκτροδίων, καθώς και ο τρόπος σύνδεσης των υπόλοιπων αναλυτικών/ηλεκτροχημικών συσκευών, προκειμένου να πραγματοποιηθεί το σύνολο των πειραματικών μετρήσεων. Επιπλέον, αναλύονται οι τεχνικές μέτρησης, οι οποίες σχετίζονται με το φυσικοχημικό και τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό των καταλυτών/ηλεκτροδίων. Ακόμη, παρουσιάζονται οι αναλυτικές συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν για τις ανάγκες διεξαγωγής των πειραματικών μετρήσεων, ενώ, σε κάθε περίπτωση, περιγράφεται και η αρχή λειτουργίας των εν λόγω διατάξεων.

Κατόπιν, στα Κεφάλαια 6-10, παρατίθενται και αναλύονται τα πειραματικά αποτελέσματα που εξήχθησαν στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Συγκεκριμένα, στο Κεφάλαιο 6, διερευνήθηκε διεξοδικά η σκοπιμότητα της ρύθμισης των επιφανειακών, καθώς επίσης και των δομικών χαρακτηριστικών των καταλυτών που βασίζονται σε Cu, μέσω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος ή μετάλλου-μέταλλου. Στόχος, ήταν η διερεύνηση των επιδράσεων στις φυσικοχημικές ιδιότητες (αναγωγιμότητα, οξειδωτική κατάσταση ενεργού φάσης) των καταλυτών που βασίζονται σε Cu από τη σύσταση του υποστρώματος και της ενεργού φάσης. Αυτή η προσέγγιση συσχέτισης των επιφανειακών και φυσικοχημικών ιδιοτήτων των σύνθετων καταλυτικών συστημάτων με την απόδοσή τους σε διάφορες καταλυτικές διεργασίες, μπορεί να παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για την επιθυμητή τροποποίηση των καταλυτικών συστημάτων είτε δομικά ή και επιφανειακά ανάλογα με το είδος της καταλυτικής διεργασίας.

Στα Κεφάλαια 7, 8 και 9, περιλαμβάνονται τα αποτελέσματα της καταλυτικής ατμο-αναμόρφωσης του $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ και της αιθανόλης, στα εκάστοτε παρασκευασθέντα καταλυτικά συστήματα. Πιο συγκεκριμένα, στο Κεφάλαιο 7, διερευνήθηκε η αναμόρφωση με υδρατμούς του ισο-οκτανίου σε καταλύτες Cu υποστηριγμένους σε οξειδία σπάνιων γαιών (La_2O_3 , CeO_2 , Sm_2O_3 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Gd_2O_3), με σκοπό να βρεθεί ένας ενεργός και ταυτόχρονα σταθερός καταλύτης, με απώτερο στόχο τη χρήση του σε εφαρμογές SOFCs άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες. Σε μια δεύτερη φάση, (Κεφάλαιο 8), μελετήθηκε η σκοπιμότητα της ενίσχυσης της απόδοσης, καθώς επίσης και της σταθερότητας των καταλυτών Cu/ CeO_2 , κατά την αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης, με τη χρήση ενεργών καταλυτικών φορέων (CeO_2) ή/και δι-μεταλλικών φάσεων. Διάφορες παράμετροι, που αφορούν την επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας (600-800 °C), του λόγου ατμού/άνθρακα (1-3), της φόρτισης σε Cu (15, 20, 25 % κ.β.), της φύσης του φορέα ($\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_δ$, Ln: Sm, Pr, Nd, La, Gd), του χρόνου παραμονής σε αντιδρών μίγμα και του λόγου Cu/Co των καταλυτών $\text{Cu}_{20-x}\text{Co}_x/\text{CeO}_2$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$ % κ.β.), στην καταλυτική ενεργότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα κατά την αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης, εξετάστηκαν διεξοδικά.

Στη συνέχεια (Κεφάλαιο 9), μελετήθηκε η αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης σε καταλύτες διαφορετικών μετάλλων μετάπτωσης (Fe, Co, Ni, Cu) υποστηριγμένων σε CeO_2 . Κατά παρόμοιο τρόπο και σε αυτή την περίπτωση της τροφοδοσίας, εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας (400-800 °C), του χρόνου παραμονής σε αντιδρών μίγμα (0-24

ώρες), του λόγου ατμού/άνθρακα (S/C) (0.5, 1.5, 3, 6), καθώς επίσης και της φόρτισης σε μέταλλο (0-30 % κ.β.), στη συμπεριφορά ενεργότητας και σταθερότητας.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε όλες τις περιπτώσεις των καταλυτικών συστημάτων που μελετήθηκαν, πραγματοποιήθηκε, επιπλέον, μία εκτεταμένη μελέτη χαρακτηρισμού (BET, SEM/EDX, TPR, XRD, XPS), προκειμένου να εξεταστεί περαιτέρω η σχέση μεταξύ των φυσικοχημικών και επιφανειακών χαρακτηριστικών των καταλυτών και της επίδοσής τους κατά τις αντιδράσεις της ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου και της αιθανόλης, αντίστοιχα.

Στο τελευταίο πειραματικό Κεφάλαιο 10, παρατίθενται τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων που προέκυψαν κατά την τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου-αδρανούς, ισο-οκτανίου/H₂O και αιθανόλης/H₂O σε κεραμική κυψέλη πρωτονιακής αγωγιμότητας βασισμένη σε στερεό ηλεκτρολύτη BZY και με χρήση Co/CeO₂ ως ανοδικού ηλεκτροδίου, η οποία χρησιμοποιήθηκε τόσο ως ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας μεμβράνης, όσο και ως κυψέλη καυσίμου. Συγκεκριμένα, για τα παραπάνω τρία μίγματα τροφοδοσίας, παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που ανέκυψαν από τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις των φαινομένων πόλωσης, της φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης και της κυψέλης καυσίμου, ενώ ταυτόχρονα, προσδιορίζονται και αναλύονται οι σημαντικοί ηλεκτροχημικοί παράμετροι (πυκνότητα ανταλλαγής ρεύματος, ολική αντίσταση και αντίσταση ηλεκτροδίου, πυκνότητα ισχύος) που καθορίζουν την ηλεκτροχημική απόδοση των προτεινόμενων διατάξεων.

Τέλος, η διατριβή ολοκληρώνεται με τη συγκέντρωση και την παρουσίαση των κυριότερων συμπερασμάτων που εξήχθησαν, καθώς επίσης και με προτάσεις για μελλοντική έρευνα (Κεφάλαιο 11).

Βιβλιογραφία

[1] US Census Bureau. Global Population Estimates for 2015. United States Census Bureau, <http://www.census.gov/en.html>; 2015.

[2] Abdeen MO. Energy, environment and sustainable development. Renewable Sustainable Energy Rev 2008;12:2265-300.

[3] BP Statistical Review of World Energy, bp.com/statisticalreview#BPstats; June 2014.

- [4] European Commission. World Energy Technology Outlook 2050. http://ec.europa.eu/research/energy/pdf/weto-h2_key_en.pdf.
- [5] International Energy Agency. World Energy Outlook 2014. <https://www.iea.org/Textbase/npsum/WEO2014SUM.pdf>; 2014.
- [6] Energy Matters euanmears.com BP 2015 data (<http://euanmearns.com/global-energy-trends-bp-statistical-review-2015/>).
- [7] IEA 2013. WORLD ENERGY OUTLOOK, FACTSHEET; 2013.
- [8] IEA World Energy Outlook; 2013.
- [9] BP Energy Outlook 2035, bp.com/energyoutlook#Bpstats; January 2014.
- [10] Zhao Y, Xia C, Jia L, Wang Z, Li H, Yu J, Li Y. Recent progress on solid oxide fuel cell: Lowering temperature and utilizing non-hydrogen fuels. *Int J Hydrogen Energy* 2013; <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.077>.
- [11] Lutz AE, Larson RS, Keller JO. Thermodynamic comparison of fuel cells to the Carnot Cycle. *Int J Hydrogen Energy* 2002;27(10):1103-11.
- [12] Marnellos GE, Athanasiou C, Makridis SS, Kikkinides ES. Integration of hydrogen energy technologies in autonomous power systems. In: Zoulias EI, Lymberopoulos N, editors. *Hydrogen based Autonomous Power Systems*, London: Springer Eds; 2008, p. 23-81.
- [13] Katzer JR, Ramage MP, Sapre AV. Petroleum refining: Poised for profound changes. *Chem Eng Prog* 2000;96(7):41-51.
- [14] Gorte RJ, Kim H, Vohs JM. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbon. *J Power Sources* 2002;106(1-2):10-5.
- [15] Gorte RJ, Vohs JM, McIntosh S. Recent developments on anodes for direct fuel utilization in SOFC. *Solid State Ionics* 2004;175(1-4):1-6.
- [16] Takeichi N, Senoh H, Yokota T, Tsuruta H, Hamada K, Takeshita HT, Tanaka H, Kiyobayashi T, Takano T, Kuriyama N. Hybrid hydrogen storage vessel, a novel high-pressure hydrogen storage vessel combined with hydrogen storage material. *Int J Hydrogen Energy* 2003;28(10):1121-9.
- [17] Palma V, Ricca A, Ciambelli P. Fuel cell feed system based on H₂ production by a compact multi-fuel catalytic ATR reactor. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38(1):406-16.
- [18] Gorte RJ, Vohs JM. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. *J Catal* 2003;216(1-2):477-86.
- [19] Zhang Z, Barnett SA. Solid oxide fuel cells operated by internal partial oxidation reforming of iso-octane. *J Power Sources* 2006;155(2):353-7.

- [20] Zhang Z, Barnett SA. Operation of ceria-electrolyte solid oxide fuel cells on iso-octane-air fuel mixtures. *J Power Sources* 2006;157(1):422-9.
- [21] Dhir A, Kendall K. Microtubular SOFC anode optimisation for direct use on methane. *J Power Sources* 2008;181(2):297-303.
- [22] Ding D, Liu Z, Li L, Xia C. An octane-fueled low temperature solid oxide fuel cell with Ru-free anodes. *Electrochem Commun* 2008;10(9):1295-8.
- [23] Boudghene Stambouli A, Traversa E. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. *Renewable Sustainable Energy Rev* 2002;6:297-306.
- [24] Norby T. Ceramic proton and mixed proton-electron conductors in Membranes for energy conversion applications. *J Chem Eng Jpn* 2007;40(13):1166-71.
- [25] Iwahara H. Proton conducting ceramic membranes and hydrogen devices. *Proc of the 9th Int Conference on Inorganic membranes, Lillehammer, Norway; 2006, p. 48-59.*
- [26] Kreuer K. Proton-conducting oxides. *Annu Rev Mater Res* 2003;33:333-59.
- [27] Kreuer K, Paddison S, Spohr E, Schuster M. Transport in proton conductors for fuel cell applications: simulations, elementary reactions and phenomenology. *Chem Rev* 2004;104:4637-78.
- [28] Meng G, Ma G, Ma Q, Peng R, Liu X. Ceramic membrane fuel cells based on solid proton electrolytes. *Solid State Ionics* 2007;178:697-703.
- [29] He H, Vohs JM, Gorte RJ. Carbonaceous deposits in direct utilization hydrocarbon SOFC anode. *J Power Sources* 2005;144(1):135-40.
- [30] Ormerod RM. Solid oxide fuel cells. *Chem Soc Rev* 2003;32(1):17-28.
- [31] Saunders GJ, Kendall K. Reactions of hydrocarbons in small tubular SOFCs. *J Power Sources* 2002;106(1-2):258-63.
- [32] Saunders GJ, Preece J, Kendall K. Formulating liquid hydrocarbon fuels for SOFCs. *J Power Sources* 2004;131(1-2):23-6.
- [33] Costa-Nunes O, Gorte RJ, Vohs JM. Comparison of the performance of Cu-CeO₂-YSZ and Ni-YSZ composite SOFC anodes with H₂, CO and syngas. *J Power Sources* 2005;141(2):241-9.
- [34] Brett DJL, Atkinson A, Brandon NP, Skinner SJ. Intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Chem Soc Rev* 2008;37:1568-78.

Κεφάλαιο 2^ο

Τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου- Αναμόρφωση υδρογονανθράκων και αιθανόλης

2.1 Εισαγωγή

Τα συσχετιζόμενα προβλήματα της ενέργειας και του περιβάλλοντος, συγκαταλέγονται ανάμεσα στις μεγαλύτερες προκλήσεις που αντιμετωπίζει η παγκόσμια κοινότητα, ιδιαίτερα όσον αφορά τον αειφόρο χαρακτήρα της ενέργειας, καθώς και τις αναπόφευκτες εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα, που προέρχονται από τη χρήση των ορυκτών καυσίμων.

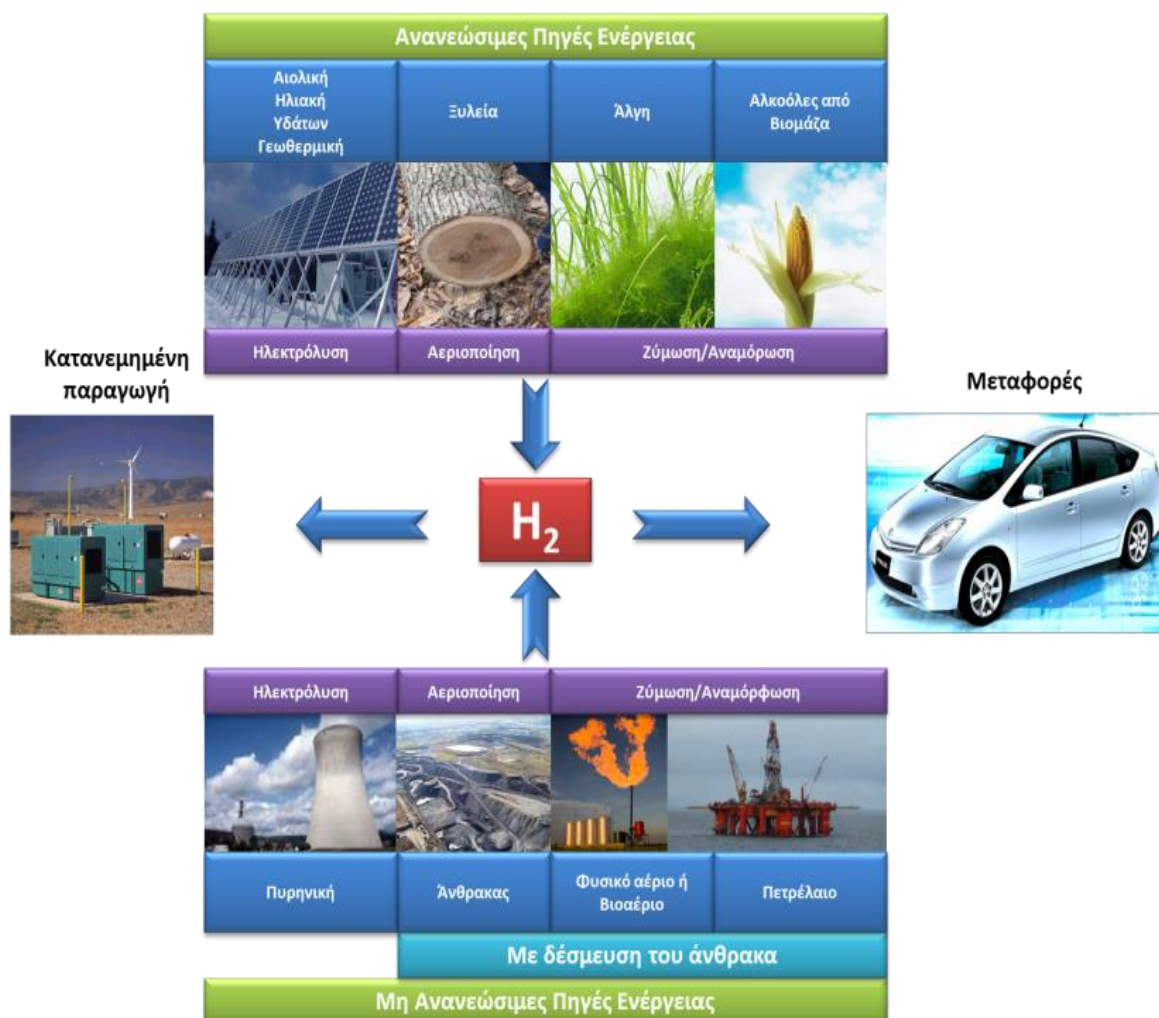
Πολλοί επιστήμονες, συμφωνούν ότι η λύση σε αυτά τα παγκόσμια προβλήματα είναι δυνατό να προέλθει αν υποκατασταθεί, έστω και μερικώς, το υφιστάμενο σύστημα παραγωγής ενέργειας, το οποίο βασίζεται στα ορυκτά καύσιμα, από το υδρογόνο, το οποίο μπορεί να μην αποτελεί πηγή ενέργειας, αλλά αδιαμφισβήτητα αποτελεί ένα σημαντικό ενεργειακό 'φορέα'. [1, 2]. Σήμερα, η ετήσια παραγωγή του υδρογόνου προσεγγίζει τους 0.1 Gt, εκ των οποίων το 98% προέρχεται από τη διεργασία της αναμόρφωσης των ορυκτών καυσίμων. Παγκοσμίως, σύμφωνα με τον Konieczny και τους συνεργάτες του (2008), περίπου το 48% του υδρογόνου παράγεται από το φυσικό αέριο, το 30% από το πετρέλαιο, το 18% από τον άνθρακα και το υπόλοιπο 4% προέρχεται από την ηλεκτρόλυση του νερού.

Το κατά βάρος ποσό της ενέργειας που παράγεται κατά την καύση του υδρογόνου, είναι το μεγαλύτερο, σε σύγκριση με κάθε άλλο καύσιμο. Το υδρογόνο, είναι το πλέον άφθονο στοιχείο στον πλανήτη και θεωρείται ως μια βιώσιμη και καθαρή πηγή ενέργειας, καθώς κατά τη διεργασία της καύσης του εκπέμπει μόνο υδρατμούς με μηδενικές εκπομπές CO₂. Το αέριο υδρογόνο, είναι ελαφρύτερο από τον αέρα και κατά συνέπεια, διαχέεται πολύ γρήγορα στην ατμόσφαιρα. Αυτός είναι και ο λόγος, που το υδρογόνο ως αέριο, δε βρίσκεται ελεύθερο στη φύση. Διαθέτει πολύ ευρύτερα όρια ανάφλεξης στον αέρα (4%-75% κ.ο.) σε σχέση με το μεθάνιο (5,3%-15% κ.ο.) και τη βενζίνη (1%-7.6% κ.ο.) [3].

Το υδρογόνο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο απ' ευθείας σε έναν κινητήρα εσωτερικής καύσης (ICE), κατά τρόπο που δε διαφέρει από τους κινητήρες αυτοκινήτων που λειτουργούν με βενζίνη [4], παρέχοντας θετικά αποτελέσματα όπως: η γρήγορη ταχύτητα καύσης, ο υψηλός αριθμός οκτανίων, η μηδενική τοξική δράση και η μηδενική πιθανότητα σχηματισμού όζοντος. Η χρήση του όμως σε κυψέλες καυσίμου, διατάξεις οι οποίες μετατρέπουν τη χημική ενέργεια του καυσίμου άμεσα σε ηλεκτρική, είναι περισσότερο ελκυστική, εξαιτίας των ιδιαίτερα υψηλών αποδόσεων που μπορούν να επιτευχθούν σε αυτά τα συστήματα μετατροπής ενέργειας [5, 6].

Για την παραγωγή του υδρογόνου, μπορούν να χρησιμοποιηθούν όλες ανεξαιρέτως οι πηγές πρωτογενούς ενέργειας [7, 2]. Η παραγωγή υδρογόνου από τα ορυκτά καύσιμα, συνδέεται με τη συμπαραγωγή εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), το οποίο θεωρείται ως ο κύριος υπεύθυνος για το "φαινόμενο του θερμοκηπίου" [8]. Αντιθέτως, το υδρογόνο που παράγεται από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, όπως π.χ., η αιολική, η ηλιακή ενέργεια και η βιομάζα, καθώς είναι απαλλαγμένο από τις εκπομπές CO₂, αποτελεί την ιδανικότερη λύση

για παραγωγή ενέργειας με μηδενικό ανθρακικό αποτύπωμα [9]. Όλα τα παραπάνω, αποτυπώνονται παραστατικά στο Σχήμα 2.1, όπου παριστάνονται όλοι οι πιθανοί συνδυασμοί παραγωγής υδρογόνου, τόσο από τα ορυκτά καύσιμα, όσο και από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας καθώς επίσης και από την πυρηνική ενέργεια.



Σχήμα 2.1: Πιθανοί συνδυασμοί παραγωγής H₂ και τελικής χρήσης του ως καύσιμο.

2.2 Ανασκόπηση των συμβατικών διεργασιών παραγωγής H₂

Οι διάφορες τεχνολογίες που έχουν ως αντικείμενο την επεξεργασία των καυσίμων, μετατρέπουν μια χημική ένωση, που περιέχει υδρογόνο, σε ένα αέριο μίγμα πλούσιο σε υδρογόνο. Η αναμόρφωση του μεθανίου, είναι σήμερα η πλέον κοινή μέθοδος παραγωγής υδρογόνου, που χρησιμοποιείται σε βιομηχανική αλλά και σε εμπορική κλίμακα. Στην παρούσα ενότητα, θα παρουσιαστούν ακόμη η αναμόρφωση των υδρογονανθράκων, η αναμόρφωση πλάσματος, η αναμόρφωση σε υδατική φάση, η διεργασία της πυρόλυσης καθώς επίσης και οι μέθοδοι παραγωγής H₂ από το H₂O.

2.3 Αναμόρφωση υδρογονανθράκων

Υπάρχουν τρεις βασικές τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υδρογόνου από υδρογονάνθρακες [6]: η αναμόρφωση, η μερική οξείδωση (Partial Oxidation, POX) και η αυτόθερμη αναμόρφωση (Autothermal Reforming, ATR). Ο Πίνακας 2.1, συνοψίζει τα πλεονεκτήματα και τις προκλήσεις των συγκεκριμένων διεργασιών. Η μέθοδος της αναμόρφωσης, παράγει ένα αέριο μίγμα που αποτελείται κυρίως από υδρογόνο, μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα. Η ενδόθερμη αναμόρφωση των υδρογονανθράκων με υδρατμούς (Steam Reforming, SR), απαιτεί μια εξωτερική πηγή θερμότητας, δεν απαιτείται οξυγόνο και πραγματοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, σε σύγκριση με τις διεργασίες της μερικής οξείδωσης και της αυτόθερμης αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων. Το προϊόν της αναμόρφωσης, διακρίνεται από υψηλούς λόγους H_2/CO (3:1). Ωστόσο, η αναμόρφωση με υδρατμούς παράγει τις υψηλότερες εκπομπές και από τις τρεις προαναφερθείσες διεργασίες.

Η μερική οξείδωση, μετατρέπει τους υδρογονάνθρακες σε υδρογόνο, μέσω της αλληλεπίδρασής τους με το υποστοιχειομετρικό οξυγόνο. Η απαιτούμενη θερμότητα παρέχεται από την 'ελεγχόμενη καύση', η οποία λαμβάνει χώρα κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Δεν απαιτείται καταλύτης, καθώς η διεργασία προχωρά πλήρως και είναι ανθεκτική στην παρουσία του Θείου, σε σχέση με τις υπόλοιπες διεργασίες. Η μερική οξείδωση, λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες με ταυτόχρονο σχηματισμό σχετικά μικρών ποσοτήτων αιθάλης, ενώ ο λόγος του παραγόμενου αερίου σύνθεσης, H_2/CO , κυμαίνεται μεταξύ 1:1-2:1, που αποτελεί την ιδανική αναλογία για την παραγωγή ανώτερων υδρογονανθράκων (συνθετικών καυσίμων), μέσω της διεργασίας Fischer-Tropsch.

Η αυτόθερμη αναμόρφωση, χρησιμοποιεί, εν μέρει, τη διεργασία της μερικής οξείδωσης, για την εξασφάλιση των θερμικών απαιτήσεων και την αναμόρφωση με υδρατμούς, για την πλεονάζουσα παραγωγή υδρογόνου, με αποτέλεσμα η διεργασία να καθίσταται θερμικά ουδέτερη. Η αυτόθερμη αναμόρφωση, πραγματοποιείται τυπικά σε μικρότερες πιέσεις, σε σχέση με τη μερική οξείδωση. Δεδομένου ότι η μερική οξείδωση είναι εξώθερμη και η αυτόθερμη αναμόρφωση θερμικά ουδέτερη, οι συγκεκριμένες διεργασίες δεν απαιτούν κάποια εξωτερική πηγή θερμότητας για τη λειτουργία του αντιδραστήρα. Ωστόσο, απαιτείται είτε μια υψηλό κόστους και αυξημένης πολυπλοκότητας μονάδα διαχωρισμού του οξυγόνου, έτσι ώστε να τροφοδοτηθεί καθαρό οξυγόνο στον αντιδραστήρα ή το παραγόμενο αέριο μίγμα να μην είναι αραιωμένο με άζωτο. Η αναμόρφωση με υδρατμούς,

είναι συνήθως η διεργασία που προτιμάται για την παραγωγή υδρογόνου στη βιομηχανία [10-14].

Πίνακας 2.1: Σύγκριση τεχνολογιών παραγωγής υδρογόνου [15-17].

Τεχνολογία	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Αναμόρφωση με H ₂ O	Εκτενής βιομηχανική εμπειρία Δεν απαιτείται οξυγόνο Χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας Βέλτιστη αναλογία H ₂ /CO για παραγωγή H ₂	Υψηλές εκπομπές αερίων ρύπων
Αυτόθερμη αναμόρφωση	Χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας από την αντίστοιχη της μερικής οξείδωσης Ελάχιστες διαρροές μεθανίου	Περιορισμένη εμπορική εφαρμογή Απαιτείται αέρας ή καθαρό οξυγόνο
Μερική οξείδωση	Μειωμένες απαιτήσεις για αποθείωση Δεν απαιτείται καταλύτης Ελάχιστες διαρροές μεθανίου	Χαμηλή αναλογία H ₂ /CO Πολύ υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας Ο σχηματισμός της αιθάλης προσθέτει πολυπλοκότητα στη διεργασία

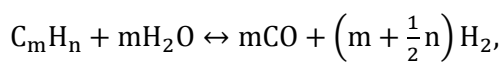
Δεδομένου ότι οι τρεις αυτές διεργασίες είναι δυνατό να παράγουν μεγάλες ποσότητες μονοξειδίου του άνθρακα, σε κάθε περίπτωση χρησιμοποιείται ένας ή περισσότεροι αντιδραστήρες μετατόπισης του υδραερίου (Water Gas Shift, WGS), συνήθως ένας αντιδραστήρας υψηλών και ένας χαμηλών θερμοκρασιών. Ο αντιδραστήρας υψηλών θερμοκρασιών (> 623 K), έχει το χαρακτηριστικό να διακρίνεται από μία ταχεία κινητική. Παρ' όλα αυτά, περιορίζεται από θερμοδυναμικής άποψης, όσον αφορά στο ποσό του μονοξειδίου του άνθρακα που μπορεί να μετατραπεί προς H₂ και CO₂. Ως εκ τούτου, ο αντιδραστήρας χαμηλών θερμοκρασιών (483-603 K), χρησιμοποιείται για τη μετατροπή του CO, σε χαμηλότερα όμως θερμοκρασιακά επίπεδα. Οι αντιδραστήρες WGS υψηλών

θερμοκρασιών, συνήθως χρησιμοποιούν καταλύτες βασισμένους σε σίδηρο, ενώ οι αντιδραστήρες WGS χαμηλών θερμοκρασιών, χρησιμοποιούν καταλυτικά συστήματα βασισμένα σε χαλκό [10-14].

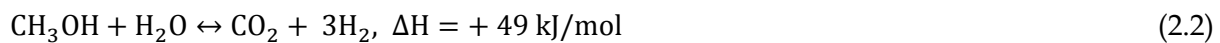
2.3.1 Αντιδράσεις αναμόρφωσης υδρογονανθράκων

Η αντίδραση αναμόρφωσης, η αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (WGS) και οι αντιδράσεις οξειδωσης, για τη γενική περίπτωση των υδρογονανθράκων και τη μεθανόλη [18, 19], περιγράφονται από τις ακόλουθες στοιχειομετρικές αντιδράσεις:

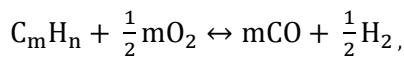
Αναμόρφωση με ατμό



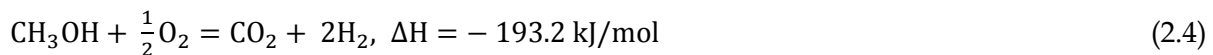
$$\Delta H = \text{εξαρτώμενη από τον υδρογονάνθρακα, ενδόθερμη} \quad (2.1)$$



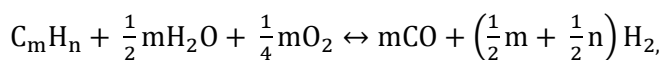
Μερική οξείδωση



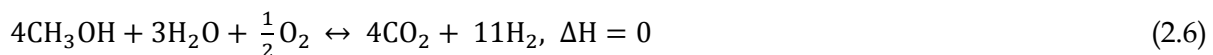
$$\Delta H = \text{εξαρτώμενη από τον υδρογονάνθρακα, εξώθερμη} \quad (2.3)$$



Αυτόθερμη αναμόρφωση



$$\Delta H = \text{εξαρτώμενη από τον υδρογονάνθρακα} \quad (2.5)$$



Σχηματισμός άνθρακα (κωκ)



$$\Delta H = \text{εξαρτώμενη από τον υδρογονάνθρακα} \quad (2.7)$$



Αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (Water-gas shift)



Αντιδράσεις οξείδωσης των CO και H₂



Οι ενθαλπίες των αντιδράσεων, αναφέρονται σε πρότυπες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, ενώ τα αντιδρώντα και τα προϊόντα, θεωρείται ότι βρίσκονται στην αέρια φάση. Ο σχεδιασμός των αντιδραστήρων αναμόρφωσης των καυσίμων, αποσκοπεί στη μεγιστοποίηση της παραγωγής του υδρογόνου (Εξ. (2.1)-(2.6) και (2.10)-(2.12)) και τον περιορισμό του σχηματισμού άνθρακα (Εξ. (2.7)-(2.9)), λειτουργώντας στις βέλτιστες συνθήκες (θερμοκρασία, πίεση, χρόνος παραμονής κ.λ.π.) και χρησιμοποιώντας τα αποδοτικότερα καταλυτικά συστήματα [10, 14, 19, 20]. Ο Πίνακας που ακολουθεί (Πίνακας 2.2), παραθέτει τις ελάχιστες απαιτούμενες θερμοκρασίες λειτουργίας για την αποφυγή των εναποθέσεων άνθρακα, χρησιμοποιώντας, ως παράδειγμα, την αναμόρφωση του ισο-οκτανίου (οι τιμές έχουν προέλθει από αντίστοιχους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς).

Πίνακας 2.2: Ελάχιστες θερμοκρασίες που απαιτούνται για την αποφυγή σχηματισμού άνθρακα κατά την αναμόρφωση του ισο-οκτανίου σε θερμοδυναμική ισορροπία [10-14, 20, 21].

Αντιδρών Μίγμα	Τεχνολογία	Λόγος O/C	Ελάχιστη θερμοκρασία για την αποφυγή σχηματισμού άνθρακα (°C)
C ₈ H ₁₈ +4(O ₂ +3.76N ₂)	POX	1	1180
C ₈ H ₁₈ +2(O ₂ +3.76N ₂)+4H ₂ O	ATR	1	1030
C ₈ H ₁₈ +8H ₂ O	SR	1	950
C ₈ H ₁₈ +4(O ₂ +3.76N ₂)+8H ₂ O	ATR	2	575
C ₈ H ₁₈ +8H ₂ O	SR	2	225

2.3.1.1 Αναμόρφωση με υδρατμούς

Η αναμόρφωση των υδρογονανθράκων με υδρατμούς (SR), απαιτεί ενδιάμεσες θερμοκρασίες, λίγο υψηλότερες από τους 453 K για τη μεθανόλη, το διμεθυλαιθέρα (DME) και τους άλλους οξυγονωμένους υδρογονάνθρακες που μπορούν εύκολα να ενεργοποιηθούν και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 773 K, για τους περισσότερους συμβατικούς υδρογονάνθρακες [10-14, 19, 20]. Λόγω των σοβαρών προβλημάτων της αντίστασης στη μεταφορά μάζας και θερμότητας, οι συμβατικοί αντιδραστήρες αναμόρφωσης με υδρατμούς, περιορίζονται σε έναν παράγοντα αποτελεσματικότητας για τον καταλύτη, που συνήθως είναι μικρότερος από 5% [22]. Ως εκ τούτου, τόσο η κινητική όσο και η ενεργότητα του καταλύτη, σπάνια αποτελούν περιοριστικούς παράγοντες, για τους

συμβατικούς αντιδραστήρες αναμόρφωσης [12]. Αυτό, έχει ως αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται σχεδόν παντού στη βιομηχανία καταλύτες που βασίζονται στο Νικέλιο, οι οποίοι είναι σχετικά φθηνοί. Έχει αποδειχθεί, ότι οι περιορισμοί στη μεταφορά μάζας και θερμότητας, μπορούν να αντιμετωπιστούν με τη χρήση αντιδραστήρων, οι οποίοι είναι διευθετημένοι με παράλληλα μικρά αυλωτά κανάλια, καθιστώντας δυνατή την αξιοποίηση της ενγενούς κινητικής της αναμόρφωσης [11, 23]. Σε αυτά τα συστήματα, προτιμώνται τα ευγενή μέταλλα της ομάδας VIII, ιδιαίτερα το Rh [24], δεδομένου ότι παρουσιάζει πολύ υψηλή ενεργότητα, σε σύγκριση με τους καταλύτες Νικελίου [12, 25, 26]. Ωστόσο, το υψηλό κόστος του Rh, οδηγεί ορισμένους ερευνητές στην ανάπτυξη εναλλακτικών καταλυτικών συστημάτων, όπως είναι οι καταλύτες που βασίζονται στο Co [27, 28]. Οι ενδιάμεσες και οι υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται για την αναμόρφωση με υδρατμούς, μπορεί να ευνοήσουν το σχηματισμό άνθρακα [29], ενώ όταν χρησιμοποιείται καταλύτης Νικελίου, για την αεριοποίηση του άνθρακα που έχει εναποτεθεί, απαιτούνται λόγοι υδρατμών προς άνθρακα (~2.5 ή ακόμη και μεγαλύτεροι) υψηλότεροι από τους στοιχειομετρικούς. Ο σχηματισμός του κωκ, δεν είναι τόσο σημαντικός, σε καταλύτες που δεν ανήκουν στην ομάδα των ευγενών μετάλλων, VIII. Η μαγνησία (MgO) ή το κάλιο ή άλλα αλκάλια, προστίθενται στο φορέα του καταλύτη, για την ενίσχυση της ανθεκτικότητας στις εναποθέσεις άνθρακα [30]. Για την παραγωγή υδρογόνου στην βιομηχανία, χρησιμοποιείται συνήθως η διεργασία της αναμόρφωσης του μεθανίου, όπου έχουν επιτευχθεί [31] οι υψηλότερες θερμικές αποδόσεις, περίπου άνω του 85%, με βάση την ανώτερη θερμογόνο δύναμη.

2.3.1.2 Μερική οξείδωση

Η μερική οξείδωση (POX) και η καταλυτική μερική οξείδωση (CPOX) των υδρογονανθράκων, έχουν προταθεί ως βασικές μέθοδοι για την παραγωγή υδρογόνου, που θα τροφοδοτεί κυψέλες καυσίμου σε αυτοκίνητα, καθώς επίσης και σε κάποιες άλλες εμπορικές εφαρμογές [32-35]. Η μη-καταλυτική μερική οξείδωση των υδρογονανθράκων παρουσία οξυγόνου, τυπικά λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες φλόγας (1300-1500 K), για την εξασφάλιση της πλήρους μετατροπής και της μείωσης του παραγόμενου άνθρακα ή του σχηματισμού αιθάλης [12]. Οι καταλύτες, μπορούν να προστεθούν στο σύστημα της μερικής οξείδωσης με σκοπό τη μείωση των θερμοκρασιών λειτουργίας. Ωστόσο, ο έλεγχος της θερμοκρασίας με τη χρήση καταλυτών, καθίσταται δύσκολος, λόγω του σχηματισμού κωκ και της ύπαρξης θερμών σημείων (hot spots) στην καταλυτική κλίνη, εξαιτίας της εξώθερμης φύσης των αντιδράσεων [13, 20, 32-35]. Για τη μετατροπή του φυσικού αερίου, οι καταλύτες

βασίζονται συνήθως στο Ni ή το Rh. Ωστόσο, το Νικέλιο έχει μια ισχυρή τάση για σχηματισμό κωκ, ενώ το κόστος του Rh έχει αυξηθεί σημαντικά και σε πολλές περιπτώσεις καθίσταται απαγορευτικό. Ο Krummenacher και οι συνεργάτες του, κατάφεραν να επιτύχουν ενθαρρυντικά αποτελέσματα, όταν χρησιμοποίησαν την καταλυτική μερική οξείδωση στις περιπτώσεις του δεκανίου, του δεκαεξανίου και του καύσιμου ντήζελ. Οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας (> 1073 K, συχνά > 1273 K) και το θέμα της ασφάλειας του αντιδραστήρα, καθιστούν δύσκολη τη χρήση της μεθόδου σε πρακτικές εφαρμογές, λόγω της γενικότερης διαχείρισης και του ελέγχου των θερμικών απαιτήσεων [36]. Συνήθως, οι θερμικές αποδόσεις των POX αντιδραστήρων με καύσιμο το μεθάνιο, κυμαίνονται μεταξύ 60-75%, με βάση την ανώτερη θερμογόνο δύναμη [31].

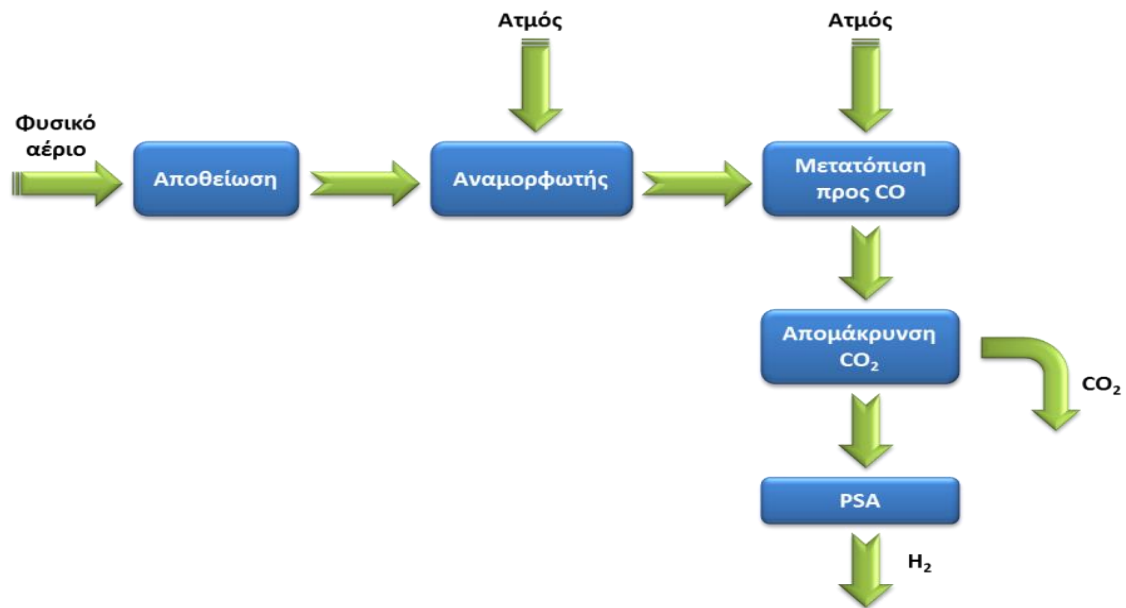
2.3.1.3 Αυτόθερμη αναμόρφωση

Η αυτόθερμη αναμόρφωση (ATR), λαμβάνει χώρα προσθέτοντας υδρατμούς στη μέθοδο της καταλυτικής μερικής οξείδωσης. Ο αντιδραστήρας, αποτελείται από μια θερμική ζώνη, όπου η POX ή η CPOX χρησιμοποιείται για να παράγει τη θερμότητα που απαιτείται για τη διεξαγωγή των αντιδράσεων καταλυτικής αναμόρφωσης με υδρατμούς [21, 37-39]. Επομένως, η κατανομή της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, χαρακτηρίζεται από μια απότομη αύξηση στη θερμική ζώνη (στο χώρο πριν την καταλυτική κλίνη), ενώ στη συνέχεια η θερμοκρασία βαίνει μειούμενη στην καταλυτική κλίνη, λόγω των ενδόθερμων αντιδράσεων της αναμόρφωσης. Η θερμότητα που παράγεται από την POX, αναιρεί την ανάγκη για μια εξωτερική παροχή θερμότητας, απλοποιεί το συνολικό σύστημα και μειώνει το χρόνο εκκίνησης. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της εν λόγω διεργασίας, είναι ότι μπορεί να διακοπεί η λειτουργία και να γίνει επανεκκίνηση πολύ γρήγορα, ενώ παράγει μεγαλύτερες ποσότητες υδρογόνου σε σχέση με ότι παράγει από μόνη της η POX. Για να λειτουργήσει σωστά η ATR, τόσο η αναλογία οξυγόνου/καυσίμου όσο και η αναλογία άνθρακα/υδρατμών, πρέπει να ελέγχονται επαρκώς, ανά πάσα στιγμή, προκειμένου να ελέγχεται η θερμοκρασία της αντίδρασης και η σύσταση του αέριου προϊόντος με παράλληλη πρόληψη, για την αποφυγή του σχηματισμού κωκ [21, 37, 38]. Γενικά, θεωρείται ότι η συγκεκριμένη διεργασία αποτελεί ιδανική λύση για την τροφοδοσία του αντιδραστήρα Fischer-Tropsch προς παραγωγή συνθετικών καυσίμων, λόγω της σύστασης του παραγόμενου αέριου σύνθεσης και της χαμηλής πάγιας επένδυσης [40]. Για την περίπτωση της αναμόρφωσης του μεθανίου, η θερμική απόδοση είναι συγκρίσιμη με εκείνη της μεθόδου POX (60-75%), ως προς την ανώτερη θερμογόνο δύναμη, και ελαφρώς μικρότερη σε σχέση με τη μέθοδο της αναμόρφωσης με υδρατμούς [31].

2.3.1.4 Η σημασία των αντιδράσεων εκλεκτικής οξείδωσης και μετατόπισης του υδραερίου

Η διεργασία της αναμόρφωσης, παράγει ένα αέριο μίγμα προϊόντων με σημαντικό ποσοστό μονοξειδίου του άνθρακα, συχνά 5% ή υψηλότερο [13, 19, 20]. Για να αυξηθεί η ποσότητα του παραγόμενου υδρογόνου, το αέριο προϊόν της διεργασίας, διέρχεται από έναν αντιδραστήρα μετατόπισης του υδραερίου, ώστε να μειωθεί η περιεκτικότητα σε μονοξείδιο του άνθρακα, με παράλληλη αύξηση της περιεκτικότητας σε υδρογόνο. Συνήθως, είναι επιθυμητή μια υψηλή θερμοκρασία, προκειμένου να επιτευχθεί μία ταχεία κινητική, η οποία όμως καταλήγει, στην ισορροπία, σε υψηλή εκλεκτικότητα μονοξειδίου του άνθρακα και μειωμένη παραγωγή υδρογόνου. Ως εκ τούτου, ο αντιδραστήρας WGS υψηλών θερμοκρασιών, ακολουθείται συχνά από έναν αντιδραστήρα WGS χαμηλών θερμοκρασιών, για τη μείωση της συγκέντρωσης του περιεχόμενου CO σε 1% ή και χαμηλότερα. Ο πλέον συνήθης καταλύτης για την αντίδραση WGS, είναι ο καταλύτης που βασίζεται στο Cu [13, 19, 20], (υφίστανται και διεργασίες στις οποίες έχει χρησιμοποιηθεί MoC₂), ενώ έχουν χρησιμοποιηθεί και καταλύτες βασισμένοι στο Λευκόχρυσο [41, 42] καθώς και δι-μεταλλικοί καταλύτες Fe-Pd [43].

Για την περαιτέρω μείωση του μονοξειδίου του άνθρακα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένας αντιδραστήρας εκλεκτικής οξείδωσης ή ένας αντιδραστήρας εκλεκτικής μεθανίωσης του μονοξειδίου του άνθρακα [13, 19, 20], οι οποίοι διακρίνονται τόσο από πλεονεκτήματα, όσο και από προκλήσεις. Ο αντιδραστήρας εκλεκτικής οξείδωσης, αυξάνει την πολυπλοκότητα του συστήματος, διότι η ποσότητα του αέρα θα πρέπει να προστεθεί με προσοχή στο σύστημα [13, 19, 20]. Ωστόσο, σε περίπτωση που εισάγεται μεγαλύτερη ποσότητα αέρα, χάνεται κάποια ποσότητα υδρογόνου, η οποία καίγεται προς παραγωγή H₂O. Οι αντιδραστήρες μεθανίωσης, είναι απλούστεροι, δεδομένου ότι δεν απαιτείται αέρας, ωστόσο για κάθε mol μονοξειδίου του άνθρακα που αντιδρά, καταναλώνονται 3 moles υδρογόνου. Επίσης, το διοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με το υδρογόνο, επομένως θα πρέπει να ελεγχθούν με προσοχή οι συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα, προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η περιττή κατανάλωση υδρογόνου. Επί του παρόντος, η εκλεκτική οξείδωση, είναι η κυρίαρχη τεχνολογία [19]. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται για τα δύο αυτά συστήματα, είναι συνήθως καταλύτες ευγενών μετάλλων, όπως: Λευκόχρυσος, Ρουθίνιο ή Ρόδιο εναποτιθέμενα σε φορέα Al₂O₃ [13, 19, 20]. Στο Σχήμα 2.2, απεικονίζονται σχηματικά τα βήματα που ακολουθούνται κατά τη διεργασία της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου με υδρατμούς προς παραγωγή H₂ υψηλής καθαρότητας.



Σχήμα 2.2: Βήματα κατά τη διεργασία αναμόρφωσης του φυσικού αερίου με υδρατμούς προς παραγωγή καθαρού H₂.

2.3.1.5 Η διεργασία της αποθείωσης

Η τρέχουσα παραγωγή υδρογόνου, προέρχεται κυρίως από την επεξεργασία του φυσικού αερίου, αν και με την ουσιαστική πρόοδο στις κυψέλες καυσίμου δίνεται έμφαση και σε άλλα καύσιμα, όπως η μεθανόλη, το προπάνιο, η βενζίνη, καθώς και άλλα καύσιμα μεταφορών, όπως το jet-A, το ντήζελ και το JP8 [14]. Με εξαίρεση τη μεθανόλη, όλα τα παραπάνω καύσιμα περιέχουν κάποια ποσότητα Θείου, ενώ οι συγκεκριμένες θειούχες ενώσεις, εξαρτώνται από τον τύπο του καυσίμου και από την πηγή που προέρχεται το καύσιμο.

Οι συμβατικές τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση του οργανικού Θείου, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τεχνολογίες χημικής μετατροπής και σε τεχνολογίες προσρόφησης. Οι μέθοδοι χημικής μετατροπής, περιλαμβάνουν την υδρογονοαποθείωση (Hydro-Desulphurization, HDS) και την αλκυλίωση. Στην υδρογονοαποθείωση, ο καταλύτης HDS, υδρογονώνει, εν μέρει ή πλήρως, τις θειούχες ενώσεις, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση του Θείου ως H₂S [44-47].

Η δεύτερη προσέγγιση, έχει χρησιμοποιηθεί σε πιλοτική κλίμακα, αλλά μέχρι σήμερα δεν έχει εφαρμοστεί σε πρακτικές εφαρμογές [48]. Η συγκεκριμένη τεχνική, αυξάνει το μοριακό βάρος των μορίων που περιέχουν Θείο, αυξάνοντας έτσι το σημείο βρασμού τους. Συνεπώς,

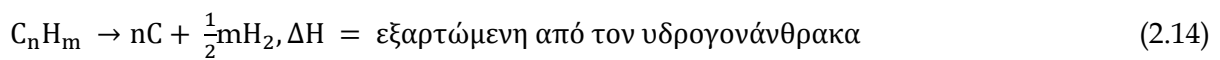
με την επακόλουθη χρήση μιας αποστακτικής στήλης, είναι δυνατή η απομάκρυνση του Θείου. Αυτή η προσέγγιση δεν απαιτεί υδρογόνο υψηλής πίεσης, κάτι που αποτελεί ενδεχόμενο πλεονέκτημα, σε σύγκριση με τη διεργασία της υδρογονοαποθείωσης (HDS). Σε κάθε περίπτωση, η διεργασία της αλκυλίωσης, μπορεί να πραγματοποιηθεί, σε περιορισμένο βαθμό, και στα πλαίσια λειτουργίας της HDS [45, 46].

Όπως υποδηλώνει και η ονομασία τους, στις τεχνολογίες προσρόφησης, χρησιμοποιούνται προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση του Θείου από το καύσιμο. Πιο συχνά αυτό επιτυγχάνεται με: (1) προσρόφηση του συνόλου των θειούχων ενώσεων σε ενεργό άνθρακα, τροποποιημένους ζεόλιθους ή άλλα υλικά ή (2) ρόφηση πάνω σε μεταλλικές επιφάνειες όπως το Νικέλιο, όπου σχηματίζεται το θειούχο Νικέλιο και ανακτώνται οι υπόλοιποι υδρογονάνθρακες [44-46]. Οι τεχνολογίες προσρόφησης, πάσχουν ουσιαστικά από την πεπερασμένη δυνατότητα προσρόφησης του υλικού. Η εφαρμογή κατάλληλων προσροφητικών μέσων σε καύσιμα υδρογονανθράκων με υψηλά επίπεδα Θείου, όπως το JP8 και το ντήζελ, απαιτούν σημαντικές ποσότητες προσροφητικού υλικού, διπλές κλίνες (για να επιτρέπουν την ταυτόχρονη προσρόφηση και αναγέννηση), με εναλλαγή της τροφοδοσίας μεταξύ των κλινών, καθώς και σημαντικά ζητήματα διαχείρισης που σχετίζονται με την τελική της διάθεση των χρησιμοποιούμενων προσροφητικών υλικών. Για τα καύσιμα χαμηλής περιεκτικότητας σε Θείο (< 50 ppm Θείου), όπως το φυσικό αέριο, οι τεχνολογίες προσρόφησης, μπορεί να έχουν νόημα ανάλογα με την προσροφητική ικανότητα και τη δυναμική του αντιδραστήρα [49]. Όσον αφορά στην αέρια φάση του Θείου, που υφίσταται στην περίπτωση του φυσικού αερίου, ο ενεργός άνθρακας αποτελεί την καταλληλότερη επιλογή ως μέσο προσρόφησης [44]. Τέλος, αξίζει να αναφερθεί ότι τα προσροφητικά υλικά, έχουν την τάση να είναι πολύ εκλεκτικά, ως προς το είδος της ένωσης που περιέχει Θείο. Για το λόγο αυτό, σε κάποιες περιπτώσεις, ίσως να απαιτείται μια συνδυαστική προσέγγιση (συνδυασμός διαφορετικών υλικών), προκειμένου να διασφαλιστεί ότι έχει αφαιρεθεί το σύνολο του περιεχόμενου Θείου.

2.3.2 Η διεργασία της πυρόλυσης

Η πυρόλυση, αποτελεί μια διαφορετική τεχνολογία για την παραγωγή υδρογόνου, όπου ο υδρογονάνθρακας διασπάται (απουσία νερού ή οξυγόνου) σε υδρογόνο και άνθρακα [50]. Η πυρόλυση, μπορεί να λάβει χώρα χρησιμοποιώντας οποιοδήποτε οργανική ύλη [51-54] και χρησιμοποιείται για την παραγωγή υδρογονανθράκων [53, 54] και νανοσωλήνων άνθρακα [55, 56]. Δεδομένης της απουσίας νερού ή αέρα, δε σχηματίζονται οξείδια του

άνθρακα (π.χ. CO και CO₂), εξαλείφοντας έτσι την απαίτηση για επιπλέον (δευτεροβάθμιους) αντιδραστήρες (WGS, PROX, κ.λ.π.). Κατά συνέπεια, η διεργασία αυτή, συνεισφέρει σημαντικά στην αποτελεσματική μείωση των αέριων εκπομπών. Ωστόσο, κατά την παρουσία αέρα ή νερού, όταν για παράδειγμα, το καύσιμο δεν έχει ξηρανθεί επαρκώς, παράγονται σημαντικές εκπομπές CO₂ και CO. Ανάμεσα στα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής, είναι η ευελιξία στην τροφοδοσία του καυσίμου, η σχετική απλότητα στο σχεδιασμό της διάταξης, το καθαρό παραπροϊόν άνθρακα και η μείωση των εκπομπών CO₂ και CO [50, 52, 54, 57-64]. Οι σχετικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα, μπορούν να περιγραφούν από την παρακάτω αντίδραση [57]:



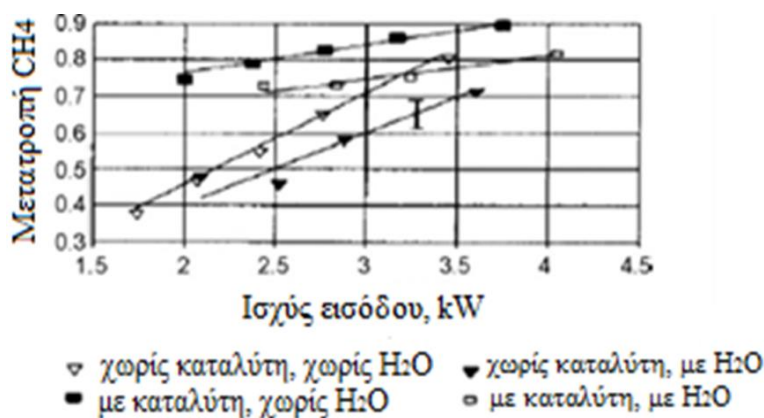
Ωστόσο, μία από τις προκλήσεις που πρέπει να αντιμετωπιστεί, είναι το ενδεχόμενο της δημιουργίας ακαθαρσιών από τον άνθρακα που σχηματίζεται. Αυτό όμως, μπορεί να ελαχιστοποιηθεί με κατάλληλο σχεδιασμό [57]. Δεδομένου ότι η μέθοδος της πυρόλυσης συνδέεται με μειωμένες εκπομπές CO και CO₂, μπορεί να λειτουργεί κατά τέτοιο τρόπο ώστε να ανακτάται ένα σημαντικό ποσό του παραγόμενου στερεού άνθρακα που εύκολα δεσμεύεται [50, 52, 54, 57, 59-62, 65].

2.3.3 Η διεργασία της αναμόρφωσης πλάσματος

Στη διεργασία της αναμόρφωσης πλάσματος, οι συνολικές αντιδράσεις αναμόρφωσης είναι ίδιες με τις αντίστοιχες της συμβατικής αναμόρφωσης, ωστόσο η απαιτούμενη ενέργεια και οι ελεύθερες ρίζες που συμμετέχουν στην αντίδραση αναμόρφωσης, παρέχονται από το πλάσμα, που συνήθως παράγεται με ηλεκτρισμό ή θερμότητα [66-75]. Όταν το νερό, ή ο υδρατμός, εγχέεται μαζί με το καύσιμο, εκτός από ηλεκτρόνια, σχηματίζονται και ρίζες H[•], OH[•] και O[•], δημιουργώντας έτσι τις ιδανικές συνθήκες για την πραγματοποίηση τόσο των αναγωγικών, όσο και των οξειδωτικών αντιδράσεων [76]. Οι υποστηρικτές αυτής της διεργασίας, αναφέρουν ότι η αναμόρφωση πλάσματος ξεπερνά πολλούς από τους περιορισμούς που διέπουν τις συμβατικές μεθόδους παραγωγής υδρογόνου [68-70, 75]. Επιπλέον, η αναμόρφωση πλάσματος, μπορεί να ρυθμιστεί κατά τρόπο ώστε να λειτουργεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από τις αντίστοιχες της ‘παραδοσιακής’ αναμόρφωσης [68-70, 75]. Στις περιπτώσεις στις οποίες δε χρησιμοποιούνται καταλύτες για να υποβοηθήσουν την αναμόρφωση, η διεργασία είναι δυνατό να λειτουργήσει ικανοποιητικά, ακόμα και με τροφοδοσία υψηλής περιεκτικότητας σε Θείο [68-70, 75]. Τα κυριότερα μειονεκτήματα,

σχετίζονται με τις απαιτήσεις για ηλεκτρική ενέργεια και με την υψηλή διάβρωση του ηλεκτροδίου σε υψηλές πιέσεις [69]. Οι τεχνολογίες αναμόρφωσης πλάσματος, έχουν αναπτυχθεί για την ενίσχυση της διεργασίας της μερικής οξείδωσης (POX), της αυτόθερμης αναμόρφωσης (ATR) και της αναμόρφωσης με υδρατμούς, ενώ η πλειοψηφία των αντιδραστήρων αφορά σε POX και ATR [72]. Ουσιαστικά, υφίστανται δύο κύριες κατηγορίες αναμόρφωσης πλάσματος: η θερμική και η μη-θερμική αναμόρφωση πλάσματος [72].

Στη θερμική αναμόρφωση πλάσματος, χρησιμοποιείται υψηλή ηλεκτρική εκκένωση (> 1 kW). Ένα μεγάλο μέρος της ενέργειας, καταναλώνεται για την αύξηση της θερμοκρασίας τόσο των ηλεκτρονίων, όσο και των ουδέτερων χημικών ειδών, σε πολύ υψηλή θερμοκρασία (5000-10000 K). Επιπλέον, απαιτείται περισσότερη ισχύς για τη ψύξη των ηλεκτροδίων, προκειμένου να παρεμποδιστεί η εξάτμιση των μετάλλων που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια σε αυτές τις υψηλές θερμοκρασίες [69, 72, 74]. Το Σχήμα 2.3, απεικονίζει τη μετατροπή του μεθανίου, ως συνάρτηση της προσδιδόμενης ισχύος, για ένα θερμικό αντιδραστήρα πλάσματος [69], όπου 16 MJ ενέργειας καταναλώνονται για κάθε kg υδρογόνου που παράγεται [69]. Η μείωση της καταναλισκόμενης ενέργειας, αποτελεί μια σημαντική πρόκληση για αυτή την τεχνολογία [72].



Σχήμα 2.3: Μετατροπή του CH₄ ως προς την προσδιδόμενη ισχύ [74].

Μη-καταλυτικός αντιδραστήρας: Αέρας=0.4 g/s, Καύσιμο=0.27 g/s, Επιπρόσθετος αέρας=0.7 g/s.

Στην περίπτωση προσθήκης H₂O, προστίθενται 0.2-0.5 g/s H₂O.

Καταλυτικός αντιδραστήρας: Αέρας=0.35 g/s, Καύσιμο=0.25-0.5 g/s, Επιπρόσθετος αέρας=0.5-1 g/s.

Στην περίπτωση προσθήκης H₂O, προστίθενται 0.5-0.8 g/s H₂O.

Στη μη-θερμική μέθοδο πλάσματος, μόνο η θερμοκρασία των ηλεκτρονίων αυξάνεται σε υψηλές τιμές (> 5000 K), ενώ η θερμοκρασία των διαφόρων άλλων χημικών ειδών, δεν

αυξάνεται σημαντικά [66-68, 70-74]. Συνεπώς, εφόσον μόνο τα ηλεκτρόνια είναι άμεσα διεγερμένα, απαιτούνται μόνο μερικές εκατοντάδες Watt ισχύος για την πραγματοποίηση της διεργασίας [72]. Τέσσερα είδη μη-θερμικών αναμορφωτών πλάσματος έχουν περιγραφεί στη βιβλιογραφία: το πλάσμα τόξου ολίσθησης, το διηλεκτρικό φράγμα εκκένωσης (DBD), το πλάσμα μικροκυμάτων, καθώς και το πλάσμα στεμματόμορφης εκκένωσης [66-68, 70-74]. Ο Paulmire και οι συνεργάτες του (2005), συνέκριναν την αποτελεσματικότητα των διαφόρων αντιδραστήρων πλάσματος και χρησιμοποίησαν την ακόλουθη εξίσωση για τον προσδιορισμό της απόδοσής τους [72]:

$$\eta = \frac{(n_{CO} + n_{H_2}) \Delta H_{H_2}}{n_{fuel} \Delta H_{fuel} + P_{elec}} \quad (2.15)$$

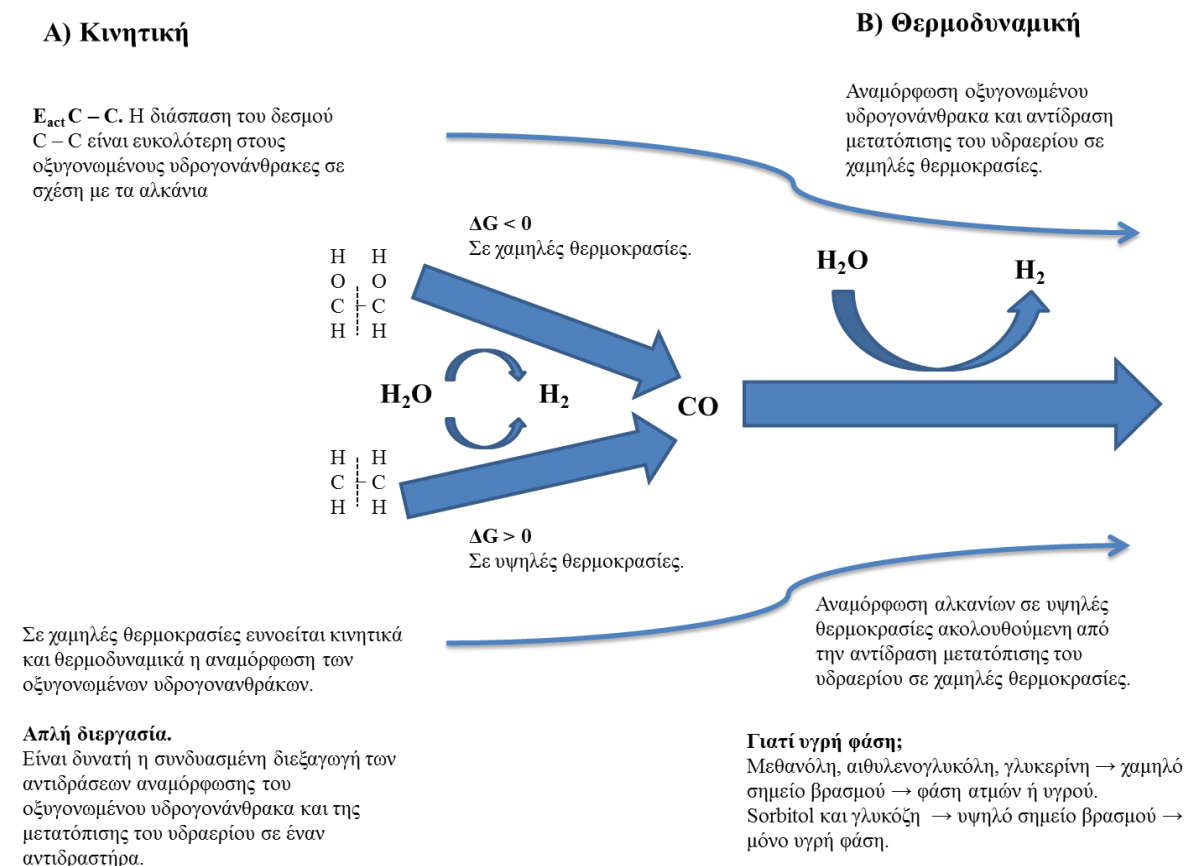
όπου n_{CO} και n_{H_2} , είναι οι γραμμομοριακές ροές του μονοξειδίου του άνθρακα και του υδρογόνου αντίστοιχα, οι οποίες όταν πολλαπλασιάζονται με την κατώτερη θερμογόνο δύναμη του υδρογόνου (ΔH_{H_2}), προκύπτει η ενέργεια στο ρεύμα εξόδου. Η ενέργεια εξόδου, διαιρείται με την προσδιδόμενη ενέργεια στην είσοδο (n_{fuel} , είναι η γραμμομοριακή ροή του καυσίμου επί την κατώτερη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου, ΔH , συν την ηλεκτρική ισχύ που απαιτείται για την παραγωγή του πλάσματος, P_{elec}), για να προκύψει η τελική τιμή της απόδοσης. Από τη διερεύνηση όλων των περιπτώσεων, η περίπτωση του μη-θερμικού πλάσματος ολίσθησης τόξου, φάνηκε να είναι η πιο αποτελεσματική, όπως αποτυπώνεται και στον Πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.3: Αποδόσεις αναμορφωτών πλάσματος [72].

Τεχνολογία	Καύσιμο	Πειραματικές Συνθήκες			Προϊόντα				Θερ/σία Προϊόντων	Απόδοση
		Χημική Αντίδραση	Λόγος Αέρα	H ₂ O/C	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄		
Τόξο ολίσθησης (μη-θερμική)	Ντιήζελ	ATR	0.4	1.8	23	17	6.2	1.2	1000-1300	85
Ηλεκτρική εκκένωση+ καταλύτης	Ισοοκτάνιο	ATR	0.28	1	46	16	16	-	900-1100	55
Τόξο ολίσθησης (θερμική)	Ισοοκτάνιο	POX	0.25	-	22	15	2	3	1200	9
Τόξο ολίσθησης (θερμική)	Ντιήζελ	POX	0.25	-	23.5	23	0.1	0.03	1200	9
Μικροκύματα	Εξάνιο	SR	-	2	66	25	4	-	;	;

2.3.4 Αναμόρφωση υδατικής φάσης

Η διεργασία της αναμόρφωσης υδατικής φάσης (Aqueous Phase Reforming, APR) για την επεξεργασία οξυγονωμένων υδρογονανθράκων προς παραγωγή υδρογόνου [77, 66, 78-92], βρίσκεται ακόμα σε στάδιο ερευνητικής ανάπτυξης. Οι σχετικοί αντιδραστήρες, συχνά λειτουργούν σε πιέσεις 25-30 MPa και σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 493 έως 543 K. Οι αντιδράσεις αναμόρφωσης, είναι πολύπλοκες (Σχήμα 2.4), αλλά μπορούν να συνοψιστούν από την αντίδραση (1) της αναμόρφωσης και την αντίδραση (10) της μετατόπισης του υδραερίου [81].



Σχήμα 2.4: (A) Μηχανισμός της αντίδρασης αναμόρφωσης σε υδατική φάση των οξυγονωμένων υδρογονανθράκων. (B) Συνοπτική παρουσίαση της κινητικής και της θερμοδυναμικής της διεργασίας αναμόρφωσης σε υδατική φάση [77].

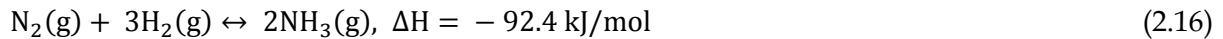
Στα πλεονεκτήματα των αντιδραστήρων APR, συγκαταλέγεται η εξάλειψη της απαίτησης για εξάτμιση του νερού και της τροφοδοσίας, που απλοποιεί το συνολικό σύστημα και επιτρέπει στα καύσιμα που δε δύνανται να εξατμιστούν εύκολα (γλυκόζη), να υποστούν επεξεργασία χωρίς αρχικά να διασπαστούν είτε σε ελαφρύτερα κλάσματα ή σε CO_x. Η APR, διεξάγεται σε χαμηλές θερμοκρασίες, που ευνοούν την αντίδραση, προς αύξηση της

απόδοσης σε H_2 με αποτέλεσμα τη μείωση του παραγόμενου CO . Με τον τρόπο αυτό, η διεργασία της αναμόρφωσης και η αντίδραση της μετατόπισης του CO με ατμό (WGS), λαμβάνουν χώρα σε ένα κοινό στάδιο, εξαλείφοντας έτσι την ανάγκη για πολλαπλούς αντιδραστήρες (Σχήμα 2.4.B) [77]. Οι συγκεντρώσεις τροφοδοσίας της υδατικής φάσης, αφορούν σε 10-60% γλυκόζη και γλυκόλες [93, 94]. Η επιλογή του καταλύτη, είναι σημαντική ώστε να αποφευχθεί η αντίδραση μεθανίωσης, η οποία ευνοείται θερμοδυναμικά, μαζί με τα προϊόντα της διεργασίας Fischer-Tropsch, όπως το προπάνιο, το βουτάνιο και το εξάνιο [77, 84, 85]. Ο Rozmiarek (2008), ανέφερε μια διεργασία βασισμένη σε αναμόρφωση της υδατικής φάσης, στην οποία επιτεύχθηκαν αποδόσεις μεγαλύτερες από 55%, με τροφοδοσία που αποτελούνταν από 60% γλυκόζη διαλυμένη σε νερό. Ωστόσο, ο καταλύτης δεν αποδείχθηκε σταθερός, σε αντίστοιχες δοκιμές σταθερότητας (200 ημέρες) [93]. Τέλος, λόγω της μέτριας απόδοσή τους, ως προς το χωροχρόνο, αυτοί οι αντιδραστήρες τείνουν να είναι σχετικά μεγάλων διαστάσεων. Ωστόσο, αυτό μπορεί να βελτιωθεί με τη χρήση της τεχνολογίας των μικροαντιδραστήρων [95].

2.3.5 Αναμόρφωση αμμωνίας

Η αναμόρφωση της αμμωνίας (μεταφορέας του H_2), έχει προταθεί, κατά κύριο λόγο, για χρήση σε κυψέλες καυσίμου [95-102]. Η αμμωνία, είναι ένα φθινό καύσιμο που, λόγω της χρήσης της στην παραγωγή λιπασμάτων, διαθέτει ένα εκτεταμένο δίκτυο μεταφοράς και διανομής [103]. Η καθαρή αμμωνία, έχει ενεργειακή πυκνότητα της τάξης των 8.9 kWh/kg, που είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη της μεθανόλης (6.2 kWh/kg), αλλά χαμηλότερη από εκείνη του πετρελαίου ή του JP-8 (13.2 kWh/kg) [97]. Οι υποστηρικτές αυτής της ιδέας, έχουν επισημάνει ότι η έντονη οσμή της αμμωνίας καθιστά απλή την ανίχνευση τυχόν διαρροών της, μειώνοντας έτσι, κατά ένα ποσοστό, το βαθμό επικινδυνότητας λόγω της τοξικότητας της αμμωνίας [99]. Μια άλλη πρόκληση που σχετίζεται με την προτεινόμενη τεχνολογία, αφορά το γεγονός ότι οι κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) απαιτούν περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης της αμμωνίας σε επίπεδα κάτω από ppm, προκειμένου να διασφαλιστεί η μεγάλη διάρκεια ζωής τους, δεδομένου ότι η έκθεση του όξινου ηλεκτρολύτη των κυψελών καυσίμου PEM σε αμμωνία, προκαλεί σοβαρές και ανεπανόρθωτες απώλειες στην απόδοση [104]. Ωστόσο, για την περίπτωση των κυψελών καυσίμου SOFC, η αμμωνία μπορεί να τροφοδοτείται άμεσα σε αυτές τις διατάξεις, χωρίς να απαιτείται αναμόρφωση [99, 101].

Η διάσπαση της αμμωνίας, είναι ενδόθερμη και θεωρείται ως η αντίστροφη αντίδραση της σύνθεσής της. Στη βιομηχανία, η σύνθεση της αμμωνίας, πραγματοποιείται περίπου στους 500 °C και σε 250 atm και περιγράφεται από την ακόλουθη στοιχειομετρική αντίδραση:



Οι συνήθεις καταλύτες που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση και τη διάσπαση της αμμωνίας, αποτελούνται από οξείδιο του Σιδήρου, Μολυβδαίνιο, Ρουθίνιο και Νικέλιο. Η διάσπαση της αμμωνίας, λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες γύρω στους 1073-1173 K, ενώ σε αντίθεση με τη σύνθεση της αμμωνίας, προτιμώνται χαμηλές πιέσεις [98, 99].

2.4 Υδρογόνο από νερό

Μέχρι σήμερα, έχει διεξαχθεί εκτεταμένη έρευνα για τη διάσπαση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου και οξυγόνου. Στην πραγματικότητα, οι εμπορικές χρήσεις της διάσπασης του H₂O χρονολογούνται από τη δεκαετία του 1890 [105]. Η διάσπαση του νερού μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη βοήθεια κάποιας από τις παρακάτω διεργασίες:

Ηλεκτρόλυση

Θερμόλυση (θερμοχημική διάσπαση του νερού)

Φωτο-ηλεκτρόλυση

2.4.1 Ηλεκτρόλυση

Η μέθοδος της ηλεκτρόλυσης, αποτελεί την απλούστερη μορφή διάσπασης του νερού, στην οποία χρησιμοποιείται ηλεκτρικό ρεύμα για να διασπαστεί το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο. Οι εμπορικές διατάξεις ηλεκτρόλυσης χαμηλών θερμοκρασιών, προσεγγίζουν ένα βαθμό απόδοσης συστήματος της τάξης του 56 - 73% (70.1-53.4 kWh/kg H₂ σε 1 atm και 25 °C) [106]. Η διεργασία ουσιαστικά αφορά στην άμεση μετατροπή της ηλεκτρικής σε χημική ενέργεια με τη μορφή του υδρογόνου, όπου ταυτόχρονα λαμβάνεται ως χρήσιμο παραπροϊόν και οξυγόνο. Η πλέον συνήθης τεχνολογία ηλεκτρόλυσης, βασίζεται σε αλκαλικές διατάξεις ηλεκτρόλυσης. Ωστόσο, έχουν αναπτυχθεί και συστήματα ηλεκτρόλυσης που βασίζονται σε μεμβράνες ανταλλαγής πρωτονίων (PEM), καθώς και σε κελιά ηλεκτρόλυσης στερεών οξειδίων (SOEC) [105, 107, 108], τα οποία αν και μπορούν να επιτύχουν υψηλές ηλεκτρικές αποδόσεις, αποτελούν τη λιγότερο αναπτυγμένη τεχνολογία.

Η διεργασία της ηλεκτρόλυσης, είναι υψίστης σημασίας, καθότι όχι μόνο έχει τη δυνατότητα να παράγει υδρογόνο υψηλής καθαρότητας, αλλά και σε υψηλές πιέσεις, αφού πρόσφατα έχουν αναπτυχθεί μονάδες ηλεκτρόλυσης που λειτουργούν σε υψηλή πίεση (> 1000 p-sig) [109]. Το πλεονέκτημα της λειτουργίας σε υψηλές πιέσεις, αφορά στην κατάργηση των ακριβών συμπιεστών υδρογόνου που απαιτούνταν για την αποθήκευση και τη μεταφορά του. Επί του παρόντος, η ηλεκτρόλυση αποτελεί την πιο ακριβή τεχνολογία παραγωγής υδρογόνου, σε σύγκριση με τις διεργασίες αναμόρφωσης ορυκτών και ανανεώσιμων καυσίμων. Εντούτοις, πρέπει να σημειωθεί, ότι εάν το υδρογόνο πρέπει να διοχετευθεί σε φιάλες υψηλής πίεσης ή σε βυτιοφόρα, η παραγωγή του μέσω της διεργασίας της ηλεκτρόλυσης μπορεί να αποδειχθεί λιγότερο δαπαναρή. Στο πλαίσιο αυτό, έχουν προταθεί πολλές διαφορετικές προσεγγίσεις προκειμένου περιοριστούν περαιτέρω αυτές οι αδυναμίες που σχετίζονται με τον ενεργοβόρο χαρακτήρα της προαναφερθείσας διεργασίας. Μεταξύ αυτών, είναι και η χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (ηλιακή, αιολική, υδροηλεκτρική), για την παραγωγή της απαιτούμενης ηλεκτρικής ισχύος [109, 110], η χρήση της περίσσειας ενέργειας από τις υφιστάμενες μονάδες παραγωγής ενέργειας κατά τη διάρκεια περιόδων χαμηλής ζήτησης σε ηλεκτρική ενέργεια [111] και τέλος η διεξαγωγή της ηλεκτρόλυσης σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών. Έχουν πραγματοποιηθεί επίσης διάφορες μελέτες για το κόστος της χρήσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας στην ηλεκτρόλυση. Όλες, καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι, καθώς το κόστος του φυσικού αερίου αυξάνεται, η χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας θα γίνεται οικονομικά πιο ελκυστική και ανταγωνιστική, τόσο σε κεντροποιημένες, όσο και σε κατακευματισμένες εγκαταστάσεις παραγωγής υδρογόνου, ειδικά εάν το CO_2 και όλοι οι άλλοι σχετιζόμενοι ρύποι, συμπεριληφθούν στην ανάλυση [112, 113, 114].

2.4.1.1 Αλκαλικές διατάξεις ηλεκτρόλυσης

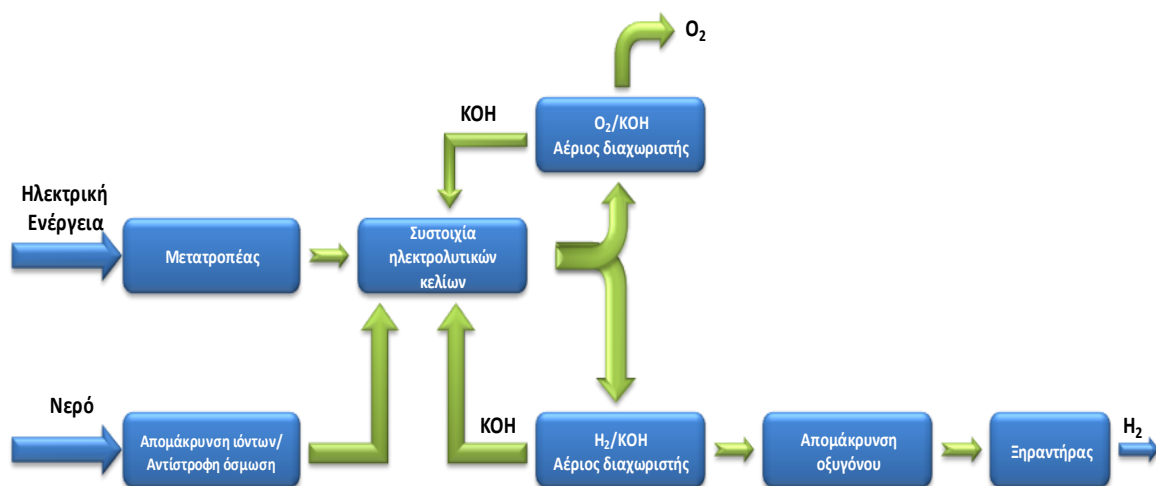
Τα αλκαλικά συστήματα ηλεκτρόλυσης, αποτελούνται συνήθως από πορώδη ηλεκτρόδια, ένα μικροπορώδες διαχωριστή και ένα υδατικό διάλυμα αλκαλικού ηλεκτρολύτη, που αποτελείται συνήθως από 30% κ.β. KOH ή NaOH [115, 106]. Στις αλκαλικές διατάξεις ηλεκτρόλυσης, το Νικέλιο με μία καταλυτική επιστρώση, όπως ο Λευκόχρυσος, είναι το πλέον σύνηθες ηλεκτρόδιο της καθόδου. Για την άνοδο, χρησιμοποιούνται μέταλλα Νικελίου ή Χαλκού επιστρωμένα με οξειδία μετάλλων, όπως το Μαγγάνιο, το Βολφράμιο ή το Ρουθίνιο. Σε ένα αλκαλικό κελί ηλεκτρόλυσης (Σχήμα 2.5), το νερό εισάγεται στην κάθοδο, όπου διασπάται σε υδρογόνο και OH^- [126]. Τα ιόντα OH^- κατευθύνονται (άγονται) μέσα από το ηλεκτρολυτικό διάλυμα προς την άνοδο, στην οποία παράγεται το O_2 . Οι

Κεφάλαιο 2ο

ακόλουθες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, περιγράφουν τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην κυψέλη αλκαλικής ηλεκτρόλυσης:



Το παραγόμενο υδρογόνο στην κάθοδο [116], διαχωρίζεται από το υδατικό διάλυμα του αλκαλικού ηλεκτρολύτη σε μία μονάδα διαχωρισμού αερίου-υγρού που βρίσκεται εξωτερικά της ηλεκτρόλυσης [116]. Συνήθως, οι εμπορικές διατάξεις ηλεκτρόλυσης, αποτελούνται από ένα πλήθος ηλεκτρολυτικών κυψελών σε μορφή συστοιχίας και επιτυγχάνουν αποδόσεις που κυμαίνονται μεταξύ 50-60%. Οι αλκαλικές συσκευές ηλεκτρόλυσης, αποτελούνται από τα κύρια συστατικά που παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.5.



Σχήμα 2.5: Διάγραμμα ροής μίας αλκαλικής συσκευής ηλεκτρόλυσης για την παραγωγή H₂.

2.4.1.2 Συσκευή ηλεκτρόλυσης μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων

Οι διατάξεις ηλεκτρόλυσης μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM), βασίζονται στις πρόσφατες εξελίξεις της τεχνολογίας κυψελών καυσίμου τύπου PEM [116] και συνήθως χρησιμοποιούν ως ηλεκτρόδια ευγενή μέταλλα, όπως ο Pt, Ir, Ru και Rh και μία μεμβράνη Nafion αγώγο πρωτονίων που παρεμβάλεται ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και λειτουργεί ως

διαχωριστής των θαλάμων της καθόδου και της ανόδου [106, 107]. Στις συσκευές ηλεκτρόλυσης τύπου PEM, το H₂O τροφοδοτείται στην άνοδο, όπου διαχωρίζεται σε πρωτόνια και οξυγόνο [116]. Τα πρωτόνια, κατευθύνονται, διαμέσου της μεμβράνης, προς την κάθοδο, όπου σχηματίζουν υδρογόνο [116].



Το αέριο O₂, παραμένει στο θάλαμο της ανόδου μαζί με το νερό που δεν αντέδρασε. Δεν κρίνεται αναγκαία η ύπαρξη μονάδας διαχωρισμού, ενώ ανάλογα με τις απαιτήσεις καθαρισμού, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα ξηραντήρας για την απομάκρυνση του νερού. Η απόδοση των συγκεκριμένων διατάξεων κυμαίνεται μεταξύ 55-70%.

2.4.1.3 Κυψέλες ηλεκτρόλυσης στερεών οξειδίων

Οι κυψέλες ηλεκτρόλυσης στερεών οξειδίων (SOEC), είναι ουσιαστικά κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων με αντίστροφη λειτουργία. Τα συστήματα αυτά, υποκαθιστούν μέρος της ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται για τη διάσπαση του νερού με θερμική ενέργεια [117]. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες, αυξάνουν την απόδοση του ηλεκτρολύτη, μειώνοντας τις υπερτάσεις (αντιστάσεις λόγω των αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου, των ωμικών απωλείων και της μεταφοράς μάζας) της ανόδου και της καθόδου, που οδηγούν σε απώλειες ισχύος κατά τη διεργασία της ηλεκτρόλυσης [117, 118]. Τα συστήματα SOEC, λειτουργούν παρόμοια με τις αλκαλικές διατάξεις ηλεκτρόλυσης, όπου τα ανιόντα οξυγόνου (O²⁻), από τη διάσπαση του H₂O, άγονται μέσω του ηλεκτρολύτη προς την κάθοδο, ενώ το παραγόμενο υδρογόνο, παραμένει στο θάλαμο της ανόδου, αραιωμένο με ποσότητα υδρατμών που δεν αντέδρασε [116].

Ένα επιπλέον πλεονέκτημα της ηλεκτρόλυσης που διεξάγεται σε υψηλές θερμοκρασίες σε συστήματα SOEC, αποτελεί και η χρήση του στερεού ηλεκτρολύτη, ο οποίος σε αντίθεση με τα υδατικά διαλύματα KOH για τα αλκαλικά συστήματα ηλεκτρόλυσης, δεν είναι διαβρωτικός [105, 117]. Φυσικά, εκτός από την παροχή θερμότητας, η απαίτηση για υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, καθιστά επιτακτική τη χρήση υψηλού κόστους υλικών και μεθόδων κατασκευής [105]. Τα υλικά, είναι παρόμοια με αυτά που έχουν αναπτυχθεί για τις κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων (SOFC), δηλαδή: YSZ, ως στερεός ηλεκτρολύτης,

κεραμομεταλλικό μίγμα Ni/YSZ, ως ανοδικό ηλεκτρόδιο και μικτά οξειδία Λανθανίου-Μαγανίου, περοβοκιτικής δομής, ως ηλεκτρόδια καθόδου [105, 117].

Η απόδοση της ηλεκτρόλυσης σε SOEC, εξαρτάται από τη θερμοκρασία λειτουργίας και την πηγή προέλευσης της απαιτούμενης θερμότητας. Η απόδοση, ως συνάρτηση της ηλεκτρικής ισχύος, μπορεί να είναι πολύ υψηλή, της τάξεως του 85-90% [116]. Εκτός από τη χρήση της συμβατικής καύσης ή της πυρηνικής ενέργειας για την παρεχόμενη θερμότητα, η ηλιακή ενέργεια επίσης μπορεί να οδηγήσει σε υψηλές αποδόσεις [119, 117, 118, 120-125].

Ένας συνδυασμός SOEC με SOFC, για την ταυτόχρονη παραγωγή (συμπαράγωγή) υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας, έχει ήδη προταθεί από τον Ταο και τους συνεργάτες του [36]. Σ αυτό το υβριδικό σύστημα, οι διατάξεις SOFC και SOEC συνυπάρχουν στην ίδια συστοιχία και τροφοδοτούνται με το ίδιο καύσιμο, όπως για παράδειγμα το φυσικό αέριο, με αποτέλεσμα το υδρογόνο να παράγεται από τη SOEC και η ηλεκτρική ενέργεια να παράγεται από τη διάταξη SOFC. Προκαταρκτικές πειραματικές μελέτες, έδειξαν ότι μπορούν να επιτευχθούν αποδόσεις έως και 69%. Ωστόσο, ο συντελεστής χρήσης του καυσίμου, εξακολουθεί να κυμαίνεται σε σχετικά χαμηλά επίπεδα, περίπου 40%, ενώ το πρόβλημα των εναποθέσεων άνθρακα, είναι ένα σημαντικό θέμα, το οποίο πρέπει να αντιμετωπιστεί με παραιτέρω έρευνα [126].

2.4.2 Θερμοχημική διάσπαση H₂O

Κατά τη θερμοχημική διάσπαση του νερού, που ονομάζεται επίσης και θερμόλυση, χρησιμοποιείται θερμότητα για τη διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο [105, 127], ενώ οι συνολικές αποδόσεις της διεργασίας κυμαίνονται περίπου στο 50% [128]. Ως γνωστόν, το νερό διασπάται στους 2500 °C κατά περίπου 10%, και το υπόλοιπο 90% μπορεί να ανακυκλωθεί. Σε αυτές όμως τις υψηλές θερμοκρασίες, αφενός δεν υφίστανται υλικά που να ανθίστανται, και αφετέρου οι βιώσιμες πηγές για την παροχή θερμότητας σε αυτά τα επίπεδα, δεν είναι εύκολα διαθέσιμες [105]. Η έρευνα σε αυτό τον τομέα, ήταν εντατική από τη δεκαετία του 1960 μέχρι και τις αρχές της δεκαετίας του 1980, όπου είχαν προταθεί οι εξής διεργασίες (θερμο-χημικοί κύκλοι) για τη θερμοχημική διάσπαση του H₂O: α) Τα υβριδικά συστήματα που συνδυάζουν τη θερμική διάσπαση και την ηλεκτρόλυση, β) η άμεση καταλυτική διάσπαση του νερού (“θερμο - φυσικός κύκλος”) και γ) η χημική διάσπαση του νερού με χρήση της τεχνολογίας πλάσματος σε έναν κύκλο CO₂ δύο σταδίων.

Ωστόσο, όλες ουσιαστικά οι προσπάθειες της έρευνας και της ανάπτυξης προς αυτή την κατεύθυνση, σταμάτησαν μετά τα μέσα της δεκαετίας του 1980. Υπάρχουν περισσότεροι από 300 κύκλοι διάσπασης του νερού που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία [129, 116, 130]. Όλες οι διεργασίες έχουν μειώσει σημαντικά τη θερμοκρασία λειτουργίας από τους 2500 °C, συνήθως όμως απαιτούν υψηλότερες πιέσεις.

Η θερμο-χημική διάσπαση του νερού, αφορά τη μετατροπή του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο, μέσω μιας σειράς θερμο-χημικών αντιδράσεων. Οι κύκλοι θερμο-χημικής διάσπασης, είναι γνωστοί εδώ και 35 χρόνια. Η θερμική διάσπαση του νερού, πραγματοποιείται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, που υπερβαίνουν τους 2500 °C, αλλά οι θερμο-χημικές διεργασίες, όπως οι κύκλοι Ιωδίου/Θείου ή του Βρωμίου/Ασβεστίου, μπορούν να μειώσουν τη θερμοκρασία κάτω από τους 1000 °C. Για τις παραπάνω διεργασίες, αναμένεται να επιτευχθούν αποδόσεις υψηλότερες από 50%, οι οποίες θα μπορούσαν ενδεχομένως να οδηγήσουν σε σημαντική μείωση του κόστους παραγωγής του υδρογόνου. Αρκετοί επιστήμονες, πιστεύουν ότι η κλιμάκωση των διεργασιών μπορεί να οδηγήσει σε περαιτέρω βελτίωση της θερμικής απόδοσης [128]. Επιπλέον, μία καλύτερη κατανόηση της συσχέτισης μεταξύ του κόστους επένδυσης αυτών των διατάξεων, των θερμοδυναμικών απωλειών και της επιτυγχανόμενης θερμικής απόδοσης, μπορεί να οδηγήσει σε μείωση του κόστους παραγωγής του υδρογόνου [128].

2.4.3 Φωτο-ηλεκτρόλυση

Η φωτο-ηλεκτρόλυση, χρησιμοποιεί όπως είναι προφανές, την ακτινοβολία του ήλιου για την άμεση διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο. Χρησιμοποιεί επίσης υλικά ημιαγωγών, παρόμοια με αυτά που χρησιμοποιούνται στα φωτοβολταϊκά συστήματα. Συγκεκριμένα, δύο ενισχυμένα υλικά ημιαγωγών, ένα τύπου p και ένα τύπου n, συνενώνονται σχηματίζοντας μία ένωση του τύπου p-n [105], και κατά συνέπεια, δημιουργείται ένα μόνιμο ηλεκτρικό πεδίο. Όταν ένα φωτόνιο, με ενέργεια μεγαλύτερη από αυτή της ενέργειας ζώνης του υλικού των ημιαγωγών, απορροφάται από το σύστημα p-n, τότε απελευθερώνεται ένα ηλεκτρόνιο και στη θέση του δημιουργείται μια οπή θετικού φορτίου. Δεδομένης της παρουσίας ηλεκτρικού πεδίου, η οπή και το ηλεκτρόνιο αναγκάζονται να κινούνται προς αντίθετες κατευθύνσεις και με τη βοήθεια ενός εξωτερικού κυκλώματος παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα [106, 131]. Συνεπώς, κατά τη φωτο-ηλεκτρόλυση, όταν ένα καθοδικό υλικό τύπου p, με περίσσεια οπών ή ένα ανοδικό υλικό τύπου n με περίσσεια ηλεκτρονίων, εμβαπτιζεται σε έναν υδατικό ηλεκτρολύτη, αντί να παράγεται

ηλεκτρικό ρεύμα, το ρεύμα χρησιμοποιείται για τη διάσπαση του νερού και έτσι σχηματίζεται υδρογόνο και οξυγόνο [112, 106, 105, 131].

Συνοψίζοντας:

1. Ένα φωτόνιο με μεγαλύτερη ενέργεια από την ενέργεια ζώνης του υλικού προσκρούει στην άνοδο δημιουργώντας ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής.
2. Οι οπές διασπούν το H_2O , στην εμπρόσθια επιφάνεια της ανόδου, με σκοπό το σχηματισμό ιόντων υδρογόνου και αέριου οξυγόνου, ενώ τα ηλεκτρόνια ρέουν μέσω του πίσω μέρους της ανόδου που είναι ηλεκτρικά συνδεδεμένο με την κάθοδο.
3. Τα ιόντα υδρογόνου, περνούν μέσα από τον ηλεκτρολύτη και αντιδρούν με τα ηλεκτρόνια στην κάθοδο, για να σχηματιστεί αέριο υδρογόνο [112, 106, 105, 131].
4. Το οξυγόνο και το αέριο υδρογόνο διαχωρίζονται, για παράδειγμα με τη χρήση μιας ημιδιαπερατής μεμβράνης, με σκοπό την περαιτέρω επεξεργασία και αποθήκευσή τους.

Διάφορα υλικά έχουν μελετηθεί κατά καιρούς σχετικά με την ικανότητά τους για χρήση ως φωτο-ηλεκτρόδια. Μεταξύ αυτών, λεπτά υμένα WO_3 , Fe_2O_3 και TiO_2 , καθώς και $n-GaAs$, $n-GaN$, CdS και ZnS για την άνοδο και $CIGS/Pt$, $p-InP/Pt$ και $p-SiC/Pt$ για την κάθοδο [124, 132, 133]. Τα υλικά των φωτο-ηλεκτροδίων και το υπόστρωμα των ημιαγωγών, προσδιορίζουν τις αποδόσεις του συστήματος. Η απόδοση προς παραγωγή υδρογόνου, περιορίζεται γενικά από [112, 106, 105, 131]: τις ατέλειες στην κρυσταλλική δομή, τις φυσικοχημικές και επιφανειακές ιδιότητες των φωτο-ηλεκτροδίων, την αντοχή του υλικού στη διάβρωση από τους υδατικούς ηλεκτρολύτες και την ικανότητα για τη διεξαγωγή των αντιδράσεων διάσπασης του νερού

Τα φωτο-ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται, επί του παρόντος, σε παρόμοιες διατάξεις, και που είναι σταθερά σε υδατικά διαλύματα, έχουν χαμηλή απόδοση και χρησιμοποιούν φωτόνια για να διαχωρίσουν το νερό με σκοπό την παραγωγή υδρογόνου. Στόχος είναι να επιτευχθεί απόδοση μεγαλύτερη από 16% της προσπίπτουσας ηλιακής ενέργειας σε παραγωγή υδρογόνου.

Εκτός από τις διατάξεις ημιαγωγών για φωτο-ηλεκτρόλυση, είναι δυνατή η χρήση ορισμένων ανασταλτικών μεταλλικών συμπλόκων, σε μορφή διαλύματος, ως φωτοχημικοί καταλύτες [107, 134]. Συνήθως, ως φωτοχημικοί καταλύτες, χρησιμοποιούνται τα νανοσωματίδια του ZnO , του Nb_2O_5 και του TiO_2 [107, 134].

2.5 Βιβλιογραφική ανασκόπηση μεθόδων αναμόρφωσης υδρογονανθράκων

2.5.1 Εισαγωγή

Οι καταλύτες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ενίσχυση της απόδοσης προς παραγωγή H_2 , στη μείωση του σχηματισμού διαφόρων ανεπιθύμητων ενώσεων και κατά συνέπεια στην αύξηση της εκλεκτικότητας καθώς επίσης και στον έλεγχο των εναποθέσεων άνθρακα και γενικότερα των προβλημάτων πυροσυσσώματωσης. Τα πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενα μέταλλα, που παρουσιάζουν υψηλή δραστικότητα κατά την αντίδραση αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου, είναι το Ni και τα διάφορα ευγενή μέταλλα (Rh, Pt, Pd, Ru). Εκτός από τον τύπο του μετάλλου, η φύση του υποστρώματος επηρεάζει επίσης σημαντικά την καταλυτική απόδοση προς παραγωγή H_2 . Σε παγκόσμιο επίπεδο, έχουν δημοσιευθεί αρκετές εργασίες που αφορούν την αναμόρφωση του ισο-οκτανίου με χρήση διαφόρων μεθόδων, οι βασικότερες από τις οποίες αναλύονται παρακάτω:

2.5.2 Αναμόρφωση με υδρατμούς

Στην εργασία του X. Wang και των συνεργατών του [135], τέθηκε ως στόχος η διερεύνηση διαφόρων ζητημάτων σχετικά με την αναμόρφωση των υδρογονανθράκων με υδρατμούς. Αρχικά, ασχολήθηκαν με την επίδραση του μεγέθους και της δομής των υδρογονανθράκων στις αντιδράσεις αναμόρφωσης. Πιο συγκεκριμένα, διερεύνησαν διεξοδικά, το ρυθμό σχηματισμού των προϊόντων, την εκλεκτικότητα και τη σταθερότητα της αντίδρασης αναμόρφωσης για τα γραμμικά αλκάνια, από το CH_4 έως και το $n-C_8H_{18}$, καθώς επίσης και για τα διάφορα αρωματικά και διακλαδισμένα αλκάνια. Σε δεύτερη φάση, εξέτασαν την επίδραση της αντικατάστασης του Pd με Pt. Τα αποτελέσματα της εν λόγω ερευνητικής ομάδας, οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι τα διάφορα πολύτιμα μέταλλα υποστηριγμένα σε CeO_2 , είναι πολύ καλοί καταλύτες για την αντίδραση αναμόρφωσης των υγρών υδρογοναναθράκων. Από την άλλη μεριά, οι καταλύτες αυτοί, είναι πιο δραστικοί από τους αντίστοιχους που έχουν υποστηριχτεί σε αλούμινα, ενώ εξίσου σημαντικό είναι και το γεγονός ότι οι καταλύτες που έχουν υποστηριχτεί σε CeO_2 έχουν τη δυνατότητα να καταλύουν ταυτόχρονα την αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (WGS), μειώνοντας κατά αυτόν τον τρόπο, την ογκομετρική παροχή και τον απαιτούμενο όγκο του αντιδραστήρα, στην περίπτωση που το H_2 είναι το επιθυμητό προϊόν.

Ενδιαφέροντα αποτελέσματα παρουσιάζει επίσης η έρευνα του Praharsu και των συνεργατών του [136], στην οποία προσδιορίζεται η κινητική της αντίδρασης αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου με υδρατμούς σε καταλύτη νικελίου, ενώ ταυτόχρονα συσχετίζει όλα τα

παραπάνω με το συνολικό σύστημα οξείδωσης/αναμόρφωσης, ως συνάρτηση των μερικών πιέσεων του ισο-οκτανίου και του H_2O , σε διάφορες θερμοκρασίες. Η τάξη της αντίδρασης είναι 0.2 ως προς το ισο-οκτάνιο, γεγονός που υποδηλώνει ισχυρή κάλυψη του νικελίου από το ισο-οκτάνιο, και 0.5 ως προς τον ατμό, υποδηλώνοντας τη διασπαστική ρόφηση του H_2O . Είναι γεγονός, ότι ένας μηχανισμός αντίδρασης τύπου Langmuir-Hinshelwood (LH) που να επιτρέπει τη διασπαστική ρόφηση του ισο-οκτανίου και του H_2O σε δύο διαφορετικές θέσεις, αποτελεί την πιο πιθανή λύση για την αντίδραση αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου με ατμό.

Σε άλλες μελέτες όπως αυτή του Oscar G. Marin Flores και των συνεργατών του [138], έχει διερευνηθεί η απόδοση των εμπορικών καρβιδίων του μολυβδενίου, ως καταλύτες για την αναμόρφωση με ατμό της βενζίνης, προκειμένου να προσδιοριστούν οι επιδράσεις των κύριων λειτουργικών παραμέτρων (θερμοκρασία, όγκος, ταχύτητα, και αναλογία ατμού προς άνθρακα) στην καταλυτική ενεργότητα. Δεδομένου ότι η βενζίνη είναι ένα σύνθετο μίγμα υδρογονανθράκων, η ανάλυση απλοποιείται περαιτέρω με τη χρήση του ισο-οκτανίου ως υποκατάστατο της βενζίνης. Τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από αυτή την εργασία, αναλύθηκαν διεξοδικά, προκειμένου να προσδιοριστεί η επίδραση των παραμέτρων λειτουργίας στην καταλυτική ενεργότητα. Στο πλαίσιο αυτό, η καταλυτική απόδοση που προέκυψε στους 850 °C, δείχνει ότι η αναμόρφωση του ισο-οκτανίου με ατμό είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική σε αναλογίες S/C κοντά στο 1, γεγονός που βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με τις αντίστοιχες θερμοδυναμικές προβλέψεις. Από την άλλη, η χωρική ταχύτητα (WHSV) φαίνεται να μην έχει σημαντική επίδραση στην ενεργότητα, ακόμη και σε υψηλές τιμές της τάξης του 1.8 h⁻¹. Επιπροσθέτως, βρέθηκε ότι η θερμοκρασία έναρξης της διαδικασίας αναμόρφωσης, σχετίζεται άμεσα με τη θερμοκρασία στην οποία το MO_2C μπορεί να παράγει μεταλλικό Mo. Εξάλλου, σε αναγωγικές συνθήκες, με φέρον αέριο το H_2 , το μεταλλικό Mo επικρατεί, προκαλώντας έτσι μείωση της θερμοκρασία έναρξης της αναμόρφωσης στους 750 °C.

2.5.3 Μερική οξείδωση

Η διεργασία αναμόρφωσης της βενζίνης μη τη μέθοδο της μερικής οξείδωσης (POX), αποτελεί μια ελκυστική επιλογή για εφαρμογές σε οχήματα κυψελών καυσίμου. Στο πλαίσιο αυτό, ο Dong Ju Moon και οι συνεργάτες του [137], στην εν λόγω εργασία τους, αξιολόγησαν τη σκοπιμότητα της χρήσης καταλυτών διαφόρων πολυμεταλλικών οξειδίων βασισμένων στο Ni για εφαρμογές σε αντιδραστήρες επεξεργασίας βενζίνης, που να βασίζονται στη αναμόρφωση του ισο-οκτανίου με POX. Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν, επέδειξαν

αρκετά καλή δραστηριότητα, καλύτερη από εκείνη του εμπορικού καταλύτη ICI. Διαπιστώθηκε επίσης, ότι τα καταλυτικά συστήματα Ni/M/MgO/Al₂O₃ είναι πιο δραστικά από τα M/MgO/Al₂O₃. Πιο συγκεκριμένα, οι καταλύτες που χρησιμοποιούν το Ni ως την πλέον ενεργό φάση και το Fe ή το Co, ως δευτερεύον συστατικό, βρέθηκε ότι είναι πιο ενεργοί, σε σύγκριση με τους υπόλοιπους καταλύτες. Επίσης, η παραπάνω ερευνητική ομάδα, ανακάλυψε ότι δε σχηματίστηκε κάποιο μεταλλικό καρβίδιο, όπως το καρβίδιο του νικελίου και το καρβίδιο του σιδήρου, κατά τη διάρκεια της αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου με βάση τη μέθοδο POX στους 700 °C για 24 h, ενώ ταυτόχρονα διατυπώθηκε η άποψη ότι το τροποποιημένο καταλυτικό σύστημα Ni/(Co, Fe)/MgO/Al₂O₃ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτική λύση για την αναμόρφωση του προαναφερθέντος εμπορικού καταλύτη σε οχήματα κυψελών καυσίμου.

Ο Zhongliang Zhan και οι συνεργάτες του [139], στην εργασία τους παραθέτουν τα αντίστοιχα αποτελέσματα σχετικά με τη λειτουργία των SOFCs με τροφοδοσία μιγμάτων αέρα και ισο-οκτανίου, θεωρώντας το μίγμα αυτό ως ένα τυπικό μίγμα υγρών υδρογονανθράκων. Στα πλαίσια της ερευνητικής διαδικασίας, το κελί που χρησιμοποιήθηκε αποτελούνταν από YSZ ως στερεό ηλεκτρολύτη και άνοδο Ni-YSZ και το οποίο εξετάστηκε σε ένα θερμοκρασιακό εύρος 600-800 °C, ενώ παράλληλα εξετάστηκε και κελί SDC/Ni-SDC στους 400-600 °C, αντίστοιχα. Ο καταλύτης Ru-CeO₂, που τοποθετήθηκε στην επιφάνεια της ανόδου, βρέθηκε να είναι καθοριστικός για την επίτευξη σταθερής λειτουργίας χωρίς σχηματισμό κωκ. Η θερμοδυναμική ανάλυση και τα καταλυτικά πειράματα έδειξαν ότι το H₂ και το CO ήταν τα κυριότερα προϊόντα της αντίδρασης στους 750 °C. Από την άλλη μεριά, οι τιμές των παραπάνω συστατικών μειώθηκαν και αντίστοιχα οι ρυθμοί σχηματισμού των H₂O και CO₂ αυξήθηκαν καθώς η θερμοκρασία λειτουργίας μειώθηκε κάτω από τους 600 °C. Οι πυκνότητες ισχύος για τα κελιά με YSZ ήταν 0.7 W·cm⁻² στα 0.7 V και 790 °C, ενώ για τα κελιά με SDC ήταν αντίστοιχα 0.6 W·cm⁻² στα 0.6 V και σε θερμοκρασία 590 °C. Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, δείχνουν ότι το στρώμα του καταλύτη σχεδόν αναμορφώνει πλήρως το καύσιμο ισο-οκτάνιο στις θερμοκρασίες λειτουργίας που λειτουργούν τα SOFCs, εκμηδενίζοντας ουσιαστικά το σχηματισμό κωκ στην άνοδο του Ni.

Ο M. Hartmann και οι συνεργάτες του [140], μελέτησαν πειραματικά και υπολογιστικά την παραγωγή υδρογόνου μέσω της καταλυτικής μερικής οξειδωσης του ισο-οκτανίου σε ένα μονολιθικό αντιδραστήρα Rh/Al₂O₃, σε χρόνους επαφής της τάξης των msec,

μεταβάλλοντας ταυτόχρονα την αναλογία καυσίμου προς οξυγόνο καθώς επίσης και τους ρυθμούς ροής. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν καταδεικνύουν ότι σε συνθήκες μεγάλων ποσοτήτων καυσίμων, παρατηρείται σχηματισμός πρόδρομου κωκ. Η ποσότητα των προϊόντων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το ρυθμό ροής. Επιπλέον, βρέθηκε ότι τόσο η μετατροπή του καυσίμου όσο και η απόδοση προς παραγωγή H_2 , αυξάνονται με την αύξηση του ρυθμού ροής και με ταυτόχρονη μείωση του χρόνου παραμονής.

2.5.4 Αυτόθερμη αναμόρφωση

Ο Aidu Qi και οι συνεργάτες του [141], ασχολήθηκαν με καταλύτες Rh υποστηριγμένους σε CeO_2 και/ή ZrO_2 για τους οποίους κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι είναι οι καλύτεροι καταλύτες για την αναμόρφωση των υδρογονανθράκων, λόγω της υψηλής ενεργότητάς τους καθώς επίσης και της σταθερότητάς τους σε συνθήκες αυτόθερμης αναμόρφωσης, σε σύγκριση με άλλα πολύτιμα μέταλλα και υποστρώματα. Στο πλαίσιο αυτό, η βέλτιστη σύνθεση καταλύτη βρέθηκε να είναι περίπου 0.3% κ.β. Rh/3% κ.β. MgO /20% κ.β. CeO_2 - ZrO_2 (3:1) σε υπόστρωμα μονόλιθου κορδιερίτη, η οποία όχι μόνο επιτρέπει την πλήρη μετατροπή του οκτανίου με μικρή ποσότητα υπολειμματικού CH_4 , σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 670 °C, αλλά και των αρωματικών υδρογονανθράκων. Ο συγκεκριμένος καταλύτης παρουσίασε ελαστική συμπεριφορά στην δηλητηρίαση του θείου, με τη δραστηριότητα να ανακάμπτει μόλις αντικαταστάθηκε από τροφοδοσία που δεν περιείχε θείο. Διαπιστώθηκε επίσης ότι ο καταλύτης απενεργοποιούνταν σταδιακά, λόγω της πυροσυσσωμάτωσής του και του σχηματισμού διοξειδίου του άνθρακα, τα οποία επιδεινώθηκαν κατόπιν της δηλητηρίασης του θείου. Επιπλέον, οι μη συγχρονισμένες αντιδράσεις μερικής οξείδωσης και αναμόρφωσης συγκαταλέγονταν μεταξύ των διαφόρων αιτιών που ευθύνονται για τη πυροσυσσωμάτωση του καταλύτη. Θεωρήθηκε επίσης, ότι το αφρίζον μεταλλικό υπόστρωμα θα μπορούσε να μετριάσει την κατανομή της θερμοκρασίας και να οδηγήσει σε μία καλύτερη θερμική αγωγιμότητα.

Ο Dae Hyun Kim και οι συνεργάτες του [142], μελέτησαν την αυτόθερμη αντίδραση του ισοοκτανίου και του τολουολίου σε διάφορα καταλυτικά συστήματα μετάλλων μετάπτωσης με σκοπό την ανάπτυξη ενός καταλύτη υψηλής απόδοσης με υψηλή καταλυτική ενεργότητα καθώς επίσης και ικανοποιητική σταθερότητα. Η καταλυτική συμπεριφορά των παρασκευασθέντων καταλυτών συγκρίθηκε με την αντίστοιχη του εμπορικού καταλύτη. Το συμπέρασμα που προέκυψε, ήταν ότι οι διμεταλλικοί καταλύτες βασισμένοι στο Ni, εμφανίζουν καλύτερη ενεργότητα από τους άλλους καταλύτες. Πιο συγκεκριμένα, ο KIST-I

καταλύτης επέδειξε καλύτερη ενεργότητα και αντοχή στο θείο, σε σχέση με τον εμπορικό καταλύτη HT όσον αφορά την αυτόθερμη αντίδραση αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου στους 700 °C για 760 h. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι ο καταλύτης Ni/Fe/MgO/Al₂O₃ μπορεί να εφαρμοστεί ως καταλύτης για την αυτόθερμη αναμόρφωση της βενζίνης για εφαρμογή σε κυψέλες καυσίμου καθώς και σε σταθερά συστήματα παραγωγής υδρογόνου.

Ο Ju Dong Moon και οι συνεργάτες του [143], επέλεξαν το ισο-οκτάνιο, ως το κύριο συστατικό της βενζίνης, σαν καύσιμο τροφοδοσίας. Πραγματοποίησαν την αντίδραση αυτόθερμης αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου και την υψηλής θερμοκρασίας, αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό, και ανέπτυξαν, κατά αυτόν τον τρόπο, ένα ολοκληρωμένο σύστημα επεξεργασίας καυσίμου ισο-οκτανίου βασισμένο σε τρία στάδια, με κυψέλες καυσίμου τύπου PEM και SOFC. Ο επεξεργαστής καυσίμου ισο-οκτανίου, στον οποίο χρησιμοποιήθηκαν οι παρασκευασμένοι καταλύτες, συγκρίθηκε τους αντίστοιχους που χρησιμοποιούν εμπορικούς καταλύτες αυτόθερμης αναμόρφωσης και αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό που διαπιστώθηκε, είναι ότι τα παρασκευασμένα καταλυτικά συστήματα που εισάγονται στον επεξεργαστή καυσίμου με τρία διαφορετικά στάδια αντίδρασης, ήταν περισσότερο δραστικά από τους αντίστοιχους εμπορικούς καταλύτες. Επιπροσθέτως, βρέθηκε ότι οι εν λόγω καταλύτες, επιτυγχάνουν συγκέντρωση CO, σε ρεύματα H₂ πλούσια σε ατμό, χαμηλότερη από 2400 ppm για την περίπτωση του συστήματος επεξεργαστή καυσίμου ισο-οκτανίου που τροφοδοτείται με εμπειρικούς καταλύτες KIST.

Ο Gunther Kolb και οι συνεργάτες του [146], ανέπτυξαν ένα αυτόθερμο αναμορφωτή για ένα σύστημα κυψελών καυσίμου που λειτουργεί με τροφοδοσία ισο-οκτανίου και έχει σχεδιαστεί για ηλεκτρική ισχύ 5kW. Η παρούσα εργασία, αφορούσε τόσο στην παρασκευή του καταλύτη όσο και στο σχεδιασμό και στην ανάπτυξη του σχετικού αντιδραστήρα. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι, ο καταλύτης που περιέχει 1% κ.β. Rh σε αλουμίνα και έχει παρασκευαστεί με τη μέθοδο σύνθεσης sol-gel, αποδείχθηκε ότι παρουσιάζει ικανοποιητική σταθερότητα, τουλάχιστον μεσοπρόθεσμα.

Ο Sang Ok Choi και οι συνεργάτες του [144], διερεύνησαν τις ποσότητες και τα είδη κωκ που σχηματίζονται σε δύο τύπους καταλυτών Ni/Al₂O₃ καταλυτών τροποποιημένων με CeO₂ κατά την αντίδραση αυτόθερμης αναμόρφωσης του i-C₈H₁₈. Οι καταλύτες, παρασκευάστηκαν με εμποτισμό της CeO₂ αρχικά πριν από τον εμποτισμό του Ni. Οι

καταλύτες Ni/CeO₂-Al₂O₃ βρέθηκε ότι παράγουν μεγαλύτερες ποσότητες H₂ από τους καταλύτες που παρασκευάζονται με την προσθήκη των δύο συστατικών σε αντίθετη σειρά. Οι συγκεκριμένοι καταλύτες συμβάλλουν στη βελτίωση της απόδοσης προς H₂ και της διάρκειας ζωής κατά την αντίδραση αυτόθερμης αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου, σε σύγκριση με την περίπτωση των καταλυτών Ni/Al₂O₃. Η απόδοση του καταλύτη επηρεάζεται επίσης από την αλληλουχία με την οποία πραγματοποιείται η προσθήκη των CeO₂ και Ni στο στάδιο της σύνθεσης. Ανάμεσα στα δύο είδη CeO₂-τροποποιημένου Ni/Al₂O₃, ο Ni/CeX ο οποίος παρασκευάστηκε με προσθήκη CeO₂ και από ακόλουθη προσθήκη Ni, έδειξε υψηλότερες αποδόσεις προς παραγωγή H₂, ενώ απενεργοποιείται πιο αργά σε σύγκριση με το Ni-CeX, που παρασκευάστηκε με αντίθετη σειρά εμποτισμού καθώς και με τον καταλύτη Ni. Η CeO₂ σε Ni/CeX, φαίνεται ότι ενίσχυσε τη διασπορά του Ni και το σχηματισμό NiO καταστέλλοντας το σχηματισμό NiAl₂O₄. Συμπερασματικά, βρέθηκε ότι ανεξάρτητα από τη σειρά του εμποτισμού, η προσθήκη CeO₂ περιορίζει το σχηματισμό κωκ, λόγω της ικανότητας αποθήκευσης οξυγόνου της CeO₂ κατά την αντίδραση της αυτόθερμης αναμόρφωσης, οδηγώντας στην ταχεία απενεργοποίηση του καταλύτη.

Τέλος, ο Yun Tae Kim και οι συνεργάτες του [145], σχεδίασαν έναν καταλύτη με σκοπό την άμεση εσωτερική αναμόρφωσή του σε ένα σύστημα SOFC χρησιμοποιώντας το ισο-οκτάνιο ως καύσιμο. Η αυτόθερμη αναμόρφωση του οκτανίου διεξήχθη σε καταλύτες υποστηριγμένους σε Ni. Οι καταλύτες αυτοί, παρασκευάστηκαν με κανονική υγροποίηση και οι προωθητές προστέθηκαν με εμποτισμό. Ο σχηματισμός του στερεού διαλύματος MgO-NiO επετεύχθη κατά την πύρωση του καταλύτη Ni/MgO στους 900 °C, με αποτέλεσμα την απώλεια του δραστικού μετάλλου του Ni και την εξαιρετικά χαμηλή καταλυτική ενεργότητα. Συνεπώς όλοι οι καταλύτες υπέστησαν προκατεργασία με αναγωγή χωρίς πύρωση, προκειμένου να αποφευχθεί ο σχηματισμός του στερεού διαλύματος MgO-NiO. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο Ag, το Cr και ο Cu επιλέχθηκαν ώστε να παρέχουν υψηλή και σταθερή ενεργότητα στον καταλύτη Ni/MgO. Ανάμεσά τους, το Cr έδειξε σταθερά την υψηλότερη μετατροπή ως προς το ισο-οκτάνιο και την παραγωγή μεγαλύτερης ποσότητας αερίου σύνθεσης. Κατά την ανάλυση TPO, το Cr έδειξε τη χαμηλότερη θερμοκρασία οξειδωσης, υποδεικνύοντας έτσι δυνατότητες εύκολης οξειδωσης του προσροφημένου άνθρακα και των υδρογονανθράκων στην επιφάνεια του καταλύτη, συμβάλλοντας έτσι στην ενίσχυση της καταλυτικής ενεργότητας και της ανθεκτικότητας στο σχηματισμό διοξειδίου του άνθρακα. Από την άλλη μεριά, η προσθήκη Ag και Cu, δε συμβάλλει στη διάσπαση του

μεταλλικού Ni. Για τους λόγους αυτούς ο καταλύτης Ni-Cr/MgO έδειξε ανώτερη καταλυτική ενεργότητα και εξαιρετικά ισχυρή αντίσταση προς απενεργοποίηση.

2.6 Βιβλιογραφική ανασκόπηση μεθόδων αναμόρφωσης αιθανόλης

2.6.1 Εισαγωγή

Στο προσεχές μέλλον, το H₂ θα αποτελέσει μια σημαντική πηγή ενέργειας. Το H₂, είναι ένα καθαρό καύσιμο, το οποίο μπορεί να αποθηκευτεί είτε ως υγρό ή ως αέριο και να διανεμηθεί μέσω αγωγών-δικτύων, ενώ θεωρείται ως μια μακροπρόθεσμη λύση για την αντικατάσταση του φυσικού αερίου [147]. Η αναμόρφωση του μεθανίου με υδρατμούς, είναι ο συνηθέστερος και ο πιο οικονομικός τρόπος παραγωγής H₂. Επί του παρόντος, στα διυλιστήρια πετρελαίου, καταναλώνονται μεγάλες ποσότητες H₂, ειδικότερα στη διεργασία της υδρογονοαποθείωσης, σε μια προσπάθεια μείωσης της ρύπανσης από τις θειούχες ενώσεις [148]. Η μελλοντική παραγωγή H₂, μπορεί να προκύψει από την αντίδραση της εκλεκτικής (μερικής) οξείδωσης του φυσικού αερίου προς παραγωγή, αποκλειστικά, CO και H₂. Ωστόσο, η έρευνα για την παραγωγή H₂ συνεχίζεται και στα πεδία της φωτόλυσης, της ηλεκτρόλυσης, καθώς επίσης και των θερμικών διεργασιών.

Μεταξύ των μη ορυκτών πρώτων υλών, όπως είναι η αιθανόλη, η μεθανόλη και άλλες, η αιθανόλη, παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα, ως πρώτη ύλη για τη χημική παραγωγή H₂, το οποίο στη συνέχεια, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο τροφοδοσίας σε κυψέλες καυσίμου. Εξαιτίας των υφιστάμενων εγκαταστάσεων για την αποθήκευση της αιθανόλης, της ευκολίας στο χειρισμό και την ασφάλεια στη μεταφορά της αιθανόλης, λόγω της χαμηλής τοξικότητας και πτητικότητάς της, η αιθανόλη θεωρείται ιδανική πρώτη ύλη για την παραγωγή του υδρογόνου. Ως χημική ένωση, για την αποθήκευση ενέργειας, η χρήση της αιθανόλης προτιμάται, καθότι η αιθανόλη θα μπορούσε να θεωρηθεί ως ανανεώσιμη πρώτη ύλη, η οποία μπορεί εύκολα να προκύψει από τη βιομάζα [149, 150]. Επίσης, υπάρχουν θερμοδυναμικές μελέτες που αποδεικνύουν τη σκοπιμότητα της παραγωγής H₂ μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμούς (ESR), για εφαρμογές σε κυψέλες καυσίμου [151-153]. Συγκεκριμένα, οι βασικότερες αντιδράσεις παραγωγής H₂, με χρήση αιθανόλης ως τροφοδοσία, είναι η αυτόθερμη αναμόρφωση και η ESR. Από αυτές τις δύο εναλλακτικές διεργασίες, η πιο αποτελεσματική και αυτή που περιλαμβάνει περισσότερα πλεονεκτήματα, είναι η ESR, δεδομένου ότι οδηγεί σε υψηλότερες αποδόσεις και υψηλότερες συγκεντρώσεις παραγόμενου H₂ [154].

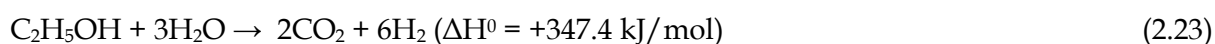
Πριν το 2007, οι καταλύτες Rh και Ni, ήταν τα συνηθέστερα υλικά για την αναμόρφωση με υδρατμούς της αιθανόλης προς παραγωγή H₂ [149, 155, 156]. Η επιλογή τόσο του κατάλληλου υποστρώματος του καταλύτη, όσο και των μεθόδων παρασκευής του καταλύτη, επηρεάζουν σημαντικά την ενεργότητα και σταθερότητα των χρησιμοποιούμενων καταλυτών. Όσον αφορά την παραγωγή H₂ και τη σταθερότητα των καταλυτικών συστημάτων, τα MgO, ZnO, CeO₂, La₂O₃, η ενισχυμένη Al₂O₃, η ενισχυμένη ZrO₂ και οι υδροταλκίτες, θεωρούνται ως τα πλέον κατάλληλα υποστρώματα για τους καταλύτες Rh και Ni, λόγω της βασικότητάς τους, που ευνοεί την αντίδραση της αφυδρογόνωσης της αιθανόλης, αναστέλλοντας όμως την αντίδραση της αφυδάτωσης. Σύμφωνα με τους Leung και Leung [155], το Rh και το Ni, είναι ανενεργά, για την αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (WGS), ενώ η ανάπτυξη δι-μεταλλικών καταλυτών, κραμάτων καταλυτών και αντιδραστήρων διπλής κλίνης, είναι πολλά υποσχόμενες τεχνικές στο πλαίσιο της ενίσχυσης της παραγωγής H₂, καθώς επίσης και της μακροπρόθεσμης σταθερότητας του καταλύτη.

Στην ενότητα που ακολουθεί, παρατίθεται μια επισκόπηση των σημαντικότερων εργασιών που αναφέρονται στη βιβλιογραφία και αφορούν την καταλυτική παραγωγή H₂ μέσω της αναμόρφωσης με υδρατμούς της αιθανόλης (ESR), μέχρι το 2013.

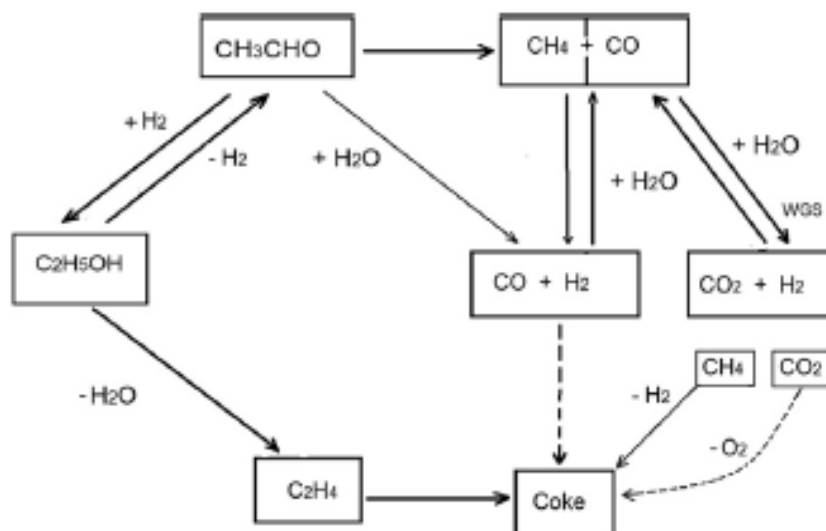
2.6.2 Καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμούς

Η πλήρης μετατροπή της C₂H₅OH, είναι απαραίτητη προκειμένου η συνολική διεργασία να καθίσταται οικονομική, ενώ ο καταλύτης κατέχει ένα σημαντικό ρόλο προς αυτή την κατεύθυνση, διότι συμβάλλει στην αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης κατά τέτοιο τρόπο, ώστε το σύστημα να τείνει προς την επίτευξη θερμοδυναμικής ισορροπίας [151, 152, 155, 156].

Στοιχειομετρικά, η συνολική αντίδραση της αναμόρφωσης με υδρατμούς της C₂H₅OH, θα μπορούσε να παρουσιαστεί ως ακολούθως:



Ωστόσο όμως, υπάρχουν αρκετά στάδια αντίδρασης (Σχήμα 2.6), τα οποία θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν κατά τη διεργασία της αναμόρφωσης με υδρατμούς της C₂H₅OH, ανάλογα πάντα με το είδος των καταλυτών που χρησιμοποιούνται σε κάθε περίπτωση [155].



Σχήμα 2.6: Οι χημικές αντιδράσεις που περιλαμβάνονται στη διεργασία ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης.

Στη συγκριμένη ενότητα, αναλύονται διεξοδικά οι πιο ενδιαφέρουσες ερευνητικές προσπάθειες σχετικά με: την απόδοση προς παραγωγή H_2 , τη μετατροπή, τη θερμοκρασία της αντίδρασης, την απουσία του CO , καθώς επίσης και τη μέθοδο παρασκευής των καταλυτών. Επίσης, αναφέρονται οι πιο σημαντικές πτυχές των μεθόδων χαρακτηρισμού, όσον αφορά τη δομή, την υφή, τη διασπορά του μετάλλου, τη θερμική σταθερότητα, την αλληλεπίδραση μετάλλου - υποστρώματος, την οξύτητα ή την αλκαλικότητα, το συνολικό ποσό του μετάλλου (φόρτιση) και το μέγεθος των καταλυτικών σωματιδίων.

Στις επόμενες Ενότητες, η σχετική βιβλιογραφική ανασκόπηση των καταλυτών που έχουν μελετηθεί για την αντίδραση ESR, διακρίνεται σε καταλύτες που υποστηρίζονται σε ευγενή και σε μη ευγενή μέταλλα.

2.6.3 Καταλύτες ευγενών μετάλλων

2.6.3.1 Καταλύτες που βασίζονται στο Rh

Οι καταλύτες με βάση το Rh, οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την αντίδραση ESR, ήταν πολύ δραστικοί και εκλεκτικοί ως προς την παραγωγή H_2 (Πίνακας 2.4). Στην περίπτωση του Rh υποστηριγμένου σε Al_2O_3 , ο Aupretre και οι συνεργάτες του [157], παρατήρησαν πλήρη μετατροπή της αιθανόλης και υψηλή εκλεκτικότητα προς παραγωγή H_2 (73.5%) στους 600 °C. Στην ίδια θερμοκρασία, ο καταλύτης Ni υποστηριγμένος σε Al_2O_3 , παρουσίασε, επίσης, ικανοποιητική ενεργότητα, καθώς επίσης και εκλεκτικότητα (76%). Επιπλέον, σε σύγκριση με

τον Rh/Al₂O₃, ο Ni/Al₂O₃ σημείωσε υψηλότερη απόδοση σε υδρογόνο, αλλά χαμηλότερη εκλεκτικότητα προς CO₂. Στην πραγματικότητα, προηγούμενες μελέτες είχαν καταδείξει ότι τα Rh και Ni, είναι οι καλύτεροι καταλύτες για την αντίδραση αναμόρφωσης με υδρατμούς των υδρογονανθράκων. Οι συγγραφείς των προαναφερθέντων εργασιών, συνέκριναν τους καταλύτες Rh κατά φθίνουσα σειρά. Κατά αυτό τον τρόπο, προέκυψαν οι ακόλουθες σειρές, τόσο για την ενεργότητα: Rh/Ce_{0.63}Zr_{0.37}O₂ > Rh/12%CeO₂-Al₂O₃ > Rh/CeO₂ > Rh/Al₂O₃, όσο και για την εκλεκτικότητα προς CO₂: Rh/Al₂O₃ > Rh/12% CeO₂-Al₂O₃ > Rh/CeO₂ > Rh/Ce_{0.63}Zr_{0.37}O₂ (η φόρτιση σε Rh ήταν 1% κ.β.). Ο καταλύτης Rh/Y₂O₃, βρέθηκε ότι παράγει το υψηλότερο ποσοστό H₂ κατά την αντίδραση ESR στους 650-800 °C, ενώ η σειρά δραστηριότητας των υπό μελέτη καταλυτών, είχε ως εξής: Rh/Y₂O₃ > Rh/CeO₂ > Rh/La₂O₃ > Rh/Al₂O₃.

Επιπλέον, οι καταλύτες που βασιζόνταν σε Ni και ιδιαίτερα σε Rh, ήταν ιδιαίτερα ανενεργοί, για την αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (WGS), ενώ η αντίδραση της αφυδάτωσης, παρατηρήθηκε στους καταλύτες Cu, Pt, Zn και Fe. Επιπλέον, θα μπορούσε να σημειωθεί ότι οι καταλύτες Pd, Cu και Zn, παρουσίασαν υποβαθμισμένη εκλεκτικότητα ως προς το CO₂ και ενεργότητα ως προς την αντίδραση υδρογονόλυσης προς σχηματισμό CH₄ [157]. Για τους καταλύτες Rh/Al₂O₃, Rh/CeO₂-Al₂O₃ και Rh/ZrO₂, κάποιιοι άλλοι ερευνητές, έχουν επίσης καταλήξει σε παρόμοια αποτελέσματα [158-165]. Στην περίπτωση των καταλυτών Rh/CeO₂-Al₂O₃, παρατηρήθηκε εκλεκτικότητα προς H₂ της τάξεως του 63%, ενώ σημειώθηκε επίσης και υψηλή εκλεκτικότητα προς CH₄ (12%) και CO (7.5%) [157, 163].

Οι καταλύτες Rh/Al₂O₃, παρουσίασαν την υψηλότερη εκλεκτικότητα προς H₂, ενώ οι καταλύτες Rh/CeO₂-ZrO₂, παρουσίασαν την υψηλότερη απόδοση προς παραγωγή H₂ [19,20]. Η ενεργότητα του καταλύτη Rh/ZrO₂, δεν ήταν εφικτό να μετρηθεί σωστά, λόγω της ταχείας απενεργοποίησης. Στην πραγματικότητα, η παραγωγή H₂, ήταν αρχικά χαμηλή, ενώ ανιχνεύθηκαν μεγάλες ποσότητες C₂H₄ [157]. Επιπλέον, η παρουσία του ZrO₂, είτε ως αυτοτελές οξείδιο ή σε συνδυασμό με το CeO₂, βρέθηκε ότι μειώνει την ποσότητα του παραγόμενου CO. Επίσης, η αναλογία CO/CO₂, βρέθηκε να επηρεάζεται όχι μόνο από τη θερμοκρασία της αντίδρασης, αλλά και από τη σχετική ποσότητα του ZrO₂ (ή του CeO₂) [157, 165, 167-171]. Το αποτέλεσμα δεν ήταν γραμμικό, ενώ φαίνεται ότι ο καλύτερος καταλύτης (υψηλότερη αναλογία CO/CO₂), περιέχει ίσες ποσότητες Ce και Zr. Η χρήση υποστρωμάτων CeO₂, (τα οποία είναι ιδιαίτερα δραστικά για τη αντίδραση WGS), οδηγεί άμεσα σε αναλογία CO/CO₂, όπως προβλέπεται σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Πίνακας 2.4: Καταλύτες Rh που έχουν μελετηθεί για την αντίδραση ESR.

Καταλύτης	Θερμοκρασία (°C)	Μετατροπή (%)	Εκλεκτικότητα (%)	Μέθοδος παρασκευής	Σχόλια
Rh/Al ₂ O ₃ [177-182]	600	100	73.5	Εμποτισμός	<p>Ο καταλύτης Rh/Al₂O₃, έδειξε υψηλή εκλεκτικότητα προς H₂ [157, 159-163, 165] ενώ ο Rh/CeO₂-ZrO₂, παρουσίασε την υψηλότερη απόδοση προς H₂ [157].</p> <p>Η σειρά δραστηριότητας των μετάλλων είχε ως εξής: Rh > Pd > Ni = Pt.</p> <p>Η σειρά ενεργότητας σε υψηλότερες θερμοκρασίες ήταν η ακόλουθη Pt > Rh > Pd [158].</p> <p>Για καταλύτες με χαμηλή φόρτιση, ο καταλύτης Rh παρουσίασε σημαντικά υψηλότερη ενεργότητα και εκλεκτικότητα, όσον αφορά το σχηματισμό H₂, σε σύγκριση με τους καταλύτες Ru, Pt και Pd.</p> <p>Ο Diagne και οι συνεργάτες του [168], ανακάλυψαν υψηλή εκλεκτικότητα προς παραγωγή H₂, ενώ η επίδραση του υποστρώματος μελετήθηκε κυρίως στην αναλογία CO/CO₂.</p> <p>Για τους καταλύτες Rh/CeO₂-ZrO₂, βρέθηκε μια συσχέτιση μεταξύ του συνολικού αριθμού των ατόμων οξυγόνου και της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου.</p> <p>Οι μεγάλες διακυμάνσεις της διασποράς του Rh μεταξύ όλων των καταλυτών, είχε μικρή επίδραση στην παραγωγή H₂ [169, 166, 167], αν και φαίνεται ότι η αντίδραση δεν επηρεαζόταν από την δομή του οξειδίου ή του μετάλλου.</p> <p>Ο Rh/CeO₂ (ο βασικότερος καταλύτης που μελετήθηκε), ήταν ο λιγότερο δραστήριος [157, 158, 172, 170, 171, 173]. Ο καταλύτης Rh/Y₂O₃, πορούσιασε την υψηλότερη ενεργότητα προς H₂ για την αντίδραση ESR στους 650 - 800 °C, με την εξής σειρά δραστηριότητας: Rh/Y₂O₃ > Rh/CeO₂ > Rh/La₂O₃ > Rh/Al₂O₃ [164, 165, 174].</p> <p>Ένας νέος καταλύτης Rh ενισχυμένος με Fe [175], αναπτύχθηκε για την παραγωγή H₂ απαλλαγμένου από CO, μέσω της αντίδρασης ESR, σε χαμηλές θερμοκρασίες (350-400 °C), με υψηλή απόδοση προς H₂, εξαιρετικά χαμηλή εκλεκτικότητα προς CO, και με μακρά διάρκεια ζωής του καταλύτη Rh.</p> <p>Ο Frusteri και οι συνεργάτες του [176], διαπίστωσαν ότι ο καταλύτης Ni/MgO εμφανίζει την καλύτερη απόδοση, όσον αφορά την εκλεκτικότητα προς H₂ (> 95%). Ένας πολύ μικρός ρυθμός σχηματισμού κωκ, παρατηρήθηκε στον καταλύτη Rh/MgO.</p> <p>Η συμπεριφορά του καταλύτη που βασίζεται σε Rh/Y₂O₃-Al₂O₃, έχει βελτιωθεί με την προσθήκη Ni, ενώ η ποσότητα κωκ, μειώθηκε περισσότερο από 3.5 φορές [177].</p> <p>Ο Wanat και οι συνεργάτες του [178], κατασκεύασαν έναν καταλυτικό αντιδραστήρα, στα τοιχώματα του οποίου είχε εναποτεθεί ο καταλύτης (catalytic wall reactor), που περιορίζει τη μεταφορά θερμότητας, μέσω της σύζευξης των αντιδράσεων της καταλυτικής καύσης (Pt) με την καταλυτική αναμόρφωση με υδρατμούς (Rh ή Rh-Ce). Ο εκτεταμένος αντιδραστήρας, παρήγαγε ένα αέριο μίγμα με αναλογία H₂/CO ίση με 30/1.</p> <p>Ο δοκιμές σταθερότητας έδειξαν ότι ο καταλύτης και το κράμα Fe-Cr, παρέμειναν σταθερά για τουλάχιστον 100 h.</p> <p>Ένας καταλύτης Pd-Rh/CeO₂ εναποθεθειμένος σε μονολιθικούς αντιδραστήρες από κορδιερίτη τοποθεθειμένους σε σειρά ενσωματωμένους σε αντιδραστήρα μεμβράνης από ανοξείδωτο χάλυβα [182].</p> <p>Rh-Pd/CeO₂ Inconel μεμβράνες ενεργοποιημένες με Pd-Ag, είχαν χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό του H₂ από την έξοδο του μονολιθικού αντιδραστήρα [182, 183].</p> <p>Οι δι-μεταλλικοί καταλύτες Rh - [Ni, Co, Pd, Pt], επέδειξαν υψηλή εκλεκτικότητα προς H₂ και ήταν σταθεροί (πάνω από 24 h).</p> <p>Οι καταλύτες που περιείχαν Rh, εμφάνισαν την υψηλότερη εκλεκτικότητα προς παραγωγή H₂ [170, 177, 179-184].</p> <p>Ο σχηματισμός ανθρακούχων εναποθέσεων ήταν χαμηλότερος στους καταλύτες των ευγενών μετάλλων, σε σύγκριση με τον εμπορικό καταλύτη NiO/Al₂O₃.</p>
Rh/12%CeO ₂ -Al ₂ O ₃ [163]	600	100	63.5	(1%Ru)	
Rh/ZrO ₂ [157, 165, 168-171]	500	99	68.5	Εμποτισμός	
Rh/CeO ₂	400-500	100	92	Εμποτισμός και συγκαταβύθιση	
Rh/ZrO ₂	T > 300	100	71	Συγκαταβύθιση	
Rh/CeO ₂ -ZrO ₂ [164, 168, 170, 173]	350	100	66	Εμποτισμός	
Rh/Ce _x Zr _{1-x} O ₂ [166, 167]					
RhCo/CeO ₂ [172]					
Rh/Y _{0.1} Pr _{0.2} Ce _{0.7} O ₂ [171]					
Rh/Y ₂ O ₃ [174]					
Rh-Fe/Ca-Al ₂ O ₃ [175]					
Rh/MgO [176]	650	100	92	Εμποτισμός	<p>Εμποτισμός και Διαβροχή</p>
Pd/MgO	675	98 [177]	66		
Ni/MgO					
Co/MgO					
Rh/MgAl ₂ O ₄ [177, 165]					
Rh/Al ₂ O ₃ /Fe-Cr alloy [178]	950 350-675	100 98 (2 h)	98 45	Πλάκες από κράμα Fe-Cr	<p>επικαλυμμένες με Rh, Rh-Ce και Pt-Ce</p>
Ni-Rh/Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ [177]	500 (6 h)	84	57		
Rh-Co/hydrotal-cite [180]	677	100	56	Καταβύθιση-εμποτισμός	
Rh-Pd/CeO ₂ [182, 183]				Εμποτισμός	<p>Εμποτισμός</p>
Rh-Co/ZrO ₂ [181]					
Rh-Pt/ZrO ₂ [170]					
Rh-Pt/La ₂ O ₃ [184]					
Rh-Ni/ZrO ₂ -CeO ₂ [179]					

Ανακαιφαλαιώνοντας, προκόπτει το συμπέρασμα ότι η ενεργότητα της αντίδρασης ESR, καθώς επίσης και η εκλεκτικότητα προς CO₂, ποικίλουν, στην αντίθετη κατεύθυνση [177, 158, 171-173].

Ο καταλύτης Rh/Y₂O₃, βρέθηκε ότι παρουσιάζει τον υψηλότερο ρυθμό παραγωγής του H₂, κατά την αντίδραση ESR, γεγονός που ενδεχομένως να οφείλεται στη συνεργετική επίδραση του ηλεκτρονιο-δέκτη Y₂O₃ με τον ηλεκτρονιο-δότη Rh, όπου η ισχυρή οξειδωτική ικανότητα του Y₂O₃ οξειδώνει το H₂ της αιθανόλης, με σκοπό το σχηματισμό αερίου H₂, ενώ, σχεδόν ταυτόχρονα, η εύκολη αναγωγισιμότητα του Rh, ανάγει το H₂ από το νερό προκειμένου να σχηματίσει, επίσης, αέριο H₂ [174].

Ένας άλλος καταλύτης Rh-Fe/Ca-Al₂O₃, αναπτύχθηκε, επίσης, με σκοπό την παραγωγή H₂ απαλλαγμένο από CO, μέσω της αντίδρασης ESR σε, σχετικά, χαμηλές θερμοκρασίες (350 - 400 °C) [175]. Τα οξείδια του σιδήρου στην περιοχή των θέσεων του Rh, βρέθηκε ότι μειώναν την προσρόφηση του CO στις θέσεις του Rh και οδήγησαν σε μια υψηλή εκλεκτικότητα προς H₂ (66% στους 350 °C). Από την άλλη, ο καταλύτης Rh/MgO, επέδειξε την καλύτερη απόδοση, τόσο από άποψη ενεργότητας, όσο και σταθερότητας, ωστόσο όμως, δε φάνηκε να παρουσιάζει ικανοποιητική εκλεκτικότητα προς παραγωγή H₂. Επιπλέον, θα πρέπει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση του καταλύτη Rh/MgO, παρατηρήθηκε αρκετά χαμηλός ρυθμός σχηματισμού κωκ [165, 176, 177]. Ωστόσο, όσον αφορά την ειδική ενεργότητα των μετάλλων: το Rh κατέληξε να είναι 2.2, 3.7 και 5.8 φορές πιο ενεργό, συγκρινόμενο με τους καταλύτες Pd, Co και Ni, αντίστοιχα [176].

Υψηλή εκλεκτικότητα προς H₂ (98%), επιτεύχθηκε με σύζευξη των μεθόδων της καύσης των (Pt) καταλυτών με την καταλυτική αναμόρφωση με υδρατμούς των καταλυτών Rh ή Rh-Ce [178]. Στον πρώτο αντιδραστήρα, διεξήχθη η αντίδραση ESR και ένα μέρος της αντίδρασης WGS (H₂/CO=3/1). Το μεγαλύτερο τμήμα του αντιδραστήρα, επικαλύφθηκε με καταλύτη της αντίδρασης WGS (Pt-Ce), αλλά χωρίς καταλύτη της αντίδρασης καύσης.

Στην περίπτωση των δι-μεταλλικών καταλυτών Rh: Rh-Ni [177, 179], Rh-Co [180, 181], Rh-Pd [182, 183], Rh-Pt [170, 184] υποστηριγμένων σε CeO₂, ZrO₂ ή La₂O₃, προέκυψαν υψηλή καταλυτική απόδοση, ενώ οι ανθρακούχες εναποθέσεις, ήταν χαμηλότερες στους δι-μεταλλικούς καταλύτες ευγενών μετάλλων από ό,τι στους εμπορικούς καταλύτες 15% κ.β. NiO/Al₂O₃. Ένας καταλύτης 2% Rh/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂, που παρασκευάστηκε μέσω του

εμποτισμού, χωρίς πύρωση του υποστρώματος, παρουσίασε την υψηλότερη απόδοση προς H_2 στους $450\text{ }^\circ\text{C}$, μεταξύ των διαφόρων υποστηριγμένων σε Rh καταλυτών.

2.6.3.2 Καταλύτες που βασίζονται στον Pt

Οι καταλύτες αυτής της κατηγορίας, δεν παρουσιάζουν τόσο καλή εκλεκτικότητα προς H_2 , όπως οι καταλύτες Rh. Ωστόσο, έχουν επιδείξει ικανοποιητικά καταλυτικά χαρακτηριστικά, όταν εκμεταλλεύονται τις ιδιότητες προσρόφησης ορισμένων υποστρωμάτων-φορέων (Πίνακας 2.5).

Πιο συγκεκριμένα, οι καταλύτες Pt/ Al_2O_3 , εμφάνισαν εκλεκτικότητα προς CO_2 [157], ενώ προέκυψε ένα μίγμα CO/CO_2 , όπως προβλέπεται σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας. Επιπλέον, ο φορέας Al_2O_3 , σημείωσε υψηλή ενεργότητα, ως προς στην αντίδραση αφυδάτωσης προς C_2H_4 , αλλά οι καταλύτες CeO_2/ZrO_2 , ήταν πιο δραστικοί [158]. Βασιζόμενοι στη μετατροπή, ορισμένοι ερευνητές, πρότειναν την εξής σειρά, αναφορικά με τη σημαντικότητα του κάθε ευγενούς μετάλλου: Rh »Pt > Pd > Ru [161, 185]. Στους καταλύτες Pt-Ni/ $ZnO-Al_2O_3$, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός μίγματος $Zn-Al_2O_3$, καθώς επίσης και υψηλή συνολική μετατροπή και εκλεκτικότητα προς H_2 [186].

Επιπλέον, οι καταλύτες Pt υποστηριγμένοι σε CeO_2 , χαρακτηρίστηκαν ως αρκετά σημαντικοί, λόγω της υψηλής τους ενεργότητας και των αναβαθμισμένων ιδιοτήτων χωρητικότητας αποθήκευσης του O_2 του CeO_2 [187-190]. Ο καταλυτής Pt/ CeO_2 , επέδειξε τη βέλτιστη μετατροπή της αιθανόλης, σε σύγκριση με όλους τους υπόλοιπους καταλύτες Pt, Ir και Co υποστηριγμένους σε CeO_2 [191].

Σε αυτούς τους καταλύτες, η αφυδρογόνωση της αιθανόλης και η διάσπαση της ακεταλδεΐδης, πραγματοποιήθηκαν στη θερμοκρασία των $300\text{ }^\circ\text{C}$. Ωστόσο, η συγκέντρωση του CH_4 , ήταν πολύ υψηλότερη (29%) από τη συγκέντρωση του CO (8%), λόγω της μεθανίωσης του CO , η οποία οδήγησε σε χαμηλότερη απόδοση προς H_2 .

Στην περίπτωση του καταλύτη Pt/ ZrO_2 , οι ενεργές θέσεις για την παραγωγή H_2 , είναι αυτές στις οποίες παρουσιάζεται μια ισχυρή συνεργιστική αλληλεπίδραση μεταξύ του Pt και των κενών θέσεων οξυγόνου [191, 190], οι οποίες ευνοούν το σχηματισμό της ακεταλδεΐδης και του αιθανίου. Ο συνδυασμός των ιδιοτήτων του ZrO_2 και του CeO_2 , έχει μελετηθεί στους καταλύτες $CeZrO_2$ και Pt / $CeZrO_2$ τους $500\text{ }^\circ\text{C}$ [190].

Πίνακας 2.5: Καταλύτες Pt που έχουν μελετηθεί για την αντίδραση ESR.

Καταλύτης	Θερμοκρασία (°C)	Μετατροπή (%)	Εκλεκτικότητα (%)	Μέθοδος παρασκευής	Σχόλια
Pt/Al ₂ O ₃ [157, 158, 161, 185, 186]	690-850	100	60-75	Εμποτισμός	<p>Ο καταλύτης Pt/Al₂O₃ επέδειξε υποβαθμισμένη ενεργότητα και εκλεκτικότητα προς CO₂, ενώ παρήχθει μίγμα CO/CO₂ σύμφωνα με τη θερμοδυναμική [157].</p> <p>Η αλούμινα παρουσίασε ικανοποιητική ενεργότητα στην αντίδραση αφυδάτωσης προς C₂H₄, αλλά οι καταλύτες υποστηριγμένοι σε CeO₂/ZrO₂ ήταν περισσότερο δραστηριοί [158].</p> <p>Οι καταλύτες Pt και Rh ήταν περισσότερο δραστηριοί από τους Pd ή Ni.</p> <p>Όσον αφορά τη μετατροπή της αιθανόλης, ακολουθήθηκε η εξής σειρά: Rh » Pt > Pd > Ru [161, 185].</p> <p>Στον καταλύτη Pt-Ni/ZnO-Al₂O₃, ο Zn τροποποιεί την επιφανειακή δομή και την επιφανειακή χημεία των καταλυτών, μέσω του σχηματισμού του μίγματος Zn-Al₂O₃. Αυτοί οι καταλύτες, παρουσίασαν υψηλή απόδοση προς H₂ (70%) [186].</p>
Pt/Al ₂ O ₃ [162]	400-600	97	55	Διαβροχή Εμποτισμός	<p>Ο Bial και οι συνεργάτες του [162], διαπίστωσαν ότι ο καταλύτης Pt, ήταν ενεργός στους 600 °C και παρουσιάζει μια ενδιάμεση εκλεκτικότητα προς H₂ (55%).</p> <p>Οι καταλύτες Pt/Al₂O₃, έδειξαν επίσης σημάδια ανάπτυξης νανοσωλήνων άνθρακα, αλλά δεν παρουσίασαν σημαντική απενεργοποίηση, κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της αντίδρασης.</p>
Pt/CeO ₂ [191, 188-190] Pt-Ru/CeO ₂ [187]	250-500	100 [191]	57 [191]	Εμποτισμός (εμπορικό CeO ₂)	<p>Ο Chiu και οι συνεργάτες του [191], διαπίστωσαν ότι ο καταλύτης Pt/CeO₂ είχε την ισχυρότερη ικανότητα διάσπασης του δεσμού C-C, με αποτέλεσμα την εύκολη διάσπαση της ακεταλδεΐδης σε CH₄ και CO. Η μεθανίωση, δεν ευνοούταν στον καταλύτη Pt/CeO₂, ενώ οδήγησε σε χαμηλή απόδοση προς H₂ [187-190].</p>
Pt/ZrO ₂ ,TiO ₂ , CeO ₂ [189, 190, 192]	400-500	70% [189]	Not avail-able.	Εμποτισμός	<p>Ο He και οι συνεργάτες του [189], διαπίστωσαν ότι οι ενεργές θέσεις για την παραγωγή H₂ από την ατμο-αναμόρφωση της αιθανόλης, ήταν αυτές όπου υπήρχε ισχυρή συνεργιστική αλληλεπίδραση μεταξύ του Pt και των κενών θέσεων οξυγόνου που ευνόησαν το σχηματισμό της ακεταλδεΐδης και του αιθανίου.</p> <p>Βρήκαν επίσης ότι η ισχυρότερη αλληλεπίδραση μεταξύ Pt και των νανοσωματιδίων του μεταλλικού οξειδίου με ασθενέστερη επιφανειακή οξύτητα, οδήγησε σε αύξηση της παραγωγής H₂ και στο σχηματισμό λιγότερου κωκ. Η σειρά δραστηριότητας είχε ως εξής: Pt/ CeO₂ > Pt/ZrO₂ > Pt/TiO₂ ~ Pt/C [190, 192].</p>
Pt/CeZrO ₂ [193]	400	70-100	63-69	Συγκαταβύθιση	<p>Ο De Lima και οι συνεργάτες του [193], διαπίστωσαν ότι ο καταλύτης Pt/CeZrO₂ απενεργοποιείται για όλες τις συστάσεις των μιγμάτων της τροφοδοσίας που έχουν μελετηθεί, ενώ οι φορείς CeZrO₂, επέδειξαν ικανοποιητική σταθερότητα. Η διάσπαση των αφυδρογονωμένων υδρογονανθράκων και των οξικών ειδών, διευκολύνθηκε από την παρουσία του μετάλλου και είχε ως αποτέλεσμα την υψηλή εκλεκτικότητα προς H₂, CH₄, CO και CO₂ κατά τη χρήση καταλύτη Pt/CeZrO₂ [190].</p>
Pt/hidrotalcita [194]	450	60	60	Συγκαταβύθιση	<p>Ο Contreras και οι συνεργάτες του [194], βρήκαν ότι οι υδροταλκίτες σε συνδυασμό με Pt με χαμηλή συγκέντρωση W, κατέδειξαν την υψηλότερη κρυσταλλικότητα και γενικά, υψηλή σταθερότητα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης ESR. Επιπλέον, πρότειναν μια πιθανή επίδραση στη θερμική σταθεροποίηση του W στην κρυσταλλική δομή του μίγματος Pt-υδροταλκίτη, που τελικά οδηγεί στην παρεμπόδιση της προοξοξομάτωσης των σωματιδίων του Pt.</p>
PtNi/CeO ₂ [196-200] PtCo/CeO ₂ [195]	250-600	70	70	Εμποτισμός-συγκαταβύθιση	<p>Ο Zhang και οι συνεργάτες του [195], κατέδειξαν ότι οι υποστηριγμένοι καταλύτες Co, Ir και Ni, παρουσίασαν σημαντικά αποτελέσματα ενεργότητας και εκλεκτικότητας προς παραγωγή H₂ μέσω της αντίδρασης ESR [196-200]. Η αφυδρογόνωση της αιθανόλης προς CH₃CHO και η διάσπαση της αιθανόλης προς CH₄ και CO, ήταν οι πρωτογενείς χημικές αντιδράσεις που έλαβαν χώρα σε χαμηλές θερμοκρασίες.</p>

Στις παραπάνω περιπτώσεις των καταλυτών, η μετατροπή και η εκλεκτικότητα προς H_2 , έχει φτάσει τα ποσοστά του 100 και 70%, αντίστοιχα. Ο μη-ενισχυμένος $CeZrO_2$, ήταν αρκετά σταθερός, ενώ ο καταλύτης $Pt/CeZrO_2$, απενεργοποιήθηκε, για όλες τις συστάσεις τροφοδοσίας που μελετήθηκαν. Η διάσπαση των αφυδρογονωμένων προϊόντων και των οξικών ειδών, βρέθηκε ότι διευκολύνθηκε από την παρουσία Pt , ενώ είχε ως αποτέλεσμα την υψηλή εκλεκτικότητα προς H_2 , CH_4 , CO και CO_2 , στην περίπτωση του καταλύτη $Pt/CeZrO_2$ [193].

Μια ισχυρότερη αλληλεπίδραση μεταξύ του Pt και των νανοσωματιδίων του μεταλλικού οξειδίου με ασθενέστερη επιφανειακή οξύτητα, οδήγησε στην αύξηση της παραγωγής H_2 και σε λιγότερο σχηματισμό $κωκ$ [189]. Η σειρά ενεργότητας, είχε ως ακολούθως: $Pt/CeO_2 > Pt/ZrO_2 > Pt/TiO_2 \sim Pt/C$. Η αλληλουχία ήταν, σχεδόν, ακριβώς η ίδια με τη σειρά της θερμοκρασίας αναγωγής, ή με την αλληλεπίδραση μεταξύ Pt - υποστρώματος, ή με τα ποσά των κενών θέσεων οξυγόνου στα υποστρώματα.

Άλλα βασικά στερεά ήταν οι υδροταλκίτες, οι οποίοι, σε συνδυασμό με το Pt και το W , κατέδειξαν υψηλή μετατροπή και εκλεκτικότητα προς H_2 , κατά την αντίδραση ESR [194]. Οι ερευνητές, βρήκαν μια πιθανή επίδραση του W στη θερμική σταθεροποίηση της κρυσταλλικής δομής του μίγματος Pt -υδροταλκίτη, η οποία αποτρέπει την περαιτέρω πυροσυσσώματωση των σωματιδίων του Pt .

Η αφυδρογόνωση της αιθανόλης προς CH_3CHO και η διάσπαση της αιθανόλης προς CH_4 και CO , ήταν οι πρωτογενείς αντιδράσεις οι οποίες έλαβαν χώρα στους καταλύτες $Pt-Co$, Ir και $Pt-Ni$ υποστηριγμένους σε CeO_2 , που, μάλιστα, παρουσίασαν ικανοποιητικά αποτελέσματα ενεργότητας και εκλεκτικότητας προς παραγωγή H_2 , μέσω της αντίδρασης ESR [195-200]. Οι ενδιάμεσες ενώσεις, όπως η CH_3CHO και η CH_3COCH_3 , μετατράπηκαν πλήρως σε H_2 , CO και CO_2 , και CH_4 , ενώ η αναμόρφωση του CH_4 , καθώς επίσης και η αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (RWGS), ήταν οι σημαντικότερες αντιδράσεις, οι οποίες έλαβαν χώρα στον αντιδραστήρα.

2.6.3.3 Καταλύτες που βασίζονται στο Pd

Όμοια με την περίπτωση των καταλυτών Pt και οι καταλύτες Pd , δεν παρουσίασαν ικανοποιητικά αποτελέσματα εκλεκτικότητας, όπως οι καταλύτες Rh (Πίνακας 2.6). Ωστόσο όμως, οι καταλύτες δεν είναι τόσο ακριβοί, όσο οι καταλύτες Rh ή Pt .

Πίνακας 2.6: Καταλύτες Pd που έχουν μελετηθεί για την αντίδραση ESR.

Καταλύτης	Θερμοκρασία (°C)	Μετατροπή (%)	Εκλεκτικότητα (%)	Μέθοδος παρασκευής	Σχόλια
Pd/Al ₂ O ₃ [201]	650	100	98	Εμποτισμός	Οι Goula και οι συνεργάτες του [201], βρήκαν υψηλή καταλυτική ενεργότητα και σταθερότητα για την αντίδραση ESR με χρήση του Pd/Al ₂ O ₃ ως καταλύτη. Μια βέλτιστη περιοχή μεγιστοποίησης του παραγόμενου λόγου H ₂ /CO βρέθηκε στους 450 °C, λόγω των σχηματισμού ελάχιστης ποσότητας CO. Ο σχηματισμός άνθρακα ήταν αμελητέος στην περίπτωση αυτών των καταλυτών. Ο Aupretre και οι συνεργάτες του [157], επέτυχαν μια εκλεκτικότητα προς H ₂ της τάξεως του 55% στους 700 °C, για τον Pd/Al ₂ O ₃ , υπό στοιχειομετρικές συνθήκες αντίδρασης [157]. Ο Breen και οι συνεργάτες του [158], βρήκαν 55% εκλεκτικότητα προς H ₂ , σε Pd/Al ₂ O ₃ με 0.5% φόρτιση. Ο Chen και οι συνεργάτες του [202], διαπίστωσαν ότι το H ₂ και η ακεταλδεΐδη ήταν τα κύρια προϊόντα, κατά την διάρκεια της αντίδρασης ESR και η προώθηση του Pd δεν παρεμπόδιζε το σχηματισμό κωκ [202].
Pd/Al ₂ O ₃ [157, 158]	700	100	73	Εμποτισμός	
Pd/ZnO-Al ₂ O ₃ [202]	450	65	55		
			55		
Pd/CeO ₂ /ZrO ₂ [158]	720	100	75	Εμποτισμός	Ο Breen και οι συνεργάτες του [158], βρήκαν ότι ένας καταλύτης Pd/CeO ₂ /ZrO ₂ μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή CH ₄ (10%) και C ₂ H ₆ (4%) και ότι η συμπεριφορά του ήταν παρόμοια με την αντίστοιχη του καταλύτη Ni. Σε αυτούς τους καταλύτες, η Al ₂ O ₃ ήταν πολύ δραστική ως προς την αντίδραση αφυδάτωσης [157] και οι υποστηριγμένοι σε CeO ₂ /ZrO ₂ καταλύτες, ήταν πιο δραστικοί. Άλλοι ερευνητές [203], διαπίστωσαν ότι ο καταλύτης Pd/CeO ₂ -Y ₂ O ₃ με σταθεροποιημένη ZrO ₂ , έδειξε καλή αρχική δραστικότητα, αλλά υπέστη σημαντική απενεργοποίηση. Στην περίπτωση του δι-μεταλλικού καταλύτη 0.5% Rh-0.5% Pd/CeO ₂ , ο Scott και οι συνεργάτες του [204], διαπίστωσαν ότι ο καταλύτης αυτός διασπά το δεσμό C-C της αιθανόλης σε χαμηλή θερμοκρασία (< 127 °C), ενώ επίσης έδειξε τη μέγιστη μετατροπή και εκλεκτικότητα προς H ₂ .
Pd/CeO ₂ /YSZ [203]	600	100	67-74	Εμποτισμός	
Rh-Pd/CeO ₂ [204]	500	100		Καταβύθιση	
Pd/HZSM-5 [205]	700	100	58-84	Διαβροχή Εμποτισμός	Η καλύτερη απόδοση των καταλυτών Pd/HZSM-5, επιτεύχθηκε στους 700 °C, με αναλογία τροφοδοσίας H ₂ O/C ίση με 9.2 και GHSV= 346 h ⁻¹ [205]. Η προσθήκη του Pd στο HZSM-5, βελτίωσε την αντίδραση ESR.
M _x O _y -Pd/ζεόλιθοι [206] Pd/C [207]	200-600	100	98	Εμποτισμός	Οι καταλύτες Ni _x O _y -Pd, Fe _x O _y -Pd, και Co _x O _y -Pd σε ZeoliteY [206] ελέγχθηκαν και βρέθηκε ότι ο Co _x O _y -Pd/Zeolite-Y παρέχει αναβαθμισμένη συμπεριφορά αναμόρφωσης, σε σύγκριση με τους άλλους καταλύτες. Η παραγωγή H ₂ , μεγιστοποιείται στο 98% για την περίπτωση του καταλύτη Co _x O _y -Pd (50.0 %κ.β.)/ζεόλιθος-Y στους 600 °C, με λόγο τροφοδοσίας αιθανόλη:H ₂ O ίσο με 1:3 και GHSV= 8400 h ⁻¹ . Το Co διαδραμάτισε σημαντικό ρόλο στη μερική οξείδωση και την ενεργοποίηση του CO προς ακεταλδεΐδη και CO ₂ αντίστοιχα, και αύξησε την απόδοση προς H ₂ [207].
Pd/MgO [176]	650	66	75	Εμποτισμός	Ο Frusteri και οι συνεργάτες του [176], βρήκαν μια εκλεκτικότητα προς H ₂ περίπου ίση με 70%, για τον καταλύτη Pd/MgO. Επίσης, βρήκαν ότι καθώς ο καταλύτης απενεργοποιείται, η εκλεκτικότητα του CO ₂ μειώνεται σημαντικά (32%), ταυτόχρονα με μια προοδευτική αύξηση της εκλεκτικότητας CO (31%). Επίσης, βρήκαν ότι, τόσο το αιθυλένιο, όσο και η ακεταλδεΐδη ήταν παρόντα στο παραγόμενο αέριο μίγμα (6% και 15% αντίστοιχα).
PdRu/Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ [208]	300-450	85	30-45	Υγρός εμποτισμός	Μελετήθηκε επίσης ο καταλύτης Pd-Ru/Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ [208]. Παράλληλες αντιδράσεις έλαβαν χώρα σε όλες τις συνθήκες που μελετήθηκαν.

Οι καταλύτες Pd, έχουν επιδείξει κατάλληλες καταλυτικές ιδιότητες για την παραγωγή H_2 , όταν υποστηρίχτηκαν σε: Al_2O_3 [157, 158, 161, 201, 202], Pd/CeO₂/ZrO₂ [178], ενισχυμένη CeO₂ [203], Rh-Pd/CeO₂ [204], ζεόλιθους τύπου ZSM-5 και ζεόλιθο τύπου Y [205, 206], άνθρακα [207], MgO [176] και Nb₂O₅-TiO₂ [208].

Επιπροσθέτως, υψηλή εκλεκτικότητα προς H_2 (98%) έχει προκύψει με ένα καταλύτη 5% κ.β Pd/ Al_2O_3 στους 650 °C [201]. Πιο λεπτομερώς, οι συγκεκριμένοι ερευνητές, διαπίστωσαν τις ακόλουθες βέλτιστες συνθήκες: αναλογία H_2O /Αιθανόλη=15 και 100 cm³/min συνολική ροή τροφοδοσίας. Επίσης, υψηλή εκλεκτικότητα προς H_2 (98%), προέκυψε με ένα καταλύτη Co_xO_y-Pd/Zeolite-Y [206]. Αυτή η υψηλή απόδοση στους 600 °C, συνεχίστηκε για 45 h με μία αναλογία H_2O /αιθανόλης=3 και με GHSV ίσο με 8400 h⁻¹.

2.6.3.4 Καταλύτες που βασίζονται στο Ru

Οι συγκεκριμένοι καταλύτες, παρήγαγαν H_2 με καλές αποδόσεις, όταν αυξήθηκε η φόρτιση σε μέταλλο (Πίνακας 2.7). Τα υποστρώματα που μελετήθηκαν ήταν: Al_2O_3 [157, 161, 209-212], MgO [187, 188], ZrO₂ [213, 214], TiO₂ [161], MgAl₂O₃ [215], CeO₂-ZrO₂ [179], καθώς επίσης και ο μη υποστηριγμένος YCe_{2-x}Ru_xO₇ [216, 217] καταλύτης.

Η καταλυτική απόδοση του Ru, βελτιώνεται σημαντικά, με αύξηση της φόρτισης σε μέταλλο (5% Ru/ Al_2O_3) [161], γεγονός που οδηγεί σε πλήρη μετατροπή και εκλεκτικότητα προς H_2 (90%), στους 750 °C. Επίσης, οι καταλύτες 5% Ru/MgO και 5% Ru/TiO₂, σημείωσαν πλήρη μετατροπή και υψηλή εκλεκτικότητα προς H_2 (80% και 70% εκλεκτικότητα προς H_2 , αντίστοιχα).

Σε μία άλλη εργασία, ένας δι-μεταλλικός καταλύτης Ru (2.5%)-Pt (1%) με υψηλή διασπορά, βρέθηκε ότι ήταν ένας πολλά υποσχόμενος καταλύτης για παραγωγή H_2 για τροφοδοσία σε κυψέλες καυσίμου, διότι εμφάνισε ολική μετατροπή και εκλεκτικότητα προς H_2 της τάξεως, περίπου, του 95% [209].

2.6.3.5 Καταλύτες που βασίζονται στο Ir

Στην περίπτωση του Ir, τα υποστρώματα CeO₂ [191, 218-221] και CeO₂-Pr_xO_y [222] βρέθηκε ότι ήταν αρκετά σημαντικά (Πίνακας 2.8). Για παράδειγμα, ο Chίου και οι συνεργάτες του [191], παρασκεύασαν καταλύτες Ir/CeO₂ και βρήκαν ότι, πιθανόν, το CeO₂ απέτρεψε την πυροσυσσωμάτωση των υψηλά διεσπαρμένων σωματιδίων Ir, ενώ ανέστειλε επίσης την

εναπόθεση κωκ, μέσω ισχυρών αλληλεπιδράσεων μετάλλου-φορέα, Ir-CeO₂. Σε μια σύγκριση ορισμένων μετάλλων, σε σχέση με την απόδοση προς H₂, οι εν λόγω ερευνητές, πρότειναν την ακόλουθη σειρά απόδοσης: Ir/CeO₂ (88%, 475 °C) > Pt/CeO₂ (56.6%, 500 °C) > Co/CeO₂ (45%, 425 °C). Επιπλέον, η δομική ευαισθησία, αποδείχθηκε εξετάζοντας δύο τύπους θέσεων: τις επιφανειακές θέσεις της Δημητριάς, καθώς επίσης και τις διεπιφανειακές θέσεις μεταξύ των φάσεων Ir και CeO₂.

Πίνακας 2.7: Καταλύτες Ru που έχουν μελετηθεί για την αντίδραση ESR.

Καταλύτης	Θερμοκρασία (°C)	Μετατροπή (%)	Εκλεκτικότητα (%)	Μέθοδος παρασκευής	Σχόλια
Ru/Al ₂ O ₃ [209] Ru/Al ₂ O ₃ [157] Ru/Al ₂ O ₃ [210] Ru/Al ₂ O ₃ [211] Ru/Al ₂ O ₃ [212]	500-600	100	98	Εμποτισμός	Ο Koh και οι συνεργάτες του [209], παρατήρησαν ότι η χαμηλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα προς CO ₂ , σε ένα καταλύτη Ru/Al ₂ O ₃ , οφείλεται σε ένα μίγμα CO/CO ₂ , σύμφωνα πάντα με τη θερμοδυναμική. Η Αλούμινα, παρουσίασε σημαντική ενεργότητα, ως προς την αντίδραση αφυδάτωσης προς C ₂ H ₄ [157], γεγονός που οδηγεί στο σχηματισμό του αιθανίου (38%) [161, 210-212].
Ru/TiO ₂ [161]	600-800	100	95	Εμποτισμός	Ο Liguras και οι συνεργάτες του [161], παρατήρησαν μια εκλεκτική απόδοση των καταλυτών Pt, Ru και Pd, για την αντίδραση ESR. Η καταλυτική απόδοση, βελτιώνεται σημαντικά, με αύξηση της φόρτισης σε μέταλλο. Ο καταλύτης Ru/Al ₂ O ₃ με φόρτιση 5%, κατέδειξε την υψηλότερη ενεργότητα στους 800 °C.
Ru/MgO [188] PtRu/CeO [187]	250-500	100	90	Εμποτισμός	Ο Koh και οι συνεργάτες του [188], βρήκαν ότι η ενεργότητα του MgO, βελτιώθηκε σημαντικά παρουσία Ru, ενώ όταν η φόρτιση σε μέταλλο αυξήθηκε, η μετατροπή της αιθανόλης και η εκλεκτικότητα προς H ₂ αυξήθηκαν επίσης [187].
RuPtMg/ZrO ₂ [213] Ru/SiO ₂ [214] Ru/MgAl ₂ O ₃ [215] YCe _{2-x} Ru _x O ₇ [216] RuNi/La ₂ O ₂ CO ₃ [217] NiRu/CeO ₂ ZrO ₂ [179]	390 550	100 100	65 95	Εμποτισμός Εμποτισμός	Ο Chiu και οι συνεργάτες του [213] τροποποίησαν ένα καταλύτη PtRu/ZrO ₂ με Mg, ο οποίος και αξιολογήθηκε για την οξειδωτική αναμόρφωση της αιθανόλης (OSRE) και την αντίδραση ESR. Η OSRE αντίδραση, απαιτεί υψηλότερη θερμοκρασία (~ 390 °C), προκειμένου να επιτευχθεί 100% μετατροπή της αιθανόλης από ό,τι η SRE αντίδραση (~ 250 °C). Η κατανομή του CO ήταν μικρή και για τις δύο αντιδράσεις (< 5% για την OSRE, < 1% για την SRE). Ο Ando και οι συνεργάτες του [214], παρασκεύασαν καταλύτες Ru/SiO ₂ και παρατήρησαν ότι στους 350 °C και με χρήση των συγκεκριμένων καταλυτών, παρήχθη CH ₄ όχι μόνο από τη διάσπαση της αιθανόλης, αλλά και από την αναγωγή του CO ₂ και του CO προς CH ₄ . Στον καταλύτη Ru/MgAl ₂ O ₃ , το Ru λειτουργεί καλύτερα από ό,τι όλοι οι καταλύτες Ni, ειδικά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [215]. Ο καταλύτης Ni-Ru/CeO ₂ ZrO ₂ στους 550 °C, παρουσίασε χαμηλή τιμή εκλεκτικότητας προς CO (5.7%), με απόδοση προς H ₂ ίση με 5.76 mol [179, 216]. Η προσθήκη του Ru στον καταλύτη Ni-Ru/La ₂ O ₂ CO ₃ , θα μπορούσε να βελτιώσει την εκλεκτικότητα προς H ₂ του Ni. Ο καταλύτης έδειξε εξαιρετική αντοχή στις εναποθέσεις άνθρακα [217].

Τέλος, στην περίπτωση του φορέα Ce_{0.9}Pr_{0.1}O₂, ο Wang και οι συνεργάτες του [222], μελέτησαν την αντίδραση ESR σε καταλύτες Ir/Ce_{0.9}Pr_{0.1}O₂ και Ir/CeO₂ και βρήκαν ότι ο

καταλύτης Ir/Ce_{0.9}Pr_{0.1}O₂, ενίσχυσε την ικανότητα αποθήκευσης του οξυγόνου και τη θερμική σταθερότητα των καταλυτών με την ενσωμάτωση μέσα στο πλέγμα του CeO₂. Έτσι, επιτεύχθηκε απόδοση αιθανόλης προς H₂ περίπου ίση με 70% στους 500 °C. Επιπλέον, ο καταλύτης Ir/Ce_{0.9}Pr_{0.1}O₂, παρουσίασε ικανοποιητικά αποτελέσματα σταθερότητας, ως προς την αντίδραση ESR, στους 650 °C και για 300 h χρόνο αντίδρασης.

Πίνακας 2.8: Καταλύτες Ir που έχουν μελετηθεί για την αντίδραση ESR.

Καταλύτης	Θερμοκρασία (°C)	Μετατροπή (%)	Εκλεκτικότητα (%)	Μέθοδος παρασκευής	Σχόλια
Ir/CeO ₂ [191]	250-500	100	88	Εμποτισμός	Η ομάδα των καταλυτών Ir/CeO ₂ , έχει μελετηθεί από διάφορους ερευνητές [218-221]. Ο Chiu και οι συνεργάτες του [191], διαπίστωσαν ότι το CeO ₂ , είναι πιθανό να παρεμποδίσει την πυροσυσσώματωση των διεσπαρμένων σωματιδίων του Ir, αναστέλλοντας έτσι την εναπόθεση κωκ, μέσω των ισχυρών αλληλεπιδράσεων Ir-CeO ₂ .
Ir/CeO ₂ [218]	400-650	100	50	Καταβύθιση	
Ir/CeO ₂ [219]					
Ir/CeO ₂ [220]					
Ir/CeO ₂ [221]					
Ir/Pr-CeO ₂ [222]	600-800	100	70 (300 h)	Εμποτισμός Καταβύθιση	Ο Wang και οι συνεργάτες του [222], παρασκεύασαν καταλύτες Ir/Ce _{0.9} Pr _{0.1} O ₂ και Ir/CeO ₂ . Η μετατροπή της αιθανόλης, μειώθηκε από 100%, κατά το αρχικό στάδιο, σε 80%, μετά από 60 h χρόνο αντίδρασης, και την ίδια στιγμή η συγκέντρωση του H ₂ μειώθηκε από 61% σε 55%. Η μετατροπή της αιθανόλης, μειώθηκε βαθμιαία στο 62% στις 300 h λειτουργίας, ενώ η εκλεκτικότητα των προϊόντων, παρέμεινε αμετάβλητη.

2.6.4 Καταλύτες βασισμένοι σε μη-ευγενή μέταλλα

2.6.4.1 Καταλύτες βασισμένοι στο Ni

Για τους καταλύτες που περιέχουν Ni ως ενεργή φάση, έχουν μελετηθεί αρκετοί φορείς, όπως: Al₂O₃ [223-235], ZrO₂, CeO₂ [234-241], Υδροταλκίτες [242], MgO [152,243-247], TiO₂ [248], La₂O₃ [249-253], Y₂O₃ [254], ζεόλιθος-Υ [255] και πολυμεταλλικά συστήματα (Mg, Ca, Cu, Zn, Al, Zr) [95, 256-259].

Η εκλεκτικότητα ως προς H₂, μεταβάλλεται με την προσθήκη στοιχείων όπως το La [223] και το Mg [224], τα οποία αυξάνουν την ενεργότητα, μειώνοντας το σχηματισμό του C₂H₄. Επίσης, η προσθήκη La και Ag [225], συνέβαλε στην επίτευξη υψηλής εκλεκτικότητας ως προς CO και CH₄. Η προσθήκη του W (Βολφραμίου) σε φορέα Al₂O₃, έχει χρησιμοποιηθεί για τη σταθεροποίηση του καταλύτη Ni/Al₂O₃ [226].

Η χρήση δι-μεταλλικού συστήματος Co με Ni, έδειξε μία συνεργιστική επίδραση, καθώς βελτίωσε ικανοποιητικά την καταλυτική ενεργότητα και εκλεκτικότητα προς H₂. Το Co συγκεκριμένα, συμβάλλει στην επιθυμητή μορφολογία και στη βελτίωση των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων του καταλύτη Ni/Al₂O₃ [227]. Επίσης, η προσθήκη του Ca σε

Al_2O_3 , ευνόησε τις αντιδράσεις αεριοποίησης του εναποτεθειμένου άνθρακα με τη χρήση CO_2 [228, 229].

Στην περίπτωση των καταλυτών NiAl_2O_4 με δομή σπινελίου [230], η μετατροπή και η εκλεκτικότητα ήταν 100% και 70%, αντίστοιχα. Η ενεργότητα του καταλύτη, ήταν, σε μεγάλο βαθμό, εξαρτώμενη από τη φύση των δισθενών μετάλλων (Cu και Zn) και η σειρά της ενεργότητας είχε ως εξής: $\text{ZnAl} > \text{NiAl} > \text{CuAl}$. Όταν ο καταλύτης $\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ προωθείται από Ce και Pr, η απόδοση προς H_2 ήταν 74%, μετά από 10 h στους 650 °C [231]. Επίσης, η προσθήκη Pr (2.6% κ.β.) στον καταλύτη $\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$, επέδειξε υψηλή ενεργότητα στους 650 °C (περίπου 80%) και σταθερότητα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης (40 h), χωρίς όμως να αποφευχθεί ο σχηματισμός άνθρακα σε μορφή ινών-νημάτων [232].

Με χρήση της μεθόδου sol-gel για τη σύνθεση του καταλύτη 12% κ.β. La σε Al_2O_3 , παρήχθη καταλύτης Ni με υψηλή απόδοση προς παραγωγή H_2 , εμφανίζοντας όμως υψηλό βαθμό απενεργοποίησης, κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της αντίδρασης. Αυτή η μέθοδος σύνθεσης του καταλύτη, έδειξε την υψηλότερη ενεργότητα, μετά από 6 h αντίδρασης και εμφάνισε το χαμηλότερο βαθμό απενεργοποίησης από όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν [233]. Ένας άλλος καταλύτης, που επίσης παρασκευάστηκε με τη μέθοδο sol-gel (15% κ.β. Ni)- Al_2O_3 - ZrO_2 , παρουσίασε την υψηλότερη ειδική επιφάνεια, ολική μετατροπή και εκλεκτικότητα προς H_2 ίση με 89%, ενώ και η αντίστασή του ως προς την εναπόθεση άνθρακα, ήταν σχετικά υψηλή [234].

Οι καταλύτες $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, διερευνήθηκαν από τους Guo [235] και Biswas [236]. Οι συγκεκριμένες ερευνητικές ομάδες, διαπίστωσαν ότι ο καταλύτης $\text{Ni}/\text{Ce}_{0.74}\text{Zr}_{0.26}\text{O}_2$ με 30% κ.β. Ni, εμφάνισε την υψηλότερη εκλεκτικότητα προς H_2 (96%). Το ZrO_2 , έχει επίσης χρησιμοποιηθεί σε καταλύτες $\text{NiZr}/\text{MCM-48}$ [237], οι οποίοι επέδειξαν υψηλότερη ενεργότητα αναμόρφωσης, από τους μονο-μεταλλικούς ($\text{Ni}/\text{MCM-48}$) καταλύτες. Επίσης, με χρήση του ZrO_2 , ένας καταλύτης Ni/ZrO_2 , εμφάνισε υψηλή σταθερότητα και εκλεκτικότητα προς H_2 ίση με 70% [238] μετά από 60 h χρόνο αντίδρασης.

Ο Biswas [239], χρησιμοποιώντας $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, ανακάλυψε ότι η προσθήκη Cu και Ca ενίσχυαν την αντίδραση αναμόρφωσης και την ενεργότητα της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου (Water Gas Shift, WGS), για την περίπτωση του καταλύτη $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Επιπλέον, το Ca απεδείχθηκε το πλέον αποτελεσματικό είδος ενίσχυσης της ενεργότητας, για

παραγωγή H_2 . Το ZrO_2 , επέδειξε μια συνεργιστική δράση για τη σταθερότητα των καταλυτών Ni, για παράδειγμα, ο καταλύτης Ni-La-Zr, έδειξε μια εκλεκτικότητα προς H_2 ίση με 73%, κατά τη διάρκεια 60 h λειτουργίας σε συνθήκες αντίδρασης. Αυτή η ενεργότητα, αποδίδεται κυρίως στην υψηλότερη διασπορά των σωματιδίων του Ni και στην πιο στενή επαφή μεταξύ των τριών μετάλλων στη διεπιφάνεια, που παρεμποδίζει την απενεργοποίηση από το σχηματισμό άνθρακα [240].

Στην περίπτωση του Zr που έχει συγκαταβυθισθεί ταυτόχρονα με Zn και Ni, ο καταλύτης 15% κ.β. NiO-ZnO-ZrO₂ με 31% κ.β. ZrO_2 , αποδείχθηκε ανώτερος από τους άλλους καταλύτες και στους 650 °C πέτυχε εκλεκτικότητα προς H_2 ίση με 74%, ενώ στο μίγμα των προϊόντων, δεν ανιχνεύθηκε CH_4 . Ο καταλύτης αυτός, έδειξε να είναι σταθερός, για χρονικό διάστημα παραμονής σε ρεύμα τροφοδοσίας πάνω από 60 ώρες, χωρίς να σημειωθεί κάποια απενεργοποίηση στους 650 °C [241].

Σε μία άλλη μελέτη, παρασκευάστηκαν καταλύτες Co, Mo και Zn σε Υδροταλκίτη με βάση το Ni και αξιολογήθηκαν στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 400 και 450 °C. Στην περίπτωση αυτή, παρατηρήθηκε σημαντικός σχηματισμός ακεταλδεΐδης, αιθυλενίου και μεθάνιου, καταδεικνύοντας ότι σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος, λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις της αφυδρογόνωσης και της αφυδάτωσης της αιθανόλης, καθώς επίσης και η επακόλουθη διάσπαση της ακεταλδεΐδης σε μεθάνιο. Στους 500 °C, ο καλύτερος καταλύτης παρουσιάζει πλήρη μετατροπή και 70% εκλεκτικότητα σε H_2 .

Οι καταλύτες Ni/MgO και CeO₂, ήταν αποτελεσματικά συστήματα για παραγωγή H_2 σε υψηλή θερμοκρασία [243]. Σε συνθήκες ισορροπίας, τα δύο αυτά καταλυτικά συστήματα, ήταν σε θέση να παράγουν H_2 με εκλεκτικότητα 76% στους 650 °C. Η προσθήκη O₂, στο αντιδρών μίγμα, EtOH/H₂O, ήταν ζωτικής σημασίας για την αποφυγή της απενεργοποίησης του καταλύτη και των δύο προαναφερθέντων καταλυτικών συστημάτων.

Ο Yang και οι συνεργάτες του, πραγματοποίησαν μια μελέτη σύγκρισης των καταλυτών Ni υποστηριγμένων σε La₂O₃, MgO, ZnO και Al₂O₃. Τα αποτελέσματα της έρευνας, έδειξαν ότι ο καταλύτης Ni/ZnO, παρουσίασε αναβαθμισμένη συμπεριφορά, μεταξύ όλων των καταλυτών, με εκλεκτικότητα H_2 ίση με 96%. Επιπροσθέτως, η προσθήκη Li, K στον καταλύτη Ni/MgO, αύξησε τις βασικές-ενεργές θέσεις και βελτίωσε την απόδοση της αντίδρασης ESR [245-247].

Χρησιμοποιώντας Ce, οι καταλύτες $\text{Ni}/\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο του εμποτισμού-συγκαταβύθισης, συμβάλλουν σημαντικά στο να προστατευθεί ο καταλύτης από την πυροσυσσωμάτωση, διατηρώντας τη μορφολογική του δομή σε συνθήκες αντίδρασης [248], ενώ ο σχηματισμός στερεού διαλύματος C-O-Ti, βελτιώνει την ικανότητα οξειδοαναγωγής του CeO_2 . Τόσο η υψηλή διασπορά των σωματιδίων του Ni που προέρχονται από αναγωγή του NiTiO_3 , όσο και ο σχηματισμός στερεού διαλύματος C-O-Ti, ήταν επωφελή για την απόδοση του καταλύτη. Στους 550 °C, επετεύχθει πλήρης μετατροπή και εκλεκτικότητα προς H_2 ίση με 61%.

Η αντίδραση του CO_2 με La_2O_3 , παράγει την ένωση $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, η οποία είναι χρήσιμη ως υπόστρωμα και οι καταλύτες $\text{Ni-Fe}/\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ που περιέχουν 10% κ.β. Ni και 3-5% κ.β. Fe, έδειξαν πλήρη μετατροπή και 90% εκλεκτικότητα προς H_2 [249]. Ο καταλύτης Ni-Fe, παρουσίασε υψηλότερη ενεργότητα, λόγω της συνύπαρξης με τα καλώς διεσπαρμένα σωματίδια Ni, Fe και με μια δομή $\text{LaFe}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_3$. Συνεχίζοντας με το La [250], βρέθηκε ότι η υψηλή καταλυτική ενεργότητα του ανηγμένου καταλύτη LaNiO_3 (περοβοκίτη), οφειλόταν στην καλή διασπορά των σωματιδίων του Ni επί της επιφάνειας του ενεργού καταλύτη. Το $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, ενήργησε ως δεξαμενή άνθρακα, με σκοπό την εξάλειψη της εναποθεμιμένης ποσότητας άνθρακα και την περαιτέρω να σταθεροποίηση των σωματιδίων Ni στην επιφάνεια του La_2O_3 . Συνεχίζοντας στην ίδια εργασία [251], προέκυψε πλήρης μετατροπή της αιθανόλης, περίπου στους 325 °C για νανοσωλήνες LaNiO_x και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι νανοσωλήνες LaNiO_x , πέτυχαν μια εκλεκτικότητα προς H_2 της τάξεως του 70%. Ωστόσο, σε μελέτη καταλυτών $\text{Ni-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ που προωθούνται με Fe και Ca χρησιμοποιώντας περοβοκίτες [252, 253], οι προωθητές, απέτρεψαν την πυροσυσσωμάτωση των σωματιδίων του Ni.

Στην περίπτωση της Y_2O_3 , ο Sun και οι συνεργάτες του [254], παρασκεύασαν καταλύτες $\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$ που επεξεργάστηκαν θερμικά στους 500 °C, οι οποίοι έχουν επιδείξει υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα, για την αντίδραση αφυδρογόνωσης, σε σύγκριση με άλλα μεταλλικά οξείδια του La. Η θερμική κατεργασία, είχε επιπτώσεις στο μέγεθος των κόκκων των ενεργών μεταλλικών οξειδίων του NiO και του Y_2O_3 . Από την άλλη μεριά, όταν ο καταλύτης υπέστη επεξεργασία στους 500 °C, θερμοκρασία στην οποία το μέγεθος των σωματιδίων του NiO και του Y_2O_3 ήταν 13.3 nm και 76 nm, αντίστοιχα, απεδείχθει ο καλύτερος καταλύτης για τη αντίδραση ESR. Αυτός ο καταλύτης, ήταν πολύ σταθερός, για χρόνο αντίδρασης 79 h στους 350 °C με εκλεκτικότητα προς H_2 ίση με 68.7%. Η μετατροπή

του ήταν ίση με 98% και κατά τις πρώτες 49 h δεν ανιχνεύτηκε CO στο ρεύμα των προϊόντων.

Οι ζεόλιθοι έχουν επίσης μελετηθεί για την αντίδραση ESR. Στην περίπτωση του καταλύτη Ni/ζεόλιθου-Y [255], ο ρυθμός παραγωγής H₂ (90% εκλεκτικότητα) στους 300 °C αυξανόταν, ακολουθώντας την εξής σειρά: Ni/Cs-Y > Ni/K-Y > Ni/Na-Y, ενώ η εκλεκτικότητα σε υψηλή παραγωγή H₂, προωθήθηκε σημαντικά μέσω της εναλλαγής Na⁺ με K⁺ ή Cs⁺. Επιπλέον, η αύξηση της βασικότητας του ζεολίθου ήταν αποτελεσματική, για την εκλεκτική επιτάχυνση της αντίδρασης αφυδρογόνωσης της αιθανόλης και την αναστολή της εναπόθεσης κωκ.

Στην περίπτωση των τριμεταλλικών συστημάτων, οι καταλύτες NiMAl (όπου M= Mg, Ca, Zn) και οι καταλύτες NiMgN (όπου N=La και Ce), παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης [256]. Το μικτό οξείδιο NiMgAl, εμφάνισε σταθεροποιημένα είδη Ni, τα οποία απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες, προκειμένου να αναχθούν (περίπου 827 °C). Η έκταση της αναγωγής του Ni²⁺ στα μικτά οξείδια, βελτιώθηκε με υποκατάσταση του Mg από το Ca και του Zn ή του Al από το La και το Ce. Οι καταλύτες NiMAl (όπου M=Mg, Ca, Zn), έχοντας μικρότερους κρυσταλλίτες Ni, εμφάνισαν πολύ καλή ενεργότητα και εκλεκτικότητα, ως προς την αντίδραση ESR (πλήρη μετατροπή και 87% εκλεκτικότητα προς H₂, στους 600 °C). Η παρουσία του Ca, έχει σημαντική επίδραση στη διασπορά των ειδών Ni, ευνοώντας την παραγωγή H₂ και διατηρώντας, ταυτόχρονα, το σχηματισμό κωκ σε μέτρια επίπεδα.

Σε μια άλλη μελέτη τριμεταλλικών καταλυτικών συστημάτων [257], παρασκευάστηκε ένας καταλύτης NiZnAl με διαφορετικές φορτίσεις Ni (1-25% κ.β.) και ατομική αναλογία Zn:Al σχεδόν σταθερή (Zn:Al ≈ 0.6), με βάση την κιτρική sol - gel μέθοδο. Σε καταλύτες με υψηλή φόρτιση Ni (18-25% κ.β.), επετεύχθει εκλεκτικότητα προς H₂ περίπου ίση με 85%, ενώ τα CO, CO₂, καθώς επίσης και μικρές ποσότητες CH₄, ήταν τα μόνα παραπροϊόντα στους 600 °C.

Επίσης, ο ZnO, μελετήθηκε για ακόμα μία φορά, ως υπόστρωμα στους καταλύτες Co-Ni και Cu-Ni/ZnO [258]. Η προσθήκη του Ni στον καταλύτη Co/ZnO, είχε θετική επίδραση, τόσο στην εκλεκτικότητα προς H₂ (73%) σε χαμηλή θερμοκρασία (<300 °C), όσο και στη σταθερότητα του καταλύτη. Στοιχεία που να αποδεικνύουν το σχηματισμό κραμάτων, όπως επίσης και μικτών οξειδίων σε επίπεδο μικροδομής, βρέθηκαν στην περίπτωση των διμεταλλικών καταλυτών που είχαν χρησιμοποιηθεί στην περίπτωση της αντίδρασης ESR.

Πίνακας 2.9: Καταλύτες Ni που έχουν μελετηθεί για την αντίδραση ESR.

Καταλύτης	Θερμοκρασία (°C)	Μετατροπή (%)	Εκλεκτικότητα (%)	Μέθοδος παρασκευής	Σχόλια
Al ₂ O ₃					Ο Sanchez και οι συνεργάτες του [223], βρήκαν ότι αυξάνεται η σταθερότητα των καταλυτών για την αντίδραση αναμόρφωσης με αύξηση του περιεχομένου La, με σκοπό να αποτραπεί ο σχηματισμός/εναπόθεση ανθρακο-ινών. Ο Liberatori και οι συνεργάτες του [225], ανέφεραν ότι ο καταλύτης Ni/Al ₂ O ₃ , εμφάνισε υψηλή εκλεκτικότητα ως προς το CO και το CH ₄ και ότι η ενεργότητα/σταθερότητα έναντι της εναπόθεσης άνθρακα για στην αντίδραση ESR, εξαρτάται, σε μεγάλο βαθμό, από το περιεχόμενο La.
Ni/Al ₂ O ₃ [225]	527	100	82	Εμποτισμός	
Co,Ni/Al ₂ O ₃ [227]	400	80	65	Εμποτισμός	
Ni/Al ₂ O ₃ [224]	550	100	70	Εμποτισμός	
Ca-Ni/Al ₂ O ₃ [228, 229]	650	97	74	Εμποτισμός	
Ni/La-Al ₂ O ₃ [223]	500	100	(10 h)	Κιτρική μέθοδος	Ο Hernandez και οι συνεργάτες του [226], ανέφεραν ότι ο καταλύτης Ni-W/Al ₂ O ₃ που περιέχει 10% κ.β. Ni, εμφάνισε μια μέγιστη τιμή εκλεκτικότητας ως προς H ₂ ίση με 70%.
Ni-W/Al ₂ O ₃ [226]	650	100	70	Εμποτισμός	
Ni/Y ₂ O ₃ Ni/La ₂ O ₃			80		Η Andonova και οι συνεργάτες της [227], πρότειναν ότι η συνεργιστική δράση μεταξύ του Ni και του Co, έχει σημαντικό αντίκτυπο στη σταθερότητα και στη επιτευχθείσα μετατροπή της αιθανόλης των δι-μεταλλικών καταλυτών CoNi/Al ₂ O ₃ , προς υψηλότερες αποδόσεις H ₂ . Άλλοι καταλύτες Ni με προωθητές Ca αναφέρονται επίσης στη βιβλιογραφία [224, 228, 229]. Ο Barroso [230], απέδειξε ότι η κατανομή των προϊόντων εξαρτάται, σε μεγάλο βαθμό, από τη φύση του δισθενούς μετάλλου, η οποία προσδιορίζει τις φυσικοχημικές ιδιότητες των δειγμάτων. Η απόδοση προς H ₂ ακολουθεί την εξής σειρά: ZnAl > NiAl > CuAl.
Ni/MgAl ₂ O ₄ και CeO ₂ [231]					Ο Galetti [231], ανέφερε ότι οι καταλύτες που τροποποιήθηκαν με Ce, παρουσίασαν καλύτερη εκλεκτικότητα προς H ₂ και CO ₂ . Επιπλέον, έδειξαν αναβαθμισμένη καταλυτική σταθερότητα από εκείνους που τροποποιήθηκαν με Pr. Ο Barroso [232], διαπίστωσε ότι ο καταλύτης με 2.6% κ.β. Pr, επέδειξε μια υψηλή ενεργότητα στους 650 °C (περίπου 80%) και σταθερότητα κατά τη διάρκεια παραμονής σε αντιδρών μίγμα (40 ώρες), ωστόσο όμως, σχηματίστηκε ινώδης άνθρακας κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της αντίδρασης.
MA ₂ O ₄ with M ²⁺ =Cu, Zn ή Ni [230]					Ένας καταλύτης Ni/Al ₂ O ₃ -12% κ.β. La ο οποίος παρασκευάστηκε με τη μέθοδο sol-gel, έδειξε την υψηλότερη απόδοση προς H ₂ , αλλά, ταυτόχρονα, παρουσίασε επίσης υψηλότερο βαθμό απενεργοποίησης [233].
Pr, Ni/MgAl ₂ O ₄ οξειδίο του σπινελίου [232]					Ο Han και οι συνεργάτες του [234], απέδειξαν ότι ο καταλύτης Ni-Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ , είχε την υψηλότερη ειδική επιφάνεια Ni, η οποία ευνοεί την αντίδραση αναμόρφωσης του CH ₄ και την ενισχυμένη αντίσταση στην εναπόθεση κωκ. Το βέλτιστο περιεχόμενο σε Ni των καταλυτών Ni-Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ , οδήγησε σε 100% μετατροπή και 89% εκλεκτικότητα προς H ₂ . Ο Guo [235], διερεύνησε την επίδραση της θερμοκρασίας αντίδρασης, της ωριαίας χωρικής ταχύτητας (GHSV) και της αναλογίας τροφοδοσίας υδρατμών/άνθρακα (H ₂ O/C), στην απόδοση της αντίδρασης ESR. Ο Biswas [236], βρήκε ότι ο καταλύτης Ni/Ce _{0.74} Zr _{0.26} O ₂ με 30% κ.β. Ni, επέδειξε υψηλή εκλεκτικότητα προς H ₂ (96%). Ο Lee [237], διαπίστωσε ότι οι δι-μεταλλικοί καταλύτες (NiZr/MCM-48) εμφάνισαν υψηλότερη ενεργότητα κατά την αναμόρφωση, από τους μονο-μεταλλικούς καταλύτες (Ni/MCM-48) και ο Benito [238], παρατήρησε ότι μετά από 60 ώρες, οι καταλύτες Ni υποστηριγμένοι σε ZrO ₂ , παρουσίασαν υψηλή σταθερότητα και εκλεκτικότητα προς παραγωγή H ₂ . Ο Biswas [239], ανέφερε ότι η προσθήκη Cu και Ca, ενίσχυσε επιπλέον την ενεργότητα για την αντίδραση αναμόρφωσης και την WGS των καταλυτών Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ , ενώ το Ca, ήταν ο πιο αποτελεσματικός ενισχυτής, για την παραγωγή H ₂ .
Ni-Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ [234]	500	100	89	Sol-gel	
NiCeO ₂ eZrO ₂ [235]	725	100	98	Συγκαταβύθιση	
Ni/Ce _{1-x} Zr _x O ₂ [236]	600	100	96	Συγκαταβύθιση	
NiZr/MCM-48 [237]	750	95	85	Εμποτισμός	
Ni, Co, Cu/ZrO ₂ [238]	500	100	70	Εμποτισμός	
Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ [239]	400- 650	100	93.4	Εμποτισμός	
Ni-La-Zr [240]	650	100	71	Συγκαταβύθιση	Οι καταλύτες Ni-La-Zr, αξιολογήθηκαν ως προς την αντίδραση ESR, ενώ στους 780 °C, φάνηκε ότι σχηματίστηκε μια στοιχειομετρική ένωση La ₂ Zr ₂ O ₇ η οποία συνυπάρχει με μία εξαιρετικά σταθερή φάση του NiO. Αυτοί οι καταλύτες, έδειξαν υψηλή απόδοση προς H ₂ και σταθερότητα [240].
NiO/ZnO/ZrO ₂ (15 wt% NiO) [241]	650	100	(60 h) 73 (60 h)	Εμποτισμός Συγκαταβύθιση Συγκαταβύθιση	Μια σειρά από καταλύτες NiO/ZnO/ZrO ₂ (15% κ.β. NiO), συγκρίθηκαν αναφορικά με την εκλεκτικότητά τους προς H ₂ , ως προς την αντίδραση ESR [241]. Ο καταλύτης με 31% κ.β. ZrO ₂ , αποδείχθηκε ότι είναι ανώτερος από τους υπόλοιπους, στους 650 °C, και για διάρκεια 60 ωρών χρόνο αντίδρασης.

Πίνακας 2.9: Καταλύτες Ni που έχουν μελετηθεί για την αντίδραση ESR (συνέχεια).

Καταλύτης	Θερμοκρασία (°C)	Μετατροπή (%)	Εκλεκτικότητα (%)	Μέθοδος παρασκευής	Σχόλια
Υδροταλκίτες Mg, Zn, Mo, Co-NiAl Υδροταλκίτης [242]	500	100	70	Συγκαταβύθιση-Εμποτισμός	Ο De Souza [242], μελέτησε καταλύτες υδροταλκίτες που βασίζονται στο Ni, ως προς την παραγωγή αερίου σύνθεσης, μέσω της αντίδρασης ESR και διαπίστωσε ότι οι τροποποιημένοι με Co, Mo, Zn καταλύτες, εμφάνισαν υψηλή ενεργότητα, ενώ τα τροποποιημένα δείγματα με Co, Mo, καθώς επίσης και τα μη τροποποιημένα συστήματα, παρουσίασαν υψηλότερη εκλεκτικότητα προς H ₂ .
MgO Ni, Co/MgO [152]	650	100	94.5	Εμποτισμός	Ο Frusteri [243], βρήκε ότι το οξυγόνο συνέβαλε στη μείωση του σχηματισμού κωκ στους καταλύτες Ni/MgO και CeO ₂ , αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις, συνέβαλε στην προώθηση του σχηματισμού CH ₃ CHO. Και τα δύο καταλυτικά συστήματα, σε συνθήκες ισορροπίας, παρουσίασαν εκλεκτικότητα προς H ₂ ίση με 67%. Ο Freni και οι συνεργάτες του [151], ανέφεραν ότι οι καταλύτες με βάση το Ni, εμφανίζουν υψηλότερη ενεργότητα και εκλεκτικότητα προς H ₂ , από τους καταλύτες που βασίζονται στο Co, λόγω της χαμηλής τάσης του μεταλλικού Ni για οξείδωση, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Ο Yang και οι συνεργάτες του [244], πραγματοποίησαν μια συγκριτική μελέτη των καταλυτών Ni που υποστηρίζονται σε La ₂ O ₃ , MgO, ZnO και Al ₂ O ₃ . Τα αποτελέσματά τους, έδειξαν ότι μεταξύ των παραπάνω καταλυτών, ο καταλύτης Ni/ZnO, εμφάνισε αναβαθμισμένη συμπεριφορά ως προς την εκλεκτικότητα. Η προσθήκη Li, και K στο MgO, αύξησε τις βασικές θέσεις και ενίσχυσε την απόδοση της αντίδρασης ESR [245-247].
Ni/MgO and CeO ₂ [243]	650	98	76	Εμποτισμός	
Ni/ZnO, Ni/La ₂ O ₃ , MgO και γ-Al ₂ O ₃ [244]	650	100	95	Εμποτισμός	
K, Ni/MgO [245]					
Ni/MgO, ZnO, Al ₂ O ₃ [246] Ni/MgO + Li, K [247]					
TiO ₂ Ni/Ce _x Ti _{1-x} O ₂ (Ti1) [248]	550	85	64	Εμποτισμός-Συγκαταβύθιση	Ο Ye και οι συνεργάτες του [248], μελέτησαν τους καταλύτες Ni/Ce _x Ti _{1-x} O ₂ και ανακάλυψαν ότι οι καταλύτες αυτοί, ήταν πιο ανθεκτικοί στις εναποθέσεις άνθρακα, σε σύγκριση με τον καταλύτη Ni/TiO ₂ , ενώ επιπλέον, εμφάνισαν εξαιρετική ενεργότητα, ως προς την αντίδραση ESR και ταυτόχρονα, επέδειξαν καλή ανθεκτικότητα έναντι της πυροσυσσωμάτωσης.
La ₂ O ₃ Ni-Fe/La ₂ O ₂ CO ₃ [249]	300-700	100	90	Εμποτισμός	Ο Shi [249], διαπίστωσε ότι ο δι-μεταλλικός καταλύτης Ni-Fe, παρουσίασε υψηλότερες τιμές ενεργότητας, από τους απλούς μεταλλικούς καταλύτες, γεγονός το οποίο αποδόθηκε στη συνύπαρξη των καλώς διεσπαρμένων σωματιδίων Ni, Fe και LaFe _y Ni _{1-y} O ₃ . Διαπιστώθηκε, επίσης, ότι ο καταλύτης Ni-Fe/La ₂ O ₂ CO ₃ που περιέχει 10% κ.β. Ni και 3-5% κ.β. Fe, επέδειξε την καλύτερη απόδοση, η μετατροπή της αιθανόλης ήταν 100% και η εκλεκτικότητα προς H ₂ , ήταν υψηλότερη από 90%. Στην περίπτωση του LaNiO ₃ περοβσκίτη, ο Lin [250], αναφέρει ότι η εξαιρετική καταλυτική ενεργότητα του ανηγμένου καταλύτη, οφειλόταν στην καλή διασπορά των σωματιδίων του Ni στην ενεργό καταλυτική επιφάνεια. Το La ₂ O ₂ CO ₃ , λειτούργησε ως δεξαμενή άνθρακα, για την εξάλειψη του εναποθετιμένου άνθρακα και την περαιτέρω σταθεροποίηση των σωματιδίων του Ni στην επιφάνεια του La ₂ O ₃ . Ο Liu [251], διαπίστωσε ότι η μετατροπή της αιθανόλης ήταν περίπου 100%, στη θερμοκρασία περίπου των 325 °C για τους νανοσωλήνες LaNiO _x , ενώ τα σχετικά αποτελέσματα, έδειξαν ότι οι νανοσωλήνες LaNiO _x , ήταν οι καλύτεροι. Αυτό αποδεικνύει ότι η αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (WGS), είναι μια σημαντική παράπλευρη αντίδραση κατά την διεξαγωγή της αντίδρασης ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης σε καταλύτες μικτών οξειδίων, με σκοπό την παραγωγή H ₂ και CO ₂ . Άλλοι καταλύτες Ni-La ₂ O ₂ CO ₃ , που έχουν προωθηθεί με Fe και Ca (περοβσκίτες), αναφέρεται ότι απέτρεψαν την πυροσυσσωμάτωση του Ni [252, 253].
LaNiO ₃ περοβσκίτης [250]	300	100	70	Συγκαταβύθιση-Οξείδωση	
LaNiO _x [251]	450	100	70	Συγκαταβύθιση-Οξείδωση	
Ni-Fe/La ₂ O ₂ CO ₃	650	100	67	Συγκαταβύθιση-Οξείδωση	
Ni/La ₂ O ₂ CO ₃				Συγκαταβύθιση-Εμποτισμός	
Fe/La ₂ O ₂ CO ₃ [252]					
La _{1-x} Ca _x Fe _{0.7} Ni _{0.3} O ₃ [253]					

Πίνακας 2.9: Καταλύτες Ni που έχουν μελετηθεί για την αντίδραση ESR (συνέχεια).

Καταλύτης	Θερμοκρασία (°C)	Μετατροπή (%)	Εκλεκτικότητα (%)	Μέθοδος παρασκευής	Σχόλια
Y ₂ O ₃ Ni/Y ₂ O ₃ [254]	350	98	67.6	Συγκαταβύθιση-Εμποτισμός	Ο Sun και οι συνεργάτες του [254], πειραματίστηκαν με μίγματα νερού-αιθανόλης, τα οποία μετατράπηκαν απευθείας σε H ₂ , μέσω της αντίδρασης ESR, με απόδοση 67.6% και μετατροπή > 98% στους 350 °C, σε τροποποιημένους καταλύτες Ni/Y ₂ O ₃ , που έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία στους 500 °C.
Ζεόλιθοι Cs-ΖεόλιθοςY K-ΖεόλιθοςY Na-ΖεόλιθοςY [255]	300	100	90	Εμποτισμός	Στην περίπτωση των καταλυτών Ni/Ζεόλιθου-Y, ο Inokawa [255], έδειξε ότι η παραγωγή H ₂ στους 300 °C, αυξήθηκε, ακολουθώντας την εξής σειρά: Ni/Cs-Y > Ni/K-Y > Ni/Na-Y, ενώ η εκλεκτικότητα, σε υψηλούς ρυθμούς παραγωγής H ₂ , προωθήθηκε σημαντικά, μέσω της εναλλαγής του Na ⁺ με K ⁺ ή Cs ⁺ .
Πολυ-μεταλλικοί καταλύτες NiMAl (M = Mg, Ca, Zn) NiMgN (N = La, Ce) [256]	827 500-600	100 100	87 85	Κράματα Ni-Cu συνδεδεμένα σε CNTs	Ο Vizcaino και οι συνεργάτες του [256], διαπίστωσαν ότι η έκταση της αναγωγής του Ni ²⁺ σε μικτά οξείδια, βελτιώθηκε με την υποκατάσταση του Mg από Ca και Zn ή του Al από La και Ce. Ο καταλύτης NiCaAl, σημείωσε την υψηλότερη εκλεκτικότητα προς H ₂ .
NiZnAl [257] NiO-ZnO-ZrO ₂ (15 wt% NiO) [241] Co-Ni and Co-Cu/ZnO [258] 10%Ni-10%Cu/1%Pd/C [259]	650 350 450	100 100 100	74 73 82	Συγκαταβύθιση Κιτρική sol-gel Συγκαταβύθιση	Οι καταλύτες NiZnAl με υψηλή φόρτιση σε Ni (18-25% κ.β.), μελετήθηκαν από τον Barroso και τους συνεργάτες του [257]. Τα αποτελέσματα έδειξαν υψηλή εκλεκτικότητα προς H ₂ (85%), ενώ το CO, το CO ₂ και μια μικρή ποσότητα CH ₄ , ήταν τα μόνα παραπροϊόντα, στους 600 °C. Στην περίπτωση των καταλυτών NiO-ZnO-ZrO ₂ , ο Deng και οι συνεργάτες του [241], απέδειξαν ότι ο καταλύτης με 31% κ.β. ZrO ₂ , παρουσιάζει αναβαθμισμένη εκλεκτικότητα προς H ₂ , σε σύγκριση με άλλους πολυ-μεταλλικούς καταλύτες NiO/ZnO/ZrO ₂ (15% κ.β. NiO), για την αντίδραση ESR, στους 650 °C. Ο Homs και οι συνεργάτες του [258], παρασκεύασαν καταλύτες Co-Ni και Cu-Ni/ZnO. Παρατήρησαν ότι η προσθήκη Ni στο Co υποστηριγμένο σε ZnO, έχει θετική επίδραση, τόσο στην παραγωγή H ₂ σε χαμηλές θερμοκρασίες (<300 °C), όσο και στη σταθερότητα του καταλύτη. Μεταξύ των διαφόρων καταλυτών, ο καταλύτης 10% Ni/10% Cu/1% Pd/ενεργός άνθρακας [259], έδειξε ότι η υψηλότερη εκλεκτικότητα προς H ₂ , παρατηρήθηκε στον καταλύτη που περιέχει Pd, στους 450 °C.

Μεταξύ των τριμεταλλικών καταλυτών που υποστηρίζονται σε άνθρακα, ο καταλύτης 10% Ni/10% Cu/1% Pd/ενεργός άνθρακας, έδειξε υψηλή εκλεκτικότητα προς H₂ (82%), στους 450 °C [259]. Επομένως, είναι εμφανές ότι υπάρχει μια συνεργιστική επίδραση μεταξύ του Ni και του Pd.

2.6.4.2 Καταλύτες που βασίζονται σε Co

Για τους καταλύτες που περιέχουν Co ως ενεργή φάση, έχουν μελετηθεί αρκετοί φορείς όπως: Al_2O_3 [260-262], ZnO [150, 263, 264, 272], CeO_2 [265-269], Υδροταλκίτες [270, 271], $\text{Co/ZnO-Al}_2\text{O}_3$ [272], $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ [273], και LaCoO_3 ενισχυμένο με Zn [274].

Οι καταλύτες Co υποστηριγμένοι σε Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , μελετήθηκαν από τον Song [260] και τους συνεργάτες του, οι οποίοι βρήκαν, από μετρήσεις ενεργότητας και χημειορόφησης H_2 , ότι ο καταλύτης Co/ZrO_2 , παρουσίασε την καλύτερη διασπορά και την καλύτερη καταλυτική ενεργότητα. Επιπλέον, στον καταλύτη 10% κ.β. Co/ZrO_2 με χρήση τροφοδοσίας $\text{H}_2\text{O:EtOH:αδρανές ίση}$ με 10:1:75 και $\text{GHSV}=5000 \text{ h}^{-1}$, πέτυχαν πλήρη μετατροπή και απόδοση παραγωγής υδρογόνου ίση με $5.5 \text{ mol H}_2/\text{mol EtOH}$ στους $550 \text{ }^\circ\text{C}$.

Χρησιμοποιώντας Al_2O_3 , ο Batista και οι συνεργάτες του [261], σε μία άλλη μελέτη με χρήση καταλυτών $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ και Co/SiO_2 , διαπίστωσαν την παρουσία του Co_3O_4 , ως την κύρια φάση των ειδών Co και CoO_x με την αλουμίνα. Αυτοί οι ερευνητές, βρήκαν πλήρη μετατροπή στην περίπτωση του καταλύτη $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ και 65% εκλεκτικότητα προς H_2 στους $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Η συγκέντρωση του CO στο αέριο μίγμα, μειώθηκε στα επίπεδα των 800 ppm, για τον καταλύτη $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ με 18% κ.β. κοβάλτιο. Το CO που παράγεται από την αντίδραση, θα μπορούσε να αντιδράσει με το νερό (αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό, WGS) ή το H_2 (μεθανίωση, χωρίς νερό) στις θέσεις του κοβαλτίου. Οι δύο αυτές αντιδράσεις, WGS και μεθανίωση, επιτρέπουν την επίτευξη υψηλών μετατροπών στους καταλύτες $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ και Co/SiO_2 , αλλά ο καταλύτης $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$, παρουσιάζει καλύτερη απομάκρυνση CO. Με τα ίδια υποστρώματα, οι καταλύτες Co/SiO_2 και $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$, παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας ένα πρόδρομο άλας του Co διαλυμένο σε μεθανόλη [262]. Τα αποτελέσματα TPR, ήταν απόλυτα συμβατά με τα αποτελέσματα XRD και τα υποστηριγμένα σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ δείγματα, παρουσίασαν χαμηλότερο βαθμό αναγωγής. Στην αντίδραση ESR, οι υποστηριγμένοι σε SiO_2 καταλύτες, εμφάνισαν την καλύτερη εκλεκτικότητα προς H_2 .

Επιστρέφοντας στην περίπτωση του ZnO , ο Llorca και οι συνεργάτες του [150, 263], παρασκεύασαν καταλύτες Co σε διάφορα υποστρώματα (ZnO , MgO , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, V_2O_5 , La_2O_3 , CeO_2 , και Sm_2O_3) και διαπίστωσαν ότι ο καταλύτης Co/ZnO επέδειξε την καλύτερη καταλυτική απόδοση. Ο καταλύτης αυτός, επέδειξε πλήρη μετατροπή και 42% εκλεκτικότητα προς H_2 στους $450 \text{ }^\circ\text{C}$, μετά από 50 h χρόνο αντίδρασης. Μετά την αντίδραση, οι παραπάνω ερευνητές, βρήκαν σωματίδια Co να καλύπτονται από άμορφες φάσεις άνθρακα και

επιπλέον, διαπίστωσαν εναπόθεση άνθρακα στο ZnO. Η μορφολογία και η έκταση των ανθρακούχων φάσεων, εξαρτιόταν από το υπόστρωμα του ZnO και τη θερμοκρασία της αντίδρασης. Οι ίδιοι συγγραφείς, σε μια άλλη μελέτη, παρασκεύασαν καταλύτες Co, χρησιμοποιώντας μακροπορώδες πυρίτιο σε μορφή μονολίθου [264]. Μετά την επικάλυψη των μικροδιαύλων του μονολίθου με ένα λεπτό στρώμα ενός κατάλληλου καταλύτη (Co₃O₄-ZnO) με μια νέα τεχνική συμπλοκοποίησης - διάσπασης, παρατήτησαν συγκέντρωση H₂ μεγαλύτερη από 73% κ.ό. στους 500 °C για αναλογία H₂O/άνθρακα ίση με 3 σε χρόνο επαφής μικρότερο από 5 ms ανά κανάλι.

Λόγω του ότι οι καταλύτες Co/Ce₂O₃ έδειξαν καλή αντίσταση στις εναποθέσεις άνθρακα, ο Pang και οι συνεργάτες του [265], μελέτησαν τους καταλύτες Co/CeO₂ ενισχυμένους με CaO, ως προς την αντίδραση ESR και βρήκαν υψηλή απόδοση προς H₂ (90%), στις βέλτιστες συνθήκες (550 °C, GSHV=50000 ml/(g· h), και λόγο H₂O/άνθρακα=3.0). Η ενίσχυση των καταλυτών Co/CeO₂ με Ca, μείωσε το μέγεθος των σωματιδίων του CeO₂, αλλά κατέστησε πιο δύσκολη την αναγωγή τους, γεγονός που είχε ως επακόλουθο, την επιδείνωση της χωρητικότητας αποθήκευσης του O₂ και της καταλυτικής απόδοσης, όταν η περιεκτικότητα σε Ca ήταν πάνω από 5.0%.

Οι καταλύτες Co υποστηριγμένοι σε νανοκύβους CeO₂, εμφάνισαν υψηλότερη αναγωγισιμότητα, σε σύγκριση με εκείνους που υποστηρίχτηκαν σε νανοράβδους [266] ή εμπορικά υποστρώματα παρόμοιου μεγέθους σωματιδίων. Αυτοί οι καταλύτες, επέδειξαν επίσης υψηλές αποδόσεις προς H₂ και CO₂ στο θερμοκρασιακό εύρος των 400-500 °C, λαμβάνοντας υπόψη ότι οι νανοράβδοι Co/CeO₂, παρουσίασαν περιορισμένη δραστηριότητα, ως προς τη διάσπαση του δεσμού άνθρακα και ήταν ενεργοί μόνο για τις αντιδράσεις της αφυδρογόνωσης και της αφυδάτωσης. Η αναβαθμισμένη απόδοση των Co/CeO₂ (νανοκύβου) καταλυτών, θεωρείται ότι οφείλεται σε έναν συνδυασμό παραγόντων, συμπεριλαμβανομένης της βελτιωμένης διασποράς των μετάλλων, της αυξημένης αναγωγισιμότητας και της αυξημένης κινητικότητας O₂.

Ο Bayram και οι συνεργάτες του [267], εντόπισαν τη συνύπαρξη CoO και μεταλλικού Co σε παρόμοιες αναλογίες στους καταλύτες, όταν χρησιμοποιήθηκε θερμοκρασία αντίδρασης ίση με 450 °C. Παρ' όλο που ο Co₃O₄ ήταν ανενεργός, για την αντίδραση της αναμόρφωσης με υδρατμούς της αιθανόλης, ο ενεργός καταλύτης περιείχε τόσο είδη CoO όσο και μεταλλικό Co^ο [268].

Πίνακας 2.10: Καταλύτες Co που έχουν μελετηθεί για την αντίδραση ESR.

Καταλύτης	Θερμοκρασία (°C)	Μετατροπή (%)	Εκλεκτικότητα (%)	Μέθοδος παρασκευής	Σχόλια
Co-Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂ [260]	550	100	91	Εμποτισμός	Ο Song και οι συνεργάτες του [260], έδειξαν ότι η μετατροπή της αιθανόλης σχετίζεται στενά με τη διασπορά του μετάλλου και, ως εκ τούτου, με τις μεταλλικές θέσεις του Co. Ο Batista και οι συνεργάτες του [261], διαπίστωσαν ότι κατά τη διάρκεια της αναμόρφωσης της αιθανόλης, το CO που παράγεται, μπορεί να αντιδράσει, μέσω της WGS αντίδρασης ή με το H ₂ (μεθανίωση, απουσία νερού) στις θέσεις του Co.
Co/Al ₂ O ₃ [261], Co/SiO ₂ και Co/MgO	400	100	65	Διαβροχή	
Co/SiO ₂ , Al ₂ O ₃ [262]	500	100	80	Εμποτισμός	Ο Lucrèio και οι συνεργάτες του [262], διαπίστωσαν ότι τα καλύτερα αποτελέσματα, όσον αφορά την εκλεκτικότητα προς H ₂ , ελήφθησαν με καταλύτες Co που υποστηρίζονται σε SiO ₂ και παρασκευάζονται με χρήση πρόδρομου άλατος Co σε διάλυμα μεθανόλης.
Co/ZnO [150, 263]	550	100	73	Εμποτισμός	Ο Llorca και οι συνεργάτες του [263], μελέτησαν τους καταλύτες Co/ZnO. Οι ερευνητές διαπίστωσαν ότι ο ZnO ήταν ο καλύτερος καταλύτης, επιδεικνύοντας 100% μετατροπή και 73% εκλεκτικότητα προς H ₂ . Παρουσία Al ₂ O ₃ , ο καταλύτης 24% κ.β. Co/ZnO-Al ₂ O ₃ , επέδειξε 50% εκλεκτικότητα προς H ₂ , ενώ ήταν ο πιο αποτελεσματικός. Ένας μη υποστηριγμένος καταλύτης Co-Zn εμφάνισε υψηλή απόδοση προς παραγωγή H ₂ , κατά την εναπόθεσή του στα κανάλια μίας μακροπορώδους μεμβράνης πυριτίου σε μορφή μονολιθίου [264,272].
Co ₃ O ₄ -ZnO [264]	475	100	71	Συμπλοκοποίηση Διάσπαση	
Co/CeO ₂ [265]	550	100	70	Συμπλοκοποίηση	Ο Pang [265], διαπίστωσε ότι τα αποτελέσματα της ενεργότητας των καταλυτών Co που ανήχθησαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες, υποδηλώνουν ότι ο σχηματισμός του Ce ³⁺ , ήταν απαραίτητος για η διεξαγωγή της αντίδρασης ESR.
Co/CeO ₂ [266]	450	NR50.9	8.5	με κιτρικό οξύ [119]	
Co/CeO ₂ [267].	450	NCS1.1	40.5		Ο Soykal [266] διαπίστωσε ότι οι δύο διακριτές μορφολογίες ήταν οι νανοράβδοι (NR) και οι νανοκύβοι (NC).
Co/CeO ₂ [268]	500	80	35	Υδροθερμική μέθοδος [120]	Ο Bayram [267], διαπίστωσε ότι η αρχική συνύπαρξη των φάσεων CoO και Co του κοβαλτίου διατηρήθηκε σε παρόμοια αναλογία όταν η θερμοκρασία της αντίδρασης ήταν ίση με 450 °C. Το Co ₃ O ₄ , ήταν αδρανές, για την αντίδραση ESR και συγκεκριμένα ο ενεργός καταλύτης περιείχε τόσο CoO όσο και μεταλλικό Co ⁰ . Ο Da Silva [268], βρήκε ότι η αναβαθμισμένη κινητικότητα του O/υδροξυλομάδων της ειδικής επιφάνειας της δημητριάς, συμβάλλει στην προώθηση του μηχανισμού της απομάκρυνσης του άνθρακα, ο οποίος, με τη σειρά του, συμβάλλει στην αναβαθμισμένη σταθερότητα του καταλύτη Co/Ce.
Co/ZrO ₂ ,CeO, CeZrO ₄ [269]	500	100	50	Διαβροχή	
		100	67	Καθίζηση-εμποτισμός Εμποτισμός υμενίων Co	Ο Lin [269], απέδειξε ότι ο καταλύτης Co/CeZrO ₄ , παρουσιάζει αναβαθμισμένη συμπεριφορά σταθερότητας, όσον αφορά την παραγωγή H ₂ .
W-Co-hydrotal-cite [270]	450	84	60 (7 ώρες)	Συγκαταβύθιση	Ο Contreas και οι συνεργάτες του [270], διαπίστωσαν ότι το W, είχε μια σταθεροποιητική επίδραση στους καταλύτες Co-υδροταλικίτη, ως προς την παραγωγή H ₂ , μέσω της αντίδρασης ESR. Οι ίδιοι ερευνητές [271], βρήκαν μια προωθητική επίδραση του Co στη μετατροπή της αιθανόλης προς H ₂ , από 2.5 έως 10% κ.β. Co σε υδροταλικίτη και χαμηλή εκλεκτικότητα προς CO (< 1.2%).
Co-hydrotalcite [271]	500-650	100-98	63-71	Συγκαταβύθιση	
Co/ZnO-Al ₂ O ₃ [272]	420	100	95	Συγκαταβύθιση	Ο καταλύτης 24% κ.β. Co/ZnO + 5% κ.β. Al ₂ O ₃ , ήταν ο καλύτερος για την αντίδραση ESR. Η Al ₂ O ₃ , σταθεροποίησε τον φορέα ZnO [272].
Co ₃ O ₄ -CeO ₂ [273]	500	100	65	Συγκαταβύθιση	
Zn-Doped LaCoO ₃ [274]	550	80	60	και εμποτισμός Συμπλοκοποίηση-Κιτρική Μέθοδος	Ο Wang και οι συνεργάτες του [273], μελέτησαν τους καταλύτες Co ₃ O ₄ -CeO ₂ , που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης και οι οποίοι εμφάνισαν ικανοποιητική ενεργότητα και εκλεκτικότητα. Ο Ma [274], βρήκε ότι η παρουσία της φάσης του Co ₃ O ₄ , οδήγησε σε αύξηση της ενεργότητας προς παραγωγή H ₂ . Η παρουσία του La ₂ O ₂ CO ₃ , ήταν υπεύθυνη για την περιορισμένη εναπόθεση άνθρακα και εκλεκτικότητα προς CH ₄ , στα γηρασμένα δείγματα.

Μία συνεργιστική δράση μεταξύ του ZrO_2 και του CeO_2 , με απώτερο στόχο την προώθηση υψηλής μετατροπής της αιθανόλης με ταυτόχρονη καταστολή της αντίδρασης μεθανίωσης του ZrO_2 , παρατηρήθηκε όταν το $CeZrO_4$ χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα για το Co [269]. Ο καταλύτης Co/ $CeZrO_4$, έδειξε υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα προς παραγωγή H_2 , συγκρινόμενος με τον Co/ ZrO_2 , ο οποίος παράγαγε CH_4 .

Στην περίπτωση των υδροταλκίων, το Co αξιολογήθηκε χρησιμοποιώντας το W ως προωθητή για την αντίδραση ESR [270]. Η προσθήκη 1% κ.β. W στον υδροταλκίτη, είχε ως αποτέλεσμα τη σύνθεση ενός καταλύτη με βελτιωμένη σταθερότητα με 70% εκλεκτικότητα προς H_2 στους 450 °C, μετά από 6 h παραμονής σε συνθήκες αντίδρασης. Το CO ήταν απών, και η CH_3CHO σε χαμηλή ποσότητα (8%). Αυτές οι ενισχυμένες καταλυτικές ιδιότητες του καταλύτη με 1% κ.β. W, ήταν σε συνάφια με μια εξαιρετική σταθεροποίηση, προερχόμενη από τα ιόντα W^{6+} , σε συνδιασμό με τη δομή του υδροταλκίτη του Co. Οι ίδιοι συγγραφείς, μελέτησαν την επίδραση του Co στο υδροταλκίτη [271]. Βρήκαν ότι το Co προωθεί τη θερμική σταθερότητα στον υδροταλκίτη και παράγει επιπλέον βασικές ενεργές θέσεις. Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι η εν λόγω συγκέντρωση του Co, εμπλουτίστηκε στην επιφάνεια του υδροταλκίτη. Μια προωθητική επίδραση του Co, από 2.5 έως 10% κ.β. Co, παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια της μετατροπής της αιθανόλης προς H_2 . Για τους υδροταλκίτες με Co, η εκλεκτικότητα προς H_2 κυμαίνονταν μεταξύ 63 και 71%, στο θερμοκρασιακό εύρος των 500–650 °C. Σε όλα τα δείγματα Co, η ποσότητα του CO, ήταν σχεδόν αμελητέα (< 1%). Ο καταλύτης με 10% κ.β. Co, εμφάνισε την καλύτερη εκλεκτικότητα προς H_2 , σε συνθήκες πλήρους μετατροπής και απενεργοποίηση λιγότερο από 18%, στους 500 °C και μετά από 300 min χρόνο αντίδρασης. Ένας άλλος τρι-μεταλλικός καταλύτης Co/ $ZnO-Al_2O_3$, παρασκευάστηκε από τον Banach και τους συνεργάτες του [272], οι οποίοι βρήκαν ότι ο καταλύτης 24% κ.β. Co/ $ZnO+5%$ κ.β. Al_2O_3 , εμφάνισε πλήρη μετατροπή και 95% εκλεκτικότητα προς H_2 , στους 480 °C. Επιπλέον, το Al_2O_3 φάνηκε ότι συνέβαλλε στη σταθεροποίηση του φορέα ZnO .

Σε μια άλλη μελέτη ο Wang και οι συνεργάτες του [273], εξέτασαν τον καταλύτη $Co_3O_4-CeO_2$ που παρασκευάστηκε με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης, οι οποίοι παρουσίασαν σημαντική ενεργότητα και εκλεκτικότητα για την αντίδραση ESR. Αυτοί οι καταλύτες, παρουσίασαν πλήρη μετατροπή και 65% εκλεκτικότητα στους 500 °C. Τέλος ο Ma και οι συνεργάτες του [274], βρήκαν ότι η παρουσία της φάσης Co_3O_4 , οδήγησε σε αύξηση της ενεργότητας προς παραγωγή H_2 στους καταλύτες $LaCoO_3$ ενισχυμένους με Zn. Αυτοί οι καταλύτες,

παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της συγκαταβύθισης και εμφάνισαν 80% μετατροπή και 60% εκλεκτικότητα, στους 550 °C.

2.6.4.3 Καταλύτες που βασίζονται στο Cu

Οι καταλύτες που βασίζονται στο Cu, παράγουν από την αιθανόλη ακεταλδεΐδη η οποία ακολουθείται από την αποκαρβονυλίωση προς CH₄ και CO, ή από την αναμόρφωση με υδρατμούς προς παραγωγή H₂ και CO. Το είδος του υποστρώματος, επηρεάζει την εκλεκτικότητα προς H₂ και τη σταθερότητα. Για παράδειγμα, ο CuO/γ-Al₂O₃, απενεργοποιήθηκε μετά από 3 ώρες, ενώ ο καταλύτης CuO-CeO₂/g-Al₂O₃, έδειξε σταθερή παραγωγή H₂, για περισσότερο από 10 ώρες χρόνο αντίδρασης. Αυτός ο καταλύτης, παρέχει πλήρη μετατροπή και εκλεκτικότητα προς H₂ ίση με 80%, στους 350 °C [275]. Η περιεκτικότητα σε CO στο παραγόμενο αέριο μίγμα ήταν χαμηλή (< 2% κ.ό.). Όταν τα μέταλλα Cu και Ni υποστηρίχτηκαν σε SiO₂, προέκυψε πλήρη μετατροπή και εκλεκτικότητα προς H₂ ίση με 90%, στους 700 °C [276]. Συγκεκριμένα, στην παραπάνω περίπτωση, σρχικά, η αιθανόλη μετατρέπεται σε ακεταλδεΐδη. Σε ένα επόμενο στάδιο, η ακεταλδεΐδη μετατρέπεται σε ένα πλούσιο σε H₂ αέριο μίγμα. Με την παρουσία του Ni, το δεύτερο βήμα, εξελίσσεται σε υψηλές θερμοκρασίες (περίπου 600 °C) και η αντίδραση έχει ως προϊόντα, εκτός από H₂ και CO, σημαντικές ποσότητες CH₄ και CO₂.

Πίνακας 2.11: Καταλύτες Cu που έχουν μελετηθεί για την αντίδραση ESR.

Καταλύτης	Θερμοκρασία (°C)	Μετατροπή (%)	Εκλεκτικότητα (%)	Μέθοδος παρασκευής	Σχόλια
CuO/CeO ₂ και CuOeCeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃ [275]	350	100	80	Εμποτισμός	Ο Snythikon και οι συνεργάτες του [275], μελέτησαν τους καταλύτες CuO/CeO ₂ και CuO-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ . Αμφότεροι οι καταλύτες, βρέθηκε ότι επιτυγχάνουν πλήρη μετατροπή της αιθανόλης και παρήγαγαν ένα πλούσιο σε H ₂ αέριο μίγμα, με χρήση καταλυτών CuO/CeO ₂ , στους 350 °C. Και στις δύο περιπτώσεις, η περιεκτικότητα του παραγόμενου μίγματος σε αέριο CO ήταν χαμηλή (< 2% κ.ό.). Αυτό το πλούσιο σε υδρογόνο αέριο μίγμα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα ως καύσιμο τροφοδοσίας σε κυψέλες καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας τύπου PEM.
Ni-Cu/SiO ₂ [276]	600-800	100	90	Εμποτισμός	Ο Fierro και οι συνεργάτες του [276], μελέτησαν τους καταλύτες Ni-Cu/SiO ₂ και βρήκαν ότι μια μοριακή αναλογία τροφοδοσίας H ₂ O/EtOH ίση με 1.6 και μία μοριακή αναλογία O ₂ /EtOH ίση με 0.68 στους 700 °C, επιτρέπει την επίτευξη εκλεκτικότητας προς H ₂ ίση με 90%, γεγονός που μπορεί να θεωρηθεί ύψιστου ενδιαφέροντος, για την περίπτωση τροφοδοσίας κυψέλης καυσίμου.
Cu/Υδροταλκίτης [277]	673	90	80	Εμποτισμός	Ο Cunha και οι συνεργάτες του [277], διαπίστωσαν ότι τα υλικά CuMgAl, έδειξαν καλή σταθερότητα, κατά την διάρκεια της αντίδρασης (60 ώρες), λόγω της μοναδικής δομής διπλού στρώματος υδροξειδίου.

Χρησιμοποιώντας τις βασικές ιδιότητες των υδροταλκιδών ο Cu₂ και οι συνεργάτες του [277], παρασκεύασαν υλικά CuMgAl που έδειξαν καλή σταθερότητα, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης (60 ώρες). Η παραγωγή H₂ μέσω της αντίδρασης ESR, ενισχύθηκε από τη ρόφηση του CO₂ στην αρχική μεταβατική περίοδο, και έτσι προέκυψε H₂ υψηλής καθαρότητας και μάλιστα, πάνω από 90 mol%.

2.6.5 Οι καταλύτες με την καλύτερη απόδοση

Οι καταλύτες με την καλύτερη απόδοση, ως προς την παραγωγή H₂, χαρακτηρίζονται από: (i) τα καλύτερα ενεργά μέταλλα, (ii) τα καλύτερα υποστρώματα και τα εξαιρετικά επιφανειακά χαρακτηριστικά, (iii) τη μέθοδο παρασκευής, (iv) τον τύπο των προσθέτων - ενισχυτών, (v) την αναλογία H₂O-αιθανόλης στην τροφοδοσία, (vi) τη βέλτιστη θερμοκρασία αντίδρασης, λαμβάνοντας υπόψη το σχηματισμό του κωκ και των παραπροϊόντων (CH₄, CO, CO₂ και C₂H₄).

Μεταξύ όλων των μετάλλων, το Rh και το Ni παρουσιάζουν την καλύτερη ενεργότητα και εκλεκτικότητα προς H₂, ενώ, επιπροσθέτως, αυτά τα μέταλλα, ευνοούν τη διάσπαση του δεσμού C-C [157, 159-163, 165]. Σε σύγκριση με άλλα ευγενή μέταλλα (Pt, Pd, Ru και Ir), το Rh εμφάνισε αναβαθμισμένη ενεργότητα και εκλεκτικότητα προς H₂ [157]. Ωστόσο, ο Pt καταλύει την αντίδραση WGS, γεγονός το οποίο είναι πολύ σημαντικό για την απομάκρυνση του CO. Η απόδοση του Ru με υψηλή περιεκτικότητα σε μέταλλο, ήταν συγκρίσιμη με την αντίστοιχη του Rh [161, 188, 209]. Ωστόσο, το Ru παράγει αιθυλένιο, που με τη σειρά του παράγει κωκ. Ένας καταλύτης Pd (5% κ.β. Pd), επέδειξε πλήρη μετατροπή, υψηλή εκλεκτικότητα προς H₂ (98%) και σταθερότητα για την αντίδραση ESR. Μία βέλτιστη περιοχή για την παραγωγή αερίου μίγματος με μέγιστη αναλογία H₂/CO, είναι εφικτή σε θερμοκρασία περίπου 450 °C, λόγω του σχηματισμού ελάχιστης ποσότητας CO [201]. Επίσης, ένας δι-μεταλλικός καταλύτης Pd-Co_xO_y, επέδειξε υψηλή εκλεκτικότητα προς H₂ [206]. Το Co, διαδραμάτισε σημαντικό ρόλο στη μερική οξείδωση και στην ενεργοποίηση του CO προς ακεταλδεΐδη και CO₂ αντίστοιχα και, ταυτόχρονα, αύξησε την απόδοση προς παραγωγή H₂.

Μεταξύ των μη - ευγενών μετάλλων, το Ni ήταν μέχρι στιγμής ο καλύτερος καταλύτης για παραγωγή H₂ μέσω της αντίδρασης ESR. Περισσότεροι από οκτώ καταλύτες παρουσίασαν εκλεκτικότητα προς H₂ μεγαλύτερη από 90%.

Τα υποστρώματα, παρέχουν την ειδική επιφάνεια επί της οποίας τα μέταλλα συμμετέχουν στις αντιδράσεις και προωθούν τη μετακίνηση των υδροξυλομάδων διαμέσου του μετάλλου, παρουσία νερού σε υψηλή θερμοκρασία [155]. Το Al_2O_3 , χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα για όλα τα μέταλλα που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Οι όξινες θέσεις, κατά Lewis, του Al_2O_3 , παράγουν αιθυλένιο στις όξινες θέσεις και οδηγούν στο σχηματισμό κωκ. Η προσθήκη αλκαλικών στοιχείων, μπορεί να μειώσει τη μερική οξύτητα και να αύξει τη σταθερότητα του καταλύτη. Λόγω του ότι τα MgO , ZnO , CeO και οι υδροταλκίτες έχουν βασικό χαρακτήρα, η χρήση τους ως υποστρώματα, μπορεί να αναστείλλει την αφυδάτωση της αιθανόλης σε αιθυλένιο και να οδηγήσει σε μεγάλη μείωση του σχηματισμού κωκ. Το La_2O_3 , προωθεί, επίσης, την αφυδρογόνωση και δεν ευνοεί το σχηματισμό κωκ. Η απενεργοποίηση λόγω της εναπόθεσης κωκ στα όξινα υποστρώματα και η πυροσυσσωμάτωση του μετάλλου αυτών των καταλυτών, ήταν τα βασικότερα εμπόδια για την επίτευξη ικανοποιητικής σταθερότητας. Άλλα υποστρώματα, όπως: ZrO_2 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, SiO_2 και Ζεόλιθος-Υ, έχουν δείξει επαρκή συνέργεια με τα ενεργά μέταλλα. Οι πιο εκλεκτικοί καταλύτες, ως προς την παραγωγή H_2 (πάνω από 90%) ήταν οι εξής: Rh/CeO_2 , Rh/MgO , $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$, Ru/TiO_2 , Ru/MgO , $\text{Ru-Ni/CeO}_2\text{ZrO}_2$, $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-Pd/Zeolite-Y}$, $\text{Ni-CeO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{Ni/Ca-CeO}_2\text{-ZrO}_2$, Ni/MgO , Ni/ZnO , $\text{Ni-Fe/La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, Ni/Cszeolite-Y και Ni-Cu/SiO_2 , $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, και $\text{Ni/Ce}_{1-x}\text{-Zr}_x\text{O}_2$.

Βιβλιογραφία

- [1] Veziroglu TN, Sahin S. 21st century's energy: hydrogen energy system. *Energy Convers Manage* 2008;49:1820-31.
- [2] Pekridis G, Kaklidis N, Kalimeri K, Vartzoka S, Athanassiou C, Marnellos GE. Hydrogen production in solid electrolyte membrane reactors *Int J Hydrogen Energy* 2007;32(1):38-54.
- [3] Balat M. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33(15):4013-29.
- [4] Balat M. Hydrogen in fueled systems and the Significance of hydrogen in vehicular transportation. *Energy Sources Part B: Economics, Planning and Policy* 2007;2(1):49-61.
- [5] Crane P, Scott DS. Efficiency and carbon dioxide emission analysis of pathways by which methane can provide transportation services. *Int J Hydrogen Energy* 1992;17(7):543-50.
- [6] Marnellos GE, Athanassiou C, Makridis SS, Kikkinides ES. Integration of hydrogen energy technologies in autonomous power systems. In: Lymberopoulos N, Zoulias EI, editors. *Hydrogen based autonomous power systems. Technoeconomic analysis of the integration of hydrogen in autonomous power systems*, London: Springer Verlag; 2008, p. 23-82.

- [7] Veziroglu T. *Hydrogen Energy*, part A. New York: Plenum Press; 1975.
- [8] Resini C, Arrighi L, Delgado MCH, Vargas MAL, Alemany LJ, Riani P, et al. Production of hydrogen by steam reforming of C₃ organics over Pd-Cu/c-Al₂O₃ catalyst. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31(1):13-9.
- [9] Yolcular S. Hydrogen production for energy use in European Union countries and Turkey. *Energy Sources A* 2009;31(15):1329-37.
- [10] Farrauto R, Hwang S, Shore L, Ruettinger W, Lampert J, Giroux T, Liu Y, Ilinich O. New material needs for hydrocarbon fuel processing: Generating hydrogen for the PEM fuel cell. *Annu Rev Mater Res* 2003;33:1-27.
- [11] King DL, Brooks KP, Fischer CM, Pederson L, Rawlings G, Stenkamp SV, Tegrotenhuis W, Wegeng R, Whyatt GA. In: Wang Y, Holladay JD, editors. *Microreactor Technology and Process Intensification*, ACS, Washington; 2005, p. 119-28.
- [12] Rostrup-Nielsen J. Hydrogen generation by catalysis. In: Horvath IT, editor. *Encyclopedia of Catalysis*, Wiley Interscience; 2003.
- [13] Song CS. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells- Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century. *Catal Today* 2002;77(1):17-49.
- [14] Twigg MW. *Catalyst Handbook*. London: Wolfe Publishing Ltd; 1989.
- [15] Wilhelm DJ, Simbeck DR, Karp AD, Dickenson RL. Syngas production for gas-to-liquids applications: Technologies, issues and outlook. *Fuel Process Technol* 2001;71(1-3):139-48.
- [16] Holladay J, Jones E, Palo DR, Phelps M, Chin YH, Dagle R, Hu J, Wang Y, Baker E. Miniature Fuel Processors for Portable Fuel Cell Power Supplies. In: *Materials Research Society Symposium-Proceedings*, Boston, United States; 2003, p. 429-34.
- [17] Navarro RM, Peña MA, Fierro JLG. Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: Fossil fuels and biomass. *Chem Rev* 2007;107(10):3952-91.
- [18] Geissler K, Newson E, Vogel F, Truong TB, Hottinger P, Wokaum A. Autothermal methanol reforming for hydrogen production in fuel cell applications. *Phys Chem Chem Phys* 2001;3(3):289-93.
- [19] Hoogers G. The fuelling problem: fuel cell systems. In: Hoogers G, editor. *Fuel Cell Technology Handbook*, Boca Raton, Florida: CRC Press; 2003, p. 5-20.
- [20] Pietrogrande P, Bezzeccheri M. Fuel processing. In: Blomen LJM, Mugerwa MN, editors. *Fuel Cell Systems*, New York: Plenum Press; 1993, p. 121-56.
- [21] Krumpelt M, Krause TR, Carter JD, Kopasz JP, Ahmed S. Fuel Processing for Fuel Cell systems in Transportation and Portable Power Application. *Catal Today* 2002;77(1-2):3-16.

- [22] Adris AM, Pruden BB, Lim CJ, Grace JR. On the reported attempts to radically improve the performance of the steam methane reforming reactor. *Can J Chem Eng* 1966;74(2):177-86.
- [23] Tonkovich AY, Perry S, Wang Y, Qui D, Laplante T, Rogers WA. MicroChannel process technology for compact methane steam reforming. *Chem Eng Sci* 2004;59(22-23):4819-27.
- [24] Wang Y, Chin YH, Rozmiarek RT, Johnson BR, Gao Y, Watson J, Tonkovich ALY. Highly active and stable Rh/MgO-Al₂O₃ catalysts for methane steam reforming. *Catal Today* 2004;98(4):575-81.
- [25] Rostrup - Nielsen JR. Activity of nickel catalysts for steam reforming of hydrocarbons. *J Catal* 1973;31(2):173-99.
- [26] Wei J, Iglesia E. Mechanism and site requirements for activation and chemical conversion of methane on supported Pt clusters and turnover rate comparisons among noble metals. *J Phys Chem B* 2004;188:4094-103.
- [27] Song H, Zhang L, Ozkan US. Effect of synthesis parameters on the catalytic activity of Co-ZrO₂ for bio-ethanol steam reforming. *Green Chem* 2007;9:686-94.
- [28] Song H, Zhang L, Watson RB, Braden D, Ozkan US. Investigation of Bio-ethanol Steam Reforming over Cobalt-based Catalysts. *Catal Today* 2007;129(3-4):346-54.
- [29] Al - Musa A, Al - Saleh M, Ioakimidis Z, Ouzounidou M, Yentekakis IV, Konsolakis M, Marnellos GE. Hydrogen Production by iso-octane steam reforming over Cu catalysts supported on Rare Earth Oxides (REOs). *Int J Hydrogen Energy* 2014;39(3):1350-63.
- [30] Ross JRH. In: Roberts MW, Thomas JM, editors. *Surface and Defect Properties of Solids*. Chem Soc London; 1974, p. 34.
- [31] McHugh K. *Hydrogen Production Methods*. In: MPR Associates Inc, Alexandria, Virginia, USA; 2005, p. 41.
- [32] Timm DL, Onsan ZI. Onboard fuel conversion for hydrogen - fuel - cell - driven vehicles. *Cat Rev* 2001;43(1-2):30-84.
- [33] Hohn KL, Schmidt LD. Partial oxidation of methane to syngas at high space velocities over Rh-coated spheres. *Appl Catal A General* 2001;21(1):53-68.
- [34] Krummenacher JJ, West KN, Schmidt LD. Catalytic partial oxidation of higher hydrocarbons at millisecond contact times: decane, hexadecane, and diesel fuel. *J Catal* 2003;215(2):332-43.
- [35] Pino L, Recupero V, Beninati S, Shukla AK, Hegde MS, Bera P. Catalytic partial - oxidation of methane on a ceria - supported platinum catalyst for application in fuel cell electric vehicles. *Appl Catal A General* 2002;225(1-2):63-75.

- [36] Holladay JD, Wang Y, Jones E. Review of developments in portable hydrogen production using microreactor technology. *Chem Rev* 2004;104(10):4767-89.
- [37] Krumpelt M. Fuel Processing Session Summary. Baltimore, MD; 1999.
- [38] Bellows RJ. Technical Challenges for Hydrocarbon Fuel Reforming. DOE, Baltimore, MD; 1999.
- [39] Joensen F, Restrup - Neilsen JR. Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells. *J Power Sources* 2002;105(2):195-201.
- [40] Wilhelm DJ, Simbeck DR, Karp AD, Dickenson RL. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook. *Fuel Process Technol* 2001;71(1-3):139-48.
- [41] Chandler BD, Schabel AB, Pignolet LH. Preparation and characterization of supported bimetallic Pt-Au and Pt-Cu catalysts from bimetallic molecular precursors. *J Catal* 2000;193(2):186-98.
- [42] Hilaire S, Wang X, Luo T, Gorte RJ, Wagner J. A comparative study of water-gas-shift reaction over ceria supported metallic catalysts. *Appl Catal A* 2001;215(1):271-8.
- [43] Zhao S, Gorte RJ. The activity of Fe-Pd alloys for the water - gas shift reaction. *Catal Lett* 2004;92(1-2):75-80.
- [44] Babich IV, Moulijn JA. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel* 2003;82(6):607-31.
- [45] Song C, Ma X. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. *Appl Catal B Environ* 2003;41(1-2):207-38.
- [46] Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra - clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catal Today* 2003;86(1-4):211-63.
- [47] Yu XZ, Dong ZG, Ren XQ, Wang J, Wang YR. *Ranliao Huaxue Xuebao/J Fuel Chem Technol* 2005;33:372-8.
- [48] Burnett PT, Huff GA, Pradhan VR, Hodges M, Glassett JA, McDaniel SG, Hurst P. The European Refining Technology Conference. Rome, Italy; 2000.
- [49] Hernandez - Maldonado AJ, Yang RT. Desulfurization of liquid fuels by adsorption via pi complexation with Cu(I)-Y and Ag-Y zeolites. *Ind Eng Chem Res* 2003;42(1):123-9.
- [50] Muradov N. Emission - free fuel reformers for mobile and portable fuel cell applications. *J Power Sources* 2003;118(1-2):320-4.
- [51] Wu W, Yoshikawa K. R & D on micro - pyrolyzer for solid wastes using high temperature steam and air. *JSME International Journal, Series B: Fluids and Thermal Engineering* 2002;45:487-91.

- [52] Demirbas A, Arin G. Hydrogen from biomass via pyrolysis: relationships between yield of hydrogen and temperature. *Energy Sources* 2004;26(11):1061-9.
- [53] Demirbas A. Hydrocarbons from pyrolysis and hydrolysis of biomass. *Energy Sources* 2003;25(1):67-75.
- [54] Demirbas A. Recovery of chemicals and gasoline-range fuels from plastic wastes via pyrolysis. *Energy Sources* 2005;27(14):1313-9.
- [55] Zheng JY, Chao G, Kuang HW, Yanqiu Z, Huczko A, Bystrzejewski M, Roe M, Young LC, Acquah S, Kroto H, Walton DRM. Large-scale synthesis and characterization of carbon spheres prepared by direct pyrolysis of hydrocarbons. *Carbon* 2005;43(9):1944-53.
- [56] Karaeva AP, Mordkovich VZ, Tretyakov VF. Production of carbo nanofibers and nanotubes by catalytic pyrolysis of methane. *Solid Fuel Chem* 2005;39(5):61-76.
- [57] Guo YS, Fang WJ, Lin RS. Coking-inhibition of pyrolysis-cracking of endothermic hydrocarbon fuel. *Zhejiang Daxue Xuebao (Gongxue Ban), Journal of Zhejiang University (Eng Science)* 2005;39:538-41.
- [58] Salakhov II, Ekimova AM, Eiyatdinov AS, Diyarov IN, Gil'manov KK, Shangareeva AR. Effect of feedstock hydrocarbon composition on the distribution of products of initiated pyrolysis. *Chem Technol Fuels Oils* 2005;41(5):386-94.
- [59] Zhagfarov FG, Grigor'Eva NA, Lapidus AL. New catalysts of hydrocarbon pyrolysis. *Chem Technol Fuels Oils* 2005;41(2):141-5.
- [60] Tsadkin MA, Kolesov SV, Khabibullin RR, Gimaev RN. Barium chloride - based industrial catalysts for pyrolysis of hydrocarbon feedstock. *Petrol Chem* 2005;45(2):107-17.
- [61] Li L, Jinsen G, Chunming X, Xianghai M. Reaction behaviors and mechanisms of catalytic pyrolysis of c4 hydrocarbons. *Chem Eng J* 2006;116(3):155-61.
- [62] Meng XH, Gao JS, Li L, Xu CM. Advances in catalytic pyrolysis of hydrocarbons. *Pet Sci Technol* 2004;22(9-10):1327-41.
- [63] Guo YS, He L, Fang WJ, Lin RS. *Ranliao Huaxue Xuebao/J Fuel Chem Technol* 2003;31:300.
- [64] Wang S, Luo Z, Yu C, Liao Y, Hong J, Cen K, Dong L. Flash Pyrolysis of Biomass for Bio - oil in a Fluidized Bed Reactor. In: *Energy and the Environment - Proceedings of the International Conference on Energy and the Environment*. Shanghai, China: Shanghai Scientific and Technical Publishers; 2003, p. 245-50.
- [65] Kothari R, Buddhi D, Sawhney RL. Sources and technology for hydrogen production: a review. *Int J Global Energy* 2004;21(1-2):154-78.

- [66] Yan Z, Chen L, Wang H, Huagong X. Hydrogen generation from reforming of lower alcohols aqueous solution by glow discharge plasma under liquid. *J Chem Ind Eng (China)* 2006;57(6):1432-7.
- [67] Hammer T, Kappes T, Baldauf M. Plasma catalytic hybrid processes: gas discharge initiation and plasma activation of catalytic processes. *Catal Today* 2004;89(1-2):5-14.
- [68] Biniwale RB, Mizuno A, Ichikawa M. Hydrogen production by reforming of iso-octane using spray-pulsed injection and effect of non-thermal plasma. *Appl Catal A General* 2004;276(1-2):169-77.
- [69] Bromberg L, Cohn DR, Rabinovich A, Alexeev N. Plasma catalytic reforming of methane. *Int J Hydrogen Energy* 1999;24(12):1131-7.
- [70] O'Brien CJ, Hochgreb S, Rabinovich A, Bromberg L, Cohn DR. Hydrogen Production via Plasma Reformers. In: *Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Piscataway, NJ, USA/Washington, DC, USA; 1996*, p. 1747-52.
- [71] Mutaf – Yardimci O, Saveliev AV, Fridman AA, Kennedy LA. Employing plasma as catalyst in hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 1998;23(12):1109-11.
- [72] Paulmier T, Fulcheri L. Use of non-thermal plasma for hydrocarbon reforming. *Chem Eng J* 2005;106(1):59-71.
- [73] Matsui Y, Kawakami S, Takashima K, Katsura S, Mizuno A. Liquid-phase fuel reforming at room temperature using nonthermal plasma. *Energy Fuels* 2005;19:1561-5.
- [74] Bromberg L, Cohn DR, Rabinovich A. Plasma reformer-fuel cell system for decentralized power applications. *Int J Hydrogen Energy* 1997;22(1):83-94.
- [75] Czernichowski A, Czernichowski P, Wesolowska K. Plasma-catalytical partial oxidation of various carbonaceous feeds into synthesis gas. In: *Fuel Cell Science, Engineering and Technology-2004*, American Society of Mechanical Engineers. Rochester, NY, United States; 2004, p. 669-76.
- [76] Sekiguchi H, Mori Y. Steam plasma reforming using microwave discharge. Jeju Island, South Korea: *Thin Solid Films*, Elsevier; 2003, p. 44-8.
- [77] Davda RR, Shabaker JW, Huber GW, Cortright RD, Dumesic JA. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. *App Catal B Environ* 2005;56(1-2):171-86.
- [78] Boukis N, Diem V, Habicht W, Dinjus E. Methanol Reforming in Supercritical Water. *Ind Eng Chem Res* 2003;42(4):728-35.

- [79] Cortright RD. Hydrogen generation from biomass-derived compounds utilizing aqueous-phase reforming. In: IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference (IEEE Cat. No. 05EX1117C), Chicago, IL, USA; 2006, p. 3.
- [80] Davda RR, Dumesic JA. Catalytic reforming of oxygenated hydrocarbons for hydrogen with low levels of carbon monoxide. *Angew Chem Int Ed* 2003;42(34):4068-71.
- [81] Davda RR, Shabaker JW, Huber GW, Cortright RD, Dumesic JA. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts. *Appl Catal B Environ* 2003;43(1):13-26.
- [82] Elliott DC, Neuenschwander GG, Hart TR, Butner RS, Zacher AH, Engelhard MH, Young JS, McCready DE. Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments. 7. Process Development for Catalytic Gasification of Wet Biomass Feedstocks. *Ind Eng Chem Res* 2004;43(9):1999-2004.
- [83] Huber GW, Cortright RD, Dumesic JA. Renewable alkanes by aqueous-phase reforming of biomass-derived oxygenates. *Angew Chem Int Ed* 2004;43(12):1549-51.
- [84] Huber GW, Dumesic JA. An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. *Catal Today* 2006;111(1-2):119-32.
- [85] Huber GW, Shabaker JW, Evans ST, Dumesic JA. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol over supported Pt and Pd bimetallic catalysts. *Appl Catal B Environ* 2006;62(3-4):226-35.
- [86] Penninger JML, Rep M. Reforming of aqueous wood pyrolysis condensate in supercritical water. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31(11):1597-606.
- [87] Shabaker JW, Dumesic JA. Kinetics of aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons: Pt/Al₂O₃ and Sn-modified Ni catalysts. *Ind Eng Chem Res* 2004;43(12):3105-12.
- [88] Shabaker JW, Huber GW, Davda RR, Cortright RD, Dumesic JA. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol over supported platinum catalysts. *Catal Lett* 2003;88(1-2):1-8.
- [89] Shabaker JW, Simonetti DA, Cortright RD, Dumesic JA. Sn-modified Ni catalysts for aqueous-phase reforming: Characterization and deactivation studies. *J Catal* 2005;231(1):67-76.
- [90] Taylor JD, Herdman CM, Wu BC, Wally K, Rice SF. Hydrogen production in a compact supercritical water reformer. *Int J Hydrogen Energy* 2003;28(11):1171-8.
- [91] Valenzuela MB, Jones CW, Agrawal PK. Batch aqueous-phase reforming of woody biomass. *Energy Fuels* 2006;20(4):1744-52.

- [92] Xie F, Chu X, Hu H, Qiao M, Yan S, Zhu Y, He H, Fan K, Li H, Zong B, Zhang X. Characterization and catalytic properties of Sn-modified rapidly quenched skeletal Ni catalysts in aqueous-phase reforming of ethylene glycol. *J Catal* 2006;241(1):211-20.
- [93] Cortright RD, Bednarova L. Hydrogen generation from biomass-derived carbohydrates via aqueous phase reforming (APR) Process. In: Milliken J, editor. US Department of Energy Hydrogen Program FY2007 Annual Progress Report, US Department of Energy. Washington DC; 2007, p. 56-9.
- [94] B. Rozmiarek. Hydrogen generation from biomass-derived carbohydrates via aqueous phase reforming process. In: Milliken J, editor. Annual Merit Review Proceedings, US Department of Energy. Washington, DC; 2008, p. 1-6.
- [95] Holladay JD, Wang Y, Jones E. Review of developments in portable hydrogen production using microreactor technology. *Chem Rev* 2004;104(10):4767-89.
- [96] Arana LR, Schaevitz SB, Franz AJ, Schmidt MA, Jensen KF. A microfabricated suspended-tube chemical reactor for thermally efficient fuel processing. *J Microelectromech Syst* 2003;12(5):600-11.
- [97] Choudhary TV, Goodman DW. CO-free fuel processing for fuel cell applications. *Catal Today* 2002;77(1-2):65-78.
- [98] Metkemeijer R, Achard P. Ammonia as a feedstock for a hydrogen fuel cell; reformer and fuel cell behavior. *J Power Sources* 1994;49(1-3):271-82.
- [99] Wojcik A, Middleton H, Damopoulos I, Van Herle J. Ammonia as a fuel in solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2003;118(1-2):342-8.
- [100] Call CJ, Powell MR, Fountain M, Chellappa AS. Ammonia-based hydrogen generation for portable power. In: Pan S, editor. The Knowledge Foundation, Washington, DC; 2001.
- [101] Chachuat B, Mitsos A, Barton PI. Optimal design and steady-state operation of micro power generation employing fuel cells. *Chem Eng Sci* 2005;60(16):4535-56.
- [102] Gardner K. Portable Fuel Cells for Military Applications. Washington, DC; 2001.
- [103] Magellan LP. Magellan, <http://www.magellanlp.com/>; 2008.
- [104] Uribe FA, Zawodzinski TA. The effects of fuel impurities on PEM fuel cell performance. In: Electrochemical Society Meeting, San Francisco, CA; 2001.
- [105] Norbeck JM, Heffel JW, Durbin TD, Tabbara B, Bowden JM, Montano MC. Hydrogen Fuel for Surface Transportation. Warrendale, PA: Society of Automotive Engineers Inc; 1996, p. 548.
- [106] Turner J, Sverdrup G, Mann MK, Maness PC, Kroposki B, Ghirardi M. Renewable hydrogen production. *Int J Energy Res* 2008;32(5):379-407.

- [107] Pettersson J, Ramsey B, Harrison D. A review of the latest developments in electrodes for unitised generative polymer electrolyte fuel cells. *J Power Sources* 2006;157(1):28-34.
- [108] Grigoriev SA, Porembsky VI, Fateev VN. Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31(2):171-5.
- [109] Janssen H, Bringmann JC, Emonts B, Schroeder V. Safety related studies on hydrogen production in high-pressure electrolyzers. *Int J Hydrogen Energy* 2004;29:759-70.
- [110] Koroneos C, Dompros A, Roumbas G, Moussiopoulos N. Life cycle assessment of hydrogen fuel production processes. *Int J Hydrogen Energy* 2004;29(14):1443-50.
- [111] Yumurtaci Z, Bilgen E. Hydrogen production from excess power in small hydroelectric installations. *Int J Hydrogen Energy* 2004;29(7):687-93.
- [112] Aroutiounian VM, Arakelyan VM, Shahnazaryan GE. Metal oxide photoelectrodes for hydrogen generation using solar radiation-driven water splitting. *Sol Energy* 2005;78:581-92.
- [113] Scott PB. Wind-generated hydrogen: The technology roadmap. *Fuel Cell Rev* 2005;2(5):21-5.
- [114] Erickson PA, Goswami DY. Hydrogen from solar energy: an overview of theory and current technological status. In: *Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc. Savannah; 2005, p. 573-80.
- [115] Sørensen B. *Hydrogen and Fuel Cells: Emerging Technologies and Applications*. New York: Elsevier Academic Press; 2005.
- [116] National Academy of Science. *The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs*. Washington, DC: National Academies Press; 2004.
- [117] Hino R, Haga K, Aita H, Sekita K. A pilot test plan of the thermochemical water-splitting iodine-sulfur process. *Nucl Eng Des* 2004;233(1-3):363-75.
- [118] Utgikar V, Thiesen T. Life cycle assessment of high temperature electrolysis for hydrogen production via nuclear energy. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31(7):939-44.
- [119] Erickson PA, Goswami DY. Hydrogen from solar energy: an overview of theory and current technological status. In: *Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc. Savannah, GA, United States; 2001, p. 573-80.
- [120] Goswami DY, Mirabal ST, Goel N, Ingle HA. A review of hydrogen production technologies, American Society of Mechanical Engineers. In: *1st International Fuel Cell Science, Engineering and Technology Conference*. Rochester, New York, USA; 2003, p. 61-74.

- [121] Schultz KR. Production of hydrogen by fusion energy: A review and perspective. *Fusion Sci Technol* 2003;44(2):393-9.
- [122] Worley NG. Review of the potential use of nuclear reactors for hydrogen production. *Gas Eng Manage* 1977;17(10):371-83.
- [123] Baykara SZ. Hydrogen production by direct solar thermal decomposition of water, possibilities for improvement of process efficiency. *Int J Hydrogen Energy* 2004;29(14):1451-8.
- [124] Licht S. Solar water splitting to generate hydrogen fuel: Photothermal electrochemical analysis. *J Phys Chem B* 2003;107(18):4253-60.
- [125] Yalcin S. A review of nuclear hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 1989;14(8):551-61.
- [126] Tao G, Bandopadhyay S, Anderson H, Brow R, Virkar A. Development of a novel efficient solid-oxide hybrid for co-generation of hydrogen and electricity using nearby resources for local applications. In: Milliken J, editor. *Annual DOE Hydrogen Program Progress Report*, U.S. Department of Energy, Washington; 2007, p. 82-6.
- [127] Steinfeld A. Solar thermochemical production of hydrogen - A review. *Sol Energy* 2005;78(5):603-15.
- [128] Funk JE. Thermochemical hydrogen production: past and present. *Int J Hydrogen Energy* 2001;26(3):185-90.
- [129] U.S. Department of Energy Hydrogen. *Fuel Cells and Infrastructure Technologies Program, Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan*. U.S. Department of Energy; 2007.
- [130] Lewis M, Serban M, Basco J, Figueroa J. Low Temperature Thermochemical Cycle Development. *Proceedings of the NEA/OECD meeting*, Chicago; 2003.
- [131] Turner J, Deutsch T, Head P, Vallett J. Photoelectrochemical water systems for H₂ production. In: U.S. Department of Energy. *DOE Hydrogen Program Annual Merit Review*, Washington; 2007.
- [132] Akikusa J, Khan SUM. Photoelectrolysis of water to hydrogen in p-SiC/Pt and p-SiC/n-TiO₂ cells. *Int J Hydrogen Energy* 2002;27(9):863-70.
- [133] Mor GK, Varghese OK, Paulose M, Shankar K, Grimes CA. A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2006;90(14):2011-75.

- [134] Gratzel M. Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells. In: Green MA, Raffaele RP, Bruton TM, Conibber G, Guillemoles JF, editors. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, New York: John Wiley & Sons, Inc.; 2000, p. 171-85.
- [135] Wang X, Gorte RJ. A study of steam reforming of hydrocarbon fuels on Pd/ceria. Appl Catal 2002;224(1-2):209-18.
- [136] Praharsu X, Adesina AA, Trimm DL, Cant NW. Kinetic study of iso-octane steam reforming over a nickel-based catalyst. Chem Eng J 2004;99(2):131-6.
- [137] Moon DJ, Ryu JW, Lee SD, Lee BG, Ahn BS. Ni-based catalyst for partial oxidation reforming of iso-octane. Appl Catal 2004;272(1-2):53-60.
- [138] Marin Flores OG, Ha S. Study of the performance of Mo_2C for iso-octane steam reforming. Catal Today 2008;136(3-4):235-42.
- [139] Zhan Z, Barnett SA. Solid oxide fuel cells operated by internal partial oxidation reforming of iso-octane. J Power Sources 2006;155(2):353-7.
- [140] Hartmann M, Maier L, Deutschmann O. Hydrogen production by catalytic partial oxidation of iso-octane at varying flow rate and fuel/oxygen ratio: From detailed kinetics to reactor behavior. Appl Catal A 2011;391(1-2):144-152.
- [141] Qi A, Wang S, Fu G, Wu D. Autothermal reforming of n-octane on Ru-based catalysts. Appl Catal A 2005;293:71-82.
- [142] Kim DH, Ryu JW, Choi EH, Gong GT, Lee H, Lee BG, Moon DJ. Production of synthesis gas by autothermal reforming of iso-octane and toluene over metal modified Ni-based catalyst. Catal Today 2008;136(3-4):266-72.
- [143] Moon DJ, Ryu JW, Yoo KS, Sung DJ, Lee SD. Development of iso-octane fuel processor system for fuel cell applications. Catal Today 2008;136(3-4):222-7.
- [144] Choi SO, Ahn IY, Moon SH. Effect of CeO_2 - addition sequence on the performance of CeO_2 -modified Ni/Al_2O_3 catalyst in autothermal reforming of iso-octane. Korean J Chem Eng 2009;26(5):1252-8.
- [145] Kim YT, Um JH, Kim SH, Lim TH, Lee HI. Effect of promoter on Ni/MgO catalyst in C_8H_{18} autothermal reforming in solid oxide fuel cell system. Appl Catal A 2010;384(1-2):10-7.
- [146] Kolb G, Baier T, Shurer J, Tiemann D, Ziogas A, Ehwald H, Alphonse P. A micro-structured 5kW complete fuel processor for iso-octane as hydrogen supply system for mobile auxiliary power units Part I. Development of autothermal reforming catalyst and reactor. Chem Eng J 2008;137:653-63.
- [147] Armor J. Striving for catalytically green processes in the 21st century. Appl Catal A General 1999;182(2):153-62.

- [148] Courty P, Chauvel A. Catalysis the turntable for a clean future. *Catal Today* 1996;29(1-4):3-15.
- [149] Hernandez L, Kafarov V. Hydrogen production by catalytic reforming of ethanol for use in solid oxide fuel cells SOFC. In: XX Iberoamerican symposium on catalysis, Gramado, Brazil; 2006.
- [150] Llorca J, Homs N, Sales J, Ramirez P. Efficient production of hydrogen over supported Co catalysts from ethanol steam reforming. *J Catal* 2002;209:306-17.
- [151] Fishtik I, Datta R. A thermodynamic approach to the systematic elucidation of unique reaction routes in catalytic reactions. *Chem Eng Sci* 2000;55(19):4029-43.
- [152] Freni S, Cavallaro S, Mondello N, Spadaro L, Frusteri F. Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts. *Catal Comm* 2003;4(6):259-68.
- [153] Ioannides T. Thermodynamic analysis of ethanol processors for fuel cell applications. *Power Sources* 2001;92:17-25.
- [154] Bussche V. Catalysis for CO management in fuel processing. ARO workshop on fuel processing; 2000.
- [155] Ni M, Leung D, Leung M. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32(15 Spec. issue.):3238-47.
- [156] Haryanto A, Fernando S, Murali N, Adhikari S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review. *Energy Fuel* 2005:2098-106.
- [157] Aupretre F, Descorme C, Duprez D. Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts. *Catal Comm* 2002;3(6):263-7.
- [158] Breen J, Burch R, Coleman H. Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications. *Appl Catal B Environ* 2002;39(1):65-74.
- [159] Cavallaro S, Chiodo V, Freni S, Mondello N, Frusteri F. Performance of Rh/Al₂O₃ catalyst in the steam reforming of ethanol: H₂ production for MCFC. *Appl Catal A General* 2003;249(1):119-28.
- [160] Fatsikostas A, Kondarides D, Verykios X. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol. *Catal Today* 2002;75:145.
- [161] Liguras D, Kondarides D, Verykios X. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. *Appl Catal B Environ* 2003;43(4):355-69.
- [162] Bilal M, Jackson SD. Ethanol steamreforming over Rh and Pt catalysts: effect of temperature and catalyst deactivation. *Catal Sci Technol* 2013;3(3):754-66.

- [163] Peela NR, Kunzru D. Oxidative steam reforming of ethanol over Rh based catalysts in a micro-channel reactor. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36(5):3384-96.
- [164] Gupta R, Jain S, Pant KK. Steam reforming of ethanol for hydrogen production over Rh/CeO₂ catalysts. In: CHISA e 18th Inter. Congr. of Chem. and process engineering; 2008.
- [165] Roh HS, Wang Y, King DL, Platon A, Chin YH. Low temperature and H₂ selective catalysts for ethanol steam reforming. *Catal Lett* 2006;108(1-2):15-9.
- [166] Birot A, Epron F, Descorme C, Duprez D. Ethanol steam reforming over Rh/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: impact of the COeCO₂eCH₄ interconversion reactions on the H₂ production. *Appl Catal Environ* 2008;79(1):17-25.
- [167] Roh HS, Platon A, Wang Y, King DL. Deactivation and regeneration of Rh/CeO₂-ZrO₂ catalyst for low-temperature steam reforming of ethanol; 2006. ACS National Meeting Book of Abstracts 232.
- [168] Diagne C, Idriss H, Pearson K, Gomez GMA, Kiennemann A. Efficient hydrogen production by ethanol reforming over Rh catalysts. Effect of edition of Zr on CeO₂ for the oxidation of CO to CO₂. *C R Chim* 2004;7:617-22.
- [169] Diagne C, Idriss H, Kiennemann A. Hydrogen production by ethanol reforming over Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts. *Catal Comm* 2002;3:565-71.
- [170] Gutierrez A, Karinen R, Airaksinen S, Kaila R, Krause AOI. Autothermal reforming of ethanol on noble metal Catalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36(15):8967-77.
- [171] Karim AM, Su Y, Sun J, Yang C, Strohm JJ, King DL, et al. A comparative study between Co and Rh for steam reforming of ethanol. *Appl Catal B Environ* 2010;96(3-4):441-8.
- [172] Huang L, Choong C, Chen L, Wang Z, Zhong Z, Campos-Cuerva C, et al. Monometallic carbonyl-derived CeO₂- supported Rh and Co bicomponent catalysts for CO-free, high-yield H₂ generation from low-temperature ethanol steam reforming. *Chem Cat Chem* 2013;5(1):220-34.
- [173] Da Silva AM, de Souza KR, Jacobs G, Graham UM, Davis BH, Mattos LV, et al. Steam and CO₂ reforming of ethanol over Rh/CeO₂ catalyst. *Appl Catal B Environ* 2011;102(1-2):94-109.
- [174] Wu X, Kawi S. Steam reforming of ethanol to H₂ over Rh/Y₂O₃: crucial roles of Y₂O₃ oxidizing ability, space velocity, and H₂/C. *Energy Environ Sci* 2010;3(3):334-42.
- [175] Chen L, Choong CKS, Zhong Z, Huang L, Ang TP, Hong L, et al. Carbon monoxide-free hydrogen production via low temperature steam reforming of ethanol over iron promoted Rh catalyst. *J Catal* 2010;276(2):197-200.

- [176] Frusteri F, Freni S, Spadaro L, Chiodo V, Bonura G, Donato S, et al. H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts. *Catal Comm* 2004;5(10):611-5.
- [177] Le Valant A, Bion N, Can F, Duprez D, Epron F. Preparation and characterization of bimetallic Rh-Ni/Y₂O₃-Al₂O₃ for hydrogen production by raw bioethanol steam reforming: influence of the addition of nickel on the catalyst performances and stability. *Appl Catal B Environ* 2010;97(1-2):72-81.
- [178] Wanat E, Ventakataraman K, Schmidt L. Steam reforming and water-gas shift of ethanol on Rh and Rh-Ce catalysts in a catalytic wall reactor. *Appl Catal A General* 2004;276(1-2):155-62.
- [179] Jindal T, Patel M, Pant KK. Effect of noble metals on steam reforming of ethanol for minimization of carbon monoxide formation for hydrogen production. In: *AIChE annual meeting, conference proceeding*; 2012.
- [180] Moura JS, Souza MOG, Bellido JDA, Assaf EM, Opportus M, Reyes P, et al. Ethanol steam reforming over rhodium and cobalt based catalysts: effect of the support. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37(4):3213-24.
- [181] Churakova EM, Badmaev SD, Snytnikov PV, Gubanov AI, Filatov EY, Plyusnin PE, et al. Bimetallic Rh-Co/ZrO₂ catalysts for ethanol steam reforming into hydrogencontaining gas. *Kinetics Catal* 2010;51(6):893-7.
- [182] Lopez E, Divins NJ, Anzola A, Schbib S, Borio D, Llorca J. Ethanol steam reforming for hydrogen generation over structured catalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38(11):4418-28.
- [183] Lopez E, Divins NJ, Llorca J. Hydrogen production from ethanol over Pd-Rh/CeO₂ with a metallic membrane reactor. *Catal Today* 2012;193(1):145-50.
- [184] Cobo M, Pieruccini D, Abello R, Ariza L, Cordoba LF, Conesa JA. Steam reforming of ethanol over bimetallic RhPt/La₂O₃: long-term stability under favorable reaction conditions. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38(14):5580-93.
- [185] Ghita D, Rosca P, Ezeanu DS. Synthesis and characterization of Pt catalysts supported on mesoporous matters. *Rev Chim* 2012;63(10):1056-61.
- [186] Buitrago SR, Ruiz MJ, Serrano RJC, Rodriguez F, Sepulveda A. Ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalysts: effect of the addition of Zn and Pt. *J Colloid Interface Sci* 2012;383(1):148-54.
- [187] Regmi M, Senanayake SD, Bruix A, Choi Y, Rodriguez J, Alamgir F, et al. Ethanol reactions over Ru-Pt/CeO₂ catalysts. *ACS National Meeting Book of Abstracts*; 2011.

- [188] Ciftci A, Lighthart DAJM, Pastorino P, Hensen EJM. Nanostructured ceria supported Pt and Au catalysts for the reactions of ethanol and formic acid. *Appl Catal B Environ* 2013;130-131:325-35.
- [189] He Z, Yang M, Wang X, Zhao Z, Duan A. Effect of the transition metal oxide supports on hydrogen production from bio-ethanol reforming. *Catal Today* 2012;194(1):2-8.
- [190] De Lima SM, Silva AM, da Cruz IO, Jacobs G, Davis BH, Mattos LV, et al. H₂ production through steam reforming of ethanol over Pt/ZrO₂, Pt/CeO₂ and Pt/CeZrO₂ catalysts. *Catal Today* 2008;138:162-8.
- [191] Chiou JYZ, Siang JY, Yang SY, Ho KF, Lee CL, Yeh CT, et al. Pathways of ethanol steam reforming over ceria supported catalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37(18):13667-73.
- [192] Yamazaki T, Kikuchi N, Katoh M, Hirose T, Saito H, Yoshikawa T, et al. Behavior of steam reforming reaction for bio-ethanol over Pt/ZrO₂ catalysts. *Appl Catal B Environ* 2010;99(1-2):81-8.
- [193] De Lima SM, Silva AM, Graham UM, Jacobs G, Davis BH, Mattos LV, et al. Ethanol decomposition and steam reforming of ethanol over CeZrO₂ and Pt/CeZrO₂ catalyst: reaction mechanism and deactivation. *Appl Catal A General* 2009;352(1-2):95-113.
- [194] Contreras JL, Ortiz MA, Luna R, Fuentes GA, Auti_e M, Salmenes J, et al. Production of hydrogen from ethanol using Pt/hydrotalcite catalysts stabilized with tungsten oxides, 2012. *J New Mater Electrochem Syst* 2012;15(3):215-23.
- [195] Zhang B, Tang X, Li Y, Cai W, Xu Y, Shen W. Steam reforming of bio-ethanol for the production of hydrogen over ceria-supported Co, Ir and Ni catalysts. *Catal Commun* 2006;7(6):367-72.
- [196] Palma V, Castaldo F, Ciambelli P, Iaquaniello G. CeO₂- supported Pt/Ni catalyst for the renewable and clean H₂ production via ethanol steam reforming. *Appl Catal B Environ* 2013;145:73-84.
- [197] Palma V, Castaldo F, Ciambelli P, Iaquaniello G. Hydrogen production through catalytic low temperature bio-ethanol steam reforming. *Clean Technol Environ Policy* 2012;14(5):973-87.
- [198] Palma V, Palo E, Castaldo F, Ciambelli P, Iaquaniello G. Catalytic activity of CeO₂ supported Pt-Ni and Pt-Co catalysts in the low temperature bio-ethanol steam reforming. *Chem Eng Trans* 2011;25:947-52.
- [199] Palma V, Castaldo F, Ciambelli P, Iaquaniello G. Bio-ethanol steam reforming reaction over bimetallic ceria-supported catalysts. *Chem Eng Trans* 2012;29:109-14.

- [200] Palma V, Castaldo F, Ciambelli P, Iaquaniello G. 2012 Bioethanol steam reforming reaction over bimetallic ceria supported catalysts, CHISA 2012-20th International Congress of Chemical and Process Engineering and PRES 2012; 15th Conference PRES.
- [201] Goula M, Kontou S, Tsiakaras P. Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/g-Al₂O₃ catalyst. *Appl Catal B Environ* 2004;49(2):135-44.
- [202] Chen MN, Zhang DY, Thompson LT, Ma ZF. Hydrogen production from steam reforming of ethanol over Pd promoted ZnO/Al₂O₃ catalysts. *Wuli Huaxue Xuebao/Acta Physico-Chimica Sin* 2011;27(9):2185-90.
- [203] Ramos IAC, Montini T, Lorenzuti B, Troiani H, Gennari FC, Graziani M, et al. Hydrogen production from ethanol steam reforming on M/CeO₂/YSZ (M = Ru, Pd, Ag) nanocomposites. *Catal Today* 2012;180(1):96-104.
- [204] Scott M, Goeffroy M, Chiu W, Blackford MA, Idriss H. Hydrogen production from ethanol over Rh-Pd/CeO₂ catalysts. *Top Catal* 2008;51(1-4):13-21.
- [205] Wang Q, Guo L, Li X. Steam reforming of model compounds from bio-oil for hydrogen production over Pd/HZSM-5 catalyst. *Adv Mater Res* 2012;550-553:558-62.
- [206] Kwak BS, Kim J, Kang M. Hydrogen production from ethanol steam reforming over core-shell structured Ni_xO_y-Fe_xO_y-Pd catalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35(21):11829-43.
- [207] Galvita V, Belyaev V, Semikolenov V, Tsiakaras P, Frumin A, Sobyanin V. Ethanol decomposition over Pd-based catalyst in the presence of steam. *React Kinet Catal Lett* 2002;76(2):343-51.
- [208] Alonso CG, Furtado AC, Canto MP, Dos Santos OAA, Fernandes MNRC. Temperature effect on hydrogen production from reactions between ethanol and steam in the presence of Pd-Ru/Nb₂O₅-TiO₂ catalyst. *Int J Chem React Eng* 2009;7. Art.No.A42.
- [209] Koh ACW, Leong WK, Chen L, Ang TP, Lin J, Johnson BFG, et al. Highly efficient ruthenium and ruthenium-platinum cluster-derived nanocatalysts for hydrogen production via ethanol steam reforming. *Catal Commun* 2008;9(1):170-5.
- [210] Bilal M, Jackson SD. Steam reforming of ethanol over Ru/alumina: effect of temperature on activity, selectivity and carbon laydown. In: *AIChE-2012; AIChE annual meeting, conference proceeding; 2012*.
- [211] Bilal M, Jackson SD. Steam reforming of ethanol at medium pressure over Ru/Al₂O₃: effect of temperature and catalyst deactivation. *Catal Sci Technol* 2012;2(10):2043-51.

- [212] Shinoki T, Ota K, Sono Y, Okuhigashi Y, Funaki J, Hirata K. Hydrogen production using an ethanol-steam reforming reactor with Cu/ZnO/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ catalysts. *Nihon Kikai Gakkai Ronbunshu B Hen/Transactions Jpn Soc Mech Eng* 2012;Part B78(793):1662-70.
- [213] Chiou JYZ, Wang CH, Yang SY, Bi JL, Shen CB, Wang CC. Reforming of ethanol to produce hydrogen over PtRuMg/ZrO₂ catalyst. *J Nanotechnol* 2012:1-6. <http://dx.doi.org/10.1155/2012/573287>. Art. No. 573287.
- [214] Ando Y, Matsuoka K, Takagi H, Kuramoto K. Hydrogen production from ethanol steam reforming over noble metal catalysts supported on SiO₂: mechanism of methane production and reaction conditions for suppression of methane production. *Bull Chem Soc Jpn* 2012;85(4):517-21.
- [215] Rass-Hansen J, Christensen CH, Sehested J, Helveg S, Rostrup-Nielsen JR, Dahl S. Renewable hydrogen: carbon formation on Ni and Ru catalysts during ethanol steam reforming. *Green Chem* 2007;9(9):1016-21.
- [216] Chen YS, Lee CS. Synthesis and catalytic performance of Y₂Ce_{2-x}Ru_xO₇ (x = 0-0.4) on autothermal ethanol steam reforming reaction. In: *Int. conference on renewable energy research and applications, ICRERA*, Art.No.6477426; 2012.
- [217] Shi Q, Li B, Chen W, Liu C, Huang B. Ethanol steam reforming over La₂O₂CO₃ supported NiRu bimetallic catalysts. *Adv Mater Res* 2012;457-458:314-9.
- [218] Wang F, Cai WT, Provendier H, Schuurman Y, Descorme C, Mirodatos C, et al. Ageing analysis of a model Ir/CeO₂ catalyst in ethanol steam reforming. *Appl Catal B Environ* 2012;125:546-55.
- [219] Cai W, Wang F, Daniel C, Van Veen AC, Schuurman Y, Descorme C, et al. Oxidative steam reforming of ethanol over Ir/CeO₂ catalysts: a structure sensitivity analysis. *J Catal* 2012;286:137-52.
- [220] Cai W, Wang F, Zhan E, Van Veen AC, Mirodatos C, Shen W. Hydrogen production from ethanol over Ir/CeO₂ catalysts: a comparative study of steam reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming. *J Catal* 2008;257(1):96-107.
- [221] Zhang B, Cai W, Li Y, Xu Y, Shen W. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over an Ir/CeO₂ catalyst: reaction mechanism and stability of the catalyst. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33(16):4377-86.
- [222] Wang F, Cai W, Provendier H, Schuurman Y, Descorme C, Mirodatos C, et al. Hydrogen production from ethanol steam reforming over Ir/CeO₂ catalysts: enhanced stability by PrO_x Promotion. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36(21):13566-74.

- [223] Sanchez-Sanchez MC, Navarro RM, Fierro JLG. Ethanol steam reforming over Ni/La-Al₂O₃ catalysts: Influence of lanthanum loading. *Catal Today* 2007;129(3-4):336-45.
- [224] Vizcaino AJ, Arena P, Baronetti G, Carrero A, Calles JA, Laborde MA, Amadeo N. Ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalysts: effect of Mg addition. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33(13):3489-92.
- [225] Liberatori JWC, Ribeiro RU, Zanchet D, Noronha FB, Bueno JMC. Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts. *Appl Catal A General* 2007;327(2):197-204.
- [226] Hernandez IP, Gochi-Ponce Y, Contreras Larios JL, Fernandez AM. Steam reforming of ethanol over nickel-tungsten catalyst. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35(21): 12098-104. *Catal Today*, 2008;133-135(1-4):149-153.
- [227] Andonova S, de Avila CN, Arishtirova K, Bueno JMC, Damyanova S. Structure and redox properties of Co promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for oxidative steam reforming of ethanol. *Appl Catal B Environ* 2011;105:346-60.
- [228] Choong CKS, Huang L, Zhong Z, Lin J, Hong L, Chen L. Effect of calcium addition on catalytic ethanol steam reforming of Ni/Al₂O₃: II. Acidity/basicity, water adsorption and catalytic activity. *Appl Catal A General* 2011;407(1-2):155-62.
- [229] Choong CKS, Zhong Z, Huang L, Wang Z, Ang TP, Borgna A, et al. Effect of calcium addition on catalytic ethanol steam reforming of Ni/Al₂O₃: I. Catalytic stability, electronic properties and coking mechanism. *Appl Catal A General* 2011;407(1-2):145-54.
- [230] Barroso MN, Gomez MF, Arrua LA, Abello MC. Reactivity of aluminum spinels in the ethanol steam reforming reaction. *Catal Lett* 2006;109(1-2):13-9.
- [231] Galetti AE, Barroso MN, Gomez MF. Promotion of Ni/MgAl₂O₄ catalysts with rare earths for the ethanol steam reforming reaction. *Catal Lett* 2012;142(12):1461-9.
- [232] Barroso MN, Galetti AE, Abello MC. Ni catalysts supported over MgAl₂O₄ modified with Pr for hydrogen production from ethanol steam reforming. *Appl Catal A General* 2011;394:124-31.
- [233] Carrera-Cerritos R, Fuentes Ramirez R, Aguilera Alvarado AF, Martinez Rosales JM, Viveros Garcia T, Galindo Esquivel IR. Steam reforming of ethanol over Ni/Al₂O₃-La₂O₃ catalysts synthesized by sol-gel. *Ind Eng Chem Res* 2011;50:2576-84.
- [234] Han SJ, Bang Y, Seo JG, Yoo J, Song IK. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over mesoporous Ni-Al₂O₃-ZrO₂ xerogel catalysts: effect of Zr/Al molar ratio. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38(3):1376-83.
- [235] Guo Z, Wang S, Guo L, Li X. Catalytic steam reforming of ethanol for hydrogen production over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts. *BioResources* 2011;6(4):4092-102.

- [236] Biswas P, Kunzru D. Steam reforming of ethanol for production of hydrogen over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst: effect of support and metal loading 2007. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32(8):969-80.
- [237] Lee JS, Kim D, Choi BH, Kang M. Hydrogen-rich gas production from ethanol steam reforming reaction using NiZr-loaded MCM-48 catalysts at mild temperature. *Int J Energy Res* 2013;37(14):1896-907.
- [238] Benito M, Padilla R, Rodriguez L, Sanz JL, Daza L. Zirconia supported catalysts for bioethanol steam reforming: effect of active phase and zirconia structure. *J Power Sources* 2007;169(1):167-76.
- [239] Biswas P, Kunzru D. Steam reforming of ethanol on Ni-CeO₂-ZrO₂ catalysts: effect of doping with copper, cobalt and calcium. *Catal Lett* 2007;118(1-2):36-49.
- [240] Bussi J, Bospalko N, Veiga S, Amaya A, Faccio R, Abello MC. The preparation and properties of NiLaZr catalysts for the steam reforming of ethanol. *Catal Commun* 2008;10(1):33-8.
- [241] Deng X, Sun J, Yu S, Xi J, Zhu W, Qiu X. Steam reforming of ethanol for hydrogen production over NiO/ZnO/ZrO₂ catalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33(3):1008-13.
- [242] De Souza G, Avila VC., Marcilio NR, Perez-Lopez, Synthesis gas production by steam reforming of ethanol over MeNi-Al hydrotalcite-type catalysts; M = Mg, Zn, Mo, Co. O.W. 2012 CHISA 20th Inter. congress of chemical and process engineering and PRES 2012;15thConference PRES.
- [243] Frusteri F, Freni S, Chiodo V, Donato S, Bonura G, Cavallaro S. Steam and auto-thermal reforming of bioethanol over MgO and CeO₂ Ni supported catalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31(15):2193-9.
- [244] Yang Y, Ma J, Wu F. Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over a Ni/ZnO catalyst. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31(7):877-82.
- [245] Frusteri F, Freni S, Chiodo V, Spadaro L, Bonura G, Cavallaro S. Potassium improved stability of Ni/MgO in the steam reforming of ethanol for the production of hydrogen for MCFC. *J Power Sources* 2004;132(1-2):139-44.
- [246] Wang W, Wang Y, Liu Y. Production of hydrogen by ethanol steam reforming over nickel-metal oxide catalysts prepared via ureanitrate combustion method. *Int J Energy Res* 2011;35:501-6.
- [247] Frusteri F, Freni S, Chiodo V, Spadaro L, Di Blasi O, Bonura G, et al. Steam reforming of bio-ethanol on alkali-doped Ni/MgO catalysts: hydrogen production for MC fuel cell. *Appl Catal A General* 2004;270(1-2):1-7.

- [248] Ye JL, Wang YQ, Liu Y, Wang H. Steam reforming of ethanol over Ni/Ce_xTi_{1-x}O₂ catalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33(22):6602-11.
- [249] Shi Q, Peng Z, Chen W, Zhang N. La₂O₂CO₃ supported NiFe catalysts for hydrogen production from steam reforming of ethanol. *J Rare Earths* 2011;29(9):861-5.
- [250] Lin KH, Wang CB, Chien SH. Catalytic performance of steam reforming of ethanol at low temperature over LaNiO₃ perovskite. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:3226-32.
- [251] Liu SW, Liu JY, Liu YH, Huang YH, Yeh CT, Wang CB. Ultrasonic-assisted fabrication of LaNiO_x composite oxide nanotubes and application to the steam reforming of ethanol. *Catal Today* 2011;164:246-50.
- [252] Shi Q, Ma H, Peng Z, Chen W, Zhang N. La₂O₂CO₃ supported NiFe catalysts for hydrogen production from steam reforming of ethanol. *Zhongguo Xitu Xuebao/J Chin Rare Earth Soc* 2012;30(1):21-7.
- [253] Chen SQ, Li YD, Liu Y, Bai X. Regenerable and durable catalyst for hydrogen production from ethanol steam reforming. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:5849-56.
- [254] Sun J, Luo D, Xiao P, Jigang L, Yu S. High yield hydrogen production from low CO selectivity ethanol steam reforming over modified Ni/Y₂O₃ catalysts at low temperature for fuel cell application. *J Power Sources* 2008;184(2):385-91.
- [255] Inokawa H, Nishimoto S, Kameshima Y, Miyake M. Promotion of H₂ production from ethanol steam by zeolite basicity. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36(23):15195-202.
- [256] Vizcaino AJ, Lindo M, Carrero A, Calles JA. Hydrogen production by steam reforming of ethanol using Ni catalysts based on ternary mixed oxides prepared by coprecipitation. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37(2):1985-92.
- [257] Barroso MN, Gomez MF, Arrua LA, Abello MC. Hydrogen production by ethanol reforming over NiZnAl catalysts. *Appl Catal A General* 2006;304(1-2):116-23.
- [258] Homs N, Llorca J, de la Piscina PR. Low-temperature steam reforming of ethanol over ZnO-supported Ni and Cu catalysts. The effect of nickel and copper addition to ZnO-supported cobalt based catalysts. *Catal Today* 2006;116(3):361-6.
- [259] Ozkan G, Gok S, Ozkan G. Active carbon-supported Ni, Ni/Cu and Ni/Cu/Pd catalyzed steam reforming of ethanol for the production of hydrogen. *Chem Eng J* 2011;171:1270-5.
- [260] Song H, Zhang L, Watson RB, Braden D, Ozkan US. Investigation of bio-ethanol steam reforming over cobalt based catalysts. *Catal Today* 2007;129(3-4):346-54.
- [261] Batista M, Santos R, Assaf E, Assaf J, Ticianelli E. High efficiency steam reforming of ethanol by cobalt based catalysts. *J Power Sources* 2004;134(1):27-32.

- [262] Lucredio AF, Bellido JDA, Zawadzki A, Assaf EM. Co catalysts supported on SiO₂ and γ-Al₂O₃ applied to ethanol steam reforming: effect of the solvent used in the catalyst preparation method. *Fuel* 2011;90:1424-30.
- [263] Llorca J, Dalmon JA, Ramirez P, Homs N. In situ magnetic characterisation of supported cobalt catalysts under steamreforming of ethanol. *Appl Catal A General* 2003;243(2):261-9.
- [264] Llorca J, Casanovas A, Trifonov T, Rodriguez A, Alcubilla R. First use of macroporous silicon loaded with catalyst film for a chemical reaction: a microreformer for producing hydrogen from ethanol steam reforming. *J Catal* 2008;255(2):228-33.
- [265] Pang X, Chen Y, Dai R, Cui P. Co/CeO₂ catalysts prepared using citric acid complexing for ethanol steam reforming. *Cuihua Xuebao/Chinese J Catal* 2012;33(2):281-9.
- [266] Soykal II , Bayram B, Sohn H, Gawade P, Miller JT, Ozkan US. Ethanol steam reforming over Co/CeO₂ catalysts: Investigation of the effect of ceria morphology. *Appl Catal A General* 2012;449:47-58.
- [267] Bayram B, Soykal II , Von Deak D, Miller JT, Ozkan US. Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: investigation of cobalt coordination environment under reaction conditions. *J Catal* 2011;284(1):77-89.
- [268] Da Silva AM, De Souza KR, Mattos LV, Jacobs G, Davis BH, Noronha FB. The effect of support reducibility on the stability of Co/CeO₂ for the oxidative steam reforming of ethanol. *Catal Today* 2011;164:234-9.
- [269] Lin SSY, Kim DH, Ha SY. Hydrogen production from ethanol steam reforming over supported cobalt catalysts. *Catal Lett* 2008;122(3e4):295-301.
- [270] Contreras JL, Ortiz MA, Fuentes GA, Luna R, Salmones J, Zeifert B, et al. Tungsten effect over Co-hydrotalcite catalysts to produce hydrogen from bio-ethanol. *J New Mater Electrochem Syst* 2010;13:253-9.
- [271] Contreras JL, Salmones J, Garcia LA, Ponce A, Zeifert B, Fuentes GA. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Co-hydrotalcites having basic sites. *J New Mater Electrochem Syst* 2008;11(2):109-17.
- [272] Banach B, MacHocki A, Rybak P, Denis A, Grzegorzczak W, Gac W. Selective production of hydrogen by steam reforming of bio-ethanol. *Catal Today* 2011;176(1):28-35.
- [273] Wang H, Ye JL, Liu Y, Li YD, Qin YN. Steam reforming of ethanol over Co₃O₄/CeO₂ catalysts prepared by different methods. *Catal Today* 2007;129(3-4):305-12.
- [274] Ma F, Chu W, Huang L, Yu X, Wu Y. Steam reforming of ethanol over Zn-doped LaCoO₃ perovskite nanocatalysts. *Chin J Catal* 2011;32:970-7.

[275] Snytnikov PV, Badmaev SD, Volkova GG, Potemkin DI, Zyryanova MM, Belyaev VD, et al. Catalysts for hydrogen production in a multifuel processor by methanol, dimethyl ether and bioethanol steam reforming for fuel cell applications. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37(21):16388-96.

[276] Fierro V, Klouz V, Akdim O, Mirodatos C. Oxidative reforming of biomass derived ethanol for hydrogen production in fuel cell applications. *Catal Today* 2002;75:141-4.

[277] Cunha AF, Wu YJ, Santos JC, Rodrigues AE. Sorption enhanced steam reforming of ethanol on hydrotalcite-like compounds impregnated with active copper. *Chem Eng Res Des* 2013;91:581-92.

Κεφάλαιο 3^ο

Αρχές λειτουργίας κελίων στερεών ιοντικών αγωγών

3.1 Εισαγωγή

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο, γίνεται μία αρκετά εκτεταμένη αναφορά στους στερεούς ηλεκτρολύτες και στις αρχές λειτουργίας των κελίων στερεών ηλεκτρολυτών. Πιο συγκεκριμένα, αρχικά παρατίθενται πληροφορίες σχετικά με τις γενικές ιδιότητες των στερεών ηλεκτρολυτών και τις κατηγορίες στις οποίες διακρίνονται. Στη συνέχεια, γίνεται αναφορά στους αγωγούς ιόντων H^+ και τη διάκριση τους σε διάφορες κατηγορίες.

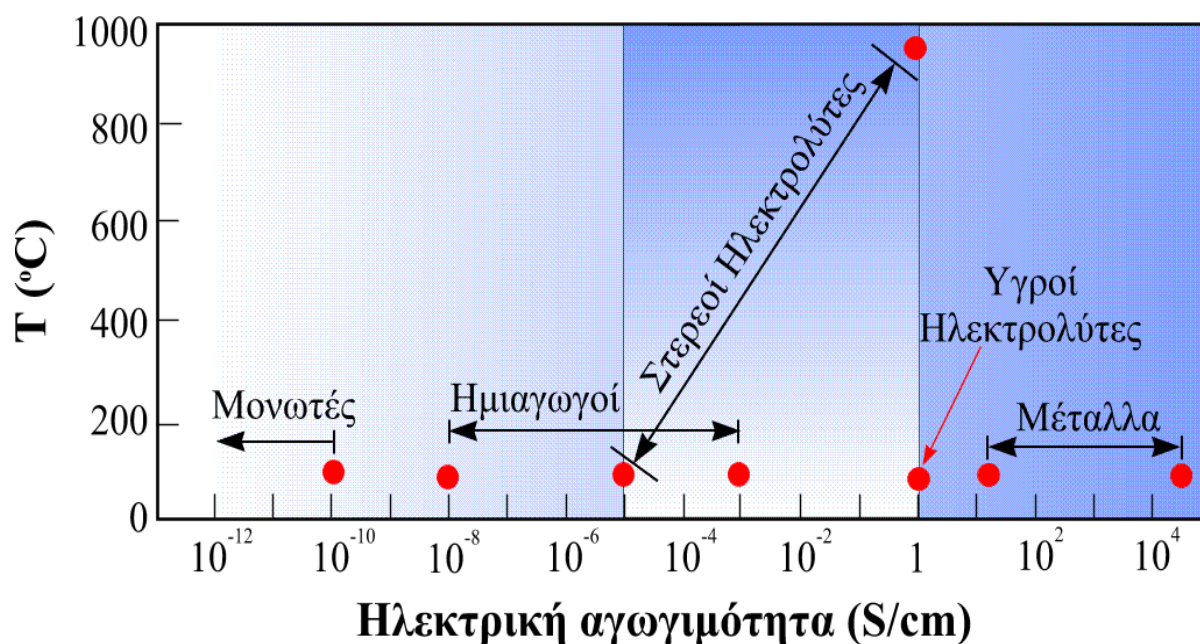
Ιδιαίτερη βαρύτητα δίνεται στους πρωτονιακούς αγωγούς υψηλής θερμοκρασίας (HTPC), κατηγορία στην οποία ανήκουν οι αγωγοί τύπου περοβοκίτη. Ακολουθώντας, περιγράφονται τα γενικά χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες των υλικών με δομή περοβοκίτη και δίνεται έμφαση στους πρωτονιακούς αγωγούς αυτού του τύπου, αφού στη συγκεκριμένη κατηγορία ανήκουν οι πρωτονιακοί αγωγοί που χρησιμοποιήθηκαν για τις ανάγκες της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Επίσης, ακολουθεί σύντομη αναφορά στις εφαρμογές τους.

Σε επόμενη ενότητα, περιγράφονται αναλυτικά οι ηλεκτροχημικές τεχνικές λειτουργίας των ηλεκτροχημικών κελιών, της ποτενσιομετρίας στερεού ηλεκτρολύτη και της ηλεκτροχημικής άντλησης ιόντων. Στη συνέχεια, γίνεται εκτενής αναφορά σε καταλυτικές μελέτες της βιβλιογραφίας οι οποίες αφορούν σε Πρωτονιακής Αγωγιμότητας Αντιδραστήρες Μembrάνης Στερεού Ηλεκτρολύτη (PCMRs). Ακολουθεί ανάλυση των αρχών λειτουργίας των κυψελών καυσίμου, καθώς επίσης και περιγραφή των διαφόρων τύπων τους. Το ενδιαφέρον εστιάζεται στις κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων και στα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα τους, συγκριτικά με τις άλλες κατηγορίες. Επιπλέον, παρατίθεται μία ενότητα στην οποία γίνεται περιγραφή των διαφόρων υλικών τα οποία θεωρούνται κατάλληλα για ανοδικά και καθοδικά ηλεκτρόδια. Τέλος, αναφέρονται οι βασικές αρχές της ηλεκτροχημείας ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων.

3.2 Στερεοί ηλεκτρολύτες

Οι στερεοί ηλεκτρολύτες ή στερεοί ιοντικοί αγωγοί είναι στερεά υλικά που εμφανίζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα εξαιτίας της μετακίνησης ιόντων διαμέσου του πλέγματός τους. Συνήθως επικρατεί η αγωγιμότητα ενός μόνο είδους ιόντος (είτε κατιόντος, είτε ανιόντος) και σε αυτό οφείλεται κυρίως η ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού. Ο όρος “μικτοί ιοντικοί αγωγοί”, χρησιμοποιείται στην περίπτωση των υλικών που άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα τόσο λόγω της μεταφοράς ιόντων, όσο και της μεταφοράς ηλεκτρονίων ή οπών.

Στο Σχήμα 3.1, παρουσιάζεται η αγωγιμότητα των στερεών ηλεκτρολυτών, συγκριτικά με άλλες κατηγορίες υλικών. Όπως φαίνεται στο διαγραμμα, η αγωγιμότητα των στερεών ηλεκτρολυτών είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των ημιαγωγών (10^{-8} - 10^{-3} S/cm) και μικρότερη από αυτή των μετάλλων (10 - 10^5 S/cm). Επίσης, όταν η θερμοκρασία λειτουργίας των στερεών ηλεκτρολυτών αυξηθεί μερικές εκατοντάδες βαθμούς, τότε η αγωγιμότητά τους αυξάνεται σημαντικά και για ορισμένα υλικά, γίνεται συγκρίσιμη με αυτή των υγρών ηλεκτρολυτών.



Σχήμα 3.1: Χαρακτηριστικό διάγραμμα σύγκρισης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας διαφόρων υλικών.

Οι στερεοί ηλεκτρολύτες ποικίλουν από θερμοανθεκτικά υλικά, όπως είναι τα οξείδια ή μείγματα οξειδίων μετάλλων με θερμοκρασίες λειτουργίας υψηλότερες των 1000 °C, μέχρι πολυμερικές μεμβράνες που μπορούν να λειτουργήσουν λίγο υψηλότερα από τους 100°C. Ανάλογα με το είδος του μεταφερόμενου ιόντος, οι στερεοί ηλεκτρολύτες διακρίνονται στις ακόλουθες κατηγορίες:

Αγωγοί O²⁻: Είναι συνήθως στερεά διαλύματα οξειδίων δισθενών και τρισθενών μετάλλων όπως Y₂O₃, Yb₂O₃, CaO σε οξείδια τετραθενών μετάλλων όπως ZrO₂, ThO₂, CeO₂. Από τα πιο συνηθισμένα υλικά είναι η ζιρκονία (ZrO₂) σταθεροποιημένη κατά 6-10% με υτρία (Y₂O₃) ή κατά 5-15% με CaO και έχουν τους ακόλουθους γενικούς τύπους: Y_xZr_{1-x}O_{2-x/2} με 0.12 ≤ x ≤ 0.2 και Ca_xZr_{1-x}O_{2-x} με 0.05 ≤ x ≤ 0.15. Επίσης, το δ-Bi₂O₃ και πολλά υποκατεστημένα και μη υποκατεστημένα οξείδια τύπου περοβοκίτη όπως τα La_{1-x}Ca_xMn_{3-α}, Ba₂In₂O₅ κ.α. είναι αγωγοί O²⁻ [1].

Αγωγοί H⁺: Είναι συνήθως είτε πολυμερή όπως το Nafion 117, είτε υποκατεστημένα μικτά οξείδια τύπου περοβοκίτη. Επίσης, πολλά στερεά διαλύματα αλκαλικών αλάτων σε πολυαιθυλενοξείδιο και το CsHSO₄ εμφανίζουν πρωτονιακή αγωγιμότητα.

Αγωγοί Na⁺: Πρόκειται για μη στοιχειομετρικές β' - και β' - Al₂O₃ του τύπου Na_{1+x}Al₁₁O_{17+x/2} και Na_{1+x}M_xAl_{11-x}O₁₇ με 0.15 ≤ x ≤ 0.3, όπου το M είναι ένα δισθενές μέταλλο όπως Mg²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ [2, 3].

Αγωγοί Li⁺: Είναι ενώσεις όπως οι LiCoO₂, LiNiO₂, LiMnO₂ κ.ά.

Κεφάλαιο 3^ο

Αγωγοί F⁻: Είναι ο PbF₂ και άλλα φθορίδια του τύπου AF₂ (όπου A: Ba, Sr, Ca).

Αγωγοί K⁺, Cs⁺, Rb⁺, Tl⁺, Pd⁺, Ti⁺, Ag⁺, Cu⁺ κ.ά.

Στον Πίνακα 3.1, αναφέρονται οι σημαντικότερες κατηγορίες στερεών ηλεκτρολυτών, οι πιο γνωστοί ηλεκτρολύτες κάθε κατηγορίας και το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας τους.

Πίνακας 3.1: Οι κυριότερες κατηγορίες στερεών ηλεκτρολυτών, σύμφωνα με το μεταφερόμενο ιόν, με τους σημαντικότερους εκπροσώπους κάθε κατηγορίας και το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας τους.

Μεταφερόμενο ιόν	Υλικά	T (°C)
O ²⁻	Y _x Zr _{1-x} O _{2-x/2} με 0.12 ≤ x ≤ 0.2 και	300-1200
	Ca _x Zr _{1-x} O _{2-x} με 0.05 ≤ x ≤ 0.15	300-1200
	La _{1-x} Ca _x Mn _{3-4x} , Ba ₂ In ₂ O ₅	300-1100
H ⁺	Nafion 117 (πολυμερές)	<150
	CsHSO ₄	100-190
	Μεικτά οξειδία τύπου περοβοκίτη	400-1000
Li ⁺	LiCoO ₂	(-20)-60
	LiNiO ₂	(-20)-100
	LiMnO ₂	(-20)-60
Na ⁺	β' και β''-Al ₂ O ₃ (NaAl ₁₁ O ₁₇ & Na ₂ Al ₁₆ O ₂₅)	150-300
	NASICON (Na ₃ Zr ₂ PSi ₂ O ₁₂)	180-400
K ⁺ , Cs ⁺ , Rb ⁺ , Tl ⁺	Υποκατεστημένες β' και β''-Al ₂ O ₃	200-400
Ag ⁺	α-AgI	150-350
	β-AgI	<146
	RbAg ₄ I ₅	150-350
Cu ⁺	Cu ₂ Se	250-400
	KCu ₄ I ₅	250-400
F ⁻	PbF ₂	25-200
	CaF ₂	500-1300

Ο μηχανισμός της μεταφοράς των ιόντων σε στερεά, ερμηνεύτηκε από τους Joffe, Frenkel, Wagner και Schottky [4], σύμφωνα με τους οποίους η αγωγιμότητα μπορεί να οφείλεται είτε στη μετακίνηση οπών μεταξύ πλεγματικών θέσεων (αταξίες Schottky), είτε στη μετακίνηση των ιόντων σε ενδοπλεγματικές θέσεις (αταξίες Frenkel).

Οι αταξίες τύπου Schottky περιγράφονται από τη γενική αντίδραση:



όπου

A_A και B_B: ιόντα A και B στις κανονικές κρυσταλλικές τους θέσεις

V_A και V_B: κενές πλεγματικές θέσεις A και B αντίστοιχα.

Οι αταξίες τύπου Frenkel περιγράφονται ομοίως από τη γενική αντίδραση:



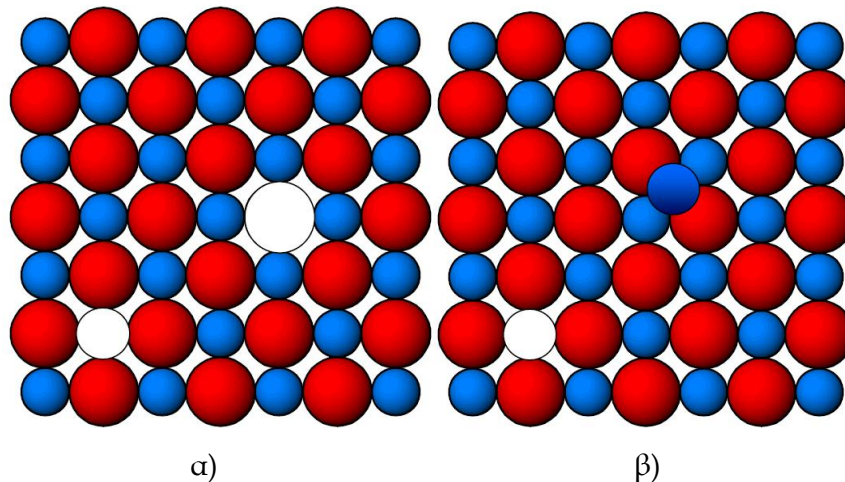
όπου

$A_{\text{interstitial}}$: ιόν A σε ενδοπλεγματική θέση

Στο Σχήμα 3.2, παριστάνονται σχηματικά οι δύο προαναφερόμενες κρυσταλλικές αταξίες, οι οποίες είναι και οι πλέον συνηθισμένες. Η περίπτωση (α) αναφέρεται σε αταξίες τύπου Schottky, ενώ η περίπτωση (β) σε αταξίες τύπου Frenkel. Επίσης, υπάρχουν και οι αταξίες αντιδομής που περιγράφονται από την αντίδραση:



Οι διάφορες κρυσταλλικές αταξίες μπορούν να προκύψουν επίσης από την ύπαρξη “ξένων” ατόμων-διαφορετικού σθένους-σε κάποιον κρύσταλλο, τα οποία είτε βρίσκονται τυχαία ως ακαθαρσίες, είτε εισάγονται σκόπιμα στο υλικό με σκοπό την αύξηση της ιοντικής του αγωγιμότητάς του (doping).



Σχήμα 3.2: Σχηματική αναπαράσταση των αταξιών τύπου α) Schottky και β) Frenkel, στις οποίες οφείλεται η ιοντική αγωγιμότητα των στερεών ηλεκτρολυτών.

Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός, ότι η μεταφορά των ιόντων μέσα στο πλέγμα τους είναι μια ενεργοποιημένη διεργασία. Έτσι, σε αντίθεση με τα μέταλλα στα οποία η αγωγιμότητα σ

ελαττώνεται γραμμικά με τη θερμοκρασία, στους στερεούς ηλεκτρολύτες αυξάνεται σύμφωνα με μια ημιεμπειρική εξίσωση εκθετικού τύπου:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_{act}}{k_b \cdot T}\right) \quad (3.4)$$

όπου

σ : η αγωγιμότητα

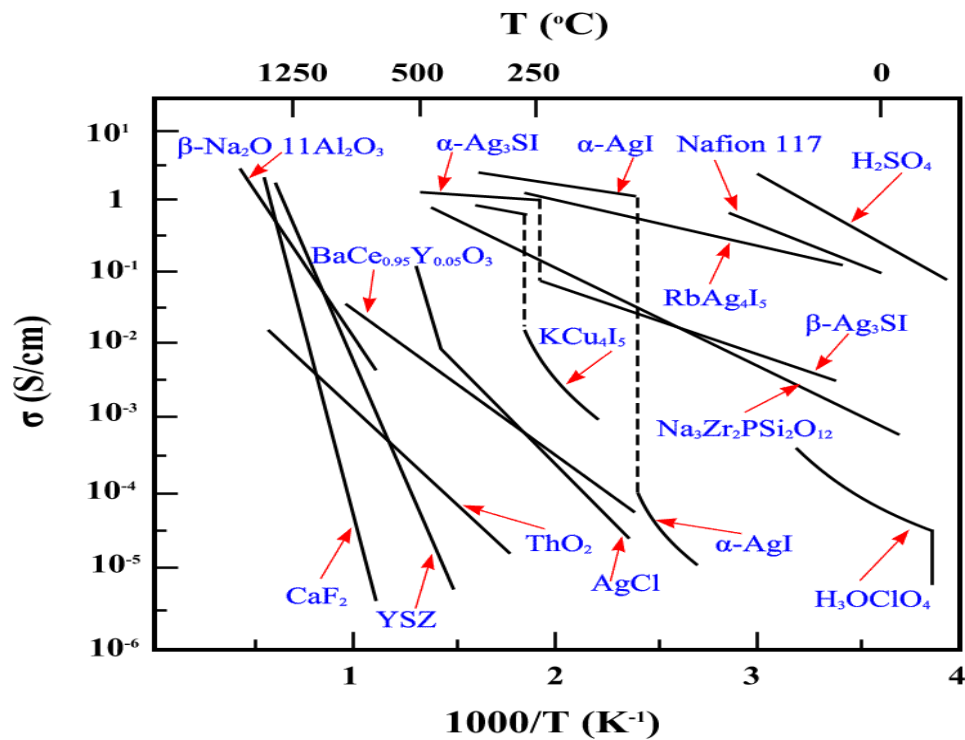
σ_0 : μια συνάρτηση του ιοντικού φορτίου, της συγκέντρωσης των ευκίνητων ιόντων και της συχνότητας με την οποία προσπαθούν να αλλάξουν θέση

E_{act} : η ενέργεια ενεργοποίησης για τη μετακίνηση του ιόντος

k_b : η σταθερά Boltzmann

T : η απόλυτη θερμοκρασία

Στο Σχήμα 3.3, παριστάνεται το διάγραμμα αγωγιμότητας ορισμένων από τους σημαντικότερους στερεούς ηλεκτρολύτες ως συνάρτηση του αντιστρόφου της θερμοκρασίας (Διάγραμμα Arrhenius).



Σχήμα 3.3: Διάγραμμα τύπου Arrhenius της αγωγιμότητας μερικών σημαντικών στερεών ηλεκτρολυτών από βιβλιογραφικά δεδομένα. Συμπεριλαμβάνεται για λόγους σύγκρισης και διάλυμα H₂SO₄ (37% κ.β.) [5].

Χαρακτηριστικό μέγεθος ενός στερεού ηλεκτρολύτη, είναι ο αριθμός ιοντικής μεταφοράς t_i του ιόντος i , ο οποίος ορίζεται από την Εξίσωση 3.5:

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_{total}} \quad (3.5)$$

όπου

σ_i : η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη που οφείλεται στο ιόν i (S/cm)

σ_{total} : η συνολική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη (ηλεκτρονιακή και ιοντική)

Στη γενικότερη περίπτωση που ο στερεός ηλεκτρολύτης είναι αγωγός περισσότερων του ενός ιόντων, η σ_{total} μπορεί να οριστεί από την Εξίσωση 3.6:

$$\sigma_{total} = \sigma_e + \sum \sigma_i \quad (3.6)$$

όπου

σ_e : η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη (S/cm)

Ένα υλικό θεωρείται στερεός ηλεκτρολύτης όταν ο αριθμός ιοντικής του μεταφοράς προσεγγίζει τη μονάδα. Αυτό σημαίνει, ότι η ηλεκτρονιακή του αγωγιμότητα θα πρέπει να είναι πάρα πολύ μικρή. Στην περίπτωση που αυτή η προϋπόθεση δεν ισχύει, το υλικό χαρακτηρίζεται σαν μεικτός ιοντικός αγωγός. Πολλά υλικά, είναι δυνατό σε κάποιες συνθήκες μπορεί να είναι καθαροί ιοντικοί αγωγοί ($t_i \approx 1$) και σε κάποιες άλλες μεικτοί [6].

Τα τελευταία χρόνια, υπάρχει έντονο ενδιαφέρον για τους στερεούς ηλεκτρολύτες. Μερικές από τις σημαντικότερες εφαρμογές τους είναι οι διεργασίες διαχωρισμού αερίων, η κατασκευή αισθητήρων αερίων, οι κυψέλες καυσίμου και οι μπαταρίες για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, τα ηλεκτρολυτικά κελία κ.ά.

3.3 Αγωγοί Ιόντων Υδρογόνου H⁺

Σαν πρωτονιακοί αγωγοί ορίζονται εκείνα τα υλικά στα οποία το υδρογόνο μεταφέρεται μέσα από αυτά με τη μορφή κάποιου θετικά φορτισμένου ιόντος και ελευθερώνεται στην κάθοδο σαν μοριακό H₂. Έτσι συμπεριλαμβάνονται ηλεκτρολύτες που μεταφέρουν θετικά φορτισμένα «πρωτονιακά» είδη όπως H⁺ και H₃O⁺, ακόμα και NH₄⁺. Γενικότερα όμως, η

πρωτονιακή μεταφορά συμπεριλαμβάνει τόσο τη μεταφορά πρωτονίων (H^+), όσο και τη μεταφορά άλλων ειδών που μπορούν να μεταφέρουν πρωτόνια όπως OH^- , H_2O , H_3O^+ , NH_4^+ , HS^- κ.ά. Οι πρωτονιακοί αγωγοί είναι δυνατό να ταξινομηθούν σε κατηγορίες με βάση διάφορα κριτήρια, όπως η μέθοδος παρασκευής τους, η χημική τους σύνθεση, ο μηχανισμός μεταφοράς κ.ά [7]. Στις παρακάτω ενότητες, γίνεται μία διάκριση των πρωτονιακών αγωγών σύμφωνα με το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας τους σε διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές.

3.3.1 Πρωτονιακοί αγωγοί χαμηλών θερμοκρασιών ($T < 100^\circ C$)

Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα υλικά που, συνήθως, βρίσκονται σε ένυδρη κατάσταση. Τα περισσότερα από αυτά, παρουσιάζουν αγωγιμότητες μεγαλύτερες των 10^{-3} S/cm. Στον Πίνακα 3.2, αναφέρονται ενδεικτικά οι σημαντικότεροι εκπρόσωποι των πρωτονιακών αγωγών χαμηλής θερμοκρασίας, η αγωγιμότητά τους στους $25^\circ C$ και η ενέργεια ενεργοποίησής τους [8].

Πίνακας 3.2: Πρωτονιακή αγωγιμότητα (σ) στους $25^\circ C$ των κυριότερων εκπροσώπων πρωτονιακών αγωγών χαμηλής θερμοκρασίας και η ενέργεια ενεργοποίησής τους (E_a) [8].

Κατηγορία	Πρωτονιακός αγωγός	σ (S/cm)	E_a (eV)
Σουλφονικά πολυμερή	NAFION	5×10^{-2}	0.22
Ετεροπολυοξεία	$H_4SiW_{12}O_{40} \cdot 28 H_2O$	2×10^{-2}	0.40
Ένυδρα οξειδία	$Sb_2O_5 \cdot 5.4 H_2O$	7.5×10^{-3}	0.16
Τρισδιάστατης δομής	$HSbO_3 \cdot 2H_2O$	3×10^{-3}	0.20
Δομή διαδοχικών επιπέδων	$\gamma\text{-Zr(PO}_4\text{)(H}_2\text{PO}_4\text{)} \cdot 2H_2O$	3×10^{-4}	0.24

3.3.2 Πρωτονιακοί αγωγοί που λειτουργούν στο θερμοκρασιακό εύρος $100\text{-}90^\circ C$

Στην κατηγορία αυτή, ανήκουν τα υλικά με αγωγιμότητες μεγαλύτερες των 10^{-3} S/cm τα οποία είναι όλα ένυδρα, με εξαίρεση το $CsHSO_4$ [9], που είναι, παρ' ολ' αυτά, μία ένωση κρυσταλλική και υδατοδιαλυτή. Καθώς η τάση απώλειας του νερού από τα μόρια των ένυδρων ενώσεων αυξάνεται, με αύξηση της θερμοκρασίας, η διατήρηση ενός σχετικά υψηλού ποσοστού σχετικής υγρασίας σε υψηλές θερμοκρασίες, απαιτεί την επιβολή πολύ υψηλών πιέσεων. Ωστόσο όμως, το ανώτερο θερμοκρασιακό όριο των $190^\circ C$ αυτής της κατηγορίας δεν επιλέχθηκε για την προαναφερόμενη απαίτηση, ούτε για τον κίνδυνο

θερμικής καταστροφής του οργανικού δικτύου της μεμβράνης, αλλά για τη θερμική σταθερότητα όλων των πολυμερών τα οποία έχουν το μονομερές-SO₃H, το οποίο αρχίζει να ελευθερώνει SO₃ σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 190 °C. Επίσης, πρέπει να σημειωθεί, ότι τόσο η θερμοκρασία, όσο και η υγρασία, από την οποία εξαρτάται ισχυρά η αγωγιμότητα του υλικού για δεδομένη θερμοκρασία, είναι εξίσου σημαντικές παράμετροι της αγωγιμότητα αυτών των υλικών.

Ο Πίνακας 3.3, περιλαμβάνει ενδεικτικά κάποιους από τους σημαντικότερους εκπροσώπους των πρωτονιακών αγωγών αυτής της κατηγορίας και την αγωγιμότητά τους σε συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας [8].

Πίνακας 3.3: Πρωτονιακή αγωγιμότητα (σ) των κυριότερων εκπροσώπων πρωτονιακών αγωγών της κατηγορίας των 100-190°C στις αναγραφόμενες συνθήκες λειτουργίας [8].

Πρωτονιακός αγωγός	T (°C)	% Σχετική υγρασία (r.h.)	σ (S/cm)
Nafion 117	100	100	1.6×10^{-1}
	100	35	9×10^{-3}
	150	75	5×10^{-2}
S-PEEK-1.6 ^α	100	100	5×10^{-2}
	150	75	3×10^{-3}
PBI. x H ₃ PO ₄ ^β	190	11	4×10^{-2}
S-PEEK-2.48 ^γ	150	75	3×10^{-2}
CsHSO ₄	150	0	5×10^{-3}
α -Zr(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O	100	97	1.5×10^{-4}

^α S-PEEK-2.48: sulfonated polyether ether ketone με χωρητικότητα ιοντοανταλλαγής 2.48 mEq/g

^β PBI: polybenzimidazole

^γ S-PEEK-1.6: sulfonated polyether ether ketone με χωρητικότητα ιοντοανταλλαγής 1.6 mEq/g

3.3.3 Πρωτονιακοί αγωγοί που λειτουργούν στο θερμοκρασιακό εύρος 190-350°C

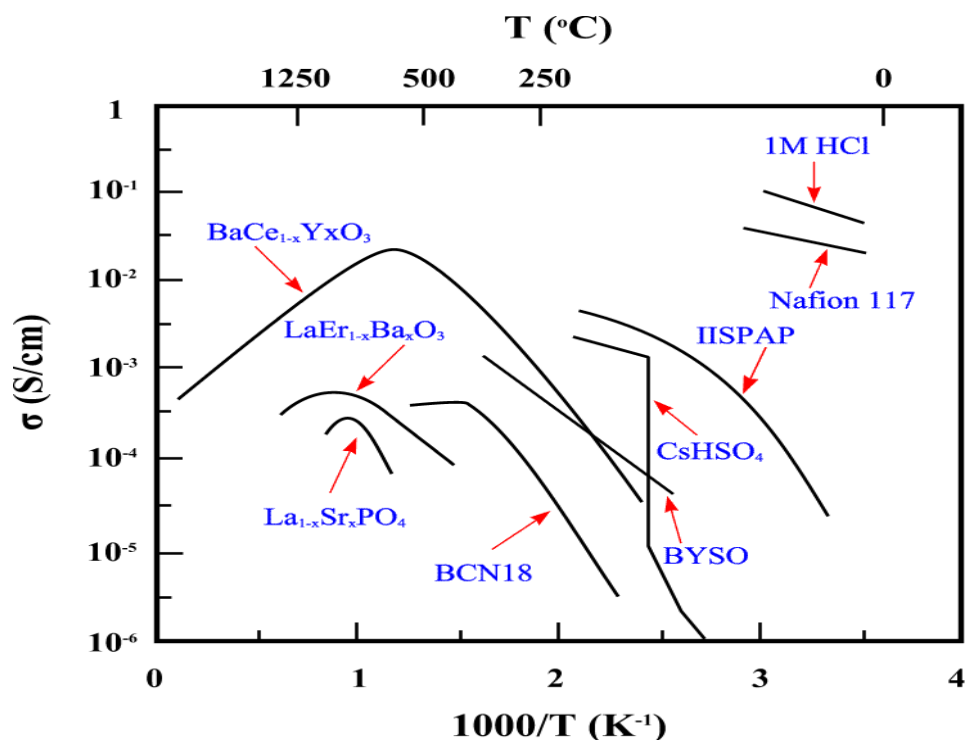
Τα υλικά που λειτουργούν σε αυτές τις θερμοκρασίες, δεν πρέπει να περιέχουν το ιονομερές-SO₃H, καθότι η συγκεκριμένη ένωση αποσυντίθεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 190 °C. Αντίθετα, το οργανικό δίκτυο της μεμβράνης, αρχίζει να αποσυντίθεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 250 °C. Γενικότερα, σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 200-250°C είναι

δύσκολο να διατηρηθεί υψηλή σχετική υγρασία και επομένως τα υλικά είναι είτε άνυδρα, είτε λειτουργούν με χαμηλές τιμές σχετικής υγρασίας.

3.3.4 Πρωτονιακοί αγωγοί υψηλών θερμοκρασιών ($T > 400^{\circ}\text{C}$)

Οι πρωτονιακοί αγωγοί αυτής της κατηγορίας είναι συνήθως μεικτά οξειδία τύπου περοβοκίτη με απλή ABO_3 ή σύνθετη δομή $\text{A}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$, τα οποία θα αναλυθούν διεξοδικά στην Ενότητα 3.4. Επίσης, το υποκατεστημένο LaPO_4 , συνήθως με Sr ή Ca, εμφανίζει πρωτονιακή αγωγιμότητα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες ($>700^{\circ}\text{C}$), χωρίς όμως να ξεπερνά αυτή των περοβοκίτων σε αντίστοιχες συνθήκες. Τα υλικά αυτού του τύπου, πρέπει να συνδυάζουν υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα με χαμηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, καθώς επίσης και χαμηλή αγωγιμότητα ιόντων οξυγόνου O^{2-} [10-12].

Στο Σχήμα 3.4, παριστάνεται ένα διάγραμμα τύπου Arrhenius, για ορισμένους από τους σημαντικότερους πρωτονιακούς αγωγούς όλων των προηγούμενων κατηγοριών.



Σχήμα 3.4: Διάγραμμα τύπου Arrhenius της αγωγιμότητας μερικών σημαντικών πρωτονιακών αγωγών από βιβλιογραφικά δεδομένα. Συμπεριλαμβάνεται για λόγους σύγκρισης και διάλυμα HCl 1M [5, 13].

$\text{BCN18} = \text{BaCa}_{(1+x)/3}\text{Nb}_{(2-x)/3}\text{O}_{3-x/2}$, $x=0.18$

IISPAP: imidazole-intercalated sulfonated polyaromatic polymer

BYSO: $\text{Ba}_2\text{YSnO}_{5.5}$

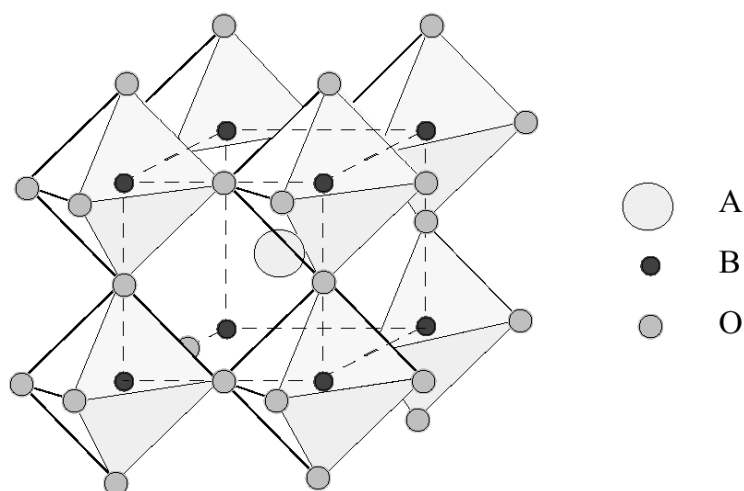
3.4 Περοβοκίτες-Πρωτονιακοί αγωγοί τύπου περοβοκίτη

3.4.1 Περοβοκίτες-Γενικά

Οι περοβοκίτες είναι μια μεγάλη κατηγορία κεραμικών υλικών που παρουσιάζουν ίδια κρυσταλλική δομή με το πρώτο υλικό αυτής της κατηγορίας που μελετήθηκε, το ορυκτό CaTiO_3 , και το οποίο ονομαζόταν περοβοκίτης. Το υλικό αυτό περιγράφηκε πρώτη φορά το 1830 από το γεωλόγο Gustav Rose, το οποίο ονόμασε προς τιμήν του Ρώσου μεταλλειολόγου Count Lev Aleksevich von Perovski. Η πρώτη δομή που αποδόθηκε στην ένωση αυτή, ήταν η απλή κυβική με τα ιόντα ασβεστίου τοποθετημένα στις άκρες του κύβου, ένα ιόν τιτανίου χωροκεντρομένο και τα οξυγόνα στα κέντρα των εδρών. Αργότερα όμως αποδείχτηκε [14], ότι η πραγματική δομή είναι η ορθορομβική, και μόνο σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες παρατηρείται η απλή κυβική δομή [15]. Αυτή η δομή είναι χαρακτηριστική όλων των υλικών που χαρακτηρίζονται ως περοβοκίτες. Γενικότερα, μεικτά οξείδια με γενικό τύπο ABO_3 , εμφανίζουν την προαναφερθείσα δομή. Τα A και B είναι μέταλλα διαφορετικής ατομικής ακτίνας, από τα οποία το A έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα από το B.

Στο Σχήμα 3.5, απεικονίζεται σχηματικά η δομή ενός περοβοκίτη της μορφής ABO_3 . Οι περοβοκίτες του τύπου ABO_3 , μπορούν να διακριθούν σε κατηγορίες σύμφωνα με τους αριθμούς οξείδωσης των κατιόντων A και B. Αυτές περιγράφονται με τους γενικότερους τύπους $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$, $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ και $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$. Επίσης, υπάρχουν οι σύνθετοι περοβοκίτες της μορφής $\text{A}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ και οι διπλοί και τριπλοί περοβοκίτες της μορφής $\text{A}_2(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_6$ και $\text{A}_3(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_9$, όπου τα B' και B'' είναι ιόντα διαφορετικού σθένους. Αυτοί διακρίνονται σε επιμέρους κατηγορίες ανάλογα με την αναλογία των ιόντων B' και B'' στον κρύσταλλο. Συγκεκριμένα, διακρίνονται σε περοβοκίτες στους οποίους τα B' και B'' είναι σε ισομοριακές αναλογίες (π.χ. ενώσεις του τύπου $\text{A}(\text{B}'_{0.5}\text{B}''_{0.5})\text{O}_3$), σε ενώσεις στις οποίες το ιόν μικρότερου σθένους βρίσκεται σε διπλάσια αναλογία από το ιόν μεγαλύτερου σθένους (π.χ. ενώσεις του τύπου $\text{A}(\text{B}'_{2/3}\text{B}''_{1/3})\text{O}_3$) και τέλος, σε ενώσεις στις οποίες το ιόν μεγαλύτερου σθένους βρίσκεται σε διπλάσια αναλογία από το ιόν μικρότερου σθένους (π.χ. ενώσεις του τύπου $\text{A}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$).

Τα υλικά που ανήκουν στην κατηγορία των περοβοκιτών, καθώς επίσης και τα υλικά που προκύπτουν από τα προηγούμενα με μερική υποκατάσταση των ιόντων A ή/και B με κάποιο άλλο ιόν, έχουν ευρύτατη εφαρμογή εξαιτίας των σημαντικών ιδιοτήτων τους. Στον Πίνακα 3.4, κατηγοριοποιούνται ενδεικτικά ορισμένα υλικά και οι αντίστοιχες ιδιοότητές τους.



Σχήμα 3.5: Τυπική κρυσταλλοδομή περοβσκίτη γενικού μοριακού τύπου ABO_3 .

Πίνακας 3.4: Χαρακτηριστικές ιδιότητες περοβσκιτών.

Ιδιότητα-Εφαρμογές	Περοβσκίτης	Ιδιότητα-Εφαρμογές	Περοβσκίτης
Διηλεκτρική σταθερά	$CaTiO_3$	Αγωγιμότητα H^+	$SrCeO_3$
Σιδηροηλεκτρισμός	$BaTiO_3$	Αγωγιμότητα O^{2-}	$LaGaO_{3-a}$
Πιεζοηλεκτρισμός	$Pb(ZrTi_x)O_3$	Αγωγιμότητα Li^+	$(Li_{0.5-3x}La_{0.5+x})TiO_3$
Ημιαγωγιμότητα	$SrTiO_3$	Μαγνητική μόνωση	$(La, Sr)MnO_3$
Υπεραγωγιμότητα	$YBa_2Cu_3O_{7-x}$	Καταλυτικές ιδιότητες-ηλεκτρόδια	$La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-a}$
Μεικτή αγωγιμότητα-ηλεκτροχρωμικές εφαρμογές	Na_xWO_x	Υλικά παρεμβολής (Intercalation materials)	$LiWO_{3-a}$
Μεικτή αγωγιμότητα	$ReCoO_{3-a}$		

3.4.2 Πρωτονιακοί αγωγοί τύπου περοβσκίτη

Σε υλικά της μορφής ABO_3 , η πρωτονιακή αγωγιμότητα μπορεί να εμφανιστεί μόνο αν το τετρασθενές ιόν B υποκατασταθεί από ένα ιόν μικρότερου σθένους με σκοπό τη δημιουργία οπών. Κατά αυτό τον τρόπο, προκύπτουν ενώσεις του τύπου $AB_{1-x}C_xO_{3-a}$, με το x να λαμβάνει τιμές μικρότερες του ανώτερου ορίου για τη δημιουργία στερεού διαλύματος (συνήθως είναι μικρότερο του 0.2). Η παράμετρος a , παριστάνει το πλήθος των κενών θέσεων οξυγόνου ανά μοναδιαία κυψελίδα του πλέγματος του περοβσκίτη, που εξαρτάται από τη συγκέντρωση του ιόντος C και την ατμόσφαιρα που περιβάλλει τον περοβσκίτη. Το A

μπορεί να είναι συνήθως Ca, Sr, Ba, το B Ce, Zr, Ti, ενώ ο υποκαταστάτης C κάποιο τρισθενές ιόν κάποιας σπάνιας γαίας (π.χ. Y, Yb, Gd, Nd, La) [16-22]. Στους περοβοκίτες του τύπου $AB_{1-x}C_xO_{3-\alpha}$, μπορεί να γίνει επίσης αντικατάσταση του τετρασθενούς ιόντος B με ένα άλλο τετρασθενές B', με σκοπό την τυχαία και τοπική παραμόρφωση του πλέγματος [23]. Έτσι προκύπτει τελικά ένας ηλεκτρολύτης της μορφής $A[B_yB'_{1-y}]_{1-x}C_xO_{3-\alpha}$. Επίσης, αξίζει να αναφερθεί ότι, σε μη στοιχειομετρικούς μικτούς περοβοκίτες του τύπου $A_3B'_{1+x}B''_{2-x}O_{9-\alpha}$ όπου το A είναι ένα αλκαλιμέταλλο (π.χ. Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} κ.α.), το B', είναι ένα δισθενές ή τρισθενές στοιχείο και το B'', ένα πεντασθενές στοιχείο όπως το Nb^{+5} ή το Ta^{+5} , παρατηρήθηκε μικτή πρωτονιακή αγωγιμότητα και αγωγιμότητα ιόντων οξυγόνου O^{2-} [24-28].

Όλοι οι προαναφερόμενοι περοβοκίτες εμφανίζουν ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα τύπου p (αγωγιμότητα οπών), σε οξειδωτικές ατμόσφαιρες και σε υψηλές θερμοκρασίες απουσία υδρογόνου ή υδρατμών. Παρουσία όμως υδρογόνου, η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα μειώνεται, ενώ αρχίζει να εμφανίζεται η πρωτονιακή. Ανάμεσα σε όλα τα προηγούμενα υλικά, οι περοβοκίτες που έχουν σαν βάση τους το $BaCeO_3$, εμφανίζουν την υψηλότερη αγωγιμότητα [29]. Περικλείουν, ωστόσο, το μειονέκτημα της σημαντικής αύξησης της αγωγιμότητας των ιόντων οξυγόνου, με αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από κάποιο όριο. Για το λόγο αυτό, συνήθως προτιμώνται περοβοκίτες $SrCeO_3$, οι οποίοι έχουν χαμηλότερη αγωγιμότητα από αυτούς του $BaCeO_3$, έχουν όμως υψηλότερους αριθμούς πρωτονιακής μεταφοράς.

3.4.3 Εφαρμογές πρωτονιακών αγωγών τύπου περοβοκίτη

Οι πρωτονιακοί αγωγοί τύπου περοβοκίτη, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές εφαρμογές, οι οποίες βασίζονται, κατά κύριο λόγο, σε δυο ιδιότητές τους. Αφενός, στην ηλεκτρεργερτική δύναμη (ΗΕΔ) (Electromotive Force–E.M.F.) και αφετέρου, στην ηλεκτροχημική μεταφορά υδρογόνου μέσω του ηλεκτρολύτη με τη μορφή πρωτονίων.

Η ΗΕΔ, παράγεται σε ένα γαλβανικό κελί, στο οποίο ο ηλεκτρολύτης είναι ο ίδιος ο πρωτονιακός αγωγός. Συγκεκριμένα, όταν αναπτύσσεται ηλεκτρικό σήμα (διαφορά δυναμικού) μεταξύ ενός καθοδικού και ενός ανοδικού ηλεκτροδίου και λόγω του διαφορετικού χημικού δυναμικού του υδρογόνου στην άνοδο και στην κάθοδο, τότε πρόκειται για έναν αισθητήρα ενεργότητας υδρογόνου. Στην περίπτωση όμως, που η

αναπτυσσόμενη ΗΕΔ χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος, τότε πρόκειται για μία κυψέλη καυσίμου.

Από την άλλη μεριά, η ιδιότητα της ηλεκτροχημικής μεταφοράς του υδρογόνου μέσω του στερεού ηλεκτρολύτη με τη μορφή πρωτονίων, βρίσκει εφαρμογή στο διαχωρισμό του υδρογόνου από αέρια μίγματα στα οποία περιέχεται ή στην παραγωγή υδρογόνου από αέρια στο μόριο των οποίων υπάρχει υδρογόνο. Οι συσκευές που λειτουργούν με αυτόν τον τρόπο, ονομάζονται αντλίες υδρογόνου. Κατά παρόμοιο τρόπο, οι συσκευές στις οποίες η παραγωγή υδρογόνου γίνεται από ενώσεις όπως το H_2O ή το H_2S , ονομάζονται συσκευές ηλεκτρόλυσης. Επιπλέον, αξίζει να αναφερθεί ότι στην προαναφερθείσα ιδιότητα της της εκλεκτικής μεταφοράς του υδρογόνου μέσω του πρωτονιακού αγωγού, στηρίζεται και η λειτουργία των ηλεκτροχημικών αντιδραστήρων.

Στον Πίνακα 3.5, παρουσιάζονται οι πιο συνηθισμένες από τις παραλλαγές συσκευών, η λειτουργία των οποίων στηρίζεται στις αρχές που αναπτύχθηκαν παραπάνω.

Πίνακας 3.5: Πιθανές εφαρμογές των πρωτονιακών αγωγών υψηλής θερμοκρασίας.

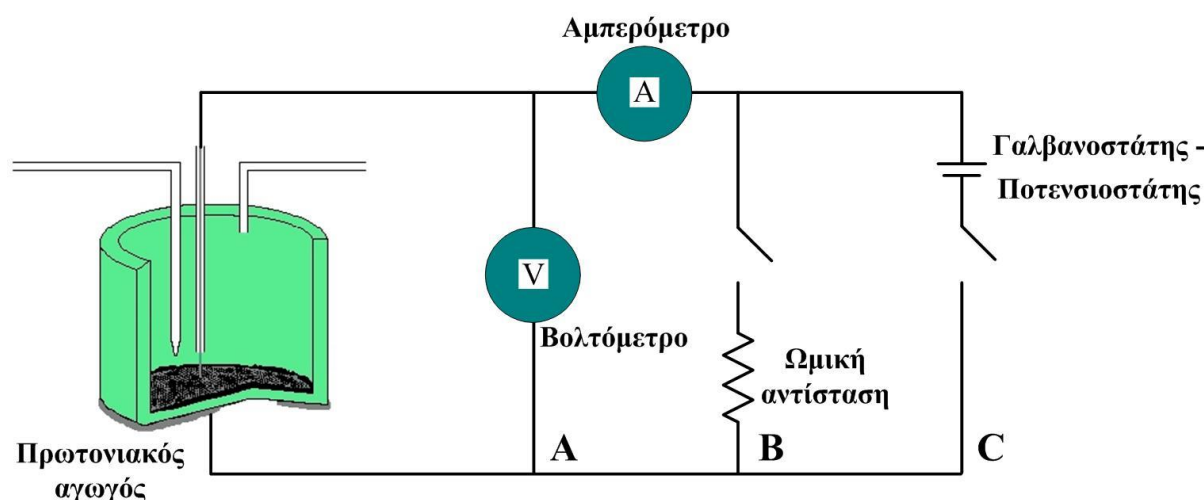
Λειτουργία	Εκμεταλλεύσιμη ιδιότητα	Εφαρμογές
Αναπτυσσόμενη Ηλεκτρεγερτική Δύναμη	Ηλεκτρικό σήμα	Αισθητήρες αέριου υδρογόνου
		Αισθητήρες υδρατμού
		Αισθητήρες υδρογονανθράκων
		Αισθητήρες υδρογόνου σε τήγματα μετάλλων
	Αισθητήρας ισοτόπων $H^+ - D^+$	
	Αναπτυσσόμενη ισχύς	Κελία καυσίμου
Ηλεκτροχημική Διέλευση Υδρογόνου	Διαχωρισμός υδρογόνου	Εξαγωγέας (διαχωριστής) υδρογόνου
		Ρυθμιστής μερικής πίεσης υδρογόνου
		Αντλία ατμού
		Συμπυκνωτής ισοτόπων
	Ηλεκτρόλυση αερίου	Ηλεκτρολυτική συσκευή υδρατμών για την παραγωγή υδρογόνου
		Ηλεκτρολυτική συσκευή H_2S για αποθείωση
		Ηλεκτρολυτική συσκευή HCl για ανάκτηση αερίου Cl_2
Αντίδραση	Αντιδραστήρες υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης	

3.5 Ηλεκτροχημικές τεχνικές λειτουργίας των ηλεκτροχημικών κελίων και εφαρμογές τους

3.5.1 Εισαγωγή

Στην προηγούμενη ενότητα αναφέρθηκαν οι κυριότερες εφαρμογές των πρωτονιακών αγωγών υψηλής θερμοκρασίας, και η διάκρισή τους ανάλογα με το αν στηρίζονται στην

αναπτυσσόμενη ΗΕΔ ή στην ηλεκτροχημική μεταφορά υδρογόνου. Όσον αφορά τις εφαρμογές τους, υπάρχουν δυο μεγάλες κατηγορίες, οι εφαρμογές ανοικτού και κλειστού κυκλώματος. Οι εφαρμογές κλειστού κυκλώματος διακρίνονται σε δύο περαιτέρω υποκατηγορίες, λαμβάνοντας υπόψη τη μετατροπή της ενέργειας από τη μια μορφή στην άλλη, δηλαδή από χημική σε ηλεκτρική και το αντίστροφο. Στο Σχήμα 3.6, αναπαρίστανται οι εν λόγω τρεις κατηγορίες εφαρμογών. Το κύκλωμα Α, αντιστοιχεί στις εφαρμογές ανοικτού κυκλώματος, ενώ τα κυκλώματα Β και C στις εφαρμογές κλειστού κυκλώματος.



Σχήμα 3.6: Σχηματική αναπαράσταση των ηλεκτρικών συνδέσεων στις διάφορες εφαρμογές των πρωτονιακών αγωγών. Α) Εφαρμογές ανοικτού κυκλώματος (τεχνική SEP) Β) Κελία καυσίμου και C) Ηλεκτροχημική άντληση υδρογόνου (τεχνική E.H.P.)

Πιο συγκεκριμένα, στο κύκλωμα Α, ένα βολτόμετρο συνδέεται μεταξύ του ανοδικού και του καθοδικού ηλεκτροδίου του κελίου και μετράει την αναπτυσσόμενη διαφορά δυναμικού. Επειδή όμως έχει πολύ μεγάλη αντίσταση (θεωρητικά άπειρη) το κύκλωμα διαρρέεται από ένα ελάχιστο ρεύμα (πρακτικά μηδέν). Η τεχνική η οποία έχει αναπτυχθεί γι' αυτή τη συνδεσμολογία ονομάζεται Ποτενσιομετρία Στερεού Ηλεκτρολύτη (Solid Electrolyte Potentiometry-S.E.P.) και χρησιμοποιείται στους αισθητήρες αερίων. Από την άλλη μεριά, στο κύκλωμα Β στα άκρα του κελίου συνδέεται ένας καταναλωτής ηλεκτρικής ενέργειας (ωμική αντίσταση) και ένα αμπερόμετρο, για τη μέτρηση της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος που διαρρέει το κύκλωμα. Η συνδεσμολογία αυτή χρησιμοποιείται στα κελία καυσίμου. Τέλος, στην περίπτωση του κυκλώματος C, στα άκρα του κελίου συνδέεται μια ηλεκτρική πηγή (γαλβανοστάτης - ποτενσιοστάτης) και ένα αμπερόμετρο. Η τεχνική που έχει αναπτυχθεί γι' αυτή τη συνδεσμολογία ονομάζεται Ηλεκτροχημική Άντληση Υδρογόνου (Electrochemical Hydrogen Pumping-E.H.P.) και χρησιμοποιείται στους

διαχωριστές, στις συσκευές ηλεκτρόλυσης και στους αντιδραστήρες μεμβράνης πρωτονιακών αγωγών. Οι τεχνικές αυτές θα αναλυθούν διεξοδικά στη συνέχεια.

3.5.2 Ποτενσιομετρία στερεού ηλεκτρολύτη (S.E.P.)

Η βασική τεχνική για τη μέτρηση της ενεργότητας του οξυγόνου σε στερεά περιγράφηκε αρχικά από τους Kiiukkola και Wagner [30] και αναφερόταν στη χρήση ενός κελλίου στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού ιόντων O^{2-} (ζirkονίας σταθεροποιημένης με 8% υττρία, Yttria Stabilized Zirconia-YSZ) με πορώδη μεταλλικά ηλεκτρόδια. Αργότερα ο Wagner πρότεινε τη χρήση κελλίων στερεών ηλεκτρολυτών με σκοπό την «επί τόπου» (in situ) διερεύνηση της καταλυτικής συμπεριφοράς σε ετερογενή καταλυτικά συστήματα. [31]. Οι Vayenas και Saltsburg, εφάρμοσαν πρώτοι την τεχνική αυτή [32], χρησιμοποιώντας ένα κελλίο με ηλεκτρολύτη YSZ και διάφορα ηλεκτρόδια (Pt, Ag και Au), για τη συνεχή μέτρηση της ενεργότητας του ροφημένου οξυγόνου πάνω στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων κατά την οξείδωση του SO_2 . Η τεχνική αυτή ονομάστηκε Ποτενσιομετρία Στερεού Ηλεκτρολύτη και από τότε έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα στη μελέτη διαφόρων καταλυτικών συστημάτων στο πεδίο της ετερογενούς κατάλυσης [33]. Η εφαρμογή της μεθόδου περιορίζεται από ένα κατώτερο θερμοκρασιακό, όριο λόγω των φαινομένων πόλωσης του ηλεκτροδίου σε χαμηλές θερμοκρασίες, το οποίο μπορεί να προσδιοριστεί με μετρήσεις ρεύματος ανταλλαγής [34].

Η τεχνική της Ποτενσιομετρίας Στερεού Ηλεκτρολύτη σε πρωτονιακούς αγωγούς, επιτρέπει την “επί τόπου” μέτρηση της θερμοδυναμικής ενεργότητας a_H του υδρογόνου πάνω σε καταλυτικές επιφάνειες, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Το εύρος των συνθηκών λειτουργίας (θερμοκρασία, πίεση) στο οποίο μπορεί να εφαρμοστεί, καλύπτει ένα ευρύ φάσμα συνθηκών διεξαγωγής καταλυτικών αντιδράσεων βιομηχανικού ενδιαφέροντος.

Στο Σχήμα 3.7, παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη που απαιτείται για την εφαρμογή της τεχνικής της Ποτενσιομετρίας Στερεού Ηλεκτρολύτη. Αναλυτικότερα, στις δύο πλευρές ενός δισκίου πρωτονιακού αγωγού, εναποτίθενται δυο πορώδη μεταλλικά ηλεκτρόδια, κατά τρόπο ώστε το καθένα από αυτά να είναι εκτεθειμένο σε διαφορετικό αέριο μίγμα στους θαλάμους I και II. Η μερική πίεση του H_2 σε κάθε θάλαμο είναι $P_{H_2(I)}$ και $P_{H_2(II)}$ αντίστοιχα. Το ένα ηλεκτρόδιο, το οποίο ονομάζεται ηλεκτρόδιο εργασίας, έρχεται σε επαφή με το αντιδρών μίγμα, ενώ παράλληλα λειτουργεί και ως καταλύτης για την υπό μελέτη αντίδραση. Το δεύτερο ηλεκτρόδιο λειτουργεί ως ηλεκτρόδιο αναφοράς και είναι σε επαφή με κάποιο αέριο αναφοράς (αέριο γνωστής μερικής πίεσης υδρογόνου). 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 διαφορά δυναμικού E ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια, δίνεται από την Εξίσωση:

$$E = \frac{1}{n \cdot F} \cdot (\mu_{H_2,W} - \mu_{H_2,R}) \quad (3.7)$$

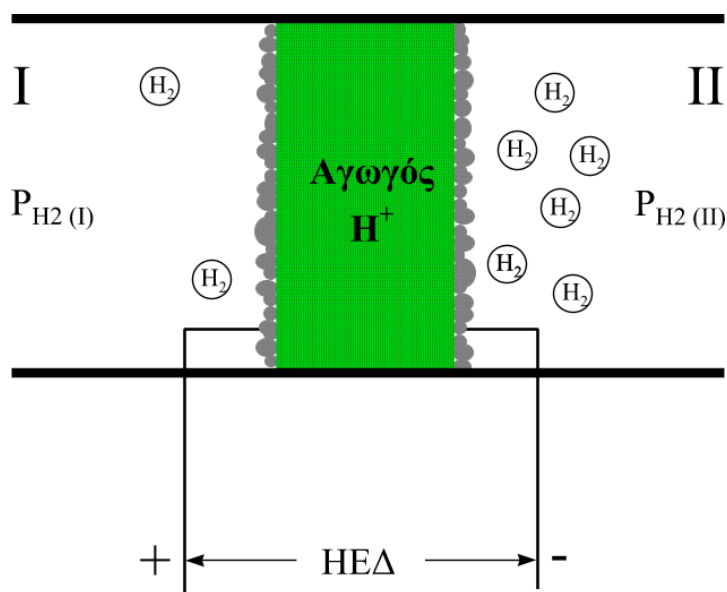
όπου

$\mu_{H_2,W}$: το χημικό δυναμικό του H_2 στο ηλεκτρόδιο εργασίας

$\mu_{H_2,R}$: το χημικό δυναμικό του H_2 στο ηλεκτρόδιο αναφοράς

F : η σταθερά Faraday (96460 Cb/mol)

n : ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην ηλεκτροδιακή αντίδραση (για την περίπτωση του υδρογόνου $n=2$)



Σχήμα 3.7: Διάταξη για την εφαρμογή της Ποτενσιομετρίας Στερεού Ηλεκτρολύτη.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση, αν θεωρηθεί ότι $P_{H_2(I)} < P_{H_2(II)}$ και ότι το ηλεκτρόδιο εργασίας βρίσκεται στο θάλαμο I, τότε συνεπάγεται, ότι το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι το καθοδικό και το ηλεκτρόδιο αναφοράς το ανοδικό. Με αυτά τα δεδομένα, η Εξίσωση 3.8, προκύπτει μέσω των παρακάτω ημιαντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στα δύο ηλεκτρόδια:

Κεφάλαιο 3^ο



όπου

$\text{H}_{2,a}$ και $\text{H}_{2,c}$: το προσροφημένο υδρογόνο στο ηλεκτρόδιο της ανόδου και της καθόδου αντίστοιχα

Επιπλέον, σύμφωνα με την Εξίσωση ορισμού του ηλεκτροχημικού δυναμικού ισχύει:

$$\bar{\mu}_i^a = \mu_i^a + z_i \cdot F \cdot V^a \quad (3.10)$$

όπου

$\bar{\mu}$: το ηλεκτροχημικό δυναμικό

μ : το χημικό δυναμικό

z : το φορτίο

V : το δυναμικό

i : το συστατικό

a : η φάση του συστατικού

Επιπροσθέτως:

Αν το συστατικό i δεν είναι φορτισμένο (δηλ. $z_i = 0$), τότε:

$$\bar{\mu}_i^a = \mu_i^a \quad (3.11)$$

Για ηλεκτρόνια σε μία μεταλλική φάση ισχύει:

$$\bar{\mu}_e = \mu_e^o - F \cdot V \quad (3.12)$$

Για το δυναμικό του κελλίου ισχύει:

$$E = V_{WR} = V_W - V_R = V_c - V_a \quad (3.13)$$

Εξισώνοντας τα ηλεκτροχημικά δυναμικά των αντιδρώντων και προϊόντων στην ανοδική και καθοδική αντίδραση (Εξισώσεις 3.8 και 3.9), αφαιρώντας κατά μέλη και κάνοντας τις απαραίτητες αντικαταστάσεις σύμφωνα με τις Εξισώσεις 3.10-3.12, προκύπτει η Εξίσωση 3.7.

Επίσης, σύμφωνα με τον ορισμό του χημικού δυναμικού ισχύει:

$$\mu_{H_2} = \mu_{H_2(g)}^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln(\alpha_{H_2}) \quad (3.14)$$

όπου

R : η παγκόσμια σταθερά των αερίων

T : η θερμοκρασία σε βαθμούς Κ

μ_{H_2} : το χημικό του υδρογόνου

$\mu_{H_2(g)}^{\circ}$: το πρότυπο χημικό δυναμικό του H_2 σε θερμοκρασία T

α_{H_2} : η ενεργότητα του μοριακού υδρογόνου στο ηλεκτρόδιο

Λαμβάνοντας ακόμη υπόψη το γεγονός ότι, στις θερμοκρασίες λειτουργίας των πρωτονιακών αγωγών υψηλής θερμοκρασίας το H_2 ροφάται διασπαστικά σύμφωνα με την αντίδραση:



θα ισχύει ότι:

$$\alpha_{H_2} = \alpha_H^2 \quad (3.16)$$

Έτσι λοιπόν, γράφοντας την Εξίσωση 3.14 για το ηλεκτρόδιο εργασίας, καθώς επίσης και για το ηλεκτρόδιο αναφοράς, με τη βοήθεια πάντα της Εξίσωσης 3.16 και αντικαθιστώντας στην Εξίσωση 3.7, προκύπτει η παρακάτω σχέση:

$$E = V_{WR} = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln\left(\frac{\alpha_{H,W}}{\alpha_{H,R}}\right) \quad (3.17)$$

Επειδή στο ηλεκτρόδιο αναφοράς υπάρχει ισορροπία μεταξύ αέριου και προσροφημένου υδρογόνου (σύμφωνα με την Εξίσωση 3.15), ισχύει:

$$P_{H_2,R} = \alpha_{H,R}^2 \quad (3.18)$$

Οπότε κάνοντας αντικατάσταση στην Εξίσωση 3.17 και λύνοντας ως προς την άγνωστη μεταβλητή προκύπτει:

$$\alpha_{H,W} = \sqrt{P_{H_2,R}} \cdot \exp\left(\frac{F \cdot E}{R \cdot T}\right) \quad (3.19)$$

Στην περίπτωση που υπάρχει ισορροπία μεταξύ αέριου και προσροφημένου υδρογόνου και στα δύο ηλεκτρόδια, τότε προκύπτει μια ειδική περίπτωση της Εξίσωσης 3.17, γνωστή ως εξίσωση Nernst:

$$E = V_{WR} = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{P_{H_2,W}}{P_{H_2,R}}\right) \quad (3.20)$$

όπου

$P_{H_2,W}$: η μερική πίεση του H_2 στην πλευρά του ηλεκτροδίου εργασίας

Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να αναφερθεί ότι, η ισορροπία μεταξύ του υδρογόνου της αέριας φάσης και του ροφημένου υδρογόνου υφίσταται μόνο στην περίπτωση που δε συμβαίνει κάποια χημική αντίδραση μεταξύ των ροφημένων ειδών στην καταλυτική επιφάνεια. Για το λόγο αυτό η εξίσωση Nernst χρησιμοποιείται κυρίως στους αισθητήρες υδρογόνου. Επομένως, σε αυτή την περίπτωση, ύψιστης σημασίας βήμα, είναι ο υπολογισμός της μερικής πίεσης του υδρογόνου στον ένα θάλαμο, έχοντας ως δεδομένη τη μερική του πίεση στον άλλο θάλαμο.

Προς την κατεύθυνση αυτή, η Εξίσωση 3.7, έχει εξαχθεί με την παραδοχή, ότι ο στερεός ηλεκτρολύτης είναι καθαρός πρωτονιακός αγωγός, δηλαδή έχει αριθμό πρωτονιακής μεταφοράς ίσο με τη μονάδα. Επίσης, έχει γίνει η παραδοχή, ότι τα ιόντα H^+ και το ροφημένο υδρογόνο, είτε στη μοριακή είτε στην ατομική του μορφή (Αντιδράσεις (3.21) και (3.22) αντίστοιχα), συμμετέχουν μόνο στις κύριες ηλεκτροδιακές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην τριεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη/αέριας φάσης.



όπου

$H_{2,ads}$ και H_{ads} : το μοριακά και ατομικά ροφημένο στο ηλεκτρόδιο υδρογόνο αντίστοιχα
 Στην περίπτωση του ηλεκτροδίου αναφοράς, η τελευταία παραδοχή ισχύει πάντα, διότι δεν υπάρχει κάποιο άλλο αέριο που να μπορεί να δώσει μια δεύτερη ηλεκτροδιακή αντίδραση. Στην περίπτωση όμως του ηλεκτροδίου εργασίας, η παραδοχή αυτή δεν ισχύει πάντα, εφόσον υπάρχουν αντιδρώντα που μπορεί να προσροφώνται ισχυρά στον καταλύτη και να δίνουν μια ηλεκτροδιακή αντίδραση της μορφής:



ή μια καταλυτική αντίδραση της μορφής:



όπου

A και B: είναι τα προσροφημένα μόρια των αντιδρώντων και προϊόντων αντίστοιχα

Σε αυτή την περίπτωση, το δυναμικό E του κελιού, είναι ένα μικτό δυναμικό και αποτελεί μόνο ένα ποιοτικό μέτρο της επιφανειακής ενεργότητας του υδρογόνου πάνω στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Αυτή η επισήμανση έγινε σε αγωγούς ιόντων O^{2-} από τους Vayenas [35] και Okamoto [36]. Επιπλέον, η απόκλιση από τη θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του αντιδρώντος A και επομένως, τόσο μεγαλύτερος ο ρυθμός των αντιδράσεων 3.23 και 3.24.

Η τεχνική της Ποτενσιομετρίας Στερεού Ηλεκτρολύτη, έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα για τη μέτρηση της θερμοδυναμικής ενεργότητας του ροφημένου οξυγόνου πάνω σε μεταλλικά ηλεκτρόδια [32, 37-44]. Τέλος αξίζει να αναφερθεί, ότι η τεχνική SEP μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση του έργου εξόδου διάφορων μεταλλικών ηλεκτροδίων.

Σαν έργο εξόδου, ορίζεται το ελάχιστο έργο που απαιτείται για την εξαγωγή ενός ηλεκτρονίου από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια [45]. Είναι γνωστό τόσο από τη θεωρία [45, 46] όσο και από πειραματικές μετρήσεις [45, 47], ότι ισχύει η Εξίσωση:

$$eV_{WR} = \Phi_W - \Phi_R \quad (3.25)$$

όπου

Φ_W και Φ_R : το έργο εξόδου του ηλεκτροδίου εργασίας και αναφοράς αντίστοιχα

Η Εξίσωση αυτή, ισχύει και σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος, ενώ είναι πιο γενική από την 3.17, καθώς δεν εξαρτάται από τη φύση του στερεού ηλεκτρολύτη και δεν προϋποθέτει την ύπαρξη ισορροπίας στην τριεπιφάνεια [46, 47].

Επιπροσθέτως, όπως έχει επίσης προαναφερθεί, η Εξίσωση 3.7, έχει εξαχθεί βάση της παραδοχής ότι ο στερεός ηλεκτρολύτης είναι καθαρός ιοντικός αγωγός. Είναι γνωστό ότι, οι πρωτονιακοί αγωγοί υψηλής θερμοκρασίας, συγκριτικά με τους αγωγούς ιόντων O^{2-} υψηλής θερμοκρασίας (οι οποίοι βασίζονται στη ζirkονία και έχουν αριθμό ιοντικής μεταφοράς πρακτικά ίσο με τη μονάδα), 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 τον Wagner η ακόλουθη εξίσωση για τον υπολογισμό της αναπτυσσόμενης διαφοράς δυναμικού [48, 49]:

$$V_{WR}' = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \int_{P_1}^{P_2} \frac{\sigma_H}{\sigma_{total}} d \ln P_{H_2} \quad (3.26)$$

Έτσι, με δεδομένες τις μερικές πιέσεις P_1 και P_2 , μπορεί να υπολογιστεί ένας μέσος αριθμός πρωτονιακής μεταφοράς από την εξίσωση:

$$t_H = \frac{V_{WR}'}{V_{WR}} \quad (3.27)$$

όπου το V_{WR} , υπολογίζεται από την Εξίσωση 3.20 (Εξίσωση Nernst). Έτσι η διάταξη του Σχήματος 3.7, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί και για τον προσεγγιστικό υπολογισμό του αριθμού πρωτονιακής μεταφοράς [50].

3.6 Ηλεκτροχημική άντληση υδρογόνου (E.H.P.)

Η ηλεκτροχημική άντληση ιόντων (Electrochemical Ion Pumping-E.I.P.), είναι μια πολύ ενδιαφέρουσα τεχνική που αφορά τους στερεούς ηλεκτρολύτες και χρησιμοποιείται στους ηλεκτροχημικούς αντιδραστήρες. Ενώ στα κελία καυσίμου παράγεται ηλεκτρικό ρεύμα

μέσω της αυθόρμητης κίνησης των ιόντων μέσω του στερεού ηλεκτρολύτη, η E.I.P., είναι μία τεχνική στην οποία συμβαίνει ακριβώς η αντίθετη διαδικασία. Πιο συγκεκριμένα, το κελίο δε λειτουργεί σαν γαλβανικό κελίο, αλλά σαν ηλεκτρολυτικό. Δηλαδή, το ρεύμα δεν είναι πλέον αυθόρμητο, αλλά επιβάλλεται από μια εξωτερική πηγή ηλεκτρικού ρεύματος με φορά είτε ίδια με αυτή που θα είχε το αυθόρμητο ρεύμα, είτε αντίθετη. Επομένως, σκοπός της τεχνικής είναι η αύξηση ή η ελάττωση του ρυθμού μιας ηλεκτροκαταλυτικής αντίδρασης.

Οι βασικότερες 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 μεγάλη πληθώρα αντιδράσεων και είναι και η πλέον διαδεδομένη, ενώ η τεχνική EHP είναι πιο πρόσφατη, ενώ χρησιμοποιείται σε συσκευές διαχωρισμού υδρογόνου από μίγματα αέριων, σε συσκευές ηλεκτρόλυσης ενώσεων, όπως οι υδρατμοί και το H₂S και σε ηλεκτροκαταλυτικούς αντιδραστήρες αντιδράσεων υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης.

Οι παραπάνω εφαρμογές, αναπαρίστανται στο Σχήμα 3.8. Συγκεκριμένα, οι θάλαμοι I και II του ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα, χωρίζονται από το τοίχωμα του πρωτονιακού αγωγού. Σε κάθε περίπτωση, στον θάλαμο II βρίσκεται το ανοδικό ηλεκτρόδιο και στον θάλαμο I, το καθοδικό. Εφαρμόζοντας ένα ρεύμα I είτε μια διαφορά δυναμικού V κατάλληλης πολικότητας μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων με μια εξωτερική πηγή συνεχούς ρεύματος, το υδρογόνο αρχίζει να μεταφέρεται, με τη μορφή πρωτονίων, από το ανοδικό στο καθοδικό ηλεκτρόδιο. Σύμφωνα με το νόμο του Faraday, η ηλεκτροχημική ροή του H₂ δίνεται από την εξίσωση:

$$F_{H_2} = \frac{I}{n \cdot F} = \frac{I}{2 \cdot F} \text{ mol H}_2 / \text{s} \quad (3.28)$$

όπου n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση μεταφοράς φορτίου (για την περίπτωση του H₂ είναι ίσος με 2). Η εξίσωση αυτή, ισχύει με την παραδοχή, ότι ο αριθμός πρωτονιακής μεταφοράς είναι ίσος με τη μονάδα. Σε διαφορετική περίπτωση, εισάγεται στην εξίσωση και ο παράγοντας t_H (αριθμός πρωτονιακής μεταφοράς:

$$F_{H_2} = \frac{I}{2 \cdot F} \cdot t_H \text{ mol H}_2 / \text{s} \quad (3.29)$$

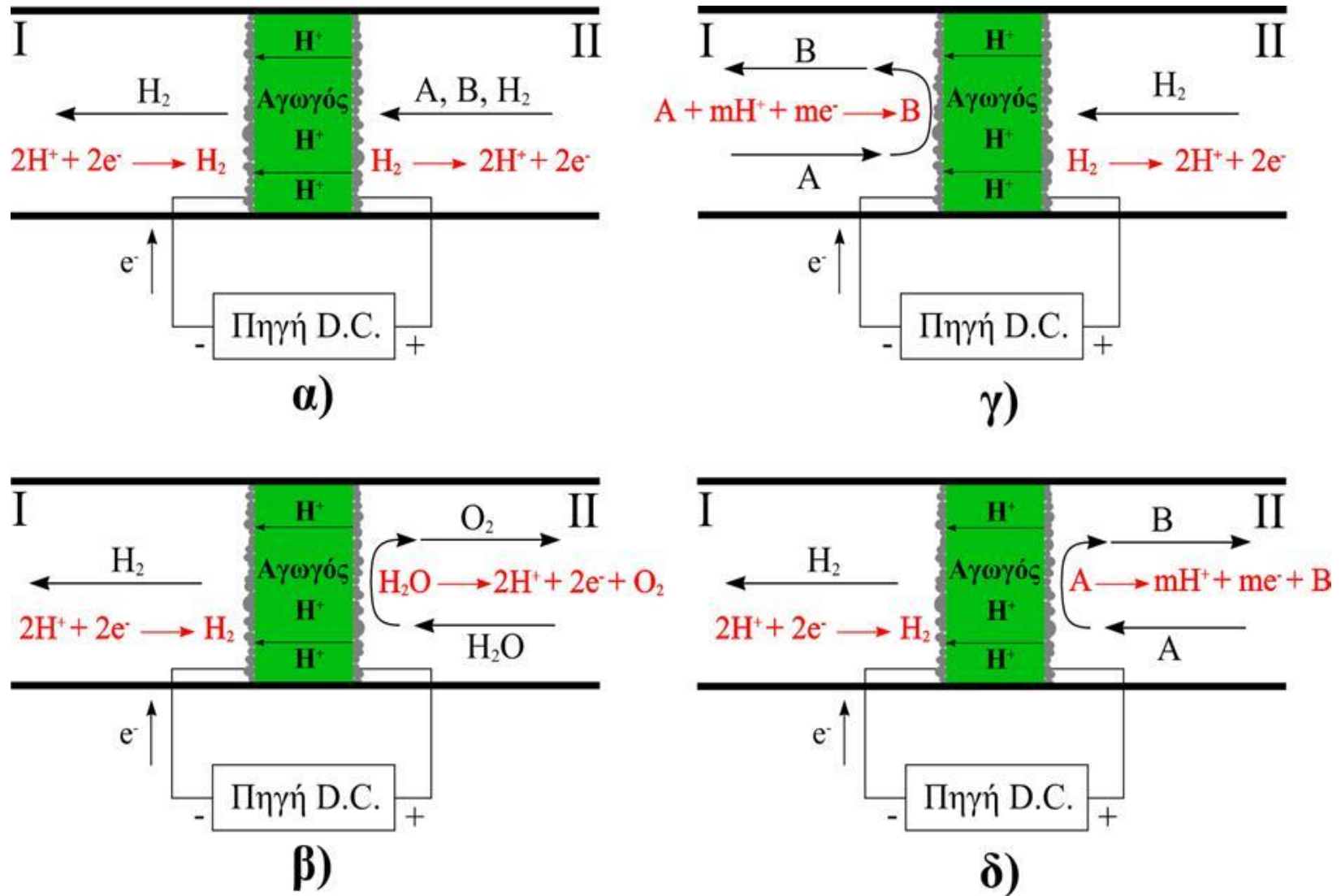
Στην όλη διεργασία, χρησιμοποιούνται τρία ηλεκτρόδια, το ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode) που είναι και ο καταλύτης της αντίδρασης, το ηλεκτρόδιο μέτρησης (counter electrode) και το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode). Τα ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς βρίσκονται στον ίδιο θάλαμο, ενώ στο δεύτερο θάλαμο-προφανώς στην αντίθετη πλευρά του ηλεκτρολύτη-είναι τοποθετημένο το ηλεκτρόδιο εργασίας. Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί, ότι τα δύο ηλεκτρόδια βρίσκονταν σε δυο διαφορετικούς θαλάμους και σε επαφή με διαφορετικά αέρια μίγματα.

Αυτός ο τύπος ηλεκτροκαταλυτικού αντιδραστήρα, ονομάζεται αντιδραστήρας διπλού θαλάμου. Υπάρχει όμως και μια απλούστερη διάταξη, αυτή του αντιδραστήρα απλού θαλάμου (Σχήμα 3.9). Γενικότερα, τόσο το ηλεκτρόδιο αναφοράς, όπως επίσης και το ηλεκτρόδιο μέτρησης, θα πρέπει να πολώνονται, έτσι ώστε να αποκαθίσταται η άμεσα η ισορροπία στην αντίδραση μεταφοράς φορτίου. Ωστόσο όμως, η μεγάλη πόλωση στο ηλεκτρόδιο μέτρησης έχει συνήθως ως αποτέλεσμα μεγάλο ποσοστό της εφαρμοζόμενης διαφοράς δυναμικού να καταναλώνεται στο ηλεκτρόδιο μέτρησης και όχι στο ηλεκτρόδιο εργασίας, το οποίο είναι και αυτό που έχει ουσιαστικό ενδιαφέρον. Για το λόγο αυτό, η πυροσυσσωμάτωση των ηλεκτροδίων μέτρησης και αναφοράς συνιστάται να γίνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από τις αντίστοιχες του ηλεκτροδίου εργασίας [45].

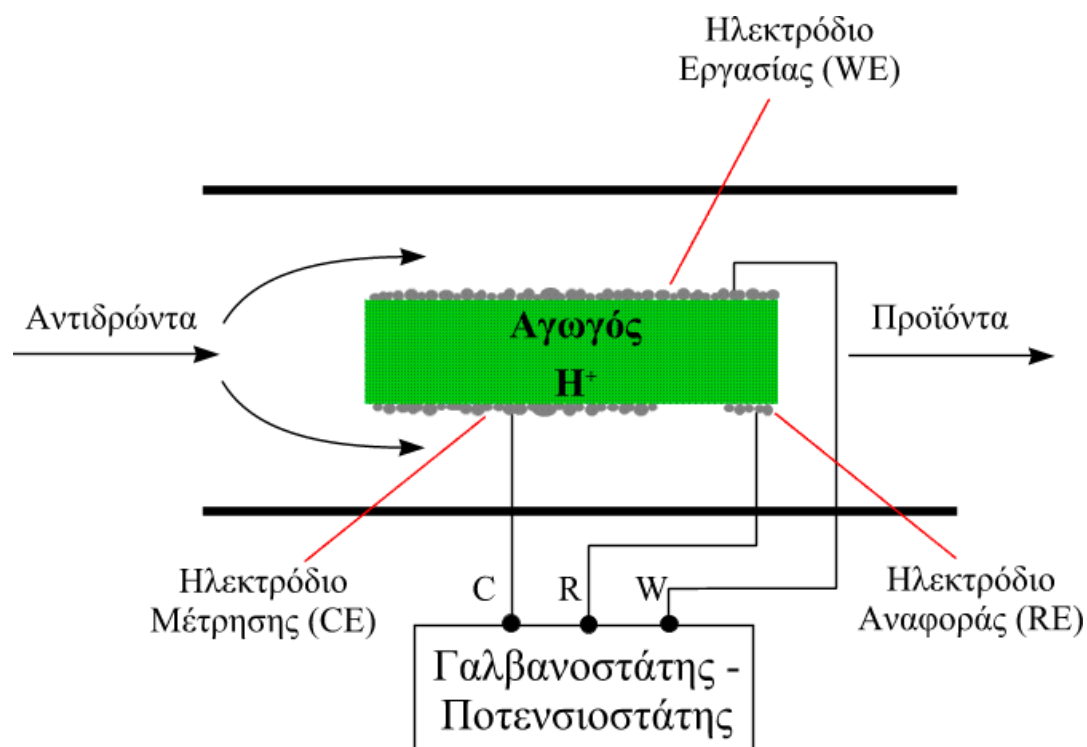
Η χρήση της τεχνικής της Ηλεκτροχημικής Άντλησης Ιόντων έχει δείξει, ότι μπορεί να προκαλέσει αντιστρεπτές ηλεκτροχημικές τροποποιήσεις των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων του καταλύτη, ενώ ταυτόχρονα, μπορεί να οδηγήσει σε φαινόμενα πολύπλοκα, η εμφάνιση των οποίων εξαρτάται κυρίως από:

- τη φύση του ηλεκτροδίου (πορώδες, μέγεθος κόκκων κ.λ.π.)
- τη φύση του ηλεκτρολύτη
- τις συνθήκες αντίδρασης (θερμοκρασία, σύσταση αντιδρώντων)
- το λόγο της καταλυτικής επιφάνειας προς την επιφάνεια στην οποία γίνεται η μεταφορά ιόντων (φαινόμενη επιφάνεια ηλεκτροδίου)
- το μηχανισμό αντίδρασης

Επιπλέον, οι μεταβολές που μπορούν να παρατηρηθούν σε μια αντίδραση δε σχετίζονται μόνο με το καταλυτικό ρυθμό της αντίδρασης, αλλά και με μεταβολές της εκλεκτικότητας της αντίδρασης ως προς κάποια προϊόντα [40].



Σχήμα 3.8: Σχηματική αναπαράσταση των εφαρμογών της Ηλεκτροχημικής Άντλησης Υδρογόνου. Με κόκκινους χαρακτήρες αναγράφονται οι ανοδικές και καθοδικές ημιαντιδράσεις σε κάθε περίπτωση [Πηγή D. C. (Direct Current)-Πηγή Συνεχούς Ρεύματος]



Σχήμα 3.9: Διαμόρφωση αντιδραστήρα απλού θαλάμου με τρία ηλεκτρόδια.

Η ποσότητα του υδρογόνου που αντλείται ηλεκτροχημικά από τους στερεούς ηλεκτρολύτες αγωγούς ιόντων υδρογόνου, όπως προαναφέρθηκε, είναι ίση με $I/2 \cdot F$ (mol H_2/s). Αυτό ισχύει με την προϋπόθεση, ότι ο αριθμός πρωτονιακής μεταφοράς είναι ίσος με τη μονάδα.

Η διεργασία είναι φαρανταϊκή, όταν ο ρυθμός κατανάλωσης ή παραγωγής του ηλεκτροχημικά αντλούμενου υδρογόνου, είναι ίσος με τον παράγοντα $I/2 \cdot F$. Αν ο εν λόγω ρυθμός είναι διαφορετικός από την ηλεκτροχημική άντληση, τότε η διεργασία είναι μη φαρανταϊκή. Έτσι λοιπόν, υπάρχει μια παράμετρος, που ονομάζεται φαρανταϊκή απόδοση ή παράγοντας ενίσχυσης Λ , η οποία ορίζεται με σκοπό τη σύγκριση των διεργασιών με τη φαρανταϊκή απόδοση:

$$\Lambda = \frac{\Delta r}{\frac{I}{2 \cdot F}} = \frac{r - r_0}{\frac{I}{2 \cdot F}} \quad (3.30)$$

όπου

r_0 : ο καταλυτικός ρυθμός κατανάλωσης (αντιδράσεις υδρογόνωσης) ή παραγωγής H_2 (αντιδράσεις αφυδρογόνωσης) (mol/s) (ή ρυθμός ανοικτού κυκλώματος)

r : ο ρυθμός κατανάλωσης ή παραγωγής H_2 υπό την επιβολή ηλεκτρικού ρεύματος (mol/s) (ρυθμός κλειστού κυκλώματος ή ηλεκτροκαταλυτικός)

Σε περιπτώσεις στις οποίες τιμή του Λ να λαμβάνει τιμές μικρότερες της μονάδας, η διεργασία μπορεί να χαρακτηριστεί ως υποφαρανταϊκή. Έχει όμως παρατηρηθεί, ότι ο παράγοντας ενίσχυσης, μπορεί να είναι πολλές φορές μεγαλύτερος από τη μονάδα. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται φαινόμενο της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης της Κατάλυσης (Electrochemical Promotion) ή φαινόμενο της Μη Φαρανταϊκής Τροποποίησης της Καταλυτικής Ενεργότητας (Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity-NEMCA).

3.6.1 Καταλυτικές Μελέτες σε Πρωτονιακής Αγωγιμότητας Αντιδραστήρες Μεμβράνης Στερεού Ηλεκτρολύτη (PCMRs)

Στον Πίνακα 3.6, συνοψίζονται ορισμένα συστήματα ηλεκτρο-καταλυτικών αντιδράσεων που έχουν μελετηθεί σε PCMRs.

Η πρώτη στήλη στα αριστερά περιέχει συντμήσεις του είδους του στερεού ηλεκτρολύτη (HTPC) ηλεκτρολυτών που χρησιμοποιήθηκαν. Ο αναλυτικός τύπος αυτών των ηλεκτρολυτών, δίνεται στο κάτω μέρος του πίνακα.

Η δεύτερη στήλη, παρουσιάζει τον καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε, ο οποίος αποτελεί επίσης και το ηλεκτρόδιο εργασίας (WE) του PCMR. Σε ορισμένες μελέτες της βιβλιογραφίας [55, 56], δε χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο εργασίας, διότι ο HTPC που χρησιμοποιήθηκε ήταν μικτός αγωγός (π.χ. H^+ και e^-).

Οι επόμενες δυο στήλες του Πίνακα 3.6, παρουσιάζουν τα αντιδρώντα και τα προϊόντα που σχηματίστηκαν στο ηλεκτρόδιο εργασίας (WE) και στο ηλεκτρόδιο μέτρησης (counter electrode, CE), αντίστοιχα.

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί στην πλειονότητα αυτών των μελετών, η αντίδραση που ενδιαφέρει κατά βάση, καταλύεται στο ανοδικό ηλεκτρόδιο, για παράδειγμα, εκεί που παράγονται τα πρωτόνια.

Η επόμενη στήλη, παρουσιάζει τον τύπο του αντιδραστήρα: διπλού θαλάμου (DC: double-chamber), μονού θαλάμου (SC: single-chamber) και η τελευταία στήλη περιέχει την αναφορά(ες) της κάθε εργασίας.

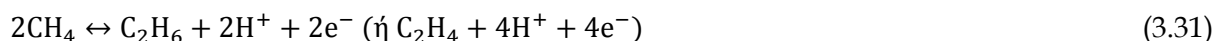
Στο πλαίσιο αυτό, στις ενότητες που ακολουθούν, παρουσιάζεται μια περίληψη των πλέον σημαντικών αποτελεσμάτων που προέκυψαν για κάθε ένα από τα συστήματα αντίδρασης.

Πίνακας 3.6: Καταλυτικές μελέτες σε αντιδραστήρες μεμβράνης πρωτονιακής αγωγιμότητας (PCMR) υψηλής θερμοκρασίας.

HTPC	Καταλύτης (W.E.)	Αντιδρώντα και προϊόντα στο W.E.	Αντιδρώντα και προϊόντα στο C.E.	Τύπος PCMR	Αναφορά(ές)
<i>Μετατροπή του μεθανίου σε C₂ υδρογονάνθρακες</i>					
SCYb	Pt	$CH_4 \rightarrow H^+, C_2H_4, C_2H_6, e^-$	$e^-, H^+ \rightarrow H_2$	DC	[59, 60]
SCYb	Pt	$CH_4(H_2O) \rightarrow H^+, C_2H_4, C_2H_6(+CO_x), e^-$	$e^-, H^+, O_2 \rightarrow H_2O$	DC	[61, 62]
SCYb	La _{0.6} Sr _{0.4} MnO ₃	$CH_4(H_2O) \rightarrow H^+, C_2H_4, C_2H_6(+CO_x), e^-$	$e^-, H^+, (O_2) \rightarrow H_2(H_2O)$	DC	[64]
SCYb	Ag	$CH_4 \rightarrow H^+, C_2H_4, C_2H_6, e^-$	$e^-, H^+, (O_2) \rightarrow H_2(H_2O)$	SC	[64-66]
SCYb	Ag	$CH_4 \rightarrow H^+, C_2H_4, C_2H_6, e^-$	$e^-, H^+ \rightarrow H_2$	DC	[67]
BCM	-	$CH_4 \rightarrow H^+, C_2H_4, C_2H_6, e^-$	$e^-, H^+, (O_2) \rightarrow H_2(H_2O)$	DC	[55]
SCYb	SrTi _{0.4} Mg _{0.6} O ₃	$CH_4, H_2O \rightarrow H^+, C_2H_4, C_2H_6, CO_x, e^-$	$e^-, H^+, O_2 \rightarrow H_2O$	DC	[68]
SCYb	-	$CH_4 \rightarrow H^+, C_2H_4, C_2H_6, e^-$	$e^-, H^+, O_2 \rightarrow H_2O$	DC	[56]
<i>Άλλες αντιδράσεις ενεργοποίησης του μεθανίου</i>					
SCYb	Pt	$CH_4 \rightarrow H^+, C, e^-$	$e^-, H^+ \rightarrow H_2$	DC	[60]
SCYb	Pt	$CH_4, H_2O \rightarrow H^+, CO, e^-$	$e^-, H^+, O_2 \rightarrow H_2O$	DC	[61]
BCN	Pt	$CH_4, H_2O \rightarrow H^+, CO, e^-$	$e^-, H^+, O_2 \rightarrow H_2O$	DC	[104]
SCYb	Pt	$H^+, CH_4, CO_2, e^- \rightarrow CO_2, H_2O, C_2O, C_2H_4, C_2H_6$	$H_2 \rightarrow e^-, H^+$	DC	[34]
SCD	Pt	$H^+, CH_4, O_2, e^- \rightarrow CO_2, H_2O$	$H_2O \rightarrow e^-, H^+, O_2$	DC	[71]
BCY	Ag	$CH_4, O_2 \rightarrow H^+, CO_2, e^-$	$e^-, H^+ \rightarrow H_2$	DC	[74]
BCY	Pt	$CH_4(H_2O) \rightarrow H^+, CO_2, e^-$	$e^-, H^+, O_2 \rightarrow H_2O$	DC	[72, 73]
<i>Απούνθεση των αλκοολών</i>					
SCYb	Pt	$C_2H_5OH \rightarrow H^+, CO, H_2, e^-$	$e^-, H^+, O_2 \rightarrow H_2O$	DC	[75]
SCYb, BCN	Pt	$CH_3OH \rightarrow H^+, CO, H_2, e^-$	$e^-, H^+, O_2 \rightarrow H_2O$	DC	[61]
<i>Αντιδράσεις των αλκανίων και των αλκενίων</i>					
BZY	Pt	$C_2H_4, O_2 \rightarrow H^+, CO_2, H_2O, e^-$	$e^-, H^+, O_2 \rightarrow H_2O$	SC	[54]
SCYb	Pt, Ni	$C_2H_6 \rightarrow H^+, C_2H_4, H_2, e^-$	$e^-, H^+, O_2 \rightarrow H_2O$	DC	[75]
CZI	Pt	$C_2H_4, O_2 \rightarrow H^+, CO_2, H_2O, e^-$	$e^-, H^+, O_2 \rightarrow H_2O$	SC	[78]
BCaN	Pt	$C_2H_4, O_2 \rightarrow H^+, CO_2, H_2O, e^-$	$e^-, H^+, O_2 \rightarrow H_2O$	SC	[79]
SCYb	Pt, Pd	$C_3H_8 \rightarrow H^+, C_3H_6, H_2, e^-$	$e^-, H^+ \rightarrow H_2$	DC	[76]
SCYb	Pd	$C_3H_8, H_2O \rightarrow H^+, C_3H_6, H_2, e^-$	$e^-, H^+ \rightarrow H_2$	DC	[77]
<i>Αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (WGAS) και αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (RWGS)</i>					
SCYb	Pt	$CO, H_2O \rightarrow H^+, CO_2, H_2, e^-$	$e^-, H^+, O_2 \rightarrow H_2O$	DC	[75]
SCYb	Pt	$CO, H_2, H_2O \rightarrow H^+, CO_2, e^-$	$e^-, H^+ \rightarrow H_2$	DC	[81]
SZY	Cu	$H^+, CO_2, e^- \rightarrow CO, H_2$	$H_2 \rightarrow e^-, H^+$	DC	[84]
SCYb	Pd	$CO, H_2O \rightarrow H^+, CO_2, H_2, e^-$	$e^-, H^+ \rightarrow H_2$	DC	[83]
BCY	Pt	$CO(H_2O) \rightarrow H^+, CO_2, e^-$	$e^-, H^+, O_2 \rightarrow H_2O$	DC	[73]
<i>Ηλεκτρόλυση του H₂O</i>					
SCYb	Pt	$H_2O \rightarrow H^+, O_2, e^-$	$e^-, H^+ \rightarrow H_2$	DC	[81, 85]
SCYb	Pt	$H_2O \rightarrow H^+, O_2, e^-$	$H^+, O_2, e^- \rightarrow H_2O$	DC	[88]
BCY	Pt, Ag	$H_2O \rightarrow H^+, O_2, e^-$	$e^-, H^+ \rightarrow H_2$	DC	[87]
SCY, SZYb	Pt	$H_2O \rightarrow H^+, O_2, e^-$	$e^-, H^+ \rightarrow H_2$	DC	[86, 89]
SCYb, SZY	Pt	$H_2O \rightarrow H^+, O_2, e^-$	$e^-, H^+ \rightarrow H_2$	DC	[82]
<i>Διάσπαση του H₂S</i>					
SCYb, LS	Pt	$H_2S \rightarrow H^+, S, e^-$	$e^-, H^+ \rightarrow H_2$	DC	[90, 91]
<i>Διάσπαση και αναγωγή του NO_x</i>					
SZYb	Sr/Al ₂ O ₃	$H^+, NO, e^- \rightarrow N_2, H_2O$	$H_2O \rightarrow e^-, H^+, O_2$	DC	[92]
SCYb, SZYb	Pt/Ba/Al ₂ O ₃	$H^+, NO, e^- \rightarrow N_2, H_2O$	$H_2O \rightarrow e^-, H^+, O_2$	DC	[93, 94]
<i>Σύνθεση και διάσπαση της NH₃</i>					
SZI	Fe	$NH_3 \rightarrow H^+, N_2, e^-$	$e^-, H^+ \rightarrow H_2$	SC	[102]
SCYb	Pd	$H^+, N_2, e^- \rightarrow NH_3$	$H_2 \rightarrow e^-, H^+$	DC, SC	[95, 96]
SZI	Fe	$H^+, N_2, e^- \rightarrow NH_3$	$H_2 \rightarrow e^-, H^+$	SC	[97]
LCZ	Pd-Ag	$H^+, N_2, e^- \rightarrow NH_3$	$H_2 \rightarrow e^-, H^+$	DC	[98]
BCaN, BCG	Pd-Ag	$H^+, N_2, e^- \rightarrow NH_3$	$H_2 \rightarrow e^-, H^+$	DC	[99, 100]
CM	Pd-Ag	$H^+, N_2, e^- \rightarrow NH_3$	$H_2 \rightarrow e^-, H^+$	DC	[101]
SCYb	Ru	$NH_3 \rightarrow H^+, N_2, e^-$	$e^-, H^+ \rightarrow H_2$	DC, SC	[103]
BCaN =BaCa _{1.18} Nb _{1.82} O _{3-α} , BCG =BaCe _{0.8} Gd _{0.2} O _{3-α} , BCM =BaCe _{0.95} Mn _{0.05} O _{3-α} , BCN =BaCe _{0.90} Nd _{0.10} O _{3-α} , BCY =BaCe _{0.90} Y _{0.10} O _{3-α} , CZI =CaZr _{0.90} In _{0.10} O _{3-α} , CM =Ce _{0.8} Mn _{0.2} O _{2-α} (M=La, Y, Ga, Sm), LS =Li ₂ SO ₄ , LCZ =La _{1.9} Ca _{0.1} Zr ₂ O _{6.95} , SCYb =SrCe _{0.95} Yb _{0.05} O _{3-α} , SCD =SrCe _{0.92} Dy _{0.08} O _{3-α} , SZYb =SrZr _{0.90} Yb _{0.10} O _{3-α} , SZY =SrZr _{0.90} Y _{0.10} O _{3-α}					

3.6.1.1 Μετατροπή του μεθανίου σε C₂ υδρογονάνθρακες

Η απευθείας μετατροπή του μεθανίου σε βιομηχανικές πρώτες ύλες υψηλής προστιθέμενης αξίας, όπως είναι το αιθάνιο ή το αιθυλένιο, είναι επωφελής και οικονομικά προτιμητέα. Την δεκαετία του 1980 πολυάριθμοι ερευνητές αναζητούσαν τον κατάλληλο καταλύτη, που θα ευνοούσε την οξειδωτική σύζευξη του μεθανίου, μέσω της επιτυχούς καταστολής της συνολικής οξείδωσής του προς CO₂. Στο πλαίσιο αυτό, εξετάστηκαν αρκετοί εναλλακτικοί τύποι αντιδραστήρων, σε σχέση με την παραδοσιακή αντίδραση του αέριου μεθανίου με το οξυγόνο, συμπεριλαμβανομένων και των αντιδραστήρων μεμβρανών όλων των τύπων [57, 58]. Η ανακάλυψη των HTPCs, οδήγησε αρκετές ερευνητικές ομάδες προς μία διαφορετική ερευνητική κατεύθυνση η οποία βασιζόταν στο διμερισμό του μεθανίου, μέσω της αφυδρογόνωσης, αντί της μερικής οξείδωσης. Ως εκ τούτου, οι αντιδράσεις οι οποίες μπορεί να θεωρηθεί ότι λαμβάνουν χώρα τόσο στην άνοδο, όσο και στην κάθοδο ενός PCMR, είναι οι εξής:



και



αντίστοιχα. Η πρώτη αναφορά σχετικά με το διμερισμό του μεθανίου σε ένα PCMR, έγινε το 1987 [59, 60]. Συγκεκριμένα, ο K. Mori, χρησιμοποίησε ένα SCYb (SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α}) HTPC ηλεκτρολύτη και ηλεκτρόδια Pt. Επιβάλλοντας τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος διαμέσου της κυψέλης, το υδρογόνο αντλήθηκε μέσω της ροής του μεθανίου και μεταφέρθηκε, ηλεκτροχημικά, με τη μορφή πρωτονίων, προς την κάθοδο. Την ίδια στιγμή, το μεθάνιο διμεριζόταν σε αιθυλένιο, ενώ στην ίδια διάταξη παράγονταν δύο προϊόντα και διαχωρίζονταν ταυτόχρονα, το υδρογόνο, στην κάθοδο και το αιθυλένιο, στην άνοδο. Ο Iwahara και οι συνεργάτες του [61], χρησιμοποίησαν ηλεκτρόδια Pt και λειτούργησαν, κατά αυτό τον τρόπο τους PCMR τους ως κυψέλες καυσίμου χημικής συμπαραγωγής στους 800 - 1000 °C. Σε αυτές τις διατάξεις, ένα μίγμα υδρατμών και μεθανίου έρεε στο θάλαμο της ανόδου και μετατρέπονταν, μερικώς, σε C_{2s} υδρογονάνθρακες και πρωτόνια. Στην συνέχεια, τα πρωτόνια διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη (HTPC) μετακινούνταν στην κάθοδο όπου οξειδώνονταν προς σχηματισμό νερού, μέσω ενός ρεύματος οξυγόνου (αέρας ή καθαρό οξυγόνο) προς παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος.

Άλλες ερευνητικές ομάδες [62-66], έχουν, επίσης, μελετήσει τη μετατροπή του μεθανίου σε C₂ υδρογονάνθρακες, χρησιμοποιώντας τους PCMRs ως αντλίες H⁺. Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να επισημανθεί, ότι ο αριθμός της πρωτονιακής μεταφοράς των Sr - Ce και Ba - Ce περοβοκίτων, μπορεί να διαφέρει ενώ εξαρτώμενες, κατά κύριο λόγο, από τις μερικές πιέσεις του υδρογόνου και του οξυγόνου, αυτές οι μεμβράνες, είναι δυνατό να παρουσιάζουν είτε σχεδόν καθαρή πρωτονιακή [60, 61, 64], είτε μικτή πρωτονιακή - ηλεκτρονιακή [55, 62, 67], είτε ακόμα και μικτή ιόντων οξυγόνου-πρωτονιακή και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Ωστόσο, μικτής αγωγιμότητας μεμβράνες, είτε με [62, 67] είτε χωρίς ηλεκτρόδια [55, 56, 68], έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί σε μια προσπάθεια να επιτευχθούν αποδεκτά υψηλές αποδόσεις προς C₂ προϊόντα. Επιπροσθέτως, αξίζει να σημειωθεί ότι αρκετοί περοβοκίτες μικτής αγωγιμότητας (Στροντίου-Δημητρίου), είναι πολύ αποτελεσματικοί καταλύτες για τη σύζευξη του μεθανίου και ως εκ τούτου, έχουν χρησιμοποιηθεί σε συμβατικούς καταλυτικούς αντιδραστήρες [69]. Ωστόσο, σε όλες τις περιπτώσεις αναφέρθηκαν χαμηλές αποδόσεις προς C₂ (μικρότερες από 2%). Ένας από τους λόγους για τους οποίους συμβαίνει αυτό, είναι το ότι απουσία οξυγόνου, λαμβάνει χώρα η ακόλουθη αντίδραση της πυρόλυσης του μεθανίου:



3.6.1.2 Άλλες αντιδράσεις ενεργοποίησης του μεθανίου

Η μετατροπή του μεθανίου προς αέριο σύνθεσης (CO και H₂), εξετάστηκε διεξοδικά από τους Iwahara, Uchida και Morimoto [61], οι οποίοι χρησιμοποίησαν ένα ενισχυμένο με Nd περοβοκίτη Βαρίου-Δημητρίου ως HTPC ηλεκτρολύτη και ηλεκτρόδια Pt προκειμένου να κατασκευάσουν ένα μικτής αγωγιμότητας PCMR (H⁺ και O²⁻). Προς αυτή την κατεύθυνση, μίγματα μεθανίου με υδρατμούς τροφοδοτήθηκαν στον αντιδραστήρα, σε θερμοκρασίες 900–1000 °C, ενώ παρατηρήθηκε υψηλή μετατροπή προς αέριο σύνθεσης. Στην κάθοδο, τα H⁺ και το O₂, αντέδρασαν προς σχηματισμό νερού H₂O. Το πλεονέκτημα αυτής της κυψέλης, είναι ότι και τα δύο αγώγιμα ιόντα συνεισφέρουν στο σχηματισμό των επιθυμητών προϊόντων. Ο K. Mori, χρησιμοποίησε ένα SCYb HTPC ηλεκτρολύτη και ηλεκτρόδια Pt αρχικά για να αποσυνθέσει το CH₄ σε C και H₂ στην άνοδο και έπειτα, για να μεταφέρει πρωτόνια και να παράγει H₂ στην κάθοδο [59]. Ο Belyaev και οι συνεργάτες του, χρησιμοποίησαν ένα PCMR με ηλεκτρόδια Pt για την οξείδωση μιγμάτων CH₄-O₂ προς CO₂ στην κάθοδο και την ταυτόχρονη ηλεκτρόλυση του H₂O στην άνοδο [70]. Ο Hibino και οι συνεργάτες του, πέρασαν μίγματα CH₄ - CO₂ διαμέσου της ανόδου και άντλησαν H⁺ με σκοπό να επιταχύνουν τόσο την αναμόρφωση του μεθανίου, όσο και τη μετατροπή του σε C₂

υδρογονάνθρακες [71]. Ο W.G.Coors, μελέτησε την αντίδραση αναμόρφωσης με υδρατμούς του μεθανίου, σε ένα ενισχυμένο με 10% Ύτριο περοβοκίτη Βαρίου-Δημητρίου PCMR, ο οποίος λειτουργούσε ως κυψέλη καυσίμου. Ακόμη, ενδιαφέρον αποτελεί το γεγονός, ότι η αμφιοδική διεύθυνση των υδρατμών από την κάθοδο προς την άνοδο, εξάλειψε την απαίτηση για επιπλέον προσθήκη H₂O [72, 73]. Σε μια πρόσφατη έρευνα, ο S. Yamaguchi και οι συνεργάτες του [74], μετέτρεψαν μίγματα CH₄-O₂ σε CO₂ και H⁺ στην άνοδο, με επακόλουθη μεταφορά του H⁺, μέσω του HTPC, στην κάθοδο, για την παραγωγή καθαρού H₂.

3.6.1.3 Αποσύνθεση των αλκοολών. Αντιδράσεις των αλκανίων και των αλκενίων

Ο H. Iwahara και οι συνεργάτες του, εξέτασαν τη λειτουργία των PCMR ως κυψέλες καυσίμου, με μίγματα υδρατμών-μεθανόλης ή υδρατμών-αιθανόλης, τα οποία αποσυντίθονταν στην άνοδο, ενώ τα H⁺, αντιδρούσαν με το O₂ στην κάθοδο παράγοντας H₂O [61, 75]. Ενισχυμένοι περοβοκίτες Στροντίου-Δημητρίου και Βαρίου-Δημητρίου, δοκιμάστηκαν ως HTPCs. Η συνολική αγωγιμότητα των περοβοκίτων Βαρίου-Δημητρίου ήταν η υψηλότερη. Ταυτόχρονα όμως, αυτά τα υλικά παρουσίαζαν μικτή H⁺ και O²⁻ αγωγιμότητα [75].

Η ίδια ερευνητική ομάδα, μελέτησε την απόδοση ενός PCMR στον οποίο το αιθάνιο μετατρέπονταν σε αιθυλένιο, με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η συγκεκριμένη κυψέλη καυσίμου, λειτουργούσε σε θερμοκρασίες της τάξεως των 800-1000 °C και τα υλικά της ανόδου που μελετήθηκαν, ήταν ο λευκόχρυσος (πλατίνα) και το νικέλιο. Στο ρεύμα του αιθανίου, προστέθηκαν υδρατμοί για να βελτιώσουν την απόδοση [75]. Πρόσφατα, ο Karagiannakis και οι συνεργάτες του, μελέτησαν τη μετατροπή του προπανίου σε προπυλένιο και υδρογόνο, στην άνοδο ενός SCYb-PCMR, όπου το υδρογόνο διαχωρίζονταν από το μίγμα της αντίδρασης [76, 77]. Ως άνοδοι, χρησιμοποιήθηκαν πολυκρυσταλλικά ηλεκτρόδια Pt και Pd. Αυτό που παρατηρήθηκε ήταν ότι όταν αντί για καθαρό προπάνιο, εισήχθησαν μίγματα υδρατμών-προπανίου στον PCMR, ένα μεγάλο ποσοστό, της τάξεως του 90%, του παραγόμενου υδρογόνου, μπορούσε να διαχωριστεί ηλεκτροχημικά [77]. Από την άλλη μεριά, η οξείδωση του C₂H₄ σε Pt, μελετήθηκε σε κυψέλη μονού θαλάμου από τους Makri [78], Thursfield [79] και Roulidi και τους συνεργάτες τους [54], οι οποίοι χρησιμοποίησαν στερεούς ηλεκτρολύτες CZI (CaZr_{0.90}In_{0.1}O_{3-α}), BCaN (BaCa_{1.18}Nb_{1.82}O_{3-α}) και BZY (BaCe_{0.90}Y_{0.10}O_{3-α}), αντίστοιχα. Οι τιμές του ρ και του Λ που

ελήφθησαν, κυμαίνονταν μεταξύ 12 και 1000 αντίστοιχα, κατά την άντληση πρωτονίων προς τον καταλύτη [79].

3.6.1.4 Αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (WGS) και αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (RWGS)

Η αντίδραση της μετατόπισης του CO με ατμό (WGS):



αποτελεί μια από τις πιο βασικές τεχνολογίες, όσον αφορά τις διεργασίες καθαρισμού του υδρογόνου από ρεύματα αερίου σύνθεσης που έχουν παραχθεί μέσω της αναμόρφωσης με υδρατμούς ή της μερικής οξείδωσης των υδρογονανθράκων.

Οι PCMRs, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκλεκτική απομάκρυνση του υδρογόνου από το μίγμα της αντίδρασης και ταυτόχρονα, να μετατοπίσουν την ισορροπία της αντίδρασης προς τα προϊόντα, με σκοπό την επίτευξη υψηλότερων μετατροπών [51-53]. Αυτή η διεργασία, έχει προταθεί ως μια νέα μέθοδος για τον διαχωρισμό του CO₂ από τα καυσαέρια ή τα απαέρια χημικών διεργασιών [80].

Οι Iwahara και οι συνεργάτες του [75], καθώς επίσης και ο H. Matsumoto και οι συνεργάτες του [81], χρησιμοποίησαν SCYb στερεό ηλεκτρολύτη και ηλεκτρόδια Pt και λειτούργησαν τους PCMRs τους ως κυψέλες καυσίμου και ως διαχωριστές υδρογόνου, αντίστοιχα. Ωστόσο, αυτός ο στερεός ηλεκτρολύτης, δεν ήταν επαρκής, λόγω της αντίδρασης του με το παραγόμενο CO₂. Ο Matsumoto και οι συνεργάτες του [82], διερεύνησαν ηλεκτρολύτες που βασιζόνταν στο ζιρκόνιο, οι οποίοι εμφανίζουν υψηλότερη ανοχή στο CO₂, ενώ πρότειναν επίσης κάποια εναλλακτικά ηλεκτρόδια έναντι της ακριβής Pt. Ο Kokkofitis και οι συνεργάτες του [83], μελέτησαν την αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό σε ένα SZY (SrZr_{0.90}Y_{0.10}O_{3-α}) PCMR. Το (καθοδικό) ηλεκτρόδιο εργασίας, ήταν το Pd. Οι μέγιστες τιμές για το ρ και το Λ που ελήφθησαν, ήταν 2.0 και 8.0 αντίστοιχα. Επιπλέον, ο G. Karagiannakis και οι συνεργάτες του [84], διερεύνησαν την αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (Reverse Water Gas Shift) σε ηλεκτρόδια Cu, ενός SZY-PCMR. Κατά την άντληση πρωτονίων προς την επιφάνεια του Cu, η εγγενής καταλυτική ενεργότητα, αυξήθηκε μέχρι έως ένα συντελεστή της τάξεως του 10:



3.6.1.5 Ηλεκτρόλυση του H₂O

Ο H. Iwahara και οι συνεργάτες του [85, 86], χρησιμοποίησαν PCMRs για την ηλεκτρόλυση του H₂O και τον ταυτόχρονο διαχωρισμό του υδρογόνου και ανέλυσαν τα πλεονεκτήματα της χρήσης είτε ενός καθαρού αγωγού H⁺, είτε ενός καθαρού αγωγού O²⁻, είτε ενός μικτού αγωγού, για την ηλεκτρόλυση του νερού σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο Guan και οι συνεργάτες του [87], χρησιμοποίησαν ένα μικτό (H⁺-e⁻) αγωγό και εξέτασαν την απόδοσή του ως μεμβράνη διαχωρισμού του υδρογόνου, λειτουργώντας σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (500-800 °C). Οι Iwahara, Hibino και Sunano, μελέτησαν την λειτουργία ενός PCMR ως ηλεκτροχημική αντλία υδρατμών [88]. Στη συγκεκριμένη διάταξη, το H₂O διασπώταν στην άνοδο και τα H⁺ μεταφέρονταν, μέσω του SCYb ηλεκτρολύτη, και αντιδρούσαν με το οξυγόνο στην κάθοδο προς το σχηματισμό, πάλι H₂O. Αυτή η διάταξη, χρησιμοποιήθηκε, κυρίως, για την εξαγωγή ίχνων υδρατμών, από ρεύματα αερίων [86]. Πρόσφατα, η ηλεκτρόλυση του H₂O μελετήθηκε επίσης από τους T. Kobayashi και τους συνεργάτες του [89], καθώς επίσης και από τους H. Matsumoto και τους συνεργάτες του [82], σε μια προσπάθεια να αυξηθεί η τρέχουσα απόδοση, μέσω της χρήσης νέων υλικών ως HTPCs ηλεκτρολύτες.

3.6.1.6 Διάσπαση του H₂S και αναγωγή των NO_x

Οι Kirk και Winnick, κατασκεύασαν και δοκίμασαν κυψέλες καυσίμου O²⁻ και H⁺, με H₂S ως καύσιμο, σε θερμοκρασίες 650-750 °C [90]. Η απόδοση των κυψελών καυσίμου O²⁻, ήταν καλύτερη, από άποψη μέγιστης παραγόμενης πυκνότητας ρεύματος. Ωστόσο, και οι δυο τύποι στερεού ηλεκτρολύτη, παρουσίασαν το μειονέκτημα της σταδιακής υποβάθμισης και μετατροπής σε θειικά άλατα. Ακόμη, η χρήση του PCMR, εξάλειψε την πιθανότητα παραγωγής SO₂. Εξαιτίας όλων των παραπάνω, οι Peterson και Winnick, δοκίμασαν έναν HTPC που αποτελούνταν από Li₂SO₄, ο οποίος λειτουργούσε σταθερά, χωρίς υποβάθμιση σημειώνοντας, μάλιστα, μια μέγιστη πυκνότητα ρεύματος της τάξεως των 12 mA/cm² [91].

Επιπλέον, η αναγωγή των NO_x σε PCMRs, μελετήθηκε από τον T. Kobayashi και τους συνεργάτες του [92-94]. Συγκεκριμένα, υδρατμός ηλεκτρολύονταν στην άνοδο και τα παραγόμενα H⁺ αντιδρούσαν με το NO_x στην κάθοδο προς σχηματισμό N₂ και H₂O. Περοβοκίτες Στροντίου-Δημητρίου και Στροντίου-Ζιρκονίου δοκιμάστηκαν ως HTPCs

ηλεκτρολύτες, ενώ όταν χρησιμοποιούνταν ως ηλεκτρόδια εργασίας τα Pt/Ba/Al₂O₃ ή τα Pt/Sr/Al₂O₃, ήταν εφικτή η αναγωγή των NO_x, ακόμα και παρουσία περίσσειας O₂ [92, 94].

3.6.1.7 Σύνθεση και διάσπαση της αμμωνίας

Η διεργασία που χρησιμοποιείται συνήθως για τη σύνθεση NH₃, είναι η μέθοδος Haber-Bosch, η οποία είναι ουσιαστικά η αντίδραση του αέριου αζώτου και υδρογόνου σε καταλύτη που βασίζεται στο Fe, σε υψηλές πιέσεις. Στα πρώτα στάδια ανάπτυξης της συγκεκριμένης διεργασίας, οι απαιτούμενες πιέσεις ήταν της τάξεως των 500-1000 bar. Όμως, η συνεχής αναζήτηση για πιο ενεργούς καταλύτες, κατέστησε δυνατή τη λειτουργία της σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και ως εκ τούτου, σε χαμηλότερες πιέσεις. Ακόμη, παράλληλα με τη βελτιστοποίηση των καταλυτών, προτάθηκαν αρκετές εναλλακτικές διεργασίες, συμπεριλαμβανομένης και της ηλεκτροχημικής της σύνθεσης στους PCMRs [95-101].

Η αντίδραση είχε αρχικά μελετηθεί από τον Marnellos και τους συνεργάτες του [95, 96], σε ηλεκτρόδια Pt με ένα SCYb HTPC ηλεκτρολύτη. Η μετατροπή των H⁺ σε NH₃, έφτανε ένα ποσοστό της τάξεως του 78% [95]. Οι Λ και ρ τιμές που παρατηρήθηκαν, ήταν αρκετά μικρές (για παράδειγμα $\Lambda < 2.0$ και $\rho < 1.5$) [96]. Ο Yokari και οι συνεργάτες του [97], χρησιμοποίησαν ένα αντιδραστήρα μονού θαλάμου και μελέτησαν την αντίδραση σε ένα καταλύτη Fe εμπορικού τύπου. Κατά την άντληση H⁺ προς την επιφάνεια του καταλύτη, ο ρυθμός της αντίδρασης αυξήθηκε ακόμη και μέχρι, περίπου, το ποσοστό του 1300% ($\rho=13$). Κατά την άντληση H⁺ από τον καταλύτη, παρατηρήθηκε, από τον J. D. Wang και τους συνεργάτες του [98-101], μια μείωση και τελικά, μια πλήρης απώλεια της καταλυτικής ενεργότητας. Οι συγκεκριμένοι, οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι, ο ρυθμός σύνθεσης της NH₃ περιορίζεται από την αγωγιμότητα του HTPC και ως εκ τούτου, δοκίμασαν ένα πολύ μεγάλο αριθμό πρωτονιακών αγωγών, ενώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε όλες τους τις μελέτες, χρησιμοποιήθηκε ένα κράμα Pd - Ag ως ηλεκτρόδιο εργασίας.

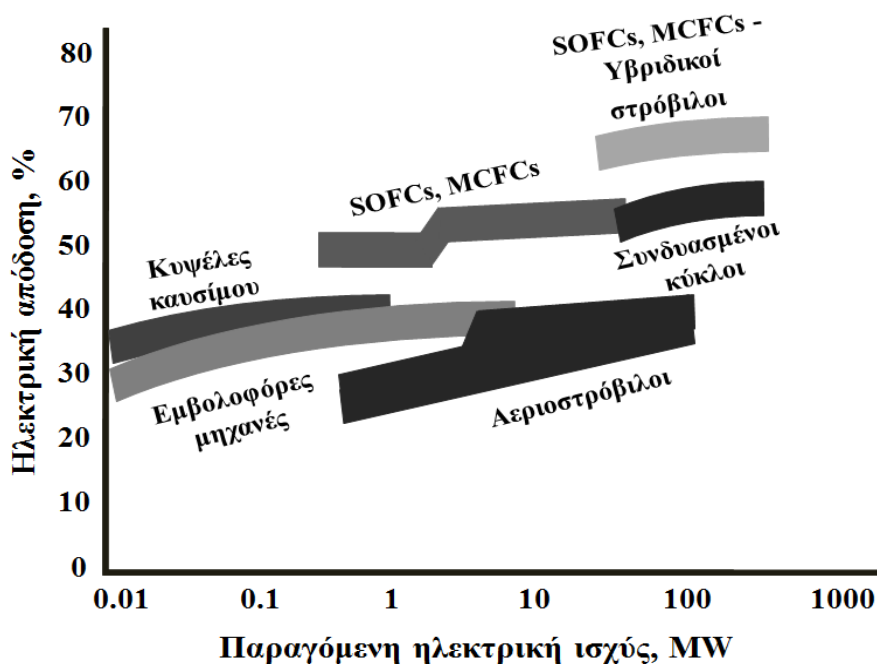
Η διάσπαση της NH₃ στους PCMRs, αποτελεί μια πιθανή μέθοδο για την παραγωγή πολύ καθαρού υδρογόνου σε εφαρμογές κυψελών καυσίμου. Ο G. Pitselis και οι συνεργάτες του [102], μελέτησαν την αντίδραση σε ένα καταλύτη Fe στους 500-600 °C. Μια αξιοσημείωτη μείωση του ρυθμού της αντίδρασης, παρατηρήθηκε για τα αρνητικά ρεύματα (αντλώντας H⁺ προς την επιφάνεια του καταλύτη). Οι τιμές των παραγόντων Λ και ρ , έφτασαν μέχρι τα 150 και 3.5 αντίστοιχα. Από την άλλη μεριά, η A. Skorda και οι συνεργάτες της [103], μελέτησαν την αποσύνθεση της NH₃ σε καταλύτη/ηλεκτρόδια Ru, κατά την οποία παρατηρήθηκε μια

αύξηση του ρυθμού, στα θετικά ρεύματα (μέγιστη τιμή $\Lambda=4.0$), ενώ στα αρνητικά ρεύματα, δεν υπήρξε κάποια ουσιαστική επίδραση. Ακόμη, παρατηρήθηκε μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης, η οποία υπολογίστηκε περίπου στο ποσοστό του 75%.

3.7. Κυψέλες καυσίμου

3.7.1 Εισαγωγή

Οι κυψέλες καυσίμου θεωρούνται ως η βέλτιστη τεχνολογία μετατροπής ενέργειας για την μεγιστοποίηση της απόδοσης σε παραγόμενη ισχύ, με χρήση του υδρογόνου ως καύσιμο [105]. Οι σημερινές κυψέλες καυσίμου επιτυγχάνουν αποδόσεις της τάξης των 40-55% ως προς την κατώτερη θερμογόνο δύναμη (LHV) ανεξάρτητα από το μέγεθός τους, σε σύγκριση με τους υβριδικούς κύκλους αεριοστρόβιλων - κυψελών καυσίμου, οι οποίοι είναι δυνατό να υπερβούν το 70% ως προς το LHV (Σχήμα 3.10).



Σχήμα 3.10: Συγκριτική απόδοση (% LHV) των συστημάτων παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος [106, 107].

Οι κυψέλες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις άμεσης μετατροπής της χημικής ενέργειας των καυσίμων σε ηλεκτρική, παρακάμπτοντας τους θερμοδυναμικούς περιορισμούς που διέπουν τις συμβατικές θερμικές μηχανές. Αποτελούνται από τον ηλεκτρολύτη, ο οποίος βρίσκεται σε άμεση επαφή με δύο πορώδη ηλεκτρόδια. Όλοι οι τύποι κυψελών καυσίμου συνδυάζουν το υδρογόνο και το οξυγόνο για να παράγουν συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα, νερό και θερμότητα. Ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτρολύτη, οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να ταξινομηθούν σε (Πίνακας 3.7):

1. *Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) (ή κυψέλες καυσίμου πολυμερικού ηλεκτρολύτη PEFCs)*, οι οποίες αποτελούνται από μία πολυμερική μεμβράνη αγωγό ιόντων H^+ , ως ηλεκτρολύτη. Μέσω αυτής της μεμβράνης τα πρωτόνια που παρήχθησαν στην άνοδο μεταφέρονται στην κάθοδο, η οποία είναι εκτεθειμένη σε ατμοσφαιρικό αέρα. Στην κάθοδο τα πρωτόνια ηλεκτρο-οξειδώνονται προς σχηματισμό νερού σε χαμηλές θερμοκρασίες.
2. *Κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC)*, που χρησιμοποιούν κεραμικές μεμβράνες αγωγούς ιόντων οξυγόνου ως ηλεκτρολύτη. Το υδρογόνο ηλεκτρο-οξειδώνεται στην άνοδο από τα ανιόντα οξυγόνου, O^{2-} , που προέρχονται από την αναγωγή που λαμβάνει χώρα στην πλευρά της καθόδου, του οξυγόνου της ατμόσφαιρας σε υψηλές θερμοκρασίες.
3. *Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC)*, με χρήση τηγμένου ανθρακικού άλατος (σε μήτρες $LiAlO_2$) ως ηλεκτρολύτη, ο οποίος άγει ανιόντα CO_3^{2-} που παράγονται στην κάθοδο, η οποία είναι εκτεθειμένη σε μίγματα O_2/CO_2 . Τα συγκεκριμένα ανιόντα ηλεκτρο-οξειδώνουν το H_2 στην άνοδο σε υψηλές θερμοκρασίες.
4. *Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFC)*, με συμπυκνωμένο διάλυμα KOH (σε μήτρες ασβέστου) ως ηλεκτρολύτη, το οποίο άγει ανιόντα OH^- που παράγονται στην κάθοδο, η οποία είναι εκτεθειμένη σε μίγμα O_2/H_2O . Τα ανιόντα OH^- στη συνέχεια ηλεκτρο-οξειδώνουν το H_2 (καύσιμο) στην άνοδο σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες, και
5. *Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC)* με συμπυκνωμένο διάλυμα H_3PO_4 (σε μήτρες καρβιδίου του πυριτίου) ως ηλεκτρολύτη, το οποίο άγει κατιόντα H^+ που παράγονται στην άνοδο. Τα πρωτόνια οδεύουν προς την κάθοδο, η οποία εκτίθεται σε ατμοσφαιρικό αέρα, όπου ηλεκτρο-οξειδώνονται προς παραγωγή νερού σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες.

Ανεξάρτητα από το συγκεκριμένο τύπο κυψελών καυσίμου, τα αέρια καύσιμα (συνήθως υδρογόνο), καθώς επίσης και τα οξειδωτικά αέρια μίγματα (συνήθως ατμοσφαιρικός αέρας), τροφοδοτούνται συνεχώς στην άνοδο και στην κάθοδο, αντίστοιχα. Τα αέρια ρεύματα των αντιδρώντων δεν αναμιγνύονται, δεδομένου ότι τα διαχωρίζει ο ηλεκτρολύτης. Η

ηλεκτροχημική καύση του υδρογόνου και η ηλεκτροχημική αναγωγή του οξυγόνου, πραγματοποιούνται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, το πορώδες των οποίων παρέχει την απαραίτητη επιφάνεια για αυτές τις αντιδράσεις, προκειμένου αφενός να ενισχυθούν και αφετέρου να διευκολύνουν τη μεταφορά μάζας των αντιδρώντων/προϊόντων από/προς τον ηλεκτρολύτη προς/από την αέρια φάση.

Πίνακας 3.7: Τύποι κυψελών καυσίμου.

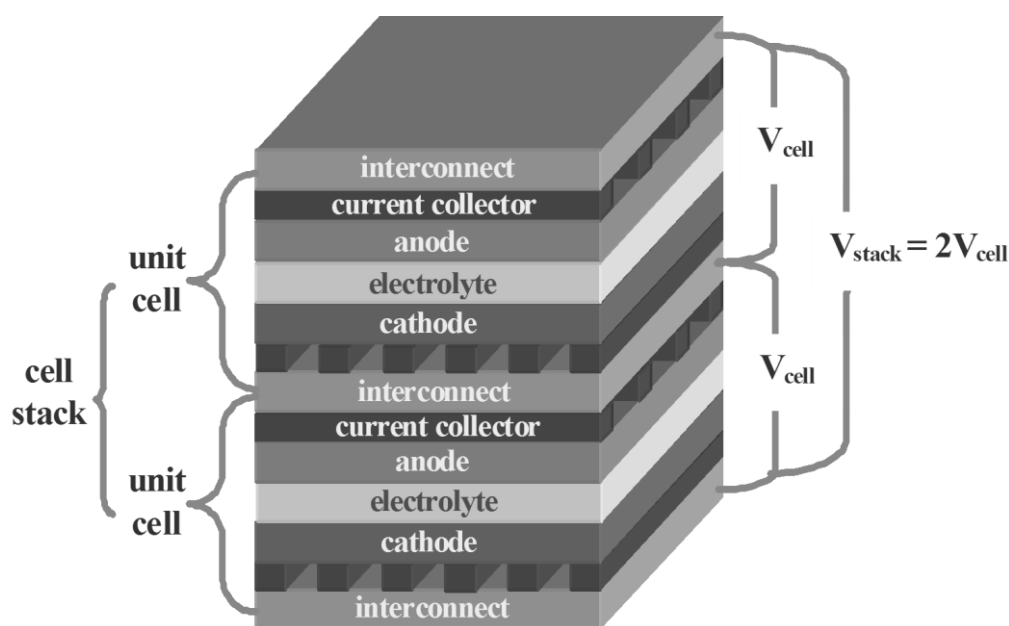
	Ανοδική αντίδραση	Ηλεκτρολύτης	Καθοδική αντίδραση
PEFC	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	Πολυμερικές μεμβράνες Αγώγιμο ιόν: H^+	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
SOFC	$2\text{H}_2 + 2\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	Μικτά κεραμικά οξειδία Αγώγιμο ιόν: O^{2-}	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$
MCFC	$2\text{H}_2 + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^-$	Μίγμα τηγμένων ανθρακικών αλάτων Αγώγιμο ιόν: CO_3^{2-}	$\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$
PAFC	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	Διάλυμα H_3PO_4 Αγώγιμο ιόν: H^+	$\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$
AFC	$2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	Διάλυμα KOH Αγώγιμο ιόν: OH^-	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

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

Εκτός από το ρόλο τους ως καταλύτες, τα ηλεκτρόδια συλλέγουν (άνοδος) ή παρέχουν (κάθοδος) ηλεκτρόνια που συμμετέχουν στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, οπότε θα πρέπει να αποτελούνται από υλικά με υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η συνεχής παροχή (ή άντληση) ηλεκτρονίων, είναι απαραίτητη για την εξέλιξη των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, έχοντας ως αποτέλεσμα μια σταθερή ροή ηλεκτρονίων από την άνοδο προς την κάθοδο. Συγχρόνως, ο ηλεκτρολύτης, με τη μεταφορά των αντιδρώντων υπό μορφή ιοντικών ειδών, ολοκληρώνει το κύκλωμα των κυψελών καυσίμου.

Από την άλλη μεριά, η ηλεκτρο-καύση του υδρογόνου διατηρεί μια διαφορά στο χημικό δυναμικό του ηλεκτρο-ενεργού είδους (το αγώγιμο ιόν) μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, το οποίο αποτελεί την ωθούσα δύναμη για την ιοντική ροή, μέσω του ηλεκτρολύτη, η οποία

εκφράζεται με το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος ή διαφορετικά με την ηλεκτρεγερτική δύναμή του (emf).



Σχήμα 3.11: Απεικόνιση της δομής μιας συστοιχίας κυψελών καυσίμου επίπεδης γεωμετρίας.

Ένας συλλέκτης ρεύματος, ολοκληρώνει τη δομή μιας κυψέλης καυσίμου, ο οποίος έρχεται σε επαφή με τα πορώδη ηλεκτρόδια, διευκολύνοντας τη μεταφορά των ηλεκτρονίων. Στις πραγματικές διατάξεις κυψελών καυσίμου, χρησιμοποιούνται αγώγιμες διασυνδέσεις για να ενώσουν ηλεκτρικά τις μοναδιαίες κυψέλες καυσίμου, προκειμένου να αυξηθεί η αναπτυσσόμενη τάση, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 3.11 για την κλασσική επίπεδη διάταξη συστοιχίας κυψέλης καυσίμου (το καύσιμο και το οξειδωτικό διαρρέουν τα σχηματιζόμενα κανάλια του συλλέκτη ρεύματος με διασταυρούμενη ροή). Αυτές οι αγώγιμες διασυνδέσεις χρησιμεύουν για τον διαχωρισμό των ρευμάτων του καυσίμου και του οξειδωτικού, έτσι ώστε να μην επιτρέπουν τελικά την ανάμιξη και την διέλευση των αερίων μιγμάτων εκατέρωθεν του ηλεκτρολύτη. Επιπλέον, διαμορφώνουν την απαιτούμενη διάταξη για την διάχυση των αντιδρώντων αερίων σε όλη την επιφάνεια των ηλεκτροδίων [106-111].

3.7.2 Λειτουργία και απόδοση

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

$$W_{el} = \Delta G = -nFE \quad (3.36)$$

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

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.37)$$

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

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (3.38)$$

το αντιστρεπτό δυναμικό ή το δυναμικό στην ισορροπία γίνεται ίσο με:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d} \quad (3.39)$$

Η Εξίσωση (3.39), αποτελεί τη γενική μορφή της εξίσωσης Nernst, όπου το ΔG και το E^0 αναφέρονται στους 298 K. Η ιδανική απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου προσδιορίζεται από το δυναμικό που καθορίζεται από την εξίσωση Nernst. Στον Πίνακα 3.8, παρουσιάζονται οι εξισώσεις Nernst που ποσοτικοποιούν τη συσχέτιση μεταξύ του ιδανικού πρότυπου δυναμικού (E^0) και του ιδανικού δυναμικού σε ισορροπία (E) για τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις των διάφορων τύπων κυψελών καυσίμου, μαζί με τις χαρακτηριστικές τιμές των δυναμικών της εξίσωσης Nernst στις αντίστοιχες θερμοκρασίες λειτουργίας τους.

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 3.8, και επειδή η μεταβολή της εντροπίας της καύσης του υδρογόνου είναι αρνητική, το αντιστρεπτό δυναμικό μειώνεται με τη θερμοκρασία κατά 0.84 mV/°C (υποθέτοντας ότι το H₂O ως προϊόν της αντίδρασης βρίσκεται σε υγρή φάση). Επιπλέον, θα πρέπει να επισημανθεί ότι το πραγματικό δυναμικό της κυψέλης καυσίμου είναι μικρότερο από το θεωρητικά αναμενόμενο λόγω των μη-αντιστρεπτών απωλειών δυναμικού (ή των υπερτάσεων), οι οποίες προέρχονται είτε από τις πιθανές απαιτήσεις σε

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

Πίνακας 3.8: Εξισώσεις Nernst και ιδανικά δυναμικά για τους διάφορους τύπους κυψελών καυσίμου.

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

Η υπέρταση ενεργοποίησης, αποτελεί την κυριότερη πηγή απωλειών δυναμικό, σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, εκφράζοντας ουσιαστικά την ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι ανωτέρω ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Η ωμική υπέρταση, αυξάνεται γραμμικά με το ρεύμα, (δεδομένου ότι η αντίσταση της κυψέλης καυσίμου είναι ουσιαστικά σταθερή σε σταθερή θερμοκρασία) και βαθμιαία επικρατεί έναντι των υπολοίπων υπερτάσεων, καθώς η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται.

Τέλος, οι απώλειες δυναμικού λόγω αντιστάσεων στη μεταφορά μάζας (διάχυση), υφίστανται σε όλο σχεδόν το εύρος των πυκνοτήτων ρεύματος. Σε υψηλές όμως πυκνότητες ρεύματος, αποτελούν την κυρίαρχη πηγή υπερτάσεων, καθώς η διάχυση, τόσο στην αέρια φάση όσο και στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, δεν επαρκεί για να παρασχεθούν αρκετά ηλεκτρο-ενεργά είδη στην τριεπιφάνεια αέριας φάσης/ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη.

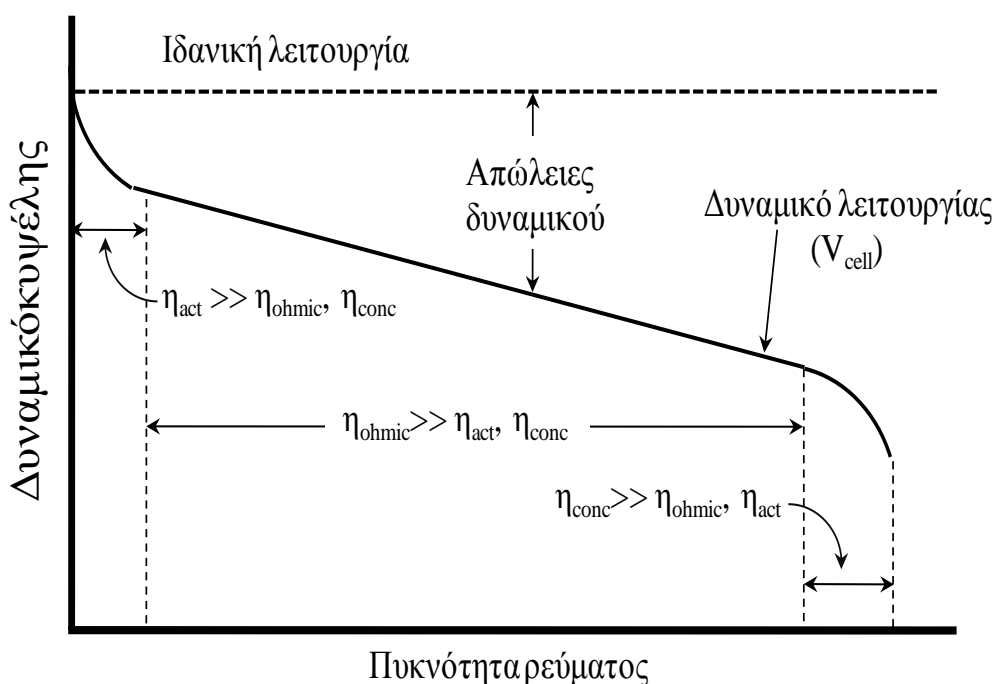
Το δυναμικό λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου, είναι ίσο με τη διαφορά μεταξύ των δυναμικών της καθόδου και της ανόδου (καθώς αυτά τα δυναμικά μεταβάλλονται λόγω των αντίστοιχων υπερτάσεων ενεργοποίησης και συγκέντρωσης κάθε ηλεκτροδίου), μείον τις ωμικές απώλειες των διάφορων τμημάτων της συστοιχίας:

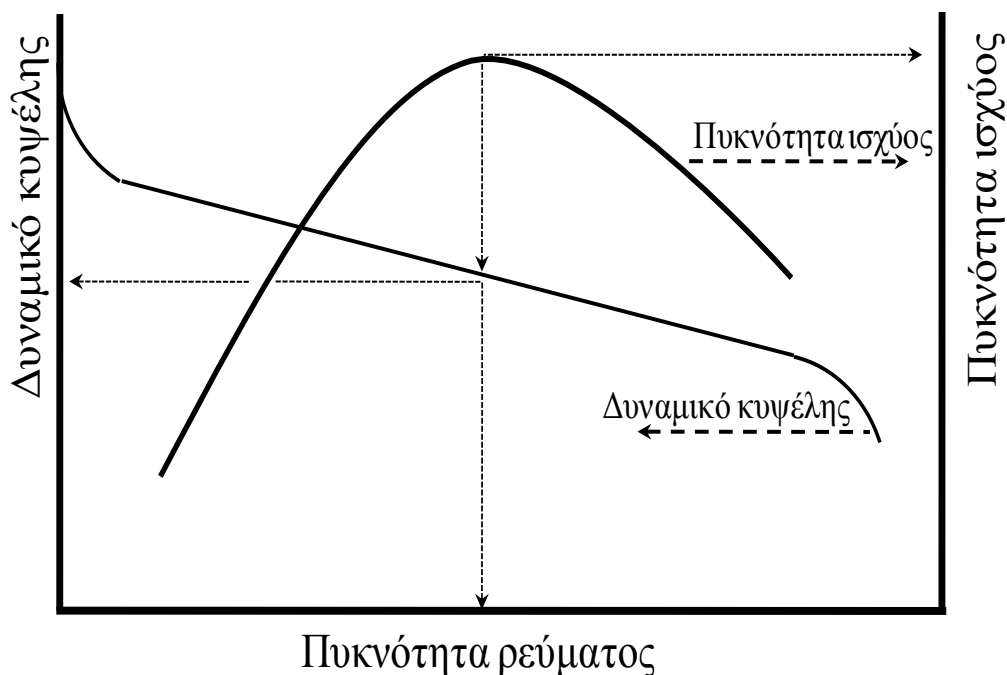
$$V_{cell} = (E_{cath} | n_{act}^{cath} | n_{conc}^{cath}) (E_{anod} + | n_{act}^{anod} | + | n_{conc}^{anod} |) IR \quad (3.40)$$

Καθώς μία κυψέλη καυσίμου διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα, λόγω των υφιστάμενων υπερτάσεων, το δυναμικό της κυψέλης καυσίμου μειώνεται. Λαμβάνοντας υπόψη ότι σε κάθε σημείο της καμπύλης $I-V_{\text{cell}}$ του Σχήματος 3.12.A, η παραγόμενη πυκνότητα ισχύος (ισχύς ανά φαινόμενη επιφάνεια ηλεκτροδίου), υπολογίζεται από το γινόμενο του V_{cell} με την αντίστοιχη πυκνότητα ρεύματος, συνεπάγεται ότι για να επιτύχουμε υψηλές πυκνότητες ισχύος, και κατά συνέπεια αποδόσεις, θα πρέπει να ελαττώσουμε σημαντικά τις αντίστοιχες υπερτάσεις που μειώνουν το θεωρητικό δυναμικό. Η παραγόμενη πυκνότητα ισχύος, τείνει να ελαχιστοποιείται σε χαμηλές και υψηλές πυκνότητες ρεύματος (όταν το ρεύμα και το δυναμικό λειτουργίας προσεγγίζουν το μηδέν, αντίστοιχα) και παρουσιάζει ένα μέγιστο σε ενδιάμεσες τιμές, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.12.B.

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

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} = \frac{nFE^0}{\Delta H^0} \quad (3.41)$$





Σχήμα 3.12: (Α) Ιδανικό και πραγματικό δυναμικό μιας κυψέλης καυσίμου. (Β) Εξάρτηση της πυκνότητας ισχύος από το δυναμικό της κυψέλης καυσίμου.

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

$$\eta_{th} = \frac{nFV_{cell}}{\Delta H^0} = \eta_{ideal} = \frac{nFV_{cell}}{nFE^0} = \eta_{ideal} \frac{V_{cell}}{E^0} \quad (3.42)$$

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

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

καυσίμου προς την αριστερή περιοχή του Σχήματος 3.12.B, σε ένα συγκεκριμένο σημείο όπου τόσο το κόστος λειτουργίας όσο και το πάγιο κόστος ελαχιστοποιούνται.

Η απόδοση σε μία δεδομένη κυψέλη καυσίμου, είναι δυνατό να βελτιωθεί ρυθμίζοντας ανάλογα τη θερμοκρασία, την πίεση, τη σύσταση του αερίου μίγματος τροφοδοσίας, την πυκνότητα ρεύματος ή/και άλλους παραμέτρους που επηρεάζουν το ιδανικό δυναμικό της κυψέλης καυσίμου και το μέγεθος των υπερτάσεων. Η επιλογή αυτών των παραμέτρων, βασίζεται κυρίως στην επιθυμητή παραγόμενη πυκνότητα ισχύος. Επιπλέον, θα πρέπει να καθοριστούν οι απαιτήσεις σε δυναμικό και ρεύμα της συστοιχίας και της μοναδιαίας κυψέλης καυσίμου σε δεδομένες συνθήκες λειτουργίας (θερμοκρασία, πίεση). Η επίδραση της θερμοκρασίας στο δυναμικό λειτουργίας, είναι αρκετά διαφορετική, σε σχέση με την αντίστοιχη επίδραση στο αντιστρεπτό δυναμικό. Το αντιστρεπτό δυναμικό, μειώνεται με τη θερμοκρασία, ενώ το δυναμικό λειτουργίας, αυξάνεται, λόγω της μείωσης των υπερτάσεων (σε υψηλότερες θερμοκρασίες οι ρυθμοί αντίδρασης και μεταφοράς μάζας επιταχύνονται και στις περισσότερες περιπτώσεις η ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη-η κύρια πηγή ωμικών απωλειών-αυξάνεται), με συνέπεια να βελτιώνεται η συνολική απόδοση της κυψέλης καυσίμου. Επιπλέον, η αύξηση της πίεσης λειτουργίας, αυξάνει τις μερικές πιέσεις των αντιδρώντων και συνεπώς, τους ρυθμούς της αντίδρασης και της μεταφοράς μάζας, βελτιώνοντας την απόδοση. Όμως θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η πίεση αυξάνει τις απαιτήσεις για ισχύ, προκειμένου να συμπεστούν τα αντιδρώντα, και κατά συνέπεια, αυξάνεται αναλόγως και το πάγιο κόστος της διάταξης. Η σύσταση του αερίου μίγματος τροφοδοσίας και η επιτυγχανόμενη μετατροπή των αντιδρώντων, επιδρούν επίσης σημαντικά στην απόδοση των κυψελών καυσίμου. Ο παράγοντας χρήσης (*utilization factor*, U_f), αναφέρεται στο ποσοστό του καυσίμου που καταναλώνεται ηλεκτροχημικά. Στις κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών (PEFCs, AFCs και PAFCs), το U_f υπολογίζεται άμεσα από την κατανάλωση του H_2 , το οποίο είναι το μοναδικό αντιδρών καύσιμο που λαμβάνει μέρος στην ηλεκτροχημική αντίδραση [106, 109, 110].

3.7.3 Τύποι κυψελών καυσίμου

Ένας καθοριστικός παράγοντας για την επιλογή του τύπου της κυψέλης καυσίμου που θα χρησιμοποιηθεί, είναι η καθαρότητα του υδρογόνου. Οι κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών απαιτούν καθαρό υδρογόνο, επειδή η απόδοση των αντίστοιχων καταλυτών/ηλεκτροδίων υποβαθμίζεται, παρουσία ξένων προσμίξεων/ακαθαρσιών (π.χ. θειούχων ενώσεων), καθώς επίσης και του μονοξειδίου του άνθρακα. Αντίθετα, λόγω των

υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας στις κυψέλες καυσίμου SOFCs και MCFCs, οι ηλεκτροκαταλύτες είναι περισσότερο ανθεκτικοί στην παρουσία ξένων προσμίξεων/ακαθαρσιών, ενώ επιπλέον το CO μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως καύσιμο. Οι κυψέλες καυσίμου PEFCs, SOFCs και MCFCs θεωρούνται ιδανικές για σταθερές εφαρμογές. Οι κυψέλες καυσίμου τύπου PEM παράγουν υψηλές πυκνότητες ισχύος σε πυκνότητες ρεύματος που προσεγγίζουν τα 4 A/cm², σε αντίθεση με τους άλλους τύπους κυψελών καυσίμου όπου με δυσκολία φθάνουν το 1 A/cm². Αυτό το χαρακτηριστικό, σε συνδυασμό με τα πλεονεκτήματα του βάρους, του όγκου και του κόστους, καθιστά αυτόν τον τύπο κυψελών καυσίμου τον ελκυστικότερο τόσο για κινητές όσο και για σταθερές εφαρμογές. Εντούτοις, τόσο τα SOFCs όσο και τα MCFCs θεωρούνται ότι στο άμεσο μέλλον έχουν τις προοπτικές να εδραιωθούν στην συγκεκριμένη αγορά [106, 107, 109, 110-112].

3.7.3.1 Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEM)

Μια χαρακτηριστική διάταξη κυψέλης καυσίμου PEM περιλαμβάνει την πολυμερική μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων, στις αντίθετες πλευρές της οποίας έχουν εναποτεθεί δύο πορώδη ηλεκτροκαταλυτικά στρώματα (ηλεκτρόδια). Δύο αγωγίμοι και πορώδεις συλλέκτες ρεύματος, τοποθετούνται στα ηλεκτρόδια σε επαφή με τους δίσκους ηλεκτρικής διασύνδεσης των μοναδιαίων κυψελών καυσίμου, οι οποίοι διαμορφώνουν τα κανάλια ροής των αντιδρώντων και των προϊόντων. Η μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων, αποτελείται από πολυτετραφθοροαιθυλένιο στο οποίο συνδέονται ομάδες σουλφονικών οξέων. Αυτά τα υλικά, είναι ηλεκτρικοί μονωτές, στους οποίους η ιοντική μεταφορά εξαρτάται από το δεσμευμένο και ελεύθερο νερό που υφίσταται στην πολυμερική δομή. Η πολυμερική μεμβράνη Nafion®, η οποία παρασκευάστηκε για πρώτη φορά από την εταιρεία DuPont, είναι το συνηθέστερα χρησιμοποιούμενο υλικό ως στερεός ηλεκτρολύτης σε κυψέλες καυσίμου PEMFCs. Οι μεμβράνες Nafion®, διακρίνονται για την υψηλή θερμική τους σταθερότητα και τη χημική αντοχή τους ως προς το Cl₂, το H₂ και το O₂ σε θερμοκρασίες μέχρι 125 °C [113, 114], ενώ η διάρκεια λειτουργίας τους έχει αποδειχθεί και επιβεβαιωθεί για περισσότερες από 50000 h λειτουργίας. Πρόσφατα, η έρευνα έχει εστιαστεί στους πολυμερικούς ηλεκτρολύτες που βασίζονται στην πολύ-βενζιμενταζόλη (PBI) [115], οι οποίοι μπορούν να λειτουργήσουν σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 160 °C και ουσιαστικά να αντισταθούν τη δηλητηρίαση που οφείλεται στην παρουσία του CO [116-120]. Το ηλεκτρόδιο/καταλύτης, τόσο στην περίπτωση της ανόδου όσο και της καθόδου, βρίσκεται σε επαφή με την πολυμερική μεμβράνη και αποτελείται από μικρής κοκκομετρίας διασπαρμένα σωματίδια Λευκόχρυσου. Για την παρασκευή ηλεκτροδίων επιθυμητής

μορφολογίας και αρχιτεκτονικής, χρησιμοποιείται και ένα υλικό διασύνδεσης (binder) [121-127]. Ο βαθμός συνεκτικότητας της μεμβράνης με το ηλεκτρόδιο, αποτελεί τον κρισιμότερο παράγοντα για την επίτευξη υψηλών τιμών πρωτονιακής αγωγιμότητας. Το υλικό διασύνδεσης που χρησιμοποιείται για την παρασκευή του ηλεκτροδίου, σταθεροποιεί τα καταλυτικά σωματίδια του Λευκόχρυσου στη δομή του ηλεκτροδίου και είναι δυνατό να είναι είτε υδρόφοβο (συνήθως πολυτετραφθοροαιθυλένιο) είτε υδρόφιλο (συνήθως υπερφθοροθεϊκό οξύ). Με τη χρήση καινοτόμων τεχνολογιών, έχουν επιτευχθεί σημαντικές βελτιστοποιήσεις στην απόδοση των ηλεκτροδίων, με αποτέλεσμα για την ίδια παραγωγή πυκνότητας ισχύος να απαιτείται μικρότερη ποσότητα Λευκόχρυσου, γεγονός που συμβάλει ουσιαστικά στην ελάττωση του συνολικού κόστους. Η ποσότητα του Λευκόχρυσου έχει μειωθεί σε 1.0 mg Pt/cm² της μεμβράνης (συνολικά στην άνοδο και την κάθοδο)-από 2.0-4.0 mg Pt/cm² [106, 107, 109, 110, 128-131].

Η μεμβράνη Nafion[®], τοποθετείται μεταξύ των δύο πορωδών και αγωγίμων υφασμάτων άνθρακα (carbon cloth), τα οποία στηρίζουν τη μεμβράνη, διαχέουν τα αέρια αντιδρώντα και προϊόντα και συλλέγουν ή παρέχουν τα ηλεκτρόνια. Αυτό το στρώμα, περιλαμβάνει ένα υδρόφοβο υλικό (συνήθως πολυτετραφθοροαιθυλένιο) το οποίο μπορεί να αποτρέψει αφενός την κατακράτηση του νερού μέσα στους πόρους και αφετέρου να διευκολύνει την απομάκρυνση του παραγόμενου νερού στην κάθοδο, ιδιαίτερα σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος. Οι συλλέκτες ρεύματος που χρησιμοποιούνται για τη συλλογή του ρεύματος, την επίτευξη στεγανότητας, τη διάχυση των αερίων τροφοδοσίας και τη διαχείριση της θερμότητας, βρίσκονται σε πολύ καλή επαφή με τους δίσκους ηλεκτρικής διασύνδεσης των μοναδιαίων κυψελών καυσίμου, οι οποίοι επίσης αποτελούνται από άνθρακα. Τα κανάλια ροής των αντιδρώντων, των προϊόντων ή/και του ψυκτικού (αν απαιτείται) χαράσσονται και στις δύο πλευρές αυτών των δίσκων. Στα περισσότερα συστήματα PEFCs, η ψύξη πραγματοποιείται από την κυκλοφορία του νερού μέσω κατάλληλων σπειρών ψύξης που υφίστανται στη συστοιχία, έτσι ώστε η πτώση της θερμοκρασίας σε ολόκληρη την κυψέλη καυσίμου να είναι μικρότερη από 10 °C [132-134].

Λόγω των μεμβρανών Nafion[®], οι κυψέλες καυσίμου PEFCs λειτουργούν σε θερμοκρασίες μεταξύ 60-80 °C. Σε αυτές τις θερμοκρασίες, το CO χημειοροφάται έντονα στο Λευκόχρυσο, υποβαθμίζοντας την καταλυτική του ενεργότητα, μειώνοντας τη συνολική απόδοση της κυψέλης καυσίμου. Αυτή η αρνητική επίδραση, θεωρείται αναστρέψιμη, για συγκεντρώσεις CO χαμηλότερες από 50 ppm CO. Η διεργασία αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων,

συμπεριλαμβανομένης και της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου, παράγει αέρια μίγματα που περιέχουν περισσότερο από 10000 ppm CO [135]. Αν και το H₂ θεωρείται ως το ιδανικότερο καύσιμο για εφαρμογές σε κυψέλες καυσίμου PEFC, στα συνδυασμένα συστήματα PEFC-αναμορφωτή, αυτές οι υψηλές συγκεντρώσεις του CO μπορούν να μειωθούν σε εξαιρετικά χαμηλά επίπεδα χρησιμοποιώντας τη διεργασία της εκλεκτικής οξείδωσης (μια διεργασία που οξειδώνει εκλεκτικά το CO έναντι του υδρογόνου σε αέρια μίγματα πλούσια σε H₂). Πρόσφατα, η έρευνα στα PEFC έχει εστιαστεί στην αύξηση των θερμοκρασιών λειτουργίας άνω των 160 °C χρησιμοποιώντας ηλεκτρολύτες PBI [115, 106, 109, 110]. Σε αυτές τις θερμοκρασίες, όχι μόνο αντιμετωπίζεται επιτυχώς η δηλητηρίαση από το CO, αλλά επειδή η μεμβράνη PBI απαιτεί χαμηλότερη περιεκτικότητα σε νερό για να λειτουργήσει, απλοποιούνται και τα θέματα που σχετίζονται με τη διαχείριση του νερού [116].

Με δυναμικά λειτουργίας της τάξης των 0.7-0.75 V, η μέγιστη απόδοση των PEFCs μπορεί να φτάσει μέχρι και 64%. Στις σημερινές εφαρμογές, ορισμένες απώλειες λόγω των υπερτάσεων, καθώς επίσης και η χρήση επιπλέον βοηθητικού εξοπλισμού, είναι δυνατό να μειώσουν περαιτέρω την απόδοση [106, 136, 137]. Η θερμοκρασία λειτουργίας, επηρεάζει σημαντικά την απόδοση (μείωση της ωμικής αντίστασης του ηλεκτρολύτη και αντιστάσεις στη μεταφορά μάζας), έχοντας ως αποτέλεσμα ένα κέρδος σε δυναμικό 1.1-2.5 mV/°C [106]. Εντούτοις, η βελτίωση της απόδοσης της κυψέλης μέσω της θερμοκρασίας, περιορίζεται από ζητήματα που αφορούν τη διαχείριση του νερού. Ο στόχος της διάρκειας ζωής για σταθερές εφαρμογές είναι 40000-60000 h ή 5-8 έτη [138]. Αυτή η διάρκεια, εξαρτάται, σε μεγάλο βαθμό, από τις συνθήκες λειτουργίας, όπως η εξωτερική θερμοκρασία - στο ξεκίνημα, η υπερβολική ή ανεπαρκής ενυδάτωση και η καθαρότητα του καυσίμου. Οι κύριοι τομείς ανάπτυξης, στον τομέα των κυψελών καυσίμου PEMFC, αφορούν στην ανάπτυξη νέων μεθόδων παρασκευής βελτιωμένων μεμβρανών και ηλεκτροδίων με στόχο την περαιτέρω βελτίωση της απόδοσης και την επακόλουθη μείωση του συνολικού κόστους [106, 109, 110].

3.7.3.2 Κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη

Το οξείδιο του ζirkονίου σταθεροποιημένο με 8-9% οξείδιο του υτρίου (Yttria Stabilized Zirconia-YSZ), είναι ο πλέον συνηθής στερεός ηλεκτρολύτης για κυψέλες καυσίμου SOFCs, επειδή παρουσιάζει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα (αριθμός μεταφοράς O²⁻ κοντά στη μονάδα) σε ένα ευρύ φάσμα μερικών πιέσεων οξυγόνου (1 έως 10⁻²⁰ ατμόσφαιρες). Η YSZ, εμφανίζει επίσης ικανοποιητική ιοντική αγωγιμότητα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (900-1000 °C). Για

το λόγο αυτό, για την κατασκευή της συνολικής διάταξης της συστοιχίας SOFCs απαιτούνται ακριβή κράματα που να αντέχουν τις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, αυξάνοντας κατ' αυτό τον τρόπο αισθητά το κόστος. Αυτό το συγκεκριμένο κόστος, θα ήταν δυνατό να μειωθεί, εάν ελαττωνόταν η απαιτούμενη θερμοκρασία λειτουργίας στους 600-800 °C, επιτρέποντας τη χρήση λιγότερο ακριβών υλικών, όπως π.χ. ο ανοξειδωτός χάλυβας. Για να μειωθεί η θερμοκρασία λειτουργίας, πρέπει είτε να βελτιωθεί η αγωγιμότητα της YSZ παρασκευάζοντας λεπτότερους στερεούς ηλεκτρολύτες, είτε να αναπτυχθούν και να εξεταστούν εναλλακτικά υλικά ως στερεοί ηλεκτρολύτες (π.χ. οξείδιο του ζirkονίου ενισχυμένο με οξείδιο του σκανδίου, SDZ, οξείδιο του δημητρίου ενισχυμένο με οξείδιο του γαδολινίου, GDC) που θα επιτυγχάνουν υψηλές τιμές ιοντικής αγωγιμότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες. Για να μειωθεί η αντίσταση του ηλεκτρολύτη, η έρευνα έχει επικεντρωθεί κυρίως στη μείωση του πάχους του ηλεκτρολύτη από 150 μm σε λιγότερο από 20 μm, χρησιμοποιώντας διάφορες εναλλακτικές τεχνικές και μεθόδους [106, 109, 110, 128].

Τα ανοδικά ηλεκτρόδια των κυψελών καυσίμου SOFC, παρασκευάζονται από σύνθετα κονιοποιημένα μίγματα κεραμικών υλικών στερεών ηλεκτρολυτών, όπως οι YSZ, GDC ή SDC και οξειδίου του νικελίου (κεραμομεταλλικά μίγματα). Το οξείδιο του νικελίου, ανάγεται στη μεταλλική του μορφή πριν από τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου. Η δομή του στερεού ηλεκτρολύτη, παρεμποδίζει τη συσσωμάτωση των σωματιδίων του μετάλλου (Ni), ενώ ταυτόχρονα καθιστά το ηλεκτρόδιο θερμικά συμβατό με το στερεό ηλεκτρολύτη.

Τα ανοδικά ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές SOFCs, αποτελούνται από νικέλιο, σε ποσοστό περίπου 40%, μετά την αναγωγή του νικελίου. Η δομή της ανόδου, παρασκευάζεται συνήθως με ένα πορώδες 20-40% (ειδική επιφάνεια 5-20 m²/g) για να διευκολύνεται η διάχυση των αντιδρώντων και προϊόντων χημικών ειδών. Όσον αφορά στην κάθοδο, ως ηλεκτρόδιο χρησιμοποιείται, συνήθως, το μικτό οξείδιο τύπου περοβοκίτη Λανθανίου, Στροντίου, Μαγνησίου (LSM), το οποίο έχει παρεμφερή συντελεστή θερμικής διαστολής με τη YSZ και εμφανίζει ικανοποιητική απόδοση σε θερμοκρασίες άνω των 800 °C.

Για λειτουργία σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία μία ευρεία γκάμα περοβοκιτικών υλικών που θα ήταν δυνατό να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια καθόδου (π.χ. περοβοκίτικα οξείδια Λανθανίου-Στροντίου-Σιδήρου (LSF), Λανθανίου-

Στροντίου-Κοβαλτίου-Σιδήρου (LSCF), Λανθανίου-Στροντίου-Μαγνησίου-Σιδήρου (LSMF) κ.ά.) [106, 109, 139-141].

Οι ηλεκτρικές διασυνδέσεις (συνήθως οξείδιο του Χρωμίου ενισχυμένο με οξείδιο του Λανθανίου) που πρέπει να χρησιμοποιηθούν για τη διασύνδεση των μοναδιαίων κυψελών καυσίμου σε μία συστοιχία SOFC, θα πρέπει να είναι χημικά και μορφολογικά σταθερές, τόσο σε οξειδωτικές όσο και σε αναγωγικές συνθήκες, ενώ ο συντελεστής θερμικής διαστολής θα πρέπει να είναι παρεμφερής με τα υπόλοιπα υλικά που απαρτίζουν την κυψέλη καυσίμου. Το υλικό που θα χρησιμοποιηθεί για τη στεγανότητα των θαλάμων της ανόδου και της καθόδου, τόσο μεταξύ τους όσο και με το ατμοσφαιρικό περιβάλλον, θα πρέπει επίσης να διαθέτει παρόμοιο συντελεστή θερμικής διαστολής με τα υπόλοιπα υλικά και χημική συμβατότητα με τα υπόλοιπα τμήματα της συστοιχίας και των αέριων μιγμάτων. Επιπλέον, θα πρέπει να είναι ηλεκτρικά μονωμένο για να αποτραπεί οποιαδήποτε πιθανότητα βραχυκυκλώματος [106, 109].

Οι κυψέλες καυσίμου SOFCs επίπεδης γεωμετρίας (planar SOFCs), αποτελούνται από επίπεδα, πολύ λεπτά κεραμικά δισκία, επιτρέποντας την επίτευξη εξαιρετικά υψηλών πυκνοτήτων ισχύος σε θερμοκρασίες των 800 °C ή και σε ακόμη χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Οι κυψέλες καυσίμου SOFCs επίπεδης γεωμετρίας, μπορούν να είναι υποστηριγμένες είτε στο ηλεκτρόδιο είτε στον ηλεκτρολύτη. Οι υποστηριγμένες στο στερεό ηλεκτρολύτη κυψέλες καυσίμου, χρησιμοποιούν μεμβράνες YSZ πάχους περίπου 100 μm, των οποίων η συνεισφορά στη συνολική ωμική αντίσταση του συστήματος εξακολουθεί να είναι ιδιαίτερα σημαντική, ακόμα και στη θερμοκρασία των 900 °C. Στις υποστηριγμένες στο ηλεκτρόδιο κυψέλες καυσίμου, το υπόστρωμα μπορεί να είναι είτε η άνοδος είτε η κάθοδος. Σε αυτές τις διατάξεις, ο στερεός ηλεκτρολύτης έχει πάχος 5-30 μm, ενώ το πάχος του ηλεκτροδίου μπορεί να είναι μεταξύ 250 μm-2 mm. Στην περίπτωση των κυψελών καυσίμου υποστηριγμένων στο ηλεκτρόδιο της καθόδου, οι συντελεστές θερμικής διαστολής του ηλεκτρολύτη YSZ και του περοβοκίτη LSM είναι παρόμοιοι και συνεπώς, δεν υπάρχει κανένας περιορισμός όσον αφορά στην παρασκευή πολύ λεπτών υμενίων στερεού ηλεκτρολύτη. Αντίθετα, στις περιπτώσεις των υποστηριγμένων στην άνοδο κυψελών καυσίμου, όπου ο συντελεστής θερμικής διαστολής των κεραμομεταλλικών μιγμάτων Ni-YSZ είναι μεγαλύτερος από αυτό του ηλεκτρολύτη YSZ, το λεπτότερο πάχος ηλεκτρολύτη που μπορεί να παρασκευαστεί δεν δύναται να είναι μικρότερο των 30 μm [106, 109].

Οι κυψέλες καυσίμου SOFCs κυλινδρικής γεωμετρίας, έχουν το πλεονέκτημα ότι δεν απαιτούν ιδιαίτερες διατάξεις για τη στεγανοποίηση των θαλάμων της ανόδου και της καθόδου, επιτρέποντας έτσι τη λειτουργία σε ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες και κατά συνέπεια, την επίτευξη υψηλών πυκνοτήτων ισχύος. Ο κλειστός από τη μία πλευρά σωλήνας του στερεού ηλεκτρολύτη, ο οποίος βρίσκεται υποστηριγμένος στο ηλεκτρόδιο της καθόδου, κατασκευάζεται αρχικά με εξώθηση (extrusion) και στη συνέχεια με πυροσυσσωμάτωση σε υψηλή θερμοκρασία. Το υλικό ηλεκτρικής διασύνδεσης των μοναδιαίων κυψελών καυσίμου, τοποθετείται στο σωλήνα της καθόδου ως ένα λεπτό υμένιο πριν από την εναπόθεση του στερεού ηλεκτρολύτη. Με χρήση συμβατικών τεχνικών, όπως η ηλεκτροχημική εναπόθεση ατμών (EVD), η επίστρωση ταινίας (tape casting) ή άλλες καινοτόμες τεχνικές επεξεργασίας και διαμόρφωσης κεραμικών, είναι δυνατό να παρασκευαστούν σωλήνες στερεού ηλεκτρολύτη με πάχος περίπου 40 μm. Στη συνέχεια, το υλικό της ανόδου, εναποτίθεται με χρήση κατάλληλων αιωρημάτων και τεχνικών [106, 109].

Το δυναμικό λειτουργίας μίας κυψέλης καυσίμου SOFC, μειώνεται γραμμικά με την πυκνότητα ρεύματος, από έναν ενδεικτικό συντελεστή 0.73 mV/mA/cm² στους 1000 °C και για τα συνήθη υλικά και πάχη αυτών των υλικών. Οι απώλειες δυναμικού στις κυψέλες καυσίμου SOFCs, οφείλονται πρώτιστα στις ωμικές απώλειες (45, 18, 12 και 25% από την κάθοδο, την άνοδο, τον ηλεκτρολύτη, και το υλικό ηλεκτρικής διασύνδεσης, αντίστοιχα). Η απώλεια δυναμικού εξαρτάται επίσης ισχυρά και από τη θερμοκρασία λειτουργίας. Η απόδοση βελτιώνεται με τη χρήση καθαρού O₂ παρά του αέρα ως οξειδωτικό μίγμα, από το οποίο συμπεραίνεται ότι η υπέρταση συγκέντρωσης είναι σημαντική κατά τη διάρκεια της αναγωγής του O₂ του αέρα στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Αν και τόσο το H₂ όσο και το CO μπορούν να θεωρηθούν ως καύσιμα, το θεωρητικό δυναμικό για το H₂ υπερβαίνει αυτό του CO σε θερμοκρασίες πάνω από 800 °C. Συνεπώς, αύξηση του περιεχόμενου H₂ στο μίγμα τροφοδοσίας συνεπάγεται υψηλότερο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος και κατά συνέπεια υψηλότερες αποδόσεις. Επιπλέον, χαμηλές συγκεντρώσεις H₂ ή/και CO αυξάνουν την υπέρταση συγκέντρωσης, και κατ' αυτό τον τρόπο το δυναμικό της κυψέλης καυσίμου μειώνεται με την αξιοποίηση του καυσίμου. Ο παράγοντας χρήσης του καυσίμου και του οξειδωτικού, είναι συνήθως της τάξης του 85 και 25%, αντίστοιχα. Τα τυπικά χαρακτηριστικά λειτουργίας των μικρής κλίμακας (μέχρι 5 kW_e) κυψελών καυσίμου SOFCs, κυμαίνονται μεταξύ 0.6-0.79 V, στα 0.2-0.8 A/cm² στους 750-800 °C, επιτυγχάνοντας πυκνότητες ισχύος της τάξης των 0.16-0.55 W/cm². Όταν οι συγκεκριμένες διατάξεις συνδυάζονται με αεριοστρόβιλους, αναμένεται να επιτυγχάνονται ηλεκτρικές αποδόσεις της

τάξης των 60-70%, ενώ η απόδοση συμπαραγωγής είναι δυνατό να κυμανθεί μεταξύ 80-85%. Η ανθεκτικότητα των κυψελών καυσίμου SOFCs, εξαρτάται από την επιλεγόμενη γεωμετρία και τις συνθήκες λειτουργίας. Σε εργαστηριακές, ή/και πιλοτικές δοκιμές, έχει επιτευχθεί διάρκεια ζωής μέχρι 8 ετών, σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης. Όμως, περισσότεροι από 50 on/off κύκλοι μπορούν να προκαλέσουν ανεπανόρθωτη ζημία στα συστήματα SOFCs, λόγω των επικείμενων θερμικών εντάσεων [106, 109, 142-145].

3.7.3.3 Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων

Οι κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων MCFCs, μπορούν να λειτουργούν αποτελεσματικά με μίγματα καυσίμων που περιέχουν CO₂, δηλαδή με μίγματα που μπορούν να προέρχονται είτε από την αναμόρφωση των υδρογονανθράκων είτε από την αεριοποίηση του άνθρακα/λιγνίτη και της βιομάζας, μολονότι η ανάγκη για CO₂ στην κάθοδο απαιτεί είτε τη μεταφορά του από την έξοδο της ανόδου (συνήθως πρακτική) είτε την παραγωγή του από την καύση των απαερίων της ανόδου. Ο ηλεκτρολύτης των κυψελών καυσίμου MCFCs, αποτελεί ένα συνδυασμό αλκαλικών ανθρακικών αλάτων, που διατηρούνται σε μια κεραμική μήτρα από LiAlO₂. Η μήτρα του ηλεκτρολύτη, μπορεί να είναι είτε α- ή γ-LiAlO₂. Οι κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων MCFCs, λειτουργούν σε θερμοκρασίες μεταξύ 600-700 °C, όπου τα ανθρακικά άλατα σχηματίζουν ένα τηγμένο άλας, το οποίο είναι αγωγός ιόντων CO₃²⁻. Η σύνθεση του ηλεκτρολύτη, επιδρά σημαντικά στην απόδοση και την αντοχή των κυψελών καυσίμου MCFCs, καθώς ευθύνεται για το μεγαλύτερο ποσοστό (>70%) των ωμικών απωλειών στην κυψέλη καυσίμου. Οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται, είναι συνήθως μίγματα ανθρακικών αλάτων καλίου/λίθιου (Li₂CO₃/K₂CO₃-62:38 mol %), για λειτουργία σε ατμοσφαιρική πίεση και ανθρακικά άλατα νατρίου/λίθιου (Li₂CO₃/Na₂CO₃-52:48 έως 60:40 mol %), για λειτουργία σε υψηλότερες πιέσεις [106, 109, 128, 146, 147].

Οι προηγμένοι άνοδοι Ni περιέχουν Cr, για να εξαλείψουν το πρόβλημα της συσσωμάτωσης. Εντούτοις, οι δι-μεταλλικοί άνοδοι Ni-Cr, παρουσιάζουν ευαισθησία σε μηχανικές καταπονήσεις, ενώ το χρώμιο μπορεί να διαβρωθεί από το Li που υφίσταται στον ηλεκτρολύτη και να καταναλώσει το συγκεκριμένο ανθρακικό άλας. Οι τεχνολογικά προηγμένες κάθοδοι, αποτελούνται από lithiated-NiO. Η διάλυση της καθόδου, είναι πιθανώς ο κυριότερος παράγοντας που περιορίζει τη διάρκεια ζωής των κυψελών καυσίμου MCFCs, ιδιαίτερα σε συνθήκες λειτουργίας υπό πίεση. Οι διπολικοί δίσκοι, αποτελούνται από το διαχωριστή, τους συλλέκτες ρεύματος και το υλικό στεγανοποίησης. Οι διπολικοί

δίσκοι κατασκευάζονται συνήθως από λεπτά φύλλα κράματος ανοξειδωτού χάλυβα που επικαλύπτεται από τη μια πλευρά με επίστρωση Ni, υμένιο το οποίο παραμένει σταθερό και αναλλοίωτο στο αναγωγικό περιβάλλον της ανόδου [106, 109, 146].

Για να επιτευχθεί ικανοποιητική αγωγιμότητα, απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας. Οι περισσότερες συστοιχίες κυψελών καυσίμου MCFCs, λειτουργούν στους 650 °C, έτσι ώστε να επιτυγχάνονται υψηλές αποδόσεις και να αυξάνεται η διάρκεια ζωής της συστοιχίας. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 650 °C, αυξάνονται οι απώλειες του ηλεκτρολύτη, λόγω της εξάτμισής του και της έντονης διάβρωσης των υλικών. Το δυναμικό των κυψελών καυσίμου MCFCs, ποικίλλει, ανάλογα με τη σύσταση των αερίων μιγμάτων τροφοδοσίας. Η αύξηση της μετατροπής των αντιδρώντων οδηγεί γενικά σε μείωση της απόδοσης της κυψέλης καυσίμου. Η ηλεκτροχημική αντίδραση στην κάθοδο, περιλαμβάνει την κατανάλωση δύο moles CO₂ για κάθε mol O₂ και αυτή η αναλογία παρέχει τη βέλτιστη απόδοση της καθόδου [106, 109, 146].

Η σταθερότητα των κυψελών καυσίμου MCFCs, αποτελεί ένα κρίσιμο ζήτημα το οποίο θα πρέπει να αντιμετωπιστεί για την επιτυχή εμπορευματοποίηση των συγκεκριμένων διατάξεων. Ως στόχος, θεωρείται ότι η υποβάθμιση του δυναμικού της κυψέλης καυσίμου δε θα πρέπει να ξεπερνά τα 15 mV/a, για διάρκεια λειτουργίας 5 ετών. Οι σημερινές διατάξεις MCFCs, εμφανίζουν μια μέση υποβάθμιση του δυναμικού λειτουργίας τους της τάξης των 40 mV/a. Σε πλήρη λειτουργία, μία κυψέλη καυσίμου MCFC, μπορεί να επιτύχει απόδοση μέχρι 55%, η οποία μειώνεται σε μικρά φορτία. Οι συμβατικές κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων MCFCs, λειτουργούν σε ένα εύρος 100 - 200 mA/cm² και σε δυναμικό 750-900 mV/μοναδιαία κυψέλη, επιτυγχάνοντας πυκνότητες ισχύος μεγαλύτερες από 150 mW/cm² [106, 109, 146].

3.7.3.4 Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος

Οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος PAFCs, αποτελούν την πρώτη ουσιαστικά τεχνολογία κυψελών καυσίμου που εμπορευματοποιήθηκε. Η συγκεκριμένη κατηγορία κυψελών καυσίμου, αντιπροσώπευε σχεδόν το 40% των εγκατεστημένων μονάδων κυψελών καυσίμου το 2004 [148]. Η δυναμικότητα των περισσότερων επιδεικτικών μονάδων PAFCs, κυμαινόταν μεταξύ 50-200 kW. Ωστόσο, θα πρέπει να επισημανθεί ότι έχουν κατασκευαστεί τόσο μεγαλύτερες μονάδες (1-10 MW) όσο και μικρότερα συστήματα PAFCs (1-10 kW) [149, 150]. Η διάρκεια ζωής των κυψελών καυσίμου PAFCs, έχει αποδειχθεί ότι προσεγγίζει τα 5

έτη, στα οποία η υποβάθμιση της απόδοσής του δεν ξεπερνά το 5%. Η τεχνολογία παρασκευής των ηλεκτροδίων/ηλεκτρολυτών φωσφορικού οξέος που χρησιμοποιούνται στα PAFCs, θεωρείται ότι βρίσκεται σε στάδιο ωρίμανσης. Εντούτοις, απαιτείται περαιτέρω αύξηση της πυκνότητας ισχύος και μείωση του κόστους, ώστε να είναι ανταγωνιστικές από οικονομικής απόψεως [106, 109, 128].

Ο ηλεκτρολύτης στις κυψέλες καυσίμου PAFCs, αποτελείται από ένα πυκνό (μέχρι και 100%) διάλυμα H_3PO_4 , το οποίο τοποθετείται σε μήτρα από καρβίδιο του πυριτίου. Ο συγκεκριμένος ηλεκτρολύτης, είναι αγωγός πρωτονίων. Η σχετική σταθερότητα του πυκνού διαλύματος H_3PO_4 , είναι υψηλή, επιτρέποντας στις κυψέλες καυσίμου PAFCs να λειτουργούν σε θερμοκρασίες μέχρι τους 220 °C. Τα συμβατικά συστήματα PAFCs, λειτουργούν μεταξύ 150 και 220 °C, επειδή σε χαμηλότερες θερμοκρασίες η αγωγιμότητα του διαλύματος H_3PO_4 είναι χαμηλή. Επιπλέον, σε χαμηλές θερμοκρασίες, είναι πιθανή η δηλητηρίαση του ανοδικού ηλεκτροδίου (Pt) από το μονοξείδιο του άνθρακα, όπως σημειώθηκε και στην περίπτωση των PEMFCs. Το ηλεκτρόδιο της ανόδου, αποτελείται από Λευκόχρυσο, Pt, ο οποίος υποστηρίζεται σε άνθρακα (carbon black). Η περιεκτικότητα σε Pt, είναι περίπου ίση με 0.1 mg/cm², στην περίπτωση του ανοδικού ηλεκτροδίου και 0.50 mg Pt/cm², στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Επίσης, ως καθοδικά ηλεκτρόδια έχουν εξεταστεί μέταλλα μετάπτωσης (π.χ. σίδηρος, κοβάλτιο), οργανικά μακροκυκλικά μόρια (τετραμεθοξυφαινολοπορφυρίνες, φθαλοκυανίδια, κ.ά.) και κράματα Pt με μέταλλα μετάπτωσης, όπως τα Ti, Cr, V και Zr. Τα ηλεκτρόδια, εκτός του ηλεκτροκαταλύτη, περιέχουν και 30-50% κ.β. πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE), το οποίο αποτελεί υλικό σύνδεσης (binder) που χρησιμοποιείται για τη διαμόρφωση και τη διατήρηση της δομής του ηλεκτροδίου. Οι διπολικοί δίσκοι, διαχωρίζουν τις μοναδιαίες κυψέλες καυσίμου και τις συνδέουν ηλεκτρικά, διαμορφώνοντας ταυτόχρονα τα απαραίτητα κανάλια διάχυσης των αερίων μιγμάτων [106, 109].

Μια από τις σημαντικότερες αιτίες υποβάθμισης της απόδοσης των κυψελών καυσίμου PAFCs, είναι η πλημμύριση και η ξήρανση των ηλεκτροδίων, λόγω της μετακίνησης του H_3PO_4 μεταξύ της μήτρας και των ηλεκτροδίων κατά τη διάρκεια του κύκλου πλήρωσης της κυψέλης καυσίμου. Η χημειορόφηση του μονοξειδίου του άνθρακα, επηρεάζει τα ηλεκτρόδια Pt που δρουν και ως οι καταλύτες των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Τόσο η θερμοκρασία όσο και η συγκέντρωση του CO, επιδρούν σημαντικά σε αυτό το φαινόμενο, ενώ τόσο το H₂S όσο και το COS, μειώνουν δραματικά την ενεργότητα των

χρησιμοποιούμενων καταλυτικών συστημάτων. Η αύξηση της πίεσης, ενισχύει την απόδοση των κυψελών καυσίμου PAFCs, λόγω της χαμηλότερης υπέρτασης συγκέντρωσης στην κάθοδο και κατά συνέπεια της αύξησης του αντιστρεπτού δυναμικού της κυψέλης καυσίμου. Η αύξηση στη θερμοκρασία, έχει επίσης ευεργετική επίδραση στην απόδοση (0.55-1.15 mV/°C), επειδή μειώνονται συνολικά οι υπερτάσεις, ενώ βελτιώνεται ταυτόχρονα η κινητική της αναγωγής του οξυγόνου [106, 109].

Το δυναμικό που είναι δυνατό να επιτευχθεί στις κυψέλες καυσίμου PAFCs, μειώνεται λόγω των ωμικών αντιστάσεων και των υπερτάσεων ενεργοποίησης και συγκέντρωσης, οι οποίες αυξάνονται με την πυκνότητα ρεύματος κατά έναν παράγοντα 0.45-0.75 mV/mA/cm², για ατμοσφαιρική πίεση, και 0.4-0.5 mV/mA/cm², για λειτουργία σε υψηλές πιέσεις (μέχρι 8 bar). Το μεγαλύτερο ποσοστό της υπέρτασης, οφείλεται στην κάθοδο και είναι μεγαλύτερο χρησιμοποιώντας αέρα (560 mV σε 300 mA/cm²) αντί για καθαρό οξυγόνο (480 mV σε 300 mA/cm²). Η υπέρταση λόγω της ανόδου είναι πολύ χαμηλή (-4 mV/100 mA/cm²) χρησιμοποιώντας καθαρό H₂ ως καύσιμο. Οι ωμικές απώλειες είναι επίσης σχετικά μικρές και συγκεκριμένα ανέρχονται περίπου σε 12 mV για 100 mA/cm² πυκνότητα ρεύματος. Οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος PAFCs, λειτουργούν συνήθως σε πυκνότητες ρεύματος μεταξύ 100-450 mA/cm² και σε δυναμικά 600-800 mV/μοναδιαία κυψέλη, επιτυγχάνοντας πυκνότητες ισχύος 100-330 mW/cm² και ηλεκτρικές αποδόσεις 40-55%, ως προς την ανώτερη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου, HHV [106, 109, 151].

3.7.3.5 Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου

Οι αλκαλικές κυψέλες καυσίμου AFCs, ήταν η πρώτη τεχνολογία κυψελών καυσίμου που εφαρμόστηκε στην πράξη και συγκεκριμένα στις διαστημικές αποστολές της NASA από τις αρχές της δεκαετίας του '60 [106]. Το κυριότερο πλεονέκτημα των κυψελών καυσίμου AFCs, είναι η ταχεία κινητική των αντιδράσεων, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την επίτευξη υψηλότερων δυναμικών και κατά συνέπεια, υψηλότερων αποδόσεων, σε σχέση με τους υπόλοιπους τύπους κυψελών καυσίμου [152]. Εντούτοις, αυτά τα πλεονεκτήματα εξαλείφονται, όταν οι AFCs τροφοδοτούνται με καύσιμο φυσικό αέριο [151]. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται, αποτελείται από πυκνό (85 wt%) διάλυμα KOH, στις υψηλών θερμοκρασιών κυψέλες καυσίμου AFCs (~250°C), ή από αραιό (35-50% κ.β.) διάλυμα KOH, στις αλκαλικές κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών (<120 °C). Το διάλυμα KOH, διατηρείται και αυτό, όπως στις δύο προηγούμενες περιπτώσεις, σε μια μήτρα αμιάντου. Το CO, αποτελεί και στην συγκεκριμένη περίπτωση δηλητήριο, ενώ

επιπλέον το CO₂ αντιδρά με KOH παράγοντας K₂CO₃. Συνεπώς, ακόμη και οι μικροποσότητες του περιβαλλοντικού CO₂, μπορούν να αποβούν καταστρεπτικές για την απόδοση και τη διάρκεια ζωής της κυψέλης καυσίμου. Η περιορισμένη διάρκεια ζωής, η οποία οφείλεται κυρίως στην παρουσία ατμοσφαιρικού CO₂, καθώς επίσης και το κόστος της απομάκρυνσης του CO₂, τόσο στον αέρα όσο και στα καύσιμα, δικαιολογούν τις περιορισμένες εφαρμογές των κυψελών καυσίμου AFCs [106, 154, 155]. Εντούτοις, το κόστος των AFCs, μπορεί να μειωθεί σημαντικά και να βελτιστοποιηθούν οι μέθοδοι παρασκευής των υλικών, από τα οποία απαρτίζεται [151, 156, 157].

Ο ηλεκτρολύτης στις κυψέλες καυσίμου AFCs, αποτελείται από ένα υδατικό διάλυμα KOH, συγκέντρωσης 6-12 N. Ο ηλεκτρολύτης με 35% περιεκτικότητα σε KOH (περίπτωση χαμηλών θερμοκρασιών AFCs), ανατροφοδοτείται συνήθως από μια δεξαμενή που τοποθετείται στην πλευρά της ανόδου. Η μήτρα του ηλεκτρολύτη, η οποία αποτελείται από αμιάντο, ουσιαστικά λειτουργεί και ως διαχωριστής των αερίων μιγμάτων του καυσίμου και του οξειδωτικού. Στις περισσότερες περιπτώσεις, ως ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται ευγενή μέταλλα σε υψηλές περιεκτικότητες (δηλ. 80% Pt-20% Pd). Επίσης, έχουν δοκιμαστεί, ως ηλεκτροκαταλύτες, και μη ευγενή μέταλλα, όπως Ni και Ag με ιδιαίτερα υψηλή ειδική επιφάνεια καθώς και μικτά οξείδια τύπου σπινελίου και περοβοκίτη. Οι περιεκτικότητες σε ευγενή μέταλλα, είναι της τάξης των 5 g/m². Ο ηλεκτροκαταλύτης, είναι διεσπαρμένος σε πορώδη ηλεκτρόδια άνθρακα. Μια τυπική διάταξη AFC, περιλαμβάνει επίσης τους συλλέκτες ρεύματος από νικέλιο καθώς και τους διπολικούς δίσκους, οι οποίοι αποτελούνται από μαγνήσιο με επίστρωση χρυσού [106, 109].

Στην άνοδο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο είτε καθαρό H₂ ή αμμωνία, υπό τη μορφή των προϊόντων διάσπασής της, δηλαδή μίγμα με 25% N₂, 75% H₂ και μικρές ποσότητες NH₃. Λόγω του υψηλού ποσοστού διάχυσης του υδρογόνου, στην περίπτωση της τροφοδοσίας με NH₃, το δυναμικό της κυψέλης μειώνεται σε μικρό βαθμό σε μέσες πυκνότητες ρεύματος. Ο καθαρισμός του αερίου από τα ανθρακούχα υπολείμματα, θεωρείται απαραίτητος στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ως καύσιμο το H₂ [106, 109].

Το δυναμικό λειτουργίας των αλκαλικών κυψελών καυσίμου AFC, κυμαίνεται μεταξύ 0.6 - 0.85 V, σε πυκνότητες ρεύματος 100-250 mA/cm², όπου επιτυγχάνονται πυκνότητες ισχύος της τάξεως των 60-180 mW/cm² [151, 153, 156]. Οι κυψέλες καυσίμου AFCs, δεν έχουν εμπορευματοποιηθεί έως σήμερα, γεγονός που αποδίδεται στα προβλήματα που σχετίζονται με τη διάρκεια ζωής και την υποβάθμιση της απόδοσης λόγω της παρουσίας του CO₂ [156,

157]. Ο βαθμός υποβάθμισης, κυμαίνεται μεταξύ 160-200 mV/a και η διάρκεια ζωής μεταξύ 4000-10000 h λειτουργίας (περίπου μισό με ένα έτος) [151, 153]. Εντούτοις, η μέση διάρκεια ζωής της συστοιχίας, δεν υπερβαίνει τις 4000 h. Για την εμπορευματοποίηση των κυψελών καυσίμου AFCs σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, και λαμβάνοντας υπόψη τα σχετιζόμενα οικονομικά μεγέθη, θα πρέπει η διάρκεια ζωής των συγκεκριμένων διατάξεων να υπερβεί τις 40000 h [106, 109].

3.8 Κυψέλες Καυσίμου Στερεών Οξειδίων Πρωτονιακής Αγωγιμότητας (H⁺-SOFC)

3.8.1 Εισαγωγή

Οι κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC), είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις που επιτρέπουν την απευθείας μετατροπή της χημικής ενέργειας ενός καυσίμου σε ηλεκτρική, παρακάμπτοντας τους θερμοδυναμικούς περιορισμούς που διέπουν τις συμβατικές θερμικές μηχανές, ενώ, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας τους (800-1000 °C), παρουσιάζουν σχετική ευελιξία ως προς το χρησιμοποιούμενο καύσιμο και επιτυγχάνουν αποδόσεις μετατροπής ενέργειας που ξεπερνούν το 60% της θερμογόνου δύναμης του καυσίμου, περικλείοντας ταυτόχρονα το πλεονέκτημα της ταυτόχρονης συμπαραγωγής υψηλής ποιότητας θερμότητας.

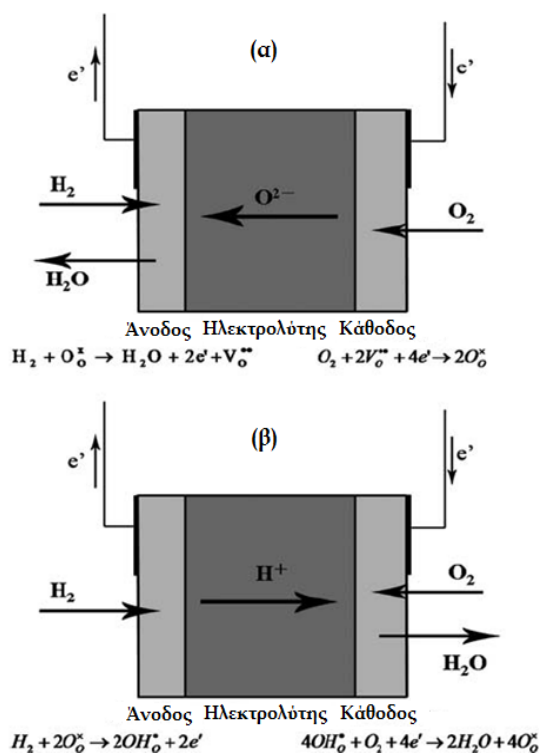
Μια κυψέλη καυσίμου τύπου SOFC αποτελείται, από δύο ηλεκτρόδια τα οποία βρίσκονται σε επαφή (εκατέρωθεν) με ένα συμπαγή κεραμικό ηλεκτρολύτη. Στα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου, λαμβάνουν χώρα οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, ενώ ο στερεός ηλεκτρολύτης επιτρέπει την διέλευση των ιόντων μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων. Ανάλογα με τον τύπο των ιόντων (ανιόντα οξυγόνου ή πρωτόνια) που μεταφέρονται μέσω του ηλεκτρολύτη, οι SOFCs διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- Κυψέλες Καυσίμου Στερεών Οξειδίων Ιόντων Οξυγόνου (O-SOFC) και,
- Κυψέλες Καυσίμου Στερεών Οξειδίων Πρωτονιακής Αγωγιμότητας (H⁺-SOFC).

Στο Σχήμα 3.13, παρουσιάζονται τα διαγράμματα λειτουργίας των O-SOFC και των H-SOFC καθώς επίσης και οι αντίστοιχες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου [158-161].

Ο ηλεκτρολύτης, κατέχει σημαντικό ρόλο στην απόδοση των κυψελών καυσίμου, λόγω της συμβολής του στην αναπτυσσόμενη εσωτερική ωμική αντίσταση. Για τη βέλτιστη απόδοση

των κυψελών, ο ηλεκτρολύτης θα πρέπει να έχει πολύ πυκνή δομή (να είναι αρκετά συμπαγής), προκειμένου να ελαχιστοποιείται η εσωτερική του αντίσταση, καθώς επίσης και να παρουσιάζει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα στις απαιτούμενες θερμοκρασίες λειτουργίας, ενώ η ηλεκτρονιακή του αγωγιμότητα θα πρέπει να είναι αμελητέα. Η πλέον καθιερωμένη τεχνολογία των κυψελών καυσίμου SOFC, βασίζεται στη χρήση οξειδίου του ζιρκονίου σταθεροποιημένου με 8-9% οξειδίου του υτρίου (Yttria Stabilized Zirconia, YSZ) ως στερεού ηλεκτρολύτη, το οποίο απαιτεί θερμοκρασίες λειτουργίας της τάξεως των 800-1000 °C. Αυτές όμως οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, απαιτούν τη χρήση ακριβών υλικών, ως υλικών διασύνδεσης των μοναδιαίων κυψελών καυσίμου σε μία συστοιχία κυψελών καυσίμου, προκαλούν θερμικές καταπονήσεις και απαιτούν μεγάλα χρονικά διαστήματα εκκίνησης, καθώς επίσης και μεγάλα ποσά ενέργειας, προκειμένου να θερμανθεί η κυψέλη καυσίμου έως την επιθυμητή θερμοκρασία λειτουργίας, κατά την εκκίνηση [162].



Σχήμα 3.13: Αρχή λειτουργίας O⁻-SOFCs και H⁺-SOFCs [161].

Μέχρι σήμερα, τα περισσότερα εμπόδια προς την εμπορευματοποίηση των κυψελών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC), προκύπτουν, κατά βάση, από τις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας τους. Γι' αυτό το λόγο, μεγάλο μέρος της έρευνας έχει στραφεί προς την κατεύθυνση της μείωσης της θερμοκρασίας λειτουργίας τους, με στόχο την περαιτέρω μείωση του αρχικού τους κόστους, καθώς επίσης και του κόστους λειτουργίας

τους [160]. Η ανάπτυξη κυψελών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC), οι οποίες θα μπορούν να λειτουργούν σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες (Intermediate Temperature, IT 450-650 °C), ενδέχεται να οδηγήσει σε ορισμένα σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως:

- Η χρήση φερρίτη ως υλικό διασύνδεσης των μοναδιαίων κυψελών καυσίμου, αντί των ακριβών και μηχανικά ευαίσθητων (εύθραυστων) κεραμικών υλικών
- Η ευκολότερη και πιο αξιόπιστη στεγανοποίηση των θαλάμων της ανόδου και της καθόδου καθώς και των μοναδιαίων κυψελών καυσίμου
- Η γρήγορη εκκίνηση
- Η μείωση των θερμικών καταπονήσεων
- Η μείωση της πυροσυσσώματωσης των ηλεκτροδίων
- Η δυνατότητα ανάπτυξης μικρο-δομημένων κυψελών SOFC για παραγωγή ενέργειας σε φορητές εφαρμογές.

Από την άλλη μεριά όμως, η μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας των κυψελών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC), οδηγεί σε δύο σημαντικά προβλήματα που σχετίζονται με την αύξηση της ωμικής αντίστασης του ηλεκτρολύτη και με την αύξηση των υπερτάσεων των ηλεκτροδίων, καθότι η μεταφορά των ιόντων διαμέσου των κεραμικών ηλεκτρολυτών και οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο όριο των τριών φάσεων (trb) στην τριεπίφανεια ηλεκτρολύτη, ηλεκτροδίου και αέριας φάσης είναι διεργασίες οι οποίες ενεργοποιούνται, γεικότερα, μέσω της θερμοκρασίας.

Η αντίσταση του ηλεκτρολύτη, μπορεί να μειωθεί είτε με μείωση του πάχους του ηλεκτρολύτη, είτε με χρήση εναλλακτικών υλικών με υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα στην περιοχή των ενδιάμεσων (IT) θερμοκρασιών. Προς αυτή την κατεύθυνση, η ανάπτυξη νέων υλικών, καθώς και τεχνικών εναπόθεσης του ηλεκτρολύτη σε λεπτά υμένα (φιλμ), είναι προκλήσεις που πρέπει να αντιμετωπιστούν, προκειμένου να αναπτυχθούν SOFCs που λειτουργούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [162, 163].

Για πολλά χρόνια, η έρευνα της επιστήμης υλικών ήταν, κυρίως, εστιασμένη στην εύρεση εναλλακτικών ηλεκτρολυτών του YSZ για χρήση τους σε O-SOFC. Πρόσφατα όμως, το ενδιαφέρον φαίνεται να έχει οδηγηθεί προς την κατεύθυνση της ανάπτυξης κεραμικών υλικών στερεών ηλεκτρολυτών πρωτονιακής αγωγιμότητας και πιο συγκεκριμένα, στην οικογένεια των μικτών οξειδίων τύπου περοβοκίτη. Αυτά τα υλικά, είναι ευρέως γνωστά ως

“Πρωτονιακοί Αγωγοί Υψηλών Θερμοκρασιών (High Temperature Proton Conductors, HTPC)”, προς διαχωρισμό τους από τα Πρωτονιακής Αγωγιμότητας Πολυμερή Υλικά (Proton Conducting Polymers) των κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC), τα οποία λειτουργούν σε θερμοκρασίες μικρότερες των 100 °C.

Οι HTPCs, παρουσιάζουν πρωτονιακή αγωγιμότητα, όταν εκτίθενται σε ατμόσφαιρα υδρογόνου και/ή περιβάλλον υδρατμών. Οι χημικές ενώσεις που έχουν αυτήν την ιδιότητα, είναι τα οξειδία με δομή περοβοσκίτη ABO_3 , όπου το στοιχείο A της ένωσης είναι μια αλκαλική γαία, όπως για παράδειγμα το Ba, Sr και το Ca, ενώ το κατιόν B, καταλαμβάνεται από ένα τετρασθενές στοιχείο, συνήθως κάποιο από τα Ce ή Zr. Προκειμένου να ενισχυθεί η πρωτονιακή αγωγιμότητα αυτών των υλικών, πρωταρχικής σημασίας είναι η ενίσχυση της B θέσης με ένα κατάλληλο τρισθενές στοιχείο, όπως είναι για παράδειγμα τα Y, Nd, Sm, Yb, In, Eu, Gd, κλπ. Η ενίσχυση με ένα τρισθενές στοιχείο στην θέση του B κατιόντος, οδηγεί στο σχηματισμό κενών πλεγματοειδών θέσεων ιόντων οξυγόνου στην κρυσταλλική δομή του υλικού, που κατέχουν κρίσιμο ρόλο στην μεταφορά των πρωτονίων διαμέσου του υλικού. Τα πρωτόνια που περιλαμβάνονται στη δομή των HTPC, “μεταναστεύουν” μέσω ενός μηχανισμού αλμάτων (hopping), από το ένα ιόν στο επόμενο, δεδομένου ότι δεν είναι συνδεδεμένα σε κάποιο συγκεκριμένο άτομο οξυγόνου. Αυτή η εύκολη πρωτονιακή “μετακίνηση” στους HTPCs, με σχετικά χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης, είναι και ένας από τους λόγους που καθιστούν τους HTPCs κατάλληλους για χρήση σε εφαρμογές ενδιάμεσων θερμοκρασιών. Κατά αυτόν τον τρόπο, οι HTPCs μπορούν να επιτύχουν υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες (350-600 °C) εκμεταλλευόμενοι και τη σχετικά μικρή απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης (0.3-0.6 eV).

Επιπλέον, το σημαντικό πλεονέκτημα που επιτυγχάνεται όταν χρησιμοποιείται το υδρογόνο ως καύσιμο τροφοδοσίας στους H^+ -SOFCs, σε σύγκριση με τους O-SOFCs, είναι το γεγονός ότι το νερό παράγεται στην κάθοδο και όχι στην άνοδο. Με αυτόν τον τρόπο, αποφεύγεται η αραίωση του καυσίμου, η οποία επηρεάζει την απόδοση των κυψελών καυσίμου, ενώ επιπλέον, είναι δυνατό να επιτευχθεί πλήρης χρήση του καυσίμου υδρογόνου.

Με χρήση υδρογονανθράκων, όπως για παράδειγμα το μεθάνιο, ως καύσιμο σε H^+ -SOFCs, αποφεύγεται η ηλεκτροχημική οξείδωση, ενώ, όπως φαίνεται και από τις παρακάτω χημικές αντιδράσεις (3.43 και 3.44), η αφυδρογόνωση του μεθανίου επιτρέπει την παραγωγή

υδρογόνου, καθώς επίσης και πολύτιμων ανώτερων υδρογονανθράκων, χωρίς τη ταυτόχρονη παραγωγή νερού, CO και CO₂ [162, 163].



Παρά τα ανωτέρω πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν οι HTPCs, η πρόκληση που αντιμετωπίζουν έως σήμερα, είναι η ανάπτυξη ενός στερεού ηλεκτρολύτη πρωτονιακής αγωγιμότητας ο οποίος θα ικανοποιεί ταυτόχρονα και τις δύο ουσιώδεις απαιτήσεις για ανάπτυξη αξιόπιστων IT-SOFCs εφαρμογών, οι οποίες είναι η υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα και η καλή χημική σταθερότητα, στις συνθήκες λειτουργίας των κυψελών καυσίμου.

Πράγματι, τα υλικά που έχουν ως βάση τους περοβοκίτες Βαρίου-Δημητρίου (Barium Cerate), παρουσιάζουν υψηλή απόδοση, όσον αφορά την πρωτονιακή αγωγιμότητα, αλλά ωστόσο, αλληλεπιδρούν με τα όξινα αέρια (όπως π.χ. το CO₂ και το SO₂) και τους υδρατμούς, γεγονός που τα κάνει ακατάλληλα για χρήση τους σε εφαρμογές κυψελών καυσίμου.

Από την άλλη μεριά, οι περοβοκίτες Βαρίου-Ζιρκονίου (Barium Zirconate), έχουν καλή χημική σταθερότητα σε περιβάλλον που περιέχει CO₂ και υδρατμούς, αλλά η περιορισμένη ικανότητα πυροσυσσωμάτωσής τους για τη μορφοποίηση συμπαγών δομών, οδηγεί στην παρουσία μιας μεγάλης περιοχής, στα όρια των κόκκων, επίσης περιορισμένης αγωγιμότητας, γεγονός που οδηγεί σε μικρή συνολική πρωτονιακή αγωγιμότητα. Επιπλέον, λόγω της πυρίμαχης φύσης τους, η επεξεργασία ενός συμπαγούς στερεού ηλεκτρολύτη Βαρίου-Ζιρκονίου, απαιτεί πολύ υψηλές θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης (περίπου 1700 °C), οι οποίες ευνοούν τις χημικές αντιδράσεις (αλληλεπιδράσεις) στη διεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη, καθιστώντας έτσι αρκετά δύσκολη την κατασκευή κυψελών καυσίμου υποστηριγμένων σε ηλεκτρόδια, δεδομένου ότι είναι δύσκολο να διατηρηθεί η απαραίτητη πορώδης μικροδομή των ηλεκτροδίων αυτών.

Ωστόσο, η μείωση των θερμοκρασιών λειτουργίας των SOFCs, πέρα από τις επιδράσεις που επιφέρει στην απόδοση των ηλεκτρολυτών, επηρεάζει σε ακόμα μεγαλύτερο βαθμό την

απόδοση των ηλεκτροδίων, οδηγώντας σε μεγάλες υπερτάσεις στην διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου με τον στερεό ηλεκτρολύτη. Η μείωση αυτών των υπερτάσεων, αποτελεί το μεγαλύτερο εμπόδιο για την ανάπτυξη των IT-SOFCs, διότι η εύρεση κατάλληλων υλικών για τα ηλεκτρόδια της καθόδου, με ικανότητα γρήγορης μεταφοράς φορτίου σε χαμηλές θερμοκρασίες, αποτελεί ένα πολύ κρίσιμο σημείο.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η κάθοδος διαδραματίζει επίσης ένα πολύ σημαντικό ρόλο στα H^+ -SOFCs, διότι το νερό παράγεται σε αυτή, ενώ τα πρωτόνια μεταφέρουν το φορτίο μέσω του HTPC ηλεκτρολύτη. Παρ' όλ' αυτά, η έρευνα επάνω σε υλικά καθόδου ειδικά σχεδιασμένα για SOFCs που χρησιμοποιούν HTPC ηλεκτρολύτες, βρίσκεται ακόμα σε πρώιμο στάδιο. Αξίζει να σημειωθεί ότι κάθε νέος ηλεκτρολύτης που επιλέγεται για έρευνα, απαιτεί και την ανάπτυξη των κατάλληλων ηλεκτροδίων. Αυτή η φαινομενικά ασήμαντη λεπτομέρεια, είχε παραλειφθεί κατά τα πρώτα στάδια ανάπτυξης των H^+ -SOFCs, όπου χρησιμοποιούνταν ηλεκτρόδια καθόδου τα οποία είχαν σχεδιαστεί για χρήση σε O-SOFCs, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνονται πολύ μέτρια αποτελέσματα [163].

Στις επόμενες ενότητες, θα ακολουθήσει μια παρουσίαση του τρόπου λειτουργίας των στερεών ηλεκτρολυτών πρωτονιακής αγωγιμότητας (HTPCs), καθώς επίσης και των υλικών που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρολύτες και ηλεκτρόδια στα H^+ -SOFCs, ενώ θα γίνει και εκτενής αναφορά σχετικά με τις προοπτικές εξέλιξής τους.

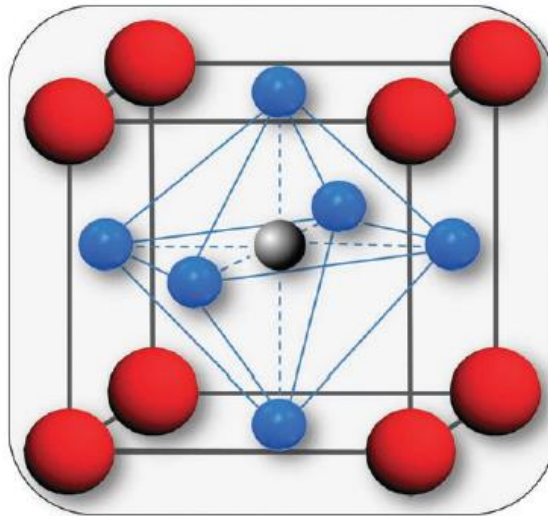
3.8.2 Αρχή λειτουργίας των HTPCs

3.8.2.1 Χαρακτηριστικά δομής των HTPCs

Ο γενικός τύπος των οξειδίων τύπου περοβοκίτη για τους HTPC, μπορεί να γραφεί ως εξής: $AB_{1-x}M_xO_{3-\delta}$, όπου το M, αντιπροσωπεύει ένα τρισθενές κατιόν-ενισχυτής (trivalent dopant) και το δ την ποσότητα του υπολλειπόμενου οξυγόνου (oxygen deficiency) ανά μοναδιαία κυψέλη της δομής του περοβοκίτη. Υποκαθιστώντας το B κατιόν με το M κατιόν, δημιουργούνται κενές θέσεις οξυγόνου, οι οποίες είναι πολύ σημαντικές για την επίτευξη της πρωτονιακής αγωγιμότητας [162, 164-166].

Το Σχήμα 3.14, παρουσιάζει τη δομή του ABO_3 περοβοκίτη. Το κατιόν B, το οποίο είναι συνήθως ένα μέταλλο μετάπτωσης ή μία σπάνια γαία, έχει αριθμό σθένους +4 και σχηματίζει ένα οκτάεδρο με τα έξι γειτονικά ιόντα οξυγόνου, ενώ το ίδιο κατέχει θέση στο κέντρο της

κρυσταλλικής δομής. Το κατιόν Α, το οποίο γενικώς έχει μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα από το κατιόν Β, παρουσιάζει αριθμό σθένους +2, ενώ ο αριθμός συντονισμού του είναι 12.



Σχήμα 3.14: Κρυσταλλική δομή περοβοκίτη (ABO_3), όπου οι κόκκινες σφαίρες είναι τα Α κατιόντα, η γκρι σφαίρα είναι το Β κατιόν και οι γαλάζιες σφαίρες είναι τα ιόντα του οξυγόνου [162].

Η μερική υποκατάσταση του κατιόντος Β με έναν τρισθενές ενισχυτή $M_{(III)}$, έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία κενών πλεγματικών θέσεων οξυγόνου, για την εξισορρόπηση του φορτίου (ηλεκτρική ουδετερότητα). Σύμφωνα με την Kroger-Vink σημειολογία:



Η σχέση μεταξύ του ενισχυτή (dopant) και της συγκέντρωσης των κενών θέσεων του οξυγόνου, δίνεται από τη σχέση:

$$[V_O] = \frac{1}{2} [M(III)] \quad (3.46)$$

Οι κρυσταλλικές ατέλειες των ενισχυμένων περοβοκιτικών δομών τύπου ABO_3 , είναι δυνατό να γίνουν περισσότερο περίπλοκες, με τη μερική αντικατάσταση του Μ κατιόντος εντός της Α θέσης, αντί της Β θέσης, του περοβοκίτη, όπως και απαιτείται. Αυτό θα είχε ως αποτέλεσμα οι κενές θέσεις του οξυγόνου να καταναλώνονται αντί να δημιουργούνται [162, 167-169]. Πιο συγκεκριμένα, αρκετές πειραματικές μετρήσεις και θεωρητικές προσομοιώσεις σε περοβοκίτες Βαρίου-Δημητρίου, δείχνουν ότι η υποκατάσταση στην Α θέση συμβαίνει, κατά προτίμηση, με τη χρήση κατιόντων, τα οποία διαθέτουν μια σχετικά μεγάλη ιοντική ακτίνα

[170-173]. Επιπλέον, μια δομή με υποστοιχειομετρικό Βάριο, ως αποτέλεσμα των πειραματικών συνθηκών επεξεργασίας (π.χ. μη στοιχειομετρική ποσότητα Ba στην αρχική σύνθεση ή εξάτμιση του BaO μετά από διεργασίες έντονης πυροσυσσωμάτωσης), ενισχύει την υποκατάσταση στο κατιόν A [162, 167, 169, 170]. Στην περίπτωση έλλειψης βαρίου στο BaCeO₃, η υποκατάσταση στην θέση A, είναι ευνοϊκότερη, από ενεργειακής άποψης, για κατιόντα ενίσχυσης με ιοντική ακτίνα μεγαλύτερη του Nd, το οποίο, κατά παρόμοιο τρόπο, μπορεί να καταλάβει και τις δύο θέσεις A και B της δομής του περοβοκίτη [167,174].

Οι στρεβλώσεις του κρυσταλλικού πλέγματος, μπορούν εξίσου να επηρεάσουν την αγωγιμότητα των HTPCs. Από αυτό συνεπάγεται ότι, η επιλογή των ενισχυτών κατιόντων με ιοντικές ακτίνες σημαντικά μεγαλύτερες από την ιοντική ακτίνα του B, και/ή οι υψηλές συγκεντρώσεις του ενισχυτή, μπορούν, κατά γενικότερη ομολογία, να έχουν έναν ισχυρό αντίκτυπο στην ηλεκτρική απόδοση [175]. Γενικώς, η αλλαγή του όγκου μιας μοναδιαίας κυψέλης, σε σχέση με το μη-ενισχυμένο υλικό, είναι μια μέτρηση της έντασης που προκαλείται από την ενίσχυση. Η έκταση της στρέβλωσης μιας περοβοκιτικής δομής, από την ιδανική κυβική δομή, μπορεί να περιγραφεί από τον παράγοντα ανοχής του Goldschmidt (t):

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (3.47)$$

όπου R_A και R_B , είναι οι ιοντικές ακτίνες των κατιόντων που καταλαμβάνουν την A και B θέση αντίστοιχα, ενώ με R_O , συμβολίζεται η ιοντική ακτίνα του οξυγόνου. Σταθερές περοβοκιτικές δομές, μπορούν να επιτευχθούν όταν ο παράγοντας ανοχής (t) λαμβάνει τιμές μεταξύ 0.75 και 1.0. Κυβική συμμετρία έχει παρατηρηθεί για τιμές του t: $0.95 < t < 1.04$, ενώ μίγματα τα οποία έχουν παράγοντα ανοχής στο εύρος $0.75 < t < 0.90$, παρουσιάζουν συνήθως ορθορομβική συμμετρία [176].

Μέσω της περίθλασης των νετρονίων και της φασματομετρίας Raman, ο μη ενισχυμένος περοβοκίτης Βαρίου - Δημητρίου, έχει βρεθεί ότι παρουσιάζει ορθορομβική δομή, παρ' όλο που προηγούμενες μελέτες ανέφεραν κυβική ή τετραγωνική συμμετρία. Η διαφορά αυτών των αρχικών ερευνών, μπορεί να εξηγηθεί λόγω της μικρής ορθορομβικής παραμόρφωσης της δομής του περοβοκίτη Βαρίου-Δημητρίου, σε συνδυασμό με τη χαμηλή αναλυτική ικανότητα των τότε χρησιμοποιούμενων οργάνων χαρακτηρισμού της δομής των υλικών. Η ενίσχυση με μικρές συγκεντρώσεις Gd, Pr, ή Y, βρέθηκε ότι προκαλεί μια ήσσονος σημασίας

διατάραξη, διατηρώντας την ίδια κρυσταλλική δομή με το συγγενές μη ενισχυμένο οξειδίο. Αυξάνοντας τη συγκέντρωση του Y πάνω από 15 mol%, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός ρομβοεδρικής δομής [177-187]. Σχετικά με το όριο της διαλυτότητας του ενισχυτή, ο Giannici αναφέρει σχετικά (Giannici και συνεργάτες [188]) ότι περιορίζεται περίπου σε 17 mol% για το Y και το Gd, ενώ η ενίσχυση με In, επιτρέπει μια μεγαλύτερη συγκέντρωση, διατηρώντας ένα υλικό μίας μόνο φάσης [188].

Ο περοβοκίτης $BaCeO_3$, υφίσταται αλλαγές φάσης με αύξηση της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, η ορθορομβική δομή εξελίσσεται προς μια κυβική δομή. Η φάση χαμηλών θερμοκρασιών του ενισχυμένου περοβοκίτη Βαρίου-Δημητρίου, παρουσιάζει δύο μη ισοδύναμες θέσεις οξυγόνου και οι προερχόμενες από την ενίσχυση κενές θέσεις του οξυγόνου, εντοπίζονται, κατά προτίμηση, μόνο σε μία από τις θέσεις αυτές. Η υψηλότερη συμμετρία της κυψέλης, λόγω της κυβικής δομής η οποία παρουσιάζει σταθερότητα στις υψηλές θερμοκρασίες, είναι που καθιερώνει την ισοδυναμία μεταξύ των θέσεων του οξυγόνου [166, 177-179, 184, 187].

Η ανάλυση της περίθλασης των νετρονίων και της μονοκρυσταλλικής περίθλασης μέσω ακτίνων X του $SrCeO_3$ σε μορφή σκόνης, έδειξαν ότι ο περοβοκίτης Στροντίου-Δημητρίου και τα παράγωγά του με χρήση ενισχυτών, είναι ισοδομημένα με το $BaCeO_3$, παρ' όλο που και σε αυτή την περίπτωση, οι πρώτες έρευνες απέδιδαν διαφορετικές κρυσταλλικές δομές στο περοβοκίτη Στροντίου-Δημητρίου. Όσον αφορά τον περοβοκίτη Βαρίου - Δημητρίου, οι θέσεις του οξυγόνου δημιουργούνται από την υποκατάσταση του Ce με ένα τρισθενές κατιόν και εντοπίζονται, κυρίως, σε μία μόνο από τις δύο μη ισοδύναμες θέσεις του οξυγόνου. Ωστόσο, σε αντίθεση με το $BaCeO_3$, ο περοβοκίτης Στροντίου-Δημητρίου, επηρεάζεται από μια μεγαλύτερη απόκλιση από την κυβική συμμετρία, η οποία γίνεται πιο σημαντική όταν εισάγεται ένας τρισθενής ενισχυτής στην περοβοκίτικη δομή του [183, 189, 190].

Οι μεγαλύτερες παραμορφώσεις του περοβοκίτη $SrCeO_3$, προέρχονται από τη μικρότερη ιοντική ακτίνα του Sr^{2+} (0.126 nm σε οκταπλάσιο συντονισμό), σε σύγκριση με το Ba^{2+} (0,142 nm σε οκταπλάσιο συντονισμό), γεγονός το οποίο έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγαλύτερων κλίσεων των CeO_6 οκταέδρων. Μια ακόμη διαφορά ανάμεσα στο $BaCeO_3$ και στο $SrCeO_3$, έγκειται στο γεγονός ότι το δεύτερο διατηρεί την ορθορομβική δομή, με δυο κρυσταλλογραφικά μη ισοδύναμες θέσεις οξυγόνου, μέχρι μια θερμοκρασία τουλάχιστον

1000 °C. Οι μεγαλύτερες παραμορφώσεις και η παρουσία δύο θέσεων οξυγόνου με διαφορετική συμμετρία, είναι, πιθανότατα, οι λόγοι για τους οποίους τα οξειδία τύπου SrCeO₃ παρουσιάζουν μεγαλύτερο αριθμό μεταφοράς πρωτονίων, αλλά μικρότερη διαλυτότητα πρωτονίων και μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης για τη μεταφορά των πρωτονίων, σε σύγκριση με τους περοβοσκίτες που βασίζονται σε BaCeO₃ [166, 183, 191, 192].

Ο περοβοσκίτης BaZrO₃ και τα παράγωγά του με ενίσχυση, έχουν αναφερθεί ότι παρουσιάζουν κυβική συμμετρία και παράγοντα ανοχής κοντά στην μονάδα. Η ερευνητική ομάδα του Kreuer [193], αναφέρει ότι το BaZr_{1-x}Y_xO_{3-δ}, παρουσιάζει μια τετραγωνική συμμετρία, για τιμές του X μεταξύ: 0.05<X<0.25, ενώ για άλλες συγκεντρώσεις, η δομή του είναι κυβική. Υποκαθιστώντας το Zr με το In, παραμένει η κυβική δομή, μέχρι όμως μια συγκέντρωση του ενισχυτή της τάξης των 80 mol% [193-199].

3.8.2.2 Σχηματισμός και σταθερότητα των πρωτονιακών ατελειών

Τα ευκίνητα πρωτόνια, μπορούν να ενσωματωθούν στην περοβοσκιτική δομή ως ατέλειες υδροξειδίου, παρουσία υδρατμών και/ή σε ατμόσφαιρα που περιέχει υδρογόνο. Περιβάλλοντας έτσι τα δείγματα των πρωτονιακών αγωγών με μια ξηρή ατμόσφαιρα υδρογόνου, επιτυγχάνεται ο σχηματισμός των ατελειών του υδροξειδίου μέσω της ακόλουθης αντίδρασης:



Ωστόσο, η πιο σημαντική αντίδραση η οποία οδηγεί στο σχηματισμό των πρωτονιακών ατελειών, θεωρείται ότι είναι η διασπαστική ρόφηση του νερού. Μέσω της σημειογραφίας Kroger-Vink, η εν λόγω αντίδραση γράφεται ως εξής:



Το νερό από την αέρια φάση, διασπάται σε ένα ιόν υδροξειδίου και σε ένα πρωτόνιο. Το πρώτο γεμίζει μία κενή πλεγματική θέση οξυγόνου, ενώ το τελευταίο, μπορεί να δημιουργήσει ένα ομοιοπολικό δεσμό με το πλεγματικό οξυγόνο. Η προσρόφηση του νερού, είναι μια εξώθερμη αντίδραση, η οποία ερμηνεύει ακριβώς το λόγο για τον οποίο τα πρωτόνια κυριαρχούν στο μηχανισμό αγωγιμότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες και οι κενές θέσεις του οξυγόνου στις υψηλές θερμοκρασίες [164, 169, 186, 191, 195, 196, 200, 201].

Εναλλακτικά, η πρόσληψη των πρωτονίων, μπορεί επίσης να εξηγηθεί, από την άποψη του σχηματισμού πρωτονίων σε ενδόθετες θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα. Ωστόσο, είναι αρκετά ξεκάθαρο πως τα πρωτόνια που αλληλεπιδρούν με το ηλεκτρονιακό νέφος των γειτονικών ιόντων οξυγόνου, δεν καταλαμβάνουν, γενικώς, ενδόθετες θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα, αλλά συνδέονται με τα ιόντα του οξυγόνου ως ατέλειες υδροξειδίου. Για το λόγο αυτό, παρ' όλο που και οι δύο τρόποι θεώρησης σχηματισμού των ατελειών στη δομή των HTPC είναι ισοδύναμοι, συνήθως προτιμάται η αναγραφή των σχετικών αντιδράσεων από την άποψη του σχηματισμού των ιόντων του υδροξειδίου.

Η ενσωμάτωση των πρωτονίων, μπορεί επίσης να λάβει χώρα με τις θετικά φορτισμένες οπές σύμφωνα με τις Εξισώσεις:



Για τη μέτρηση της συγκέντρωσης των πρωτονιακών ατελειών μετά την πρόσληψη του νερού, η οποία οδηγεί σε σημαντική αύξηση του βάρους, χρησιμοποιείται η θερμοσταθμική ανάλυση (thermogravimetric analysis, TGA). Κανονικοποιημένες ισοβαρείς καμπύλες ενυδάτωσης, χρησιμοποιούνται συχνά για την αξιολόγηση τόσο της θερμοκρασίας αφυδάτωσης, η οποία μπορεί να θεωρηθεί ως μέτρηση της σταθερότητας των πρωτονιακών ατελειών, όσο και του ορίου διαλυτότητας των πρωτονίων. Σύμφωνα με την αναφορά [202], η τιμή κορεσμού των πρωτονίων, είναι ίση με το διπλάσιο της αρχικής συγκέντρωσης των κενών θέσεων οξυγόνου και ως εκ τούτου, με τη συγκέντρωση του ενισχυτή [203]. Ωστόσο, το όριο διαλυτότητας του νερού, έχει υπολογιστεί ότι προσεγγίζει τη συγκέντρωση του ενισχυτή, μόνο για τα οξείδια που παρουσιάζουν τη δομή του περοβοκίτη με παράγοντα ανοχής κοντά στη μονάδα [191, 201, 204, 205].

Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης ενυδάτωσης, έχει βρεθεί ότι είναι μεγαλύτερη για ενώσεις χαμηλής ηλεκτραρνητικότητας, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι πρωτονιακές ατέλειες, είναι καλύτερα σταθεροποιημένες στην περίπτωση οξειδίων που έχουν υψηλή βασικότητα. Πιο συγκεκριμένα, ο Kreuer, έχει αποδείξει ότι η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης ενυδάτωσης, αυξάνεται σύμφωνα με την εξής σειρά: Sr→Ba και Ti→Nb→Zr→Ce, για τις θέσεις A και B της περοβοκίτικης δομής αντίστοιχα. Ακόμη, η

ηλεκτρονική φύση των κατιόντων ενισχυτών, φαίνεται να επηρεάζει τη σταθερότητα των πρωτονιακών ατελειών. Αυτή η επίδραση, παρ' όλο που είναι λιγότερο σημαντική από την επίδραση της χημικής σύνθεσης των οξειδίων, ήταν μεγαλύτερη για τους ενισχυτές οι οποίοι προκαλούσαν αύξηση της βασικότητας του περοβοκίτη [191, 196, 206].

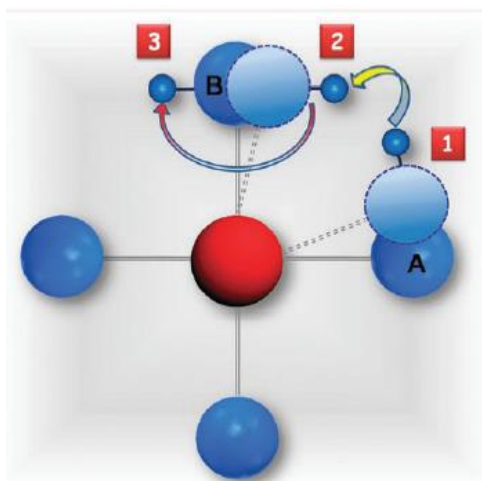
Σύμφωνα με την αναφορά [202], όταν η συγκέντρωση του ιόντων υδροξειδίου είναι σημαντικά μικρότερη από τη συγκέντρωση των θέσεων οξυγόνου, είναι ανάλογη προς την τετραγωνική ρίζα της μερικής πίεσης του νερού (ή της μερικής πίεσης του υδρογόνου) στην περιβάλλουσα ατμόσφαιρα (γνωστό και ως κανόνας συμπεριφοράς του Sievert). Η συγκέντρωση των πρωτονίων, αυξάνεται με αύξηση της μερικής πίεσης του νερού, μέχρι μία συγκεκριμένη τιμή που αντιστοιχεί στο όριο κορεσμού (ή ενυδάτωσης), το οποίο ποικίλει, αναλόγως του υλικού. Για παράδειγμα, σε χαμηλές μερικές πιέσεις του H_2O , με θερμοκρασία εξισορρόπησης χαμηλότερη από $700\text{ }^\circ\text{C}$, ο ενισχυμένος με Υ περοβοκίτης Στροντίου - Ζirkονίου, βρίσκεται σε λογική συμφωνία με τον κανόνα συμπεριφοράς του Sievert, ενώ το όριο κορεσμού, επιτυγχάνεται για μερικές πιέσεις του νερού υψηλότερες από 0.023 atm [200, 204, 207].

3.8.2.3 Κινητικότητα των πρωτονιακών ατελειών

Συγκεκριμένα αποτελέσματα με μετρήσεις με ισότοπα σε HTPC οξείδια περοβοκίτη, έχουν κατάδειξει ότι ο μηχανισμός της πρωτονιακής αγωγιμότητας προέρχεται από την αναπήδηση των πρωτονίων μεταξύ γειτονικών ιόντων οξυγόνου σε κανονικούς χώρους του πλέγματος, μέσω ενός μηχανισμού, τύπου Grotthuss. Ο μηχανισμός της πρωτονιακής αγωγιμότητας ανάμεσα σε σταθερές θέσεις οξυγόνου, συμβαίνει, κυρίως, μέσω της περιστροφικής διάχυσης ενός πρωτονίου γύρω από ένα ιόν οξυγόνου, ακολουθούμενης από τη μεταφορά του πρωτονίου προς ένα γειτονικό ιόν οξυγόνου. Ωστόσο, η βιβλιογραφία αναφέρει αντιφατικά πειραματικά και υπολογιστικά δεδομένα, σε σχέση με το αν η μεταφορά ή η περιστροφή είναι το ρυθμο-καθοριστικό βήμα. Αρκετά πειράματα [209, 210] και προσομοιώσεις κβαντικής μοριακής δυναμικής [211, 212], έδειξαν ότι η αντίδραση μεταφοράς των πρωτονίων, είναι το στάδιο που καθορίζει τον ρυθμό της αντίδρασης και πως η περιστροφική πρωτονιακή διάχυση, είναι η ταχύτερη αντίδραση με τη χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης. Σε αντίθεση, αναλύσεις υπέρυθρης φασματοσκοπίας, υπέδειξαν την πρωτονιακή μεταφορά ως το προτιμότερο, ως προς την ταχύτητα της αντίδρασης, βήμα. Μια πιο πρόσφατη ανάλυση προσομοιώσεων κβαντικής μοριακής δυναμικής, υπέδειξε ότι

τα δυο στοιχειώδη χαρακτηριστικά του μηχανισμού αγωγιμότητας τύπου Grotthuss, έχουν παρόμοιες πιθανότητες να συμβούν [200, 208-213].

Το Σχήμα 3.15, απεικονίζει ένα πιθανό μηχανισμό πρωτονιακής αγωγιμότητας. Για να μετακινηθεί από το ιόν οξυγόνου A στο ιόν οξυγόνου B, θα πρέπει πρώτα να λυγίσει ο δεσμός ανάμεσα στο κατιόν (κόκκινη σφαίρα) και στο οξυγόνο A. Καθώς μικραίνει το μήκος του δεσμού ανάμεσα στο A και στο B, μειώνεται και το ενεργειακό φράγμα για τη μεταφορά των πρωτονίων, έτσι ώστε το πρωτόνιο να μπορεί να σχηματίσει δεσμό με το άτομο του οξυγόνου B (από τη θέση 1 στη θέση 2). Σε αυτή τη θέση, το πρωτόνιο μπορεί να κινηθεί προς ένα άλλο ιόν οξυγόνου, πιθανόν μέσω της περιστροφικής κίνησης γύρω από το ιόν οξυγόνου B (από τη θέση 2 στη θέση 3) και επαναλαμβάνοντας, στη συνέχεια, την ίδια διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω [162].



Σχήμα 3.15: Απεικόνιση ενός πιθανού μηχανισμού μεταφοράς πρωτονίου από το ιόν οξυγόνου A προς το ιόν οξυγόνου B σε HTPC οξειδία περοβοκίτη [162].

Τυχόν παραμορφώσεις της περοβοκιτικής δομής, μπορούν να επηρεάσουν την ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για πρωτονιακή αγωγιμότητα. Πιο συγκεκριμένα, αποκλίσεις από την ιδανική κυβική περοβοκιτική δομή, οδηγούν, κυρίως, σε μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης. Το πιο σημαντικό παράδειγμα, αφορά το $BaCeO_3$ και το $SrCeO_3$. Όπως αναφέρθηκε, τα ενισχυμένα $SrCeO_3$ οξειδία, διατηρούν δύο μη ισοδύναμες θέσεις οξυγόνου, μέχρι και τις υψηλές θερμοκρασίες, ενώ η φάση των υψηλών θερμοκρασιών του ενισχυμένου περοβοκίτη Βαρίου-Δημητρίου, παρουσιάζει άτομα οξυγόνου με τις ίδιες ιδιότητες. Αυτή η διαφορά στην κρυσταλλική τους δομή, σημαίνει ότι, ενώ στα οξειδία με βάση το $SrCeO_3$ οι δεσμοί μεταξύ πρωτονίου-οξυγόνου παρουσιάζουν διαφορετικές ενέργειες, στα οξειδία με

βάση το BaCeO_3 , τα πρωτόνια μπορούν να κινηθούν μέσα από ισοδύναμες θέσεις οξυγόνου. Αυτό, οδηγεί σε μια πιο εύκολη μετακίνηση των πρωτονίων στο BaCeO_3 , σε σύγκριση με το SrCeO_3 , γεγονός το οποίο έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη αγωγιμότητα και μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης για τον περοβοκίτη Βαρίου-Δημητρίου, σε σύγκριση με τον περοβοκίτη Στροντίου - Δημητρίου [191, 192].

Εκτός από τις δομικές παραμορφώσεις και οι τοπικές χημικές διαταράξεις που προκαλούνται από τα κατιόντα - ενισχυτές, μπορούν να επηρεάσουν την κινητικότητα των πρωτονιακών ατελειών. Παραδοσιακά, για την επίτευξη αγωγών ιόντων οξυγόνου με καλή απόδοση, επιλέγονται ενισχυτές διαφορετικού σθένους, με σκοπό το καλύτερο ταιρίασμα, ως προς την ιοντική ακτίνα. Ωστόσο, αυτή η προσέγγιση συνήθως αποτυγχάνει, όταν χρησιμοποιείται σε οξειδία πρωτονιακής αγωγιμότητας, καθότι η ηλεκτρονική δομή του ενισχυτή επηρεάζει, περισσότερο και από το ταιρίασμα της ιοντικής ακτίνας, κυρίως τις ηλεκτρικές ιδιότητες των ΗΤΡC. Η εισαγωγή του Y και του Gd ως ενισχυτών στο πλέγμα του περοβοκίτη Βαρίου-Δημητρίου, επιφέρει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη αγωγιμότητα από την εισαγωγή του In, παρ' όλο που το Y και το Gd έχουν μια περιορισμένη διαλυτότητα στο BaCeO_3 , ενώ το In είναι πλήρως ευδιάλυτο. Έχει προταθεί ότι η ενίσχυση με In, είναι πιθανό να τροποποιεί τη βασικότητα του δεσμού O-H, αφού γύρω από το σημείο όπου πραγματοποιήθηκε η ενίσχυση με In, λαμβάνει χώρα μια δομική αναδιοργάνωση του πλέγματος υποδοχής. Παρόμοια συμπεριφορά, έχει παρατηρηθεί και στον περοβοκίτη Βαρίου-Ζιρκονίου. Ο ενισχυμένος με Y περοβοκίτης BaZrO_3 , παρουσιάζει πολύ καλύτερη πρωτονιακή κινητικότητα από το ενισχυμένο με Sc ή In περοβοκίτη BaZrO_3 , παρά το γεγονός ότι η ιοντική ακτίνα τόσο του Sc^{3+} , όσο και του In^{3+} , ταιριάζουν πολύ καλά με την ιοντική ακτίνα του Zr^{4+} , ενώ η ιοντική ακτίνα του Y^{3+} , είναι σημαντικά μεγαλύτερη. Ακόμη, στην περίπτωση της ενίσχυσης του περοβοκίτη Βαρίου-Ζιρκονίου με Y, η ενέργεια ενεργοποίησης για την κινητικότητα των πρωτονίων και η θερμοδυναμική της διεργασίας ενυδάτωσης, είναι σχεδόν όμοιες, για τα διαφορετικά επίπεδα ενίσχυσης με Y. Παρ' όλο που το Y τοπικά επεκτείνει το πλέγμα του BaZrO_3 , το Y στη θέση του Zr, δεν τροποποιεί ουσιαστικά την ατομική και ηλεκτρονική δομή της μήτρας υποδοχής, αφήνοντας τις όξινες/βασικές ιδιότητες των οξυγόνων σχεδόν ανέπαφες [188, 191, 196].

3.8.2.4 Μερικές αγωγιμότητες ιόντων οξυγόνου και ηλεκτρονίων

Η απαραίτητη παρουσία των κενών θέσεων οξυγόνου για τη δημιουργία πρωτονιακών ατελειών στους ΗΤΡCs, συνεπάγεται ότι και η αγωγιμότητα των ιόντων οξυγόνου είναι

δυνατό να λάβει χώρα σε δεδομένες συνθήκες. Επίσης, η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα τύπου p, εμφανίζεται ως επακόλουθο της ενσωμάτωσης του οξυγόνου, η οποία παράγει οπές, σύμφωνα με την Εξίσωση:



Με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας, η εμφάνιση των θετικά φορτισμένων ατελειών, συμβαίνει, γενικότερα και κατά σειρά, στα ιόντα υδροξειδίου, στις οπές και στις κενές θέσεις οξυγόνου. Η θερμοκρασία στην οποία μια συγκεκριμένα φορτισμένη ατέλεια γίνεται κυρίαρχη, εξαρτάται από τη συγκέντρωση του ενισχυτή, τις μερικές πιέσεις του οξυγόνου και των υδρατμών που περιβάλλουν το δείγμα, καθώς επίσης και των σταθερών ισορροπίας όλων των εμπλεκόμενων αντιδράσεων.

Σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση, τα ιόντα του οξυγόνου, είναι οι κύριοι φορείς φορτίου, σε χαμηλές μερικές πιέσεις οξυγόνου, με πλήρη απουσία υδρογόνου και υδρατμών. Η ηλεκτρονιακή (τύπου p) αγωγιμότητα, εμφανίζεται με την αύξηση της μερικής πίεσης του οξυγόνου, την κατανάλωση των κενών θέσεων οξυγόνου, και κατ' επέκταση, τη μείωση της αγωγιμότητας των ιόντων οξυγόνου. Εφόσον οι υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν την εκρόφιση του νερού, η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα ή η αγωγιμότητα ιόντων οξυγόνου, μπορεί ακόμη να πραγματοποιηθεί και σε ατμόσφαιρες που περιέχουν υδρατμούς. Κατά συνέπεια, σε ατμόσφαιρα υγροποιημένου οξυγόνου, η ενσωμάτωση O_2 προς το σχηματισμό οπών (όπως φαίνεται και στην αντίδραση), ανταγωνίζεται, σε ένα δεδομένο εύρος θερμοκρασιών, με την αντίδραση διάλυσης του νερού, προκειμένου να σχηματίσει πρωτόνια [202], καθότι και οι δύο διεργασίες καταναλώνουν κενές θέσεις οξυγόνου.

Γενικότερα, η μεταφορά πρωτονίων, κυριαρχεί στη συνολική ηλεκτρική αγωγιμότητα των HTPCs, σε ατμόσφαιρες που περιέχουν υδρατμούς και/ή οξυγόνο, σε θερμοκρασίες περίπου κάτω από 600 °C. Η εκρόφιση του νερού που λαμβάνει χώρα στις υψηλές θερμοκρασίες, μπορεί να προκαλέσει μείωση των φορτισμένων ειδών-φορέων. Από την άλλη, η κινητικότητα των πρωτονίων, αυξάνεται, με αύξηση της θερμοκρασίας, αφού πρόκειται για μια διεργασία η οποία ενεργοποιείται παρουσία θερμότητας. Γι' αυτό τον λόγο, το πλέον κατάλληλο εύρος θερμοκρασιών για τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα πρωτονιακής αγωγιμότητας, τα οποία προκύπτουν μετά από ένα συμβιβασμό ανάμεσα στην συγκέντρωση

και την κινητικότητα των πρωτονίων, είναι η περιοχή μεταξύ των 400- 600 °C [164, 165, 168, 214-222].

Το μέγεθος της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας τύπου p , εξαρτάται από τις καταστάσεις σθένους, το δυναμικό ιονισμού, και την πόλωση των ενισχυτών. Εφόσον η μεταφορά ηλεκτρονίων συμβαίνει μέσω ενός μηχανισμού αναπήδησης, όπου η μεταφορά φορτίου πραγματοποιείται μεταξύ δύο γειτονικών ιόντων με διαφορετικές καταστάσεις οξείδωσης, η παρουσία ενισχυτών, τα οποία έχουν πολλαπλές καταστάσεις οξείδωσης, είναι δυνατό να ενισχύσει την ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα των HTPCs. Συγκεκριμένα, πολυσθενή (M^{3+}/M^{2+}) στοιχεία σπάνιων γαιών, όπως για παράδειγμα τα Yb, Eu και Sm, αυξάνουν την ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα στους περοβοκίτες Βαρίου-Στροντίου και Στροντίου-Δημητρίου. Το δυναμικό ιονισμού ενός πολυσθενούς ενισχυτή, καθορίζει την αναλογία M^{3+}/M^{2+} , σε δεδομένες θερμοδυναμικές συνθήκες, και ως εκ τούτου, επηρεάζει την ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Μια ακόμη ιδιότητα των ενισχυτών που μπορεί να επηρεάσει την ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, είναι η πόλωσή τους. Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ του κατιόντος-ενισχυτή και του ανιόντος οξυγόνου, τόσο υψηλότερη είναι η συχνότητα των επιτυχημένων αλμάτων των ηλεκτρονίων ανάμεσα σε γειτονικά πολυσθενή ιόντα ενισχυτές [220-222].

Κάποιοι τύποι HTPCs, είναι δυνατό να παρουσιάσουν επίσης και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα τύπου n , κάτω από επαρκώς αναγωγικές συνθήκες. Για να επιτευχθεί αξιόλογη αγωγιμότητα τύπου n , τα οξείδια θα πρέπει να περιέχουν ένα εύκολα αναγωγίμο κατιόν. Με αυτό τον τρόπο, η αγωγιμότητα τύπου n , γίνεται σχετικά μεγάλη στους περοβοκίτες Βαρίου-Δημητρίου, ενώ είναι σχεδόν αμελητέα στους περοβοκίτες Ζιρκονίου.

Από όλες τις παραπάνω εκτιμήσεις, είναι προφανές ότι η πρωτονιακή αγωγιμότητα και η αγωγιμότητα ιόντων οξυγόνου, καθώς επίσης και η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα n και p τύπου, εξαρτώνται έντονα από εξωτερικές παραμέτρους, όπως είναι η θερμοκρασία, η ατμόσφαιρα που περιβάλλει το δείγμα και οι μερικές πιέσεις του οξυγόνου και των υδρατμών. Σε γενικές γραμμές, οι υψηλές τιμές ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας, περιορίζουν την εφαρμογή αυτών των υλικών, ως στερεοί ηλεκτρολύτες σε κυψέλες καυσίμου, διότι οδηγούν σε μείωση του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος. Παρ' όλ' αυτά, η μικτή πρωτονιακή-ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, μπορεί να αποτελεί τη βασική ιδιότητα για την

ανάπτυξη υλικών ανόδου και καθόδου σε κυψέλες καυσίμου τύπου SOFC, οι οποίες χρησιμοποιούν στερεούς ηλεκτρολύτες πρωτονιακής αγωγιμότητας [223-225].

3.8.3 Χρήση των HTPCs ως υλικά για στερεούς ηλεκτρολύτες: Πώς μπορεί να συνδυαστεί η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα με την καλή χημική σταθερότητα

3.8.3.1 HTPCs: Σύγκριση περοβοκίτων Δημητρίου και Ζιρκονίου

Ανάμεσα στους HTPCs, τα περοβοκίτικα οξειδία που έχουν ως βάση τους το BaCeO_3 , εμφανίζουν την υψηλότερη πρωτονιακή αγωγιμότητα (ίση ή μεγαλύτερη από $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ στους 600 °C). Ωστόσο, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, γίνονται επίσης και αγωγοί ιόντων οξυγόνου και ως εκ τούτου, ο αριθμός των πρωτονίων που μεταφέρουν (ο λόγος της πρωτονιακής αγωγιμότητας προς την συνολική ηλεκτρική αγωγιμότητας), μειώνεται. Τα οξειδία που έχουν ως βάση τους το SrCeO_3 , επιτυγχάνουν μάλλον χαμηλότερες τιμές αγωγιμότητας, αλλά παρουσιάζουν ένα μεγαλύτερο αριθμό μεταφοράς πρωτονίων, ειδικότερα σε υψηλότερες θερμοκρασίες [165, 214, 226-233].

Ωστόσο, το πιο σοβαρό πρόβλημα, όσον αφορά τόσο τους περοβοκίτες Βαρίου-Δημητρίου, όσο και τους περοβοκίτες Στροντίου-Δημητρίου, είναι η χαμηλή χημική τους σταθερότητα, καθότι αντιδρούν με όξινα αέρια, όπως είναι για παράδειγμα το CO_2 , και με τους υδρατμούς και δημιουργούν ανθρακικά άλατα και υδροξείδια αντίστοιχα. Εφόσον η χρήση καυσίμων υδρογονανθράκων (π.χ. μεθάνιο) μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή CO_2 και H_2O , η χημική αστάθεια των περοβοκίτων Δημητρίου, απαγορεύει τη χρήση τέτοιων καυσίμων. Η δραστηκότητά τους με τους υδρατμούς, αποτελεί ένα πολύ σημαντικό μειονέκτημα, από τη στιγμή που, αναπόφευκτα, θα παραχθεί νερό στην κάθοδο, κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου.

Σε σύγκριση με τους περοβοκίτες Δημητρίου, οι περοβοκίτες με βάση το BaZrO_3 , προσφέρουν εξαιρετική χημική σταθερότητα, σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών λειτουργίας των κυψελών καυσίμου. Ωστόσο, η αγωγιμότητα των πυροσυσσωματωμένων δισκίων BaZrO_3 , είναι, σε γενικές γραμμές, σχεδόν μια τάξη μεγέθους μικρότερη από την αγωγιμότητα των πυροσυσσωματωμένων δισκίων περοβοκίτων BaCeO_3 , μετρημένες στις ίδιες θερμοκρασίες λειτουργίας. Αυτή είναι και η συνέπεια της φτωχής αγωγιμότητας στις περιοχές των ορίων των κόκκων, σε συνδυασμό με την περιορισμένη ικανότητα πυροσυσσωμάτωσης του υλικού, που οδηγεί έτσι σε ένα μικρό μέσο μέγεθος κόκκων και ως εκ τούτου, σε μεγάλη περιεκτικότητα σε όγκο, για τα όρια των κόκκων. Η ιδιαίτερα

ανθεκτική μορφή του BaZrO_3 , έχει καθυστερήσει την ανακάλυψη της υψηλής αγωγιμότητας της κύριας μάζας (bulk), η οποία είχε αρχικά υποστηριχθεί από τον Kreuer, πριν από μια δεκαετία, κατόπιν μιας προσεκτικής ανάλυσης των μετρήσεων της φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, σε θερμοκρασίες κάτω από 150 °C. Επιπλέον, ο Kreuer υπέθεσε ότι η αγωγιμότητα της κύριας μάζας του ενισχυμένου με Ύτριο περοβοκίτη Βαρίου-Ζirkονίου, μπορεί να ξεπεράσει ακόμα και την αγωγιμότητα των καλύτερων αγωγών ιόντων οξυγόνου, σε θερμοκρασίες κάτω από 700 °C. Έκτοτε, ο ενισχυμένος με Ύτριο περοβοκίτης BaZrO_3 , έχει αναγνωριστεί ως ένας από τους πλέον υποσχόμενους στερεούς ηλεκτρολύτες πρωτονιακής αγωγιμότητας, τουλάχιστον για τις ιδιότητες της κύριας μάζας, με αποτέλεσμα να έχει εκδηλωθεί αυξημένο ερευνητικό ενδιαφέρον πάνω σε αυτό το συγκεκριμένο υλικό. Πράγματι, ο ενισχυμένος με Ύτριο περοβοκίτης BaZrO_3 , μπορεί να αποτελέσει ένα εξαιρετο στερεό ηλεκτρολύτη, για κυψέλες καυσίμου ενδιάμεσων θερμοκρασιών, υπό την προϋπόθεση ότι τα προβλήματα της χαμηλής πυροσυσσωμάτωσης και της μεγάλης αντίστασης των ορίων των κόκκων, θα μπορέσουν να επιλυθούν [169, 191, 226, 227, 232, 234-239].

Αρκετές έρευνες έχουν προσπαθήσει να συνδυάσουν τις καλές ηλεκτρικές και χημικές ιδιότητες σε ένα ενιαίο HTPC ηλεκτρολύτη. Διάφορα, στερεά διαλύματα μεταξύ δημητρίας και ζirkονίας, έχουν ευρέως μελετηθεί, προκειμένου να συνδυαστούν τα θετικά χαρακτηριστικά των δύο αυτών υλικών, ελαχιστοποιώντας παράλληλα τις αδυναμίες τους. Άλλες εργασίες έχουν σχεδιαστεί προκειμένου να ξεπεραστεί η περιορισμένη ικανότητα πυροσυσσωμάτωσης των περοβοκίτων Βαρίου-Ζirkονίου (BaZrO_3), είτε με την προσθήκη υλικών βοηθητικών για τη διευκόλυνση της πυροσυσσωμάτωσης, είτε χρησιμοποιώντας υπέρλεπτες σκόνες που δημιουργούνται μέσω διεργασιών υγρής χημείας. Επιπλέον, πολλές προσπάθειες έχουν αφιερωθεί στην κατεύθυνση της βελτίωσης της χημικής ευστάθειας των στερεών ηλεκτρολυτών που έχουν ως βάση τους τους περοβοκίτες Βαρίου-Δημητρίου (BaCeO_3) [169, 226, 227, 236, 239-260].

3.8.3.2 Βελτιώνοντας τη χημική σταθερότητα των περοβοκίτων Βαρίου-Δημητρίου

Τα ιδιαίτερα βασικά οξείδια, παρ' όλο που είναι πολύτιμα για τη σταθερότητα των πρωτονιακών ατελειών, μπορούν εύκολα να αντιδράσουν με όξινα ή αμφοτερικά αέρια, όπως για παράδειγμα τα CO_2 , SO_2 , ή H_2O , προς σχηματισμό ανθρακικών αλάτων, θεικών αλάτων, ή υδροξειδίων αντίστοιχα. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η περίπτωση του

περοβοκίτη Βαρίου-Δημητρίου, το οποίο αντιδρά με το CO₂ ή το H₂O αντίστοιχα, όπως φαίνεται στις αντιδράσεις που ακολουθούν:



Το BaCeO₃, αντιδρά με το καθαρό CO₂, σε θερμοκρασίες κάτω από 1150 °C, ενώ η αντίδραση με τους υδρατμούς (με πίεση P_{H₂O} ίση με 1 atm), συμβαίνει σε θερμοκρασίες κάτω από 400 °C. Η χαμηλή χημική σταθερότητα του περοβοκίτη Βαρίου-Δημητρίου, δεν εκπλήσσει, δεδομένου ότι οι γαλβανικές μετρήσεις στις κυψέλες, έδειξαν ότι η περοβοκίτη δομή του παρουσιάζει αστάθεια, σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 631 °C, σε σχέση με τα οξείδια από τα οποία αποτελείται [231, 232, 238, 261].

Μια παρόμοια συμπεριφορά, παρατηρήθηκε σε περιβάλλον καθαρού CO₂, για τον περοβοκίτη Βαρίου-Δημητρίου ενισχυμένο με 10 mol% Ύτριο (BCY10). Η χημική σταθερότητά του, έχει ερευνηθεί κάτω από περισσότερο ρεαλιστικές συνθήκες λειτουργίας, όπως είναι οι συνθήκες σε μια κυψέλη καυσίμου. Σε μια κυψέλη καυσίμου, η οποία τροφοδοτείται με υδρογονάνθρακες, το BCY παραμένει σταθερό, μόνο σε θερμοκρασίες κάτω από 750 °C. Παρουσία υδρατμών, η χημική σταθερότητα των περοβοκίτων Βαρίου-Δημητρίου και πιο συγκεκριμένα, του ενισχυμένου με 20 mol% Gd, BaCeO₃ (BCG20), παρέμενε σταθερή. Η ατμόσφαιρα στην οποία έγιναν οι μετρήσεις, περιείχε 50% κ.ό. υδρατμούς, σε θερμοκρασίες μεταξύ 600-700 °C και για χρονικό διάστημα 1000 h. Παρ' όλ' αυτά, οι Bhide και Virkar, ανέφεραν ότι το BCG20, αποσυντίθεται, σε περιβάλλον υδρατμών (P_{H₂O}=0.0964 atm), μετά από 168 h και σε θερμοκρασία κάτω από 400 °C [234, 262, 264].

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η κύρια αντίδραση σχηματισμού των πρωτονιακών ατελειών, είναι η προσρόφηση του νερού. Από αυτό το δεδομένο, συνεπάγεται ότι το υγρό καύσιμο, θα πρέπει να ρέει προς την άνοδο, κατά τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου. Παρά το γεγονός ότι ο περοβοκίτης Βαρίου-Δημητρίου παραμένει σταθερός παρουσία υδρατμών σε υψηλές θερμοκρασίες (600 °C), η αποσύνθεσή του σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, αποτελεί μια πολύ σοβαρή ανησυχία για πρακτικές εφαρμογές. Οι κυψέλες καυσίμου, αναμένεται να υποβληθούν σε πολλαπλούς κύκλους ψύξης και θέρμανσης, κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής τους, ενώ οι ζημιές που θα προκληθούν από την αποσύνθεση του περοβοκίτη Βαρίου-

Δημητρίου στο νερό, αναμένεται να είναι σωρευτικές, από τη στιγμή που η αντίστροφη αντίδραση θα απαιτούσε θέρμανση έως τη θερμοκρασία περίπου των 1500 °C [262].

Η μακροπρόθεσμη σταθερότητα του ελλειούς σε Ba περοβοκίτη BCY10 σε ατμοσφαιρικό αέρα, βρέθηκε καλύτερη από τη σταθερότητα των αντίστοιχων στοιχειομετρικών μητρικών ενώσεων του. Ωστόσο, υπάρχει μια γενικότερη αποδοχή πως μία σημαντική ατέλεια Ba, παρεμποδίζει την πρωτονιακή αγωγιμότητα. Αυτό, μπορεί να εξηγηθεί από την ανακατανομή του τρισθενούς ενισχυτή στις θέσεις του Ba, γεγονός το οποίο έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσης των κενών θέσεων οξυγόνου, και ως εκ τούτου, τη μείωση της συγκέντρωσης των φορτισμένων ειδών - φορέων αγωγιμότητας [169, 228, 263].

Εκτός από την A:B στοιχειομετρία της περοβοκίτης δομής, η φύση του ενισχυτή, μπορεί, επίσης, να επηρεάσει τη χημική σταθερότητα του περοβοκίτη Βαρίου-Δημητρίου. Ωστόσο, οι ενισχυτές οι οποίοι σταθεροποιούν καλύτερα τον περοβοκίτη Βαρίου-Δημητρίου, από άποψη δραστικότητας με το CO₂ και το H₂O, παρουσιάζουν μια αλληλεπίδραση, σε σχέση με τη ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η χημική σταθερότητα σε ατμόσφαιρα CO₂, μπορεί να βελτιωθεί με τη χρήση ενισχυτών με υψηλή ηλεκτραρνητικότητα, αφού η τελευταία μειώνει τη βασικότητα της ένωσης. Ωστόσο, αυτό αναμένεται να μειώσει τη συγκέντρωση των πρωτονίων και ως εκ τούτου, τη συνολική ηλεκτρική αγωγιμότητα [191].

Ο Matsumoto και οι συνεργάτες του [232], έδειξαν ότι, ως γενική τάση, όσο μικρότερη είναι η ιοντική ακτίνα του ενισχυτή, τόσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία σταθερότητας του περοβοκίτη Βαρίου-Δημητρίου. Ωστόσο, αυτό το όφελος, έχει ως αποτέλεσμα μια μεγαλύτερη πτώση της αγωγιμότητας. Για παράδειγμα, στους 600 °C, η αγωγιμότητα σε υγρό H₂, μειώνεται περίπου κατά μια τάξη μεγέθους, με τη χρήση In αντί του Y. Η αγωγιμότητα δεν αυξάνεται σημαντικά, ακόμα και με αύξηση της συγκέντρωσης του In έως το 30 mol%. Επιπλέον, ο ενισχυμένος με In περοβοκίτης Βαρίου-Δημητρίου, έχει αναφερθεί ότι παραμένει σταθερός, σε ατμόσφαιρα CO₂, μόνο σε θερμοκρασίες πάνω από 975 °C, το οποίο απέχει πολύ από το στόχο του θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας. Ο Xie και οι συνεργάτες του [258, 259], προσπάθησαν πολύ να αναπτύξουν ένα σταθερό στερεό ηλεκτρολύτη, με βάση τον περοβοκίτη Βαρίου-Δημητρίου, χρησιμοποιώντας διάφορα κατιόντα ως ενισχυτές. Ο περοβοκίτης Βαρίου-Δημητρίου, ενισχυμένος με Y και Sn, παρουσίαζε μια βελτίωση στη χημική σταθερότητα, ωστόσο και αυτή η στρατηγική οδήγησε

σε σημαντική πτώση της αγωγιμότητα, σε σύγκριση με το ενισχυμένο με Υ περοβοκίτη Βαρίου-Δημητρίου [232, 258, 259].

Αρκετές εργασίες έχουν προσανατολιστεί στη σύνθεση στερεών διαλυμάτων ανάμεσα στον ενισχυμένο περοβοκίτη Βαρίου-Δημητρίου και τον περοβοκίτη Βαρίου-Ζιρκονίου, προκειμένου να συνδυαστεί η χημική σταθερότητα και η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε Zr στον περοβοκίτη Βαρίου-Ζιρκονίου, συνήθως έχει ως αποτέλεσμα, τη μείωση του όγκου της μοναδιαίας κυψέλης, σε συμφωνία με την ιοντική ακτίνα του Zr^{4+} , η οποία είναι μικρότερη από αυτή του Ce^{4+} , βελτιώνοντας έτσι τη χημική σταθερότητα, παρουσία CO_2 και υδρατμών και μειώνοντας τη συνολική αγωγιμότητα. Στην πραγματικότητα, τα στερεά διαλύματα βρίσκονται κάπου στη μέση, ανάμεσα δηλαδή στους περοβοκίτες Βαρίου-Δημητρίου και Βαρίου-Ζιρκονίου και ως εκ τούτου, έχουν προταθεί διάφοροι συμβιβασμοί. Εξαρτώμενη από τις συνθήκες πραγματοποίησης των πειραμάτων σταθερότητας, η καλύτερη συγκέντρωση Zr που έχει αναφερθεί ποικίλει από 10 έως και 50 mol%, για ενώσεις της σειράς των χημικών σύνθετων $BaCe_{1-x-y}Zr_xM_yO_{3-\delta}$.

Ο Πίνακας 3.9, απεικονίζει συνολικά τα αποτελέσματα των κυριότερων πηγών της βιβλιογραφίας που αναφέρουν τον καλύτερο δυνατό συνδυασμό μεταξύ χημικής σταθερότητας και πρωτονιακής αγωγιμότητας διαφόρων χημικών συνθέσεων. Η απευθείας έκθεση σε 100% CO_2 σε υψηλές θερμοκρασίες, οδήγησε στην επιλογή του Zr, σε ποσοστό μεγαλύτερο ή ίσο με 40 mol%, σε συμφωνία και με τη θερμοσταθμική ανάλυση (40-30 Zr mol%).

Η μικρότερη περιεκτικότητα σε Zr (20 mol%), η οποία απαιτείται για τη σταθεροποίηση του ενισχυμένου με Nd περοβοκίτη Βαρίου-Δημητρίου, μπορεί να εξηγηθεί αν αναλογιστεί κανείς ότι η ενίσχυση του Nd από μόνη της, είναι ικανή να βελτιώσει τη σταθερότητα του περοβοκίτη Βαρίου-Δημητρίου. Η πλέον μικρότερη περιεκτικότητα σε Zr, και ως εκ τούτου, η μεγαλύτερη αγωγιμότητα, έχει αναφερθεί από τον Zuο και τους συνεργάτες του [242], παρά το γεγονός ότι οι συνθήκες που επιλέχθηκαν κατά την έρευνά τους (2% CO_2 στους 500 °C για χρονικό διάστημα 168 h), ήταν ηπιότερες από αυτές που χρησιμοποίησαν άλλοι ερευνητές στις εργασίες τους, ενώ δεν δείχνουν αντιπροσωπευτικές των προϋποθέσεων που απαιτούνται προκειμένου να εξασφαλιστεί η μακροπρόθεσμη σταθερότητα της κυψέλης καυσίμου. Για το λόγο αυτό, αυτά τα πειράματα μπορεί να μην είναι απόλυτα επαρκή για

να καταδείξουν την αξιοπιστία και την ανθεκτικότητα σε συνθήκες λειτουργίας των κυμαλών καυσίμου [226, 227, 241-244, 246, 258].

Πίνακας 3.9: Ανασκόπηση των κυριότερων αποτελεσμάτων της βιβλιογραφίας, που αναφέρουν τις πλέον σταθερότερες χημικές συνθέσεις υποκατεστημένου με Zr περοβοκίτη Βαρίου-Δημητρίου, καθώς επίσης και τις αγωγιμότητές τους και τις συνθήκες των δοκιμών δραστηκότητας με CO₂ [162].

Σύνθεση	Συνθήκες δοκιμών δραστηκότητας με CO ₂	Δείγμα εκτεθειμένο σε CO ₂	Αγωγιμότητα	Αναφορά
BaCe _{0.3} Zr _{0.5} Y _{0.2} O _{3-δ}	100% CO ₂ στους 900 °C για 3 h	Σκόνη	4.4 x 10 ⁻³ S cm ⁻¹ (σύνολο, 600 °C, υγρό H ₂)	[226]
BaCe _{0.5} Zr _{0.4} Y _{0.1} O _{3-δ}	100% CO ₂ στους 900 °C για 2 h	Πελέτα	5 x 10 ⁻³ S cm ⁻¹ (σύνολο, 600 °C, υγρό H ₂)	[227]
BaCe _{0.7} Zr _{0.2} Nd _{0.1} O _{3-δ}	Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)	Σκόνη	1.3 x 10 ⁻³ S cm ⁻¹ (κόρια μάζα, 375 °C, υγρός αέρας)	[241]
BaCe _{0.5} Zr _{0.4} Gd _{0.1} O _{3-δ}	Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)	Σκόνη	δ.α.	[241]
BaCe _{0.7} Zr _{0.1} Y _{0.2} O _{3-δ}	2% CO ₂ στους 500 °C για 1 εβδομάδα	Σκόνη	2 x 10 ⁻² S cm ⁻¹ (σύνολο, 600 °C, 4% υγρό H ₂)	[242]
BaCe _{0.5} Zr _{0.4} Y _{0.1} O _{3-δ}	100% CO ₂ στους 900 °C για 2 h	Σκόνη	~8 x 10 ⁻³ S cm ⁻¹ (σύνολο, 700 °C, υγρός αέρας)	[243]
BaCe _{0.4} Zr _{0.4} Sc _{0.2} O _{3-δ}	Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)	Σκόνη	~10 ⁻³ S cm ⁻¹ (σύνολο, 600 °C, 5% υγρό H ₂)	[244]
BaCe _{0.6} Zr _{0.3} Y _{0.1} O _{3-δ}	Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)	Σκόνη	2.33 x 10 ⁻³ S cm ⁻¹ (σύνολο, 600 °C, υγρό H ₂)	[246]
δ.α.: δεν αναφέρεται				

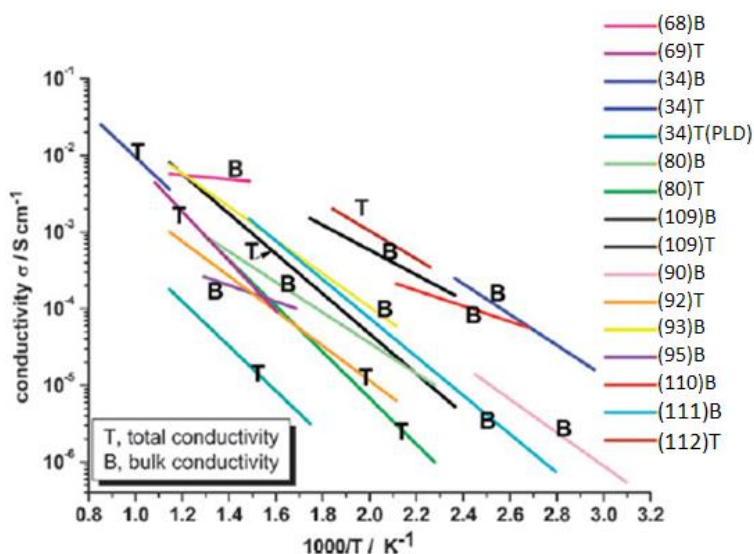
Επιπλέον, διεξήχθη προσεκτική εξέταση της χημικής σταθερότητας διαφόρων ενώσεων στερεών διαλυμάτων παρουσία νερού. Η εξέταση έδειξε ότι τα BaCe_{0.2}Zr_{0.6}Gd_{0.2}O_{3-δ} και BaCe_{0.4}Zr_{0.4}In_{0.2}O_{3-δ}, παρέμεναν σταθερά, για περισσότερο από 200 h σε βραστό νερό και πάνω από 4000 h, όταν περιβάλλονταν με υδρατμούς [239].

Τέλος, μια διαφορετική στρατηγική για τη βελτίωση της σταθερότητας του περοβοκίτη Βαρίου-Δημητρίου, έχει πρόσφατα προταθεί, η οποία προτείνει την προστασία του ενισχυμένου με 20 mol% Y περοβοκίτη Βαρίου-Δημητρίου (BCY20) (πάχους περίπου 1mm), στην πλευρά της καθόδου, με ένα λεπτό στρώμα (πάχους περίπου 600 nm) από ενισχυμένο με 20 mol% Y περοβοκίτη Βαρίου-Ζιρκονίου (BZY20), εναποτεθειμένο στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη μέσω παλμικής εναπόθεσης με λέιζερ (pulsed laser deposition, PLD). Έχει

αποδειχθεί ότι το λεπτό στρώμα του BZY20, είναι ικανό να προστατέψει το BCY20, απέναντι στην αντίδρασή του με το CO₂, χωρίς να επηρεαστεί σημαντικά η συνολική ηλεκτρική του αγωγιμότητα [162, 265].

3.8.3.3 Βελτιώνοντας την πρωτονιακή αγωγιμότητα των περοβοκίτων Βαρίου-Ζιρκονίου

Ο ενισχυμένος με Υ περοβοκίτης Βαρίου-Ζιρκονίου (BZY, είναι ένα ιδιαίτερα ελκυστικό υλικό, ως στερεός ηλεκτρολύτης, για εφαρμογές σε IT-SOFCs, λαμβάνοντας υπόψη τη χημική του σταθερότητα και την αγωγιμότητα της κύριας μάζας του. Ωστόσο, όπως έχει ήδη αναφερθεί, η δύστηκτη φύση του, κάνει πολύ δύσκολη την κατασκευή συμπαγών μεμβρανών με μεγάλους κόκκους, και ως εκ τούτου, τα όρια των κόκκων παρεμποδίζουν την συνολική ηλεκτρική του αγωγιμότητα. Αυτός είναι ο λόγος της σημαντικής σκέδασης που εμφανίζεται στις τιμές της συνολικής αγωγιμότητας του BZY, όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία. Το Σχήμα 3.16, παρουσιάζει μια ανασκόπηση των δεδομένων αγωγιμότητας που αναφέρονται στην βιβλιογραφία για το ενισχυμένο με διάφορα κατιόντα και επεξεργασμένο με διάφορους τρόπους περοβοκίτη Βαρίου-Ζιρκονίου.



Σχήμα 3.16: Σύγκριση μεταξύ των δεδομένων της βιβλιογραφίας, της αγωγιμότητας της κύριας μάζας (bulk, B) και της συνολικής αγωγιμότητας (total, T) των ενισχυμένων με Υ περοβοκίτων Βαρίου-Ζιρκονίου, που έχουν παρασκευαστεί σε διαφορετικές συνθήκες [162].

Ο Πίνακας 3.10, αναφέρει τις κυριότερες παραμέτρους των πειραμάτων που σχετίζονται με τη σύνθεση και την προετοιμασία των δειγμάτων, των οποίων η αγωγιμότητα φαίνεται στο Σχήμα 3.16. Θα μπορούσε να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η συνολική αγωγιμότητα ποικίλει, σε ένα εξαιρετικά ευρύ φάσμα. Εκτός από τη συγκέντρωση του ενισχυτή και/ή την

πειραματική διάταξη, ο διαφορετικός τρόπος επεξεργασίας του υλικού, έχει, επίσης, ουσιώδη επίδραση στις ηλεκτρικές ιδιότητες, ειδικότερα όταν χρησιμοποιούνται έντονες συνθήκες επεξεργασίας για την παρασκευή συμπαγών δειγμάτων [191, 196, 225].

Πίνακας 3.10: Σύσταση στερεού ηλεκτρολύτη, κύριες παράμετροι της διαδικασίας πυροσυσσωμάτωσης και μετρήσεις αγωγιμότητας που έχουν ληφθεί από τα δεδομένα της βιβλιογραφίας που αναφέρονται στο Σχήμα 3.16 [162].

Αναφορά	Σύνθεση ηλεκτρολύτη	Διεργασία πυροσυσσωμάτωσης	Μετρήσεις αγωγιμότητας	
			Ηλεκτρόδια	Ατμόσφαιρα
[225]	BZY10	1715 °C, 30 h	Pt	Υγρό H ₂
[226]	BZY20	1600 °C, 8 h	Pt	Υγρό H ₂
[191]	BZY20	1700 °C	δ.α.	Υγρό N ₂
[191]	BZY20	Λεπτό υμένιο (φίλμ) μέσω μέσο παλμικής εναπόθεσης με λείζερ (PLD)	δ.α.	Υγρό N ₂
[237]	BZY10 + 10% BaO	1500 °C, 24 h	Pt	Υγρός αέρας
[266]	BZY20	1600 °C, 24 h	Ag	Υγρό N ₂
[247]	BZY15 + 4 mol% Zn	1300 °C, 4 h	Pt	Υγρό N ₂
[249]	Ba _{0.97} Zr _{0.77} Y _{0.19} Zn _{0.04} O ₃	1350 °C	δ.α.	5% Υγρό H ₂ / Ar
[250]	BZY10	1720 °C, 24 h	Pt	Υγρό O ₂
[252]	BZY10	1450 °C	Pt	5% Υγρό H ₂ / Ar
[267]	BZY15	1600 °C, 24 h	Ag	Υγρό Ar
[268]	BZY10	2200 °C	Pt	Υγρό O ₂
[269]	BZY20	Υμένιο ανεπιτογμένο σε μονο-κρύσταλλο MgO μέσω παλμικής εναπόθεσης με λείζερ PLD	Ti	Υγρός αέρας

δ.α: δεν αναφέρεται

Οι υψηλές θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης και/ή οι μεγάλοι χρόνοι ανόπτησης, οδηγούν σε εξάτμιση του BaO, επιφέροντας έτσι αρνητικές συνέπειες στην αγωγιμότητα, αφού η χαμηλότερη πληρότητα των θέσεων A, ευνοεί την αντικατάσταση του ενισχυτή, μειώνοντας τη συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνου. Πράγματι, ο Iguchi και οι συνεργάτες του [83], παρατήρησαν ότι η παρατεταμένη πυροσυσσωμάτωση στους 1800 °C, μειώνει την αγωγιμότητα της κύριας μάζας του BZY20, κατά περίπου δύο τάξεις μεγέθους, στους 350 °C. Παρ' όλο που επετεύχθη, ως αποτέλεσμα της παρατεταμένης πυροσυσσωμάτωσης το αυξημένο μέγεθος των κόκκων, η αγωγιμότητα των ορίων των κόκκων, μειώθηκε επίσης σημαντικά (περίπου κατά τρεις τάξεις μεγέθους). Γι' αυτό το λόγο, αλλαγές στην αγωγιμότητα της κύρια μάζας και της αγωγιμότητας των ορίων των κόκκων ή στη δομή του περοβοκίτη, συμβαίνουν, ως συνέπεια των έντονων θερμικών επεξεργασιών. Πιο πρόσφατα ο Iguchi και οι συνεργάτες του [270], παρουσίασαν μια προσεκτική μελέτη, σχετικά με την

επίδρασης του χρόνου της πυροσυσσωμάτωσης στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του BZY, δείχνοντας ότι τόσο η αγωγιμότητα της κύριας μάζας, όσο και η αγωγιμότητα των ορίων των κόκκων, μειωνόταν με αύξηση του χρόνου της πυροσυσσωμάτωσης, στους 1800 °C. Αυτό που επίσης παρουσίασε σημαντικό ενδιαφέρον, είναι το γεγονός ότι επηρεάστηκε επίσης και η ειδική αγωγιμότητα των ορίων των κόκκων από την παρατεταμένη έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες, πιθανότατα λόγω της διάλυσης του ενισχυτή, που επήλθε από τις διάφορες θερμικές κατεργασίες. Για το λόγο αυτό, θα πρέπει να δίνεται μεγάλη προσοχή, όταν συγκρίνονται δεδομένα από διαφορετικά δείγματα, αφού οι παράμετροι επεξεργασίας πράγματι ασκούν έντονη επιρροή στην αγωγιμότητα [162, 240, 270].

Ο Babilo και οι συνεργάτες του [266], κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης, περιέβαλαν τα δείγματα με ένα μείγμα σκόνης από BZY20 και BaCO₃, προκειμένου να αποφύγουν την μείωση της αγωγιμότητας λόγω της απώλειας του BaO. Τα επικαλυμμένα δείγματα, παρουσίασαν μια εσωτερική αγωγιμότητα στους κόκκους σχεδόν τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των δειγμάτων που κατεργάστηκαν ακάλυπτα στους 100 °C [266].

Ο Snijkers και οι συνεργάτες του [237], έδειξαν ότι, στην επιφάνεια του ενισχυμένου με 10% Υ περοβσκίτη Βαρίου-Ζιρκονίου (BZY10), παρατηρήθηκε μια δευτερεύουσα φάση με σύσταση Y:ZrO₂, πιθανόν λόγω της εξάτμισης του Ba μετά από πυροσυσσωμάτωση στη θερμοκρασία των 1700 °C και για χρονικό διάστημα 24 h. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι μια περίσσεια Ba στις πρόδρομες ενώσεις της σκόνης, μαζί με μια χαμηλότερη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης (1500 °C), οδηγεί σε τιμές συνολικής και αγωγιμότητας της κύριας μάζας περίπου μιας τάξης μεγέθους μεγαλύτερες από το στοιχειομετρικό BZY10. Ωστόσο, η περίσσεια του Ba, μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα μια χαμηλή χημική σταθερότητα, όπως παρατήρησαν ο Imashuku και οι συνεργάτες του [271], οι οποίοι έδειξαν ότι, μετά την έκθεση σε ατμόσφαιρα υγρού αργού στους 600 °C για αρκετές ώρες, τα δισκία BZY με περίσσεια Ba, μετασχηματίστηκαν σε σκόνη, λόγω του σχηματισμού του υδροξειδίου του βαρίου [237, 271].

Πρόσφατα, πολλές έρευνες έχουν επικεντρωθεί στη σύνθεση, μέσω υγρών χημικών μεθόδων, αρκετά υπερκάθαρων δομών περοβσκίτη Βαρίου-Ζιρκονίου, προκειμένου να διευκολυνθεί η πυροσυσσωμάτωση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και να αποφευχθούν τα ανεπιθύμητα αποτελέσματα των ακραίων συνθηκών πυροσυσσωμάτωσης. Οι ήπιες χημικές διεργασίες,

επιτρέπουν, γενικότερα, τη μείωση της θερμοκρασίας σύνθεσης του περοβοκίτη Βαρίου - Ζιρκονίου, και ως εκ τούτου, έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία περισσότερο ομογενοποιημένων και καθαρών σκονών. Το ενισχυμένο με 20% BZY, το οποίο συντέθηκε μέσω υγρής χημικής μεθόδου και πυροσυσσωμάτωθηκε στους 1500 °C, έφτασε μέχρι το 95% της θεωρητικής πυκνότητας [236, 240, 253-256].

Επιπλέον, έχουν πραγματοποιηθεί έρευνες γύρω από τα αποτελέσματα της ενίσχυσης του περοβοκίτη Βαρίου-Ζιρκονίου, κατά την πυροσυσσωμάτωση. Σε σύγκριση με το BZY10, έχει παρατηρηθεί μια πτώση της αγωγιμότητας, όταν χρησιμοποιούνται ως ενισχυτές το Ga ή το In, παρ' όλο που βελτιώθηκε η πυκνότητα των δισκίων. Παρόμοια αποτελέσματα, ελήφθησαν και από την ενίσχυση του περοβοκίτη Βαρίου-Ζιρκονίου με 15% Sc, ενώ η ταυτόχρονη ενίσχυση του περοβοκίτη Βαρίου-Ζιρκονίου με Y και Sc, με συγκέντρωση Sc κάτω από 5%, έφερε σχεδόν τα ίδια αποτελέσματα αγωγιμότητας με το BZY15, με μια ελαφριά βελτίωση της πυκνότητας της δομής [272, 273].

Προκειμένου να επιτευχθεί μείωση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης του BZY, καθώς επίσης και μεγέθυνση των κόκκων του, έχουν χρησιμοποιηθεί κάποια πρόσθετα κατά την πυροσυσσωμάτωση. Συγκεκριμένα, τα TiO_2 , MgO , Mo , Al_2O_3 και Bi_2O_3 που χρησιμοποιήθηκαν ως πρόσθετα, δε βελτίωσαν την επιτευχθείσα πυκνότητα του BZY10, ενώ επιπλέον, αλλοίωσαν την αγωγιμότητά του. Αντιθέτως, η προσθήκη του ZnO , οδήγησε σε αναβαθμισμένη πυκνότητα. Μια πυκνότητα της τάξης του 96% της θεωρητικής πυκνότητας, επιτεύχθηκε στους 1350 °C, με προσθήκη 1% κ.β. ZnO στον BZY20. Μετά την πύρωση, ο ψευδάργυρος εισέρχεται στο πλέγμα σχηματίζοντας ένα στερεό διάλυμα και πιθανότατα καταλαμβάνει την B θέση της περοβοκίτικης δομής. Αυτό μπορεί να προκαλέσει μια μείωση της αγωγιμότητας της κύριας μάζας του ενισχυμένου με Zn στη B θέση περοβοκίτη BZY20, σε αντιστοιχία με τις τιμές που ανέφερε ο Kreuer ή ο Bohn και ο Schober [191, 225]. Παρόμοια αποτελέσματα, είχαν παρατηρηθεί και νωρίτερα από τους Babilo και Haile [247]. Οι τελευταίοι, επισήμαναν ότι, ενώ η αγωγιμότητα των ορίων των κόκκων παρέμενε σχεδόν ανεπηρέαστη, η αγωγιμότητα της κύριας μάζας μειωνόταν, πιθανότατα λόγω της ισχυρής παγίδευσης των πρωτονίων που προκαλούνταν από την αντικατάσταση του Zn στη θέση του Zr.

Το Σχήμα 3.16, δείχνει ξεκάθαρα, ότι παρά τη μεγάλη έκταση των τιμών των πειραματικών μετρήσεων, οι αγωγιμότητες που αναφέρονται στην κύρια μάζα είναι πάντα σημαντικά

μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες ολικές αγωγιμότητες. Πράγματι, πολλές ερευνητικές εργασίες αναφέρουν μια σημαντικά μικρότερη αγωγιμότητα των ορίων των κόκκων, από την αντίστοιχη της κύριας μάζας, σε χαμηλές θερμοκρασίες [191, 225, 237, 240, 266].

Επομένως, απαιτείται μια μείωση της συνολικής αντίστασης των ορίων των κόκκων, προκειμένου να βελτιωθεί η συνολική απόδοση του περοβοκίτη Βαρίου-Ζιρκονίου, ενώ για το σκοπό αυτό έχουν προταθεί διάφορες στρατηγικές.

Η πιο λογική προσέγγιση, είναι η μείωση του λόγου επιφάνειας/όγκου, των ορίων των κόκκων. Ο Duval και οι συνεργάτες του [274], μείωσαν το όγκο των ορίων των κόκκων, μέσω της πυροσυσσωμάτωσης του BZY10 στους 2200 °C, χρησιμοποιώντας ένα κλίβανο οπτικά ελεγχόμενης ζώνης. Σε θερμοκρασία κάτω από 400 °C, οι συνολικές, καθώς επίσης και οι ειδικές αγωγιμότητες των ορίων των κόκκων, αυξάνονταν, παρ' όλο που παρέμεναν ακόμα κάτω από τις αντίστοιχες τιμές αγωγιμότητας της κύριας μάζας. Αυτό που διαπίστωσαν ήταν ότι μια τόσο υψηλών θερμοκρασιών διεργασία πυροσυσσωμάτωσης, δε φαίνεται να προκαλέσει σημαντική απώλεια βαρίου στα δείγματα, παρ' όλο που οι μετρήσεις της αγωγιμότητας της κύριας μάζας ήταν μικρότερες από αυτές που είχαν αναφέρει άλλοι συγγραφείς [196, 225, 266, 274].

Αντιθέτως, ο Savaniu και οι συνεργάτες του [252], προσπάθησαν να μειώσουν την αντίσταση στα όρια των κόκκων του BZY10 μέσω τροποποιήσεων του πυρήνα-κελύφους των κόκκων, χρησιμοποιώντας ένα λεπτό υμένιο περοβοκίτη Βαρίου-Ζιρκονίου ενισχυμένου με Υ. Μετά από πυροσυσσωμάτωση στους 1450 °C, ανακάλυψαν μια τροποποίηση της σύστασης της αρχικής δομής του πυρήνα-κελύφους, εξαιτίας μιας χημικής ενδοδιάχυσης ανάμεσα στο BZY10 και στο ενισχυμένο με Υ περοβοκίτη Βαρίου-Ζιρκονίου. Οι δυο αρχικές φάσεις, έγιναν, για την ακρίβεια, στερεά διαλύματα και συγκεκριμένα, ένας πλούσιος πυρήνας περοβοκίτη Βαρίου-Ζιρκονίου περιβεβλημένος από μια φάση περοβοκίτη Βαρίου-Ζιρκονίου, όπου το Ba είχε αντικατασταθεί από Zr. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα, και ειδικότερα το μέρος της αγωγιμότητας που οφείλεται στα όρια των κόκκων, αυξήθηκε, σε σύγκριση με το BZY10, αλλά η ανάλυση της περίθλασης ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction analysis, XRD) των δειγμάτων που εκτέθηκαν σε ατμόσφαιρα CO₂ στους 900 °C για χρονικό διάστημα 3 h, κατέδειξε το σχηματισμό δευτερεύουσων φάσεων BaCO₃ και CeO₂. Συνολικά, τα αποτελέσματα που προέκυψαν έδειξαν ότι τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων δεν ήταν

πολύ διαφορετικά από αυτά που ελήφθησαν από τα δείγματα που δημιουργήθηκαν από τις διάφορες ενώσεις στερεών διαλυμάτων που αναφέρθηκαν παραπάνω [252].

Διάφορα επιχειρήματα έχουν προταθεί προκειμένου να εξηγήσουν την περιορισμένη αγωγιμότητα των ορίων των κόκκων του περοβοσκίτη Βαρίου-Ζιρκονίου. Ο Kreuer και οι συνεργάτες του [191], πρότειναν ότι η δομική παραμόρφωση, στις περιοχές των ορίων των κόκκων, μπορεί να προκαλέσει μια μείωση της πρωτονιακής αγωγιμότητας και επιπλέον, μια εξάντληση των διαφόρων αγωγίμων ειδών/φορέων φορτίου. Αντίθετα, ο Iguchi και οι συνεργάτες του [270], πρότειναν ότι η μετακίνηση των πρωτονίων στα όρια των κόκκων, είναι πολύ πιθανότερο να επηρεάζεται από την ύπαρξη ενός ηλεκτρικά φορτισμένου πυρήνα στα όρια των κόκκων, ουσιαστικά λόγω της αλλαγής της χημικής σύνθεσης. Επιπλέον, παρατήρησαν ότι η έλλειψη Ba και ο εμπλουτισμός με Y στις περιοχές των ορίων των κόκκων, μειώνουν την ειδική αγωγιμότητα των ορίων των κόκκων. Οι κενές θέσεις Ba και οι υποκαταστάσεις με Y στην θέση του Zr, αποτελούν, στην πραγματικότητα, φορτισμένες ατέλειες, ενώ οι διαφορές στη συγκέντρωσή τους στα όρια των κόκκων, αλλάζουν ουσιαστικά το εκεί συνολικό ποσό του φορτίου. Για το λόγο αυτό, πρότειναν την παρουσία ενός φορτισμένου πυρήνα στα όρια των κόκκων, ο οποίος περιβάλλεται από ένα στρώμα εξάντλησης - καταστροφής των κενών θέσεων του οξυγόνου, που περιορίζει την μετακίνηση των πρωτονίων. Άλλοι συγγραφείς, αναφέρουν τον εμπλουτισμό με Y^{3+} στα όρια των κόκκων, ο οποίος μπορεί, στην ουσία, να δράσει ως μια παγίδα πρωτονίων, μειώνοντας έτσι την αγωγιμότητα στα όρια των κόκκων [275, 276].

Επιπροσθέτως, ενδιαφέροντα αποτελέσματα ελήφθησαν, πρόσφατα, από την ανάπτυξη, μέσω χρήσης της παλμικής εναπόθεσης με λέιζερ (PLD), επιταξιακά προσανατολισμένων λεπτών υμενίων από BZY20 πάνω σε {100} προσανατολισμένα μονοκρυσταλλικά υποστρώματα MgO. Εξαιτίας της πολύ τραχιάς δομής του, ένα φιλμ BZY20 με πάχος 60 nm, παρουσίασε εξαιρετική συνολική αγωγιμότητα, ελαφρώς μικρότερη από τη αντίστοιχη της αγωγιμότητας κύριας μάζας που πρότεινε ο Kreuer. Πολλαπλοί προσανατολισμοί εμφανίστηκαν, όσο το πάχος αυξάνονταν πάνω από τα 450 nm. Ωστόσο, ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός ότι δε μετρήθηκε καμία σημαντική διαφορά στην αγωγιμότητα και στην ενέργεια ενεργοποίησης, ως συνέπεια της διαφορετικής κρυσταλλογραφικής τάξης των υμενίων. Ωστόσο, οι αναφερόμενες μετρήσεις, κυμάνθηκαν μέχρι τους 290 °C, ενώ μια εκτεταμένη έρευνα των πολύ τραχέων υμενίων BZY πάνω σε ένα πρακτικό εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας (450-650 °C), θα μπορούσε πραγματικά να αποτελέσει μια

σημαντική εξέλιξη για την εφαρμογή των HTPC ως στερεούς ηλεκτρολύτες σε IT-SOFCs. Όπως προτάθηκε από τους Bohn και Schober πριν από περίπου 10 χρόνια, η διαθεσιμότητα συμπαγών, έντονης υφής υμενίων, ιδανικά κλεισμένων σε ενιαίους κρυστάλλους, θα οδηγούσε στην επίτευξη εξαιρετικά υψηλών αποδόσεων, χωρίς να μειωθούν οι χημικές και μηχανικές ιδιότητες των υλικών. Η διεργασία PLD, εμφανίζεται ως μια πολλά υποσχόμενη τεχνική προς την επίτευξη αυτών των στόχων, όπως έχει ήδη παρουσιαστεί για την περίπτωση της ενισχυμένης δημητρίας [191, 225, 277, 278].

3.8.3.4 Εναλλακτικοί, χημικά σταθεροί HTPCs

Αρκετές καινοτόμες ενώσεις πρωτονιακής αγωγιμότητας, έχουν διερευνηθεί, κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας. Πρέπει, ωστόσο, να σημειωθεί ότι η πρωτονιακή αγωγιμότητα που έχει επιτευχθεί, είναι ακόμα αρκετά χαμηλή, για πιθανή πρακτική χρήση σε εφαρμογές κυψελών καυσίμου H^+ -SOFCs. Ωστόσο, ο στόχος της υπερνίκησης της χημικής υποβάθμισης που προκαλείται από το CO_2 και τους υδρατμούς, έχει επιτευχθεί σε μεγάλο βαθμό, για έναν σημαντικό αριθμό από αυτές τις ενώσεις [162].

Ανάμεσα στους νέους πρωτονιακούς αγωγούς, οι πλέον υποσχόμενοι είναι αυτοί της τάξης των ενώσεων που περιγράφονται ως $RE_{(1-x)}A_xMO_4$, όπου το RE, συμβολίζει μια σπάνια γαία (La, Nd, Gd, Te, Er, Y), το A, είναι το στοιχείο ενισχυτής (Ca, Sr, Ba), το M, μπορεί να είναι Ta ή Nb, ενώ το x, ποικίλει μεταξύ 1 και 5%. Αυτές οι ενώσεις, έδειξαν ότι κυριαρχεί η πρωτονιακή αγωγιμότητα έως τη θερμοκρασία των 1000 °C, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες, λαμβάνει χώρα η αρχική (μητρική) ιοντική και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα [261].

Η υψηλότερη AC αγωγιμότητα που μετρήθηκε στα 10 kHz, βρέθηκε για τον περοβοκίτη $LaNbO_4$ ενισχυμένο με 1 mol% Ca. Γενικότερα, τα όρθο - δομικά οξειδία με Νιόβιο (orthoniobates), παρουσιάζουν τιμές αγωγιμότητας πέντε φορές μεγαλύτερες από την αγωγιμότητα των όρθο - δομικών οξειδίων με Ταντάλιο (orthotantalate). Από την άλλη πλευρά, τα όρθο - δομικά οξειδία με Νιόβιο, υποβάλλονται σε μετασηματισμό φάσης από μονοκλινή σε τετραγωνική δομή, με αύξηση της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία μετάπτωσης, είναι περίπου 500 °C, για το $La_{0.99}Ca_{0.01}NbO_4$, παρ' όλο που η τιμή του εξαρτάται από τη σύνθεση. Αυτό το αποτέλεσμα, οδηγεί σε πολύ επιζήμιες επιδράσεις, κατά τη θερμική διαστολή. Αντίθετα, τα όρθο-δομικά οξειδία με Ταντάλιο, δεν παρουσιάζουν αυτά τα μειονεκτήματα. Αυτά τα υλικά, παρουσιάζουν καλή πύκνωση (έως 97%), με ένα μέσο

μέγεθος κόκκων περίπου 2 μm , για 2% συγκέντρωση ενισχυτή, υπό πυροσυσσωμάτωση στους 1200 $^{\circ}\text{C}$. Οι τιμές αγωγιμότητας που έχουν μετρηθεί, φαίνεται ότι αποτελούν το πιο σοβαρό μειονέκτημα. Μια μέγιστη τιμή αγωγιμότητας της τάξεως του $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ στους 800 $^{\circ}\text{C}$, μετρήθηκε για το $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{NbO}_4$, ενώ $\sim 2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, ήταν η τιμή στην ίδια θερμοκρασία για το $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{TaO}_4$. Όπως προαναφέρθηκε, η τιμή της αγωγιμότητας, στην ίδια θερμοκρασία, που μετρήθηκε για ένα πυροσυσσωματωμένο δισκίο κατασκευασμένο από BaZrO_3 ενισχυμένο κατά 20% με Y στους 500 $^{\circ}\text{C}$, είναι ίση με $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ [226, 279-181].

Όπως επισημάνθηκε παραπάνω, οι HTPCs, μπορούν να εμφανίσουν μικτή πρωτονιακή και ιόντων οξυγόνου αγωγιμότητα. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι η μετακίνηση των πρωτονίων συμβαίνει γενικά μέσω των κενών θέσεων οξυγόνου, επομένως, σε γενικές γραμμές, οι δύο μηχανισμοί αγωγιμότητας συσχετίζονται. Ένας κυρίαρχος αγωγός ιόντων οξυγόνου, μπορεί να επιτρέψει την πρωτονιακή αγωγιμότητα, κάτω από κατάλληλες συνθήκες. Μια τέτοια περίπτωση αποτελεί ο $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LGSM), ένας πολύ γνωστός και καθαρός αγωγός ιόντων οξυγόνου, σε ατμόσφαιρες που περιέχουν ξηρό οξυγόνο. Ο LGSM, παρουσιάζει μικτή ιοντική (πρωτονιακή και ιόντων οξυγόνου) αγωγιμότητα σε περιβάλλον υδρατμών, ενώ μετατρέπεται σε ένα πρωτονιακό αγωγό με αξιοσημείωτες επιδόσεις σε περιβάλλον με H_2 . Οι αγωγιμότητες πρωτονίων και ιόντων οξυγόνου του LGSM, εμφανίζουν παρόμοιες απόλυτες τιμές μεταξύ 1 και $5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, γύρω από τη θερμοκρασία των 600 $^{\circ}\text{C}$ [282, 283].

Το 1993, ο Liang και οι συνεργάτες του [291], διερεύνησαν την πρωτονιακή αγωγιμότητα ενός μη στοιχειομετρικού οξειδίου με διπλή περοβοσκιτική δομή, όπως είναι το $\text{Ba}_2\text{Ca}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_6$ (BCN). Ενώσεις της ίδιας κατηγορίας, προσελκύουν ακόμα το ενδιαφέρον, ανάμεσα στην επιστημονική κοινότητα, κυρίως λόγω της καλής χημικής σταθερότητας σε περιβάλλον CO_2 και υδρατμών. Πρόσφατα, έχει αναφερθεί ότι η μερική υποκατάσταση του Ta με Nb στο BCN, επιτρέπει την επίτευξη πολύ καλής χημικής σταθερότητας, κατά τη διάρκεια μακροπρόθεσμων δοκιμών σε περιβάλλον CO_2 , σε αυξημένες θερμοκρασίες και σε βραστό νερό. Η κυρίαρχη πρωτονιακή αγωγιμότητα παρουσιάστηκε για θερμοκρασίες χαμηλότερες από 600 $^{\circ}\text{C}$. Ωστόσο, αυτές οι ενώσεις, παρουσιάζουν, μάλλον, χαμηλές τιμές αγωγιμότητας (από 1 έως $5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, σε θερμοκρασίες γύρω στους 600 $^{\circ}\text{C}$ και σε περιβάλλον υγρού H_2). Παρόμοιες τιμές αγωγιμότητας (κάτω από $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, σε θερμοκρασίες 600 $^{\circ}\text{C}$), έχουν βρεθεί για το ενισχυμένο με (Ca,Ba,Sr) LaP_3O_9 . Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η αγωγιμότητα, είναι κυρίως ανεξάρτητη από την μερική πίεση

των υδρατμών, $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$, επιτρέποντας έτσι την πιθανή χρήση αυτού του υλικού ως στερεό ηλεκτρολύτη, χωρίς τη χρήση προ-υγραθέντων καυσίμων [284-286].

3.8.4 IT-SOFCs που βασίζονται σε ηλεκτρολύτες HTPCs

3.8.4.1 Υλικά τελευταίας τεχνολογίας και μελλοντικές προοπτικές

Για τα SOFCs που λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες, η ευαισθησία του στερεού ηλεκτρολύτη, μπορεί να μειωθεί, είτε με τη χρήση εναλλακτικών ηλεκτρολυτικών υλικών με υψηλή αγωγιμότητα και/είτε μέσω μείωσης του πάχους του ηλεκτρολύτη. Ως εκ τούτου, πολλές προσπάθειες έχουν καταβληθεί με σκοπό την ανάπτυξη οικονομικά και τεχνικά ανταγωνιστικών μεθόδων εναπόθεσης λεπτών ηλεκτρολυτών. Χρησιμοποιώντας κατάλληλα φιλμ ηλεκτρολύτη, η μηχανική λειτουργία της κυψέλης, υποστηρίζεται συνήθως σε υποστρώμα της ανόδου, που θα πρέπει παράλληλα να έχει μια επαρκώς πορώδη δομή, για τη διευκόλυνση της διάχυσης και ροής του αερίου.

Αρκετές μέθοδοι εναπόθεσης υμενίων έχουν προταθεί για την κατασκευή HTPC ηλεκτρολυτών σε ανοδικά ή καθοδικά υποστρώματα. Η διαδικασία της ταυτόχρονης συμπίεσης (co-pressing), η οποία είναι μια απλή και χαμηλού κόστους τεχνική, έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως, για την παραγωγή μεμβρανών ηλεκτρολυτών από ενισχυμένο περοβσκίτη Βαρίου-Δημητρίου έως το ελάχιστο πάχος των 20 μm . Αυτή η μέθοδος, επιτρέπει την παρασκευή συμπαγών ηλεκτρολυτών, που επιτυγχάνουν μια καλή πρόσφυση στην άνοδο, μετά από ταυτόχρονη καύση στους 1350-1400 $^{\circ}\text{C}$. Η πορώδης δομή της ανόδου, επιτυγχάνεται με αναγωγή του NiO σε Ni και/ή προσθέτοντας ένα πρόσθετο διαμόρφωσης πόρων, όπως είναι το άμυλο ή ο γραφίτης [287-289].

Κάποιοι άλλοι ερευνητές, χρησιμοποίησαν μια διαδικασία ψεκασμού από κολλοειδή αιωρήματα, προκειμένου να εναποθέσουν λεπτά υμένια ηλεκτρολυτών περοβσκίτη Βαρίου-Δημητρίου. Με τη χρήση αυτής της τεχνικής, επετεύχθη η εναπόθεση λεπτών υμενίων του ηλεκτρολύτη πάχους έως 10 μm . Συμπαγή και χωρίς ρωγμές υμένια BCY, με πάχος στο ίδιο εύρος τιμών, μπόρεσαν, επίσης, να παρασκευαστούν μέσω της ηλεκτροφορητικής εναπόθεσης [258, 259, 290, 291].

Ένα συμπαγές υμένιο BCY πάχους 1.7 μm , εναποτέθηκε πάνω σε ένα πυροσυσσωματωμένο δισκίο $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$, μέσω επιστρώσης με περιστροφή (spin-coating) ενός κολλοειδούς αιωρήματος. Η ίδια τεχνική, χρησιμοποιήθηκε και για την παραγωγή ενός πλήρως

συμπαγούς υμενίου από BZY, πάχους 4 μm και πυροσυσσωματωμένου σε χαμηλές θερμοκρασίες (1350 $^{\circ}\text{C}$). Πιο συγκεκριμένα, μόνο τα υποστρώματα με μεγάλα ποσοστά συρρίκνωσης σε χαμηλές θερμοκρασίες φαίνεται να επιτρέπουν την κατασκευή συμπαγών και λεπτών υμενίων BZY. Η μεγάλη συρρίκνωση της ανόδου, κατά τη διάρκεια της διεργασίας της πυροσυσσωμάτωσης, μπορεί να επιφέρει το ίδιο μεγάλη συρρίκνωση και στον ηλεκτρολύτη BZY, ευνοώντας την περαιτέρω πύκνωσή του. Επιπλέον, κατασκευάστηκε ένα συμπαγές και λεπτό υμένιο από BZY, στους 1300 $^{\circ}\text{C}$, πάνω σε πορώδη υποστρώματα, μέσω της αντίδρασης στερεάς κατάστασης, ανάμεσα σε ένα αεροστεγές υμένιο σταθεροποιημένου με Y_2O_3 , ZrO_2 και σε μία επίστρωση από BaCO_3 . Ωστόσο, το αντίστοιχο φιλμ, αποτελούνταν από πολύ λεπτούς κόκκους (<100 nm), το οποίο επιφέρει μεγάλη αντίσταση στα όρια των κόκκων. Μια παρόμοια τεχνική, χρησιμοποιήθηκε και για την παρασκευή υμενίου από ενισχυμένο με Gd περοβοκίτη Βαρίου-Δημητρίου, με πάχος από 10 έως 50 μm , αξιοποιώντας μια επιτόπου αντίδραση στερεάς κατάστασης στους 1300 $^{\circ}\text{C}$, ανάμεσα σε δυο “screen-printed” υμένια BaCO_3 και $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ [292-295].

Πρόσφατα, μερικές εργασίες έχουν επικεντρωθεί στην κατασκευή, μέσω παλμικής εναπόθεσης με λέιζερ (PLD), συμπαγών υμενίων HTPC, πάνω σε ανοδικά ή σε μονοκρυσταλλικά υποστρώματα. Σε αντίθεση με άλλες φυσικές τεχνικές εναπόθεσης, η PLD επιτρέπει την ανάπτυξη λεπτών υμενίων, διατηρώντας την απαιτούμενη στοιχειομετρία τους. Επιπροσθέτως, από μορφολογικής άποψης, εξαιρετικά υψηλές πυκνότητες μπορούν να επιτευχθούν, σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες, ενώ είναι δυνατό να παραχθούν πορώδη υμένια μετάλλων και οξειδίων, διατηρώντας το υπόστρωμα σε χαμηλές θερμοκρασίες, κατά τη διάρκεια της διεργασίας της εναπόθεσης του υμενίου [162].

Ο Dynys και οι συνεργάτες του [303], απέδειξαν ότι συμπαγή υμένια BCY, μπορούν να αναπτυχθούν, μέσω της μεθόδου PLD, πάνω σε πορώδη υποστρώματα Al_2O_3 και BaZrO_3 . Τα εν λόγω φιλμ, παρουσίασαν κιονοειδή μορφολογία με - κατά προτίμηση-προσανατολισμό ανάπτυξης κατά μήκος των <100> ή <001> διευθύνσεων. Επίσης, βρέθηκε ότι το σχετικά καλό δομικό ταίριασμα ανάμεσα στο υπόστρωμα και το φιλμ, επηρεάζει σημαντικά την ηλεκτρική συμπεριφορά των φιλμ, βελτιώνοντας την ηλεκτρική αγωγιμότητα και μειώνοντας την εξάρτηση από τις παραμέτρους της εναπόθεσης [296].

Τα ενδιαφέροντα αποτελέσματα που ελήφθησαν από την ανάπτυξη του BZY20 πάνω σε μονο-κρυσταλλικά υποστρώματα MgO , μέσω της μεθόδου PLD, έχουν ήδη αναφερθεί στην

[269]. Από την άλλη μεριά, κατά την εναπόθεση BZY20 πάνω σε υπόστρωμα άμορφου χαλαζία, οι ίδιοι ερευνητές, παρατήρησαν μια πτώση στην αγωγιμότητα και μάλιστα αρκετών τάξεων μεγέθους. Μια άλλη εργασία, αναφέρει την εναπόθεση με τη μέθοδο PLD, υμενίου BZY20, πάνω σε διαφορετικά υποστρώματα, όπως για παράδειγμα μονο-κρυσταλλικό ζαφείρι (0001), LaAlO_3 (001), $\text{LaAlO}_3/\text{LaNiO}_3$ (001) και πολυ-κρυσταλλικά φύλλα Cu και Fe. Ο προτιμητέος προσανατολισμός ανάπτυξης πάνω στο ζαφείρι, ήταν ο $\langle 111 \rangle$ και $\langle 211 \rangle$, ενώ πάνω στο LaAlO_3 και $\text{LaAlO}_3/\text{LaNiO}_3$, τα φιλμ τείνουν να προσανατολιστούν-κατά προτίμηση-στην διεύθυνση $\langle 211 \rangle$. Επιπλέον, ο προτιμητέος προσανατολισμός του φιλμ πάνω σε $\langle 100 \rangle$ προσανατολισμένο MgO , αναφέρεται πως είναι ο $\langle 100 \rangle$ και $\langle 110 \rangle$. Ωστόσο, έως σήμερα, η βιβλιογραφία δεν παρέχει αρκετά δεδομένα, όσον αφορά την εξάρτηση των ιδιοτήτων αγωγιμότητας σε σχέση με τον προσανατολισμό της ανάπτυξης [269, 297].

Εκτός από την ανάπτυξη λεπτών φιλμ πάνω σε μονο-κρυσταλλικά υποστρώματα, η μέθοδος PLD, έχει ακόμη χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή ολοκληρωμένων κυψελών βασισμένων στους HTPCs. Ο Ito και οι συνεργάτες του [298], έχουν, πιθανότατα, επιτύχει την καλύτερη απόδοση για μια κυψέλη καυσίμου που χρησιμοποιεί HTPC ως στερεό ηλεκτρολύτη, αναφέροντας πυκνότητες ισχύος της τάξεως των 1.4 και 0.9 W cm^{-2} στους 600 και 400 °C αντίστοιχα, εναποθέτοντας, μέσω της PLD, ένα υμένιο από BCY20 πάχους 0.7 μm πάνω σε μία ανοδική μεμβράνη Pd. Η πολύ μεγάλη πυκνότητα ισχύος, είναι αρκετά πιθανό να επήλθε, κυρίως, λόγω της χρήσης της μεμβράνης Pd, όπου το υδρογόνο μπορεί να διαχυθεί στην ατομική του μορφή. Ωστόσο, η θερμομηχανική σταθερότητα ενός τέτοιου υλικού που αποτελείται από δύο διαδοχικές επιστρώσεις μετάλλου - κεραμικού οξειδίου, μπορεί να είναι αμφισβητήσιμη [298, 299].

Σε μια διαφορετική προσέγγιση, ένα λεπτό υμένιο BCY αναπτύχθηκε, μέσω της μεθόδου PLD, πάνω σε μια συμπαγή NiO-BCY άνοδο, και στη συνέχεια ανήχθηκε με σκοπό τη λήψη μιας πορώδους δομής. Ωστόσο, από την όλη διαδικασία, δεν προέκυψαν ενθαρρυντικά αποτελέσματα, όσον αφορά την απόδοση ισχύος, λόγω των μεγάλων ωμικών απωλειών. Αυτό το αποτέλεσμα, αποτελεί, μάλλον, έκπληξη, καθώς η αρκετά καλή αγωγιμότητα του BCY και το σχετικά μικρό πάχος του (μm), ήταν αναμενόμενο να προσθέσουν μια αμελητέα ωμική απώλεια στη συνολική αντίσταση της κυψέλης. Επίσης, όσον αναφορά τις κυψέλες καυσίμου που χρησιμοποιούν BCY, έχει καταγραφεί, από τον Balachandran και τους

συνεργάτες του [301], μια εντοπωσιακά υψηλή παραγόμενη πυκνότητα ισχύος, η οποία έφτασε περίπου τα 1.5 W cm^{-2} στους $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [300, 301].

Η ανάπτυξη και ο χαρακτηρισμός του $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ (BZCY) ηλεκτρολύτη από τον Zhu και τους συνεργάτες του [255], ακολουθήθηκε από πολλές, και αρκετά παρόμοιες, εργασίες επικεντρωμένες στην απόδοση των κυψελών καυσίμου. Σε αυτές τις εργασίες, λεπτά υμένα του ίδιου BZCY ηλεκτρολύτη, εναποτέθηκαν πάνω σε μια υποστηριζόμενη από NiO-BZCY άνοδο, μέσω των διαδικασιών της ταυτόχρονης συμπίεσης (co-pressing), της επιστροφής με σταγονίδια (drop-coating), της μεταξοτυπίας (screen printing), ή της επιστροφής με ψεκασμό (spray-coating). Το πάχος, κυμαίνεται από 10 έως 65 μm . Σε κάποιες περιπτώσεις, προστίθεται ένα βοηθητικό πρόσθετο για το σχηματισμό πόρων στη σκόνη από την οποία παρασκευάζεται η άνοδος, προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερη πορώδης δομή στην άνοδο. Ωστόσο, ελάχιστη προσοχή έχει δοθεί σε έρευνες που στοχεύουν στην ειδική αξιολόγηση των υλικών ανόδου για τους HTPC ηλεκτρολύτες.

Ο Πίνακας 3.11, συνοψίζει την ηλεκτροχημική απόδοση αρκετών κυψελών καυσίμου που χρησιμοποιούν ως βάση τους το BZCY, από αναφορές της πρόσφατης βιβλιογραφίας. Έκπληξη προκαλεί το γεγονός ότι οι μεγαλύτερες και οι μικρότερες πυκνότητες ισχύος που αναφέρθηκαν, δε σχετίζονται με το πάχος του στερεού ηλεκτρολύτη. Ιδιαίτερα, όσον αφορά την καλύτερη απόδοση, αυτή επιτεύχθηκε με τη χρήση σύνθετης καθόδου. Η σύγκριση της αντίστασης της κυψέλης, η οποία έχει μετρηθεί μέσω της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, μπορεί να δώσει πιο χρήσιμες πληροφορίες.

Συγκεκριμένα, στους $600 \text{ }^\circ\text{C}$, για την κυψέλη που χρησιμοποιεί τη σύνθετη κάθοδο $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ /BZCY, η ωμική και η διεπιφανειακή αντίσταση, παρουσίασαν περίπου τις ίδιες τιμές (γύρω στα $0.5 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$). Αντιθέτως, η αποτελούμενη από μια μονο-φασική κάθοδο $\text{BaCe}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ κυψέλη με συγκρίσιμο πάχος ηλεκτρολύτη, παρουσίασε, στις ίδιες θερμοκρασίες, αντίσταση πόλωσης της τάξεως των $1.6 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$. Όπως ήταν αναμενόμενο, αυτά τα αποτελέσματα, καταδεικνύουν ξεκαθαρά ότι τα υλικά της καθόδου συμβάλλουν, σε σημαντικό βαθμό, στην απόδοση των κυψελών καυσίμου [242, 302-311]. Ο τρόπος με τον οποίο τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου επηρεάζουν τη λειτουργία και την απόδοση των IT-SOFCs που χρησιμοποιούν HTPCs ως στερεούς ηλεκτρολύτες, θα αναλυθεί σε επόμενες ενότητες του συγκεκριμένου κεφαλαίου.

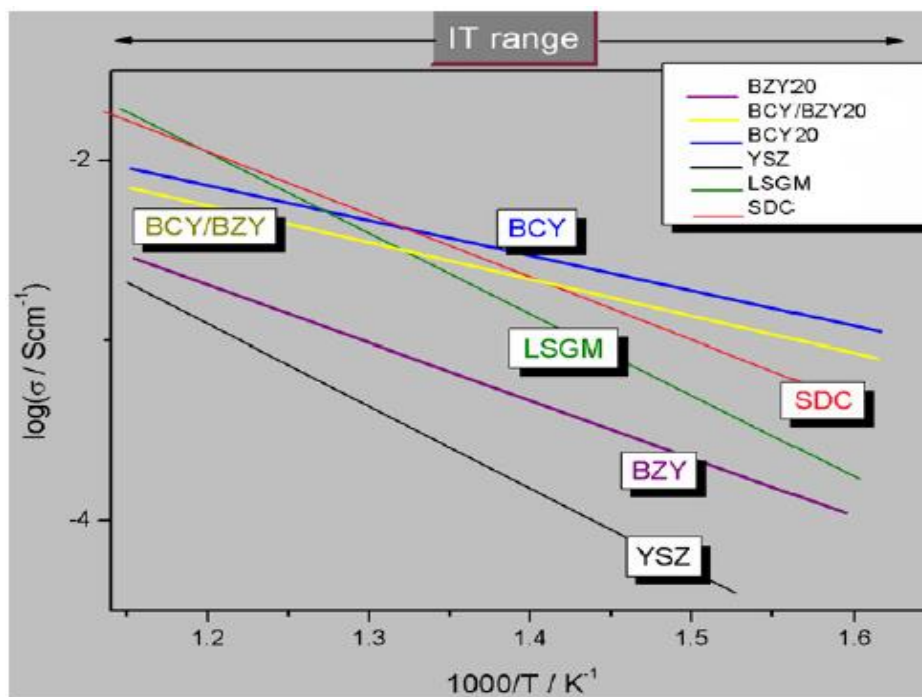
Πίνακας 3.11: Κύριες πειραματικές παράμετροι, πλήρων κυψελών καυσίμου, που χρησιμοποιούν στερεούς ηλεκτρολύτες πρωτονιακής αγωγιμότητας και η σχετική μέγιστη πυκνότητα ισχύος που ελήφθη στους 600 °C, με χρήση H₂ ως καύσιμο και αέρα, ως οξειδωτικό [162].

Αναφορά	Άνοδος	Σύνθεση ηλεκτρολύτη	Πάχος ηλεκτρολύτη	Κάθοδος	Δυναμικό ανοικτού κυκλώματος στους 600 °C	Πυκνότητα ισχύος στην έξοδο στους 600°C
[242]	NiO-BZCY (1:1)+ πρόσθετο σχηματισμού πόρων	Dry-pressing, co-firing 1350 °C	65 μm	Ba(Ce _{0.4} Pr _{0.4} Y _{0.2})O _{3-δ}	1.01 V	148 mW cm ⁻²
[302]	NiO-BZCY (6:4)+ καλαμποκάλευρο	Drop coated, co-firing 1400 °C	15 μm	PrBaCuFeO _{5+δ}	1.03 V	201 mW cm ⁻²
[303]	NiO-BZCY (6:4)+ άμυλο/NiO-BZCY (6:4)	Dry-pressing, co-firing 1400 °C	20 μm	Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.5} Fe _{0.5} O _{3-δ} /BZCY (3:2)	1.037 V	267 mW cm ⁻²
[304]	NiO-BZCY (6:4)+ άμυλο/NiO-BZCY (6:4)	Dry-pressing, co-firing 1400 °C	25 μm	BaCe _{0.5} Bi _{0.5} O _{3-δ}	~0.98 V	~125 mW cm ⁻²
[305]	NiO-BZCY (6:4)	Screen printing, co-firing 1400 °C	25 μm	SmBaCo ₂ O _{5+δ}	1.04 V	154 mW cm ⁻²
[306]	NiO-BZCY (6:4)	Spray coating	10 μm	GdBaCo ₂ O _{5+δ}	1.03 V	146 mW cm ⁻²
[307]	NiO-BZCY (1:1)+ πρόσθετο σχηματισμού πόρων	Co-pressing, co-firing 1350 °C	65 μm	Sm _{0.5} Sr _{0.5} CoO _{3-δ} /BZCY (7:3)	1.05 V	445 mW cm ⁻²
[308]	NiO-BZCY (6:4)+ άμυλο/NiO-BZCY (1:1)	Co-pressing, co-firing 1350 °C	25 μm	BaCe _{0.5} Fe _{0.5} O _{3-δ}	1.036 V	192 mW cm ⁻²
[309]	NiO-BZCY	Co-pressing, co-firing 1300 °C	30 - 20 μm	Sm _{0.5} Sr _{0.5} CoO _{3-δ} /Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{2-δ} (6:4)	1.06 V	344 mW cm ⁻²
[310]	NiO-BZCY (6:4)+ άμυλο/NiO-BZCY (6:4)	Co-pressing, co-firing 1400 °C	15 μm	SmBa _{0.5} Sr _{0.5} Co ₂ O _{5+δ}	1.05 V	245 mW cm ⁻²
[311]	NiO-BZCY (6:4)+ άμυλο/NiO-BZCY (6:4)	Co-pressing, co-firing 1400 °C	10 μm	PrBaCo ₂ O _{5+δ}	1.03 V	183 mW cm ⁻²

Εν κατακλείδι, συγκρίνοντας την απόδοση των καλύτερων κυψελών καυσίμου που χρησιμοποιούν στερεούς ηλεκτρολύτες πρωτονιακής αγωγιμότητας, με τις αντίστοιχες κυψέλες καυσίμου που χρησιμοποιούν στερεούς ηλεκτρολύτες αγωγούς ιόντων οξυγόνου, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η μέγιστη πυκνότητα ισχύος, προέκυψε από τις ανοδικά υποστηριγμένες κυψέλες καυσίμου πρωτονιακής αγωγιμότητας, και έφτασε την

τιμή των 598 mW cm^{-2} στους $650 \text{ }^\circ\text{C}$, ενώ αντίστοιχα, η κυψέλη καυσίμου που είχε ως βάση της το διπλό στρώματος $\text{Er}_{0.8}\text{Bi}_{1.2}\text{O}_3/\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2$ στερεό ηλεκτρολύτη αγωγό ιόντων οξυγόνου, με βελτιστοποιημένη σύνθετη κάθοδο, σημείωσε μια τιμή πυκνότητας ισχύος της τάξεως του 1.95 W cm^{-2} , για τις ίδιες θερμοκρασίες λειτουργίας.

Μια ακόμη σύγκριση, όσον αφορά την ηλεκτρική αγωγιμότητα, ανάμεσα στους HTPC στερεούς ηλεκτρολύτες (όπως είναι οι BCY, BZY, BCY/BZY) και τους στερεούς ηλεκτρολύτες αγωγούς ιόντων οξυγόνου με την υψηλότερη απόδοση (όπως είναι οι YSZ, LSGM και SDC) σε ενδιάμεσες (IT) θερμοκρασίες λειτουργίας, δείχνει, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.17, ότι οι τιμές των HTPC είναι εξίσου ανταγωνιστικές και πολλές φορές καλύτερες από αυτές των καλύτερων στερεών ηλεκτρολυτών αγωγών ιόντων οξυγόνου.



Σχήμα 3.17: Σύγκριση των τιμών ηλεκτρικής αγωγιμότητας ανάμεσα σε ηλεκτρολύτες HTPC, ($\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-δ}$ (BZY), $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-δ}$ (BCY) και $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-δ}/\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-δ}$ (BCY/BZY) διπλού στρώματος) και στους ηλεκτρολύτες ιόντων οξυγόνου (σταθεροποιημένη με Ψτριο Ζιρκονία (YSZ), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ (LSGM) και $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9-δ}$ (SDC)) [163].

Δεδομένου επίσης, ότι οι τιμές της αγωγιμότητας των HTPC είναι το λιγότερο συγκρίσιμες με εκείνες των στερεών ηλεκτρολυτών που έχουν ως βάση τους το δημήτριο στους $650 \text{ }^\circ\text{C}$, αυτή η σύγκριση εκφράζει, πέραν κάθε αμφιβολίας, ότι τα ηλεκτρόδια, για τα οποία θα γίνει

εκτενής αναφορά στη συνέχεια, αποτελούν τη μεγαλύτερη πρόκληση για την ανάπτυξη ανταγωνιστικών H^+ -SOFC [162, 163, 307, 312].

3.8.5 Τα Ηλεκτρόδια και η Εφαρμογή τους σε Κυψέλες Καυσίμου H^+ -SOFC

Η μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας των κυψελών καυσίμου SOFC, επηρεάζει την απόδοση των ηλεκτροδίων πολύ πιο έντονα, απ' ό τι επηρεάζει την απόδοση του στερεού ηλεκτρολύτη, οδηγώντας έτσι σε μεγάλες υπερτάσεις στη διεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, τόσο για τους HTPC όσο και για τους στερεούς ηλεκτρολύτες αγωγούς ιόντων οξυγόνου. Πράγματι, η μείωση των υπερτάσεων της καθόδου, αποτελεί το μεγαλύτερο εμπόδιο για την ανάπτυξη των IT-SOFC, διότι η εξεύρεση κατάλληλων υλικών για την κάθοδο, με γρήγορη κινητική, όσον αφορά τις εμπλεκόμενες αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου, σε χαμηλές θερμοκρασίες, είναι ακόμα πολύ κρίσιμη.

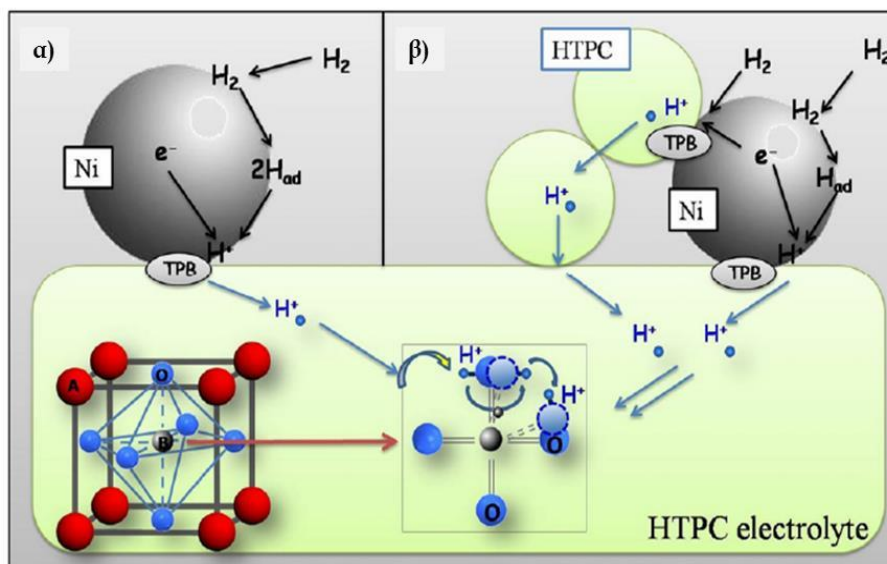
Η κάθοδος, κατέχει ένα ακόμη πιο καθοριστικό ρόλο στους HTPC ηλεκτρολύτες, διότι το νερό παράγεται στην κάθοδο όταν τα πρωτόνια είναι τα αγωγή είδη. Ωστόσο, η έρευνα πάνω σε υλικά καθόδου, ειδικά σχεδιασμένα για περαιτέρω χρήση τους σε κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) με HTPC στερεούς ηλεκτρολύτες, βρίσκεται ακόμη σε πρώιμο στάδιο. Έτσι, η πλέον σημαντική πρόκληση για τη βελτίωση της απόδοσης των IT-SOFCs με HTPC στερεούς ηλεκτρολύτες, είναι η ανάπτυξη κατάλληλων για το σκοπό αυτό, υλικών καθόδου. Αξίζει να σημειωθεί ότι, κάθε νέος στερεός ηλεκτρολύτης που επιλέγεται, απαιτεί την ανάπτυξη κατάλληλων ηλεκτροδίων. Αυτό το, φαινομενικά ασήμαντο, δεδομένο, είχε αρχικά παραμεληθεί για τους HTPC στερεούς ηλεκτρολύτες, στους οποίους χρησιμοποιούνταν αρχικά υλικά καθόδου τα οποία είχαν αναπτυχθεί για στερεούς ηλεκτρολύτες αγωγούς ιόντων οξυγόνου, με μέτρια αποτελέσματα.

Στη συνέχεια, πραγματοποιείται μια ανάλυση και σύγκριση διαφόρων στρατηγικών που ακολουθούνται τα τελευταία χρόνια, προκειμένου να μειωθούν οι υπερτάσεις των ηλεκτροδίων και να αναπτυχθούν ανταγωνιστικές SOFCs που να χρησιμοποιούν HTPC στερεούς ηλεκτρολύτες. Η κύρια πρόκληση, που σχετίζεται με την ανάπτυξη των HTPC στερεών ηλεκτρολυτών, είναι η επίτευξη υψηλής πρωτονιακής αγωγιμότητας, διατηρώντας παράλληλα τη χημική σταθερότητα. Η προσπάθεια όμως για την επίτευξη αυτών των στόχων, φαίνεται ότι θα έχει πολύ μικρά οφέλη, χωρίς την ταυτόχρονη έρευνα και ανάπτυξη κατάλληλων υλικών για ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου που θα χρησιμοποιηθούν,

μετέπειτα, σε κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων πρωτονιακής αγωγιμότητας (H^+ -SOFCs) [163].

3.8.5.1 Ανοδικά υλικά για HTPC ηλεκτρολύτες

Οι περισσότερες κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη πρωτονιακής αγωγιμότητας, H^+ -SOFCs, χρησιμοποιούν σύνθετες ανόδους κατασκευασμένες από ένα μίγμα που αποτελείται από Ni και το υλικό του HTPC που χρησιμοποιείται ως στερεός ηλεκτρολύτης. Το Σχήμα 3.18, παρουσιάζει μια ανάλυση των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο, όταν το Ni ή ένα σύνθετο υλικό της μορφής Ni-HTPC, χρησιμοποιούνται ως ανοδικά υλικά με έναν ηλεκτρολύτη πρωτονιακής αγωγιμότητας. Το Σχήμα απεικονίζει ξεκάθαρα την αύξηση του αριθμού των ηλεκτροχημικά ενεργών θέσεων, όταν χρησιμοποιείται μια σύνθετη άνοδος. Η συγκεκριμένη ειδική επιφάνεια της ανόδου, κατέχει ένα πολύ σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της ηλεκτροχημικής απόδοσης. Συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερη είναι η ειδική επιφάνεια, τόσο μεγαλύτερο είναι το μήκος της ενεργής τριεπιφάνειας μεταξύ στερεού ηλεκτρολύτη/ηλεκτροδίου/αέρια φάσης, TPB, που λαμβάνουν χώρα οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις και τόσο μεγαλύτερος είναι ο ρυθμός των αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου. Συνήθως, μεγάλες ειδικές επιφάνειες, μπορούν να επιτευχθούν μέσω της χρήσης σύνθετων ανόδων από σκόνες με πολύ μικρό μέσο μέγεθος κόκκων.



Σχήμα 3.18: Σχηματική αναπαράσταση των πιθανών ηλεκτροχημικών αντιδράσεων στην άνοδο σε μια κυψέλη καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC), η οποία βασίζεται σε ένα ηλεκτρολύτη πρωτονιακής αγωγιμότητας, για την περίπτωση της χρήσης Ni (α) ή ενός σύνθετου υλικού Ni-HTPC (β) ως ανοδικά ηλεκτρόδια [163].

Αξίζει να σημειωθεί ότι, τόσο ο ηλεκτροχημικός, όσο και ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των σύνθετων Ni-HTPC ανόδων, είναι, για την ώρα, ήσσονος σημασίας. Τα πιο σημαντικά αποτελέσματα σε αυτό το πεδίο της έρευνας, αναφέρονται και συγκρίνονται ακολούθως [163].

Ο Essoumhi και οι συνεργάτες του [287], ερεύνησαν το πορώδες και την ηλεκτρική αγωγιμότητα δύο διαφορετικών κεραμομεταλλικών ανόδων κατασκευασμένων από Ni-BCY, με περιεκτικότητα 35 και 45% κ.ό. αντιστοίχα (το οποίο αντιστοιχεί σε 50 και 60 %κ.β. του NiO). Οι συγκεκριμένοι άνοδοι, παρασκευάστηκαν με ανάμιξη εμπορικών σκονών NiO, με σκόνες BCY που παρήχθησαν με τη μέθοδο της ταχείας καύσης (flash combustion method). Στην εν λόγω έρευνα, αναφέρονται σημαντικές αυξήσεις στο πορώδες της ανόδου (από 22 σε 48%) και στην ηλεκτρική αγωγιμότητα (από 70 σε 500 S cm⁻¹ στους 25 °C), με αύξηση της περιεκτικότητας του Ni. Επιπλέον, σε μια συμμετρικής διαμόρφωσης κυψέλη καυσίμου, η ωμική αντίσταση (area specific resistance, ASR), μειώθηκε από 0.32 σε 0.06 Ωcm², όταν η περιεκτικότητα της ανόδου σε Ni αυξήθηκε από 35 σε 45% κ.ο. στους 600 °C σε υγρό περιβάλλον 10% H₂ σε N₂. Αυτά τα αποτελέσματα, επισημαίνουν ότι η παρουσία ενός μονοπατιού ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας, μέσω των σωματιδίων του Ni, είναι κρίσιμη, στο πλαίσιο της εξασφάλισης της κατάλληλης απόδοσης της κυψέλης καυσίμου. Ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης το γεγονός ότι η αγωγιμότητα του BCY ηλεκτρολύτη, ήταν μικρότερη για την άνοδο που περιείχε 35% κ.ο. Ni. Όπως επισήμαναν οι συγγραφείς, αυτό μπορεί να οφείλεται στο χαμηλό πορώδες της ανόδου, το οποίο οδήγησε σε μείωση της διάχυσης του αερίου και αυτό με τη σειρά του σε ανεπαρκή ενυδάτωση του ηλεκτρολύτη. Παρόμοια επίδραση των υλικών της ανόδου στην πρωτονιακή αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη, ανέφεραν και ο Chevalier και οι συνεργάτες του [313] στη σχετική εργασία τους.

Ο Chevalier και οι συνεργάτες του [313], κατασκεύασαν μια άνοδο NiO-BCY, μέσω της διασποράς νανοκρυσταλλικής σκόνης BCY πάνω σε διάλυμα νιτρικού άλατος και μετέπειτα πύρωσής της στους 1000 °C. Η ASR της κεραμικής ανόδου, μετρημένη σε μια συμμετρικής διαμόρφωσης κυψέλη καυσίμου, με το BCY ως ηλεκτρολύτη, ήταν αρκετά μεγάλη, φτάνοντας τα 0.6 Ωcm² στους 700 °C σε περιβάλλον υγρού Ar με περιεκτικότητα 5% σε H₂. Επιπλέον, οι συγγραφείς ανέφεραν σημαντική υποβάθμιση της ανόδου, μετά την έκθεσή της σε περιβάλλον CO₂ στους 700 °C. Από αυτή τη συμπεριφορά, συνεπάγεται ότι οι άνοδοι που έχουν ως βάση τους το BCY, δεν είναι κατάλληλοι για εφαρμογή σε κυψέλες καυσίμου

πρωτονιακής αγωγιμότητας τύπου SOFC, οι οποίες τροφοδοτούνται με υδρογονάνθρακες ως καύσιμα.

Από την άλλη μεριά, ο Mather και οι συνεργάτες του [314], παρουσίασαν την ASR μιας διαφορετικής Ni-HTPC σύνθετης ανόδου, κατασκευασμένη από Ni και $\text{SrCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (SCYb) με περιεκτικότητα 33% κ.β. Ni. Συγκεκριμένα, παρασκεύασαν τις σκόνες της ανόδου, μέσω της μεθόδου καύσης, ξεκινώντας από ένα μίγμα από τηγμένα νιτρικά άλατα και ουρία. Οι σκόνες της ανόδου, υπέστησαν ταυτόχρονη συμπίεση (co - pressed) και στις δυο πλευρές ενός δισκίου SCYb, σε συμμετρικής διαμόρφωσης κυψέλη καυσίμου και στη συνέχεια, πυρώθηκαν, επίσης ταυτόχρονα, στους 1250 °C. Οι τιμές της ASR σε ατμόσφαιρα υγρού H_2 που αναφέρθηκαν, ήταν εξαιρετικά μεγάλες (5 $\Omega \text{ cm}^2$ στους 700 °C), λόγω του σχηματισμού μονωτικών φάσεων στη διεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη. Πιο συγκεκριμένα, οι συγγραφείς παρατήρησαν την παρουσία Sr και πλούσιων σε Yb κρυστάλλων, στον ηλεκτρολύτη και στα διεπιφανειακά στρώματα. Επιπλέον, η συσσώρευση του Co, που χρησιμοποιήθηκε ως πρόσθετο πυροσυσσωμάτωσης για τον ηλεκτρολύτη, παρατηρήθηκε στη διεπαφή μεταξύ ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη.

Οι χημικές αντιδράσεις, οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό δευτερευουσών φάσεων στις διεπιφάνειες μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη, μπορούν να περιορίσουν τη μετακίνηση των ιόντων και ως εκ τούτου, να αυξήσουν την υπέρταση των ηλεκτροδίων. Ο Agarwal και οι συνεργάτες του [209], παρατήρησαν πολύ μεγάλες κύριας μάζας και διεπιφανειακές αντιστάσεις για μια κυψέλη καυσίμου ανοδικά υποστηριζόμενη. Η εν λόγω κυψέλη καυσίμου, ήταν κατασκευασμένη από ένα λεπτό $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSG) ηλεκτρολύτη, ο οποίος είχε εναποτεθεί πάνω σε μια NiO-BCG άνοδο, που είχαν πυρωθεί ταυτόχρονα στους 1200 °C. Οι χημικές αντιδράσεις στη διεπιφάνεια μεταξύ ανόδου/ηλεκτρολύτη, μείωσαν την αγωγιμότητα και τον αριθμό της ιοντικής μεταφοράς, μέσω του BCG ηλεκτρολύτη, έχοντας ως αποτέλεσμα μικρότερη πυκνότητα ισχύος και ταυτόχρονα, μικρότερο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος. Αντίθετα, δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός δευτερευουσών φάσεων, σε μελέτες σύνθετων ανόδων κατασκευασμένων από Ni/ενισχυμένο με περοβοσκίτη Βαρίου-Δημητρίου, Ni/ $\text{BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) και Ni/BZY, ακόμα και κατόπιν θερμικής επεξεργασίας έως και τους 1400 °C [291, 302, 305, 309, 310, 313, 315-317].

Παρά το γεγονός ότι οι άνοδοι που έχουν ως βάση τους το Ni είναι οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες για εφαρμογές σε κυψέλες καυσίμου τύπου SOFC, έχουν αναφερθεί, στη

βιβλιογραφία, αρκετά μειονεκτήματα σχετικά με τη χρήση του Ni σε θερμοκρασίες λειτουργίας μεταξύ 500-800 °C. Για παράδειγμα, θα πρέπει να σημειωθεί ότι το Ni, τείνει να πυροσυσσωματώνεται, με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης της ανόδου με το πέρασμα του χρόνου. Ένα δεύτερο πρόβλημα, είναι ο σχηματισμός κωκ, κυρίως όταν χρησιμοποιούνται ως καύσιμα διάφοροι υδρογονάνθρακες, γεγονός που εμποδίζει την απόδοση της ανόδου. Ωστόσο, πολύ λίγα εναλλακτικά υλικά έχουν προταθεί ως άνοδοι για τα H⁺-SOFCs. Σε κάποιες εργασίες, αναφέρεται η χρήση υδρογόνο-διαπερατών μεταλλικών μεμβρανών, ως ανοδικές δομές στήριξης για τα H⁺-SOFCs. Πιο συγκεκριμένα, η χρήση μιας μεμβράνης Pd, είχε ως αποτέλεσμα μια πυκνότητα ισχύος της τάξεως του 1.4 W cm⁻² στους 600 °C, η οποία αποτελεί και τη μεγαλύτερη πυκνότητα ισχύος που έχει αναφερθεί μέχρι στιγμής για τα H⁺-SOFCs [298, 299, 318].

Ο Yamaguchi και οι συνεργάτες του [299], συνέκριναν τις απώλειες τάσης των SOFCs που έχουν ως βάση τους BCY ηλεκτρολύτες και χρησιμοποιώντας ως ανόδους Pd, Pd-Ag και πορώδες Ni. Η χρήση της μεμβράνης Pd-Ag, είχε ως αποτέλεσμα μεγαλύτερες απώλειες τάσης, πιθανώς λόγω της χαμηλής ροής των πρωτονίων μέσω της ανόδου. Στις κυψέλες οι οποίες βασίζονταν σε μεμβράνες Pd, η απόδοση ήταν καλύτερη, σε σύγκριση με τις κυψέλες που βασίζονταν στο πορώδες Ni, σε θερμοκρασίες πάνω από 600 °C. Για μια H⁺-SOFC κυψέλη καυσίμου που έχει ως βάση της το Ni, η ανοδική αντίδραση είναι η εξής:



ενώ σε μια H⁺-SOFC που έχει ως βάση της μια υδρογόνο - διαπερατή μεμβράνη, επειδή ακριβώς το υδρογόνο υπάρχει στη μεμβράνη στην ατομική του μορφή, η αναμενόμενη αντίδραση είναι η εξής:



Το γεγονός αυτό, μπορεί να δώσει μία απάντηση στο ερώτημα γιατί η ανοδική αντίδραση, για την περίπτωση της υδρογόνο - διαπερατής μεμβράνης γίνεται ταχύτερη σε υψηλότερες θερμοκρασίες [299].

Λαμβάνοντας, λοιπόν, υπόψη τη χρήση εναλλακτικών ανόδων, ο Hibino και οι συνεργάτες του [319], συνέκριναν τις μετρήσεις των υπερτάσεων διαφόρων μεταλλικών ανόδων, όπως

είναι οι Fe, Pd, Ni, Cu, Ru και Pt, χρησιμοποιώντας ένα BCY ηλεκτρολύτη. Η χαμηλότερη υπέρταση, παρατηρήθηκε για την άνοδο Fe, της οποίας η απόδοση βελτιώθηκε περαιτέρω με εμποτισμό 3% κ.β. Pd στην επιφάνεια του FeO. Αυτή ακριβώς η μέθοδος, θα μπορούσε να αποτελέσει μια έγκυρη εναλλακτική λύση για τις ανόδους που βασίζονται στο Ni, με το πρόσθετο πλεονέκτημα της μείωσης του σχηματισμού κωκ, παρουσία καύσιμων υδρογονανθράκων [319].

Επιπλέον, τα αποτελέσματα ορισμένων εργασιών, αναφέρουν ότι με την προσθήκη ενός HTPC σε μια κεραμική άνοδο που έχει ως βάση της έναν αγωγό ιόντων οξυγόνου, βελτιώθηκε η χημική σταθερότητα, ιδιαίτερα παρουσία υδρογονανθράκων. Για παράδειγμα ο Jin και οι συνεργάτες του [320], ανέφεραν ότι τα ανοδικά ηλεκτρόδια Ni-YSZ, στα οποία έχει εισαχθεί με διήθηση $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, το οποίο είναι μία ένωση που εμφανίζει πρωτονιακή αγωγιμότητα, έδειξαν χαμηλότερες υπερτάσεις και βελτιωμένη λειτουργική σταθερότητα, σε περιβάλλον ξηρού μεθανίου, σε σύγκριση με τις καθιερωμένες Ni-YSZ ανόδους.

Από την άλλη μεριά, θα πρέπει να αναφερθεί ότι η απευθείας τροφοδοσία των κυψελών καυσίμου τύπου SOFC με υδρογονάνθρακες, μπορεί να προκαλέσει τη δηλητηρίαση της ανόδου από το θείο, το οποίο αποτελεί ένα κύριο παράγοντα ακαθαρσίας των καυσίμων. Συγκεκριμένα, μία έρευνα πάνω στην ανοχή σε θείο των ανοδικών ηλεκτροδίων Ni-BCZY που πραγματοποιήθηκε από τον Fang και τους συνεργάτες του [321], αναφέρει ότι η ροή διείσδυσης του υδρογόνου μέσα από συμπαγείς μεμβράνες Ni-BCZY, μειώθηκε σημαντικά με ταυτόχρονη αύξηση της συγκέντρωσης του H_2S στο περιβάλλον αέριο, λόγω του σχηματισμού των ενώσεων BaS , CeO_2 , Ni_3S_2 και $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, όπως έδειξε και η ανάλυση XRD.

Σε αντίθεση, σε μια πρόσφατη έρευνα, ο Yang ισχυρίζεται ότι το ανοδικό ηλεκτρόδιο Ni-BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} (BCZYYb), επέδειξε εξαιρετική ανοχή απέναντι στο θείο, καθώς επίσης και στο CO₂ [322]. Η μόνη διαφορά ανάμεσα σε αυτές τις ανόδους και στις αντίστοιχες που μελετήθηκαν από τον Fang και τους συνεργάτες του [321], είναι η περιεκτικότητα του ενισχυτή: 10 mol% Y και 10 mol% Yb στην [322] και 20 mol% Y στην [321]. Από αυτό το δεδομένο, συνεπάγεται ότι η χημική σταθερότητα προέρχεται από την παρουσία του 10 mol% Yb. Προκειμένου να ερμηνεύσουν αυτά τα αποτελέσματα, ο Yang και οι συνεργάτες του [322] δήλωσαν ότι: “οι δύο ενισχυτές στη B θέση, λειτουργούν με έναν τρόπο συνεργιστικό, με στόχο τη βελτίωση της ιοντικής αγωγιμότητας και της καταλυτικής

ενεργότητας, για την αναμόρφωση ή την οξείδωση των υδρογονανθράκων, καθώς επίσης και για τη μετατροπή του H_2S σε SO_2 ". Η άνοδος Ni-BCZY Yb , έδειξε, επίσης, μια εκπληκτική χημική σταθερότητα ως προς το CO_2 . Τέλος, πρόσφατα αποτελέσματα, έδειξαν ότι το BCZY αποσυντίθεται έντονα, όταν εκτίθεται σε ατμόσφαιρα 3% CO_2 για 3 h, ενώ με την προσθήκη Yb βρέθηκε ότι ενισχύθηκε η σταθερότητα του BCZY Yb για 300 h στους 750 °C και σε ατμόσφαιρα H_2 που περιείχε 50 vol% CO_2 [321-323].

3.8.5.2 Καθοδικά υλικά για HTPC ηλεκτρολύτες

Ένα καλό υποψήφιο υλικό καθόδου, που θα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ηλεκτρολύτες πρωτονιακής αγωγιμότητας, θα πρέπει να παρουσιάζει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, μεγάλο μήκος τριεπιφάνειας (TPB) (ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη-αέριας φάσης), επαρκή πορώδη δομή για τη μεταφορά του αερίου, καλή χημική συμβατότητα με το στερεό ηλεκτρολύτη και επαρκή καταλυτική ενεργότητα για την ακόλουθη αντίδραση μεταφοράς φορτίου, η οποία λαμβάνει χώρα στην τριεπιφάνεια του καθοδικού ηλεκτροδίου:



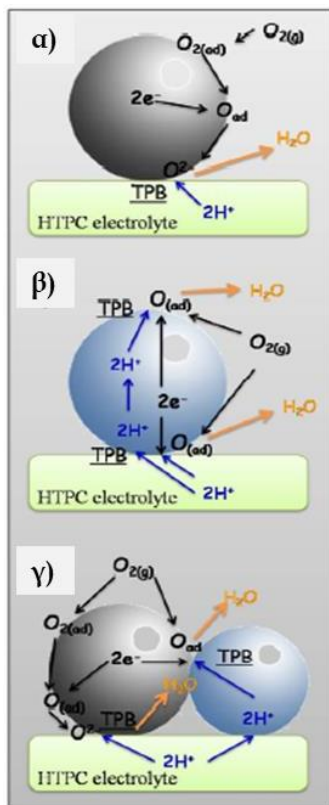
Το τελευταίο, αποτελεί και τη μοναδική ειδική απαίτηση για τα καθοδικά υλικά, τα οποία πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε ηλεκτρολύτες πρωτονιακής αγωγιμότητας, ενώ όλες οι υπόλοιπες απαιτήσεις, ισχύουν εξίσου και για τους στερεούς ηλεκτρολύτες αγωγούς ιόντων οξυγόνου [162]. Επιπλέον, για τους στερεούς ηλεκτρολύτες πρωτονιακής αγωγιμότητας, η απαίτηση για πορώδη μικροδομή στην κάθοδο, είναι πολύ αυστηρή ώστε να επιτρέπεται η εξάτμιση του νερού, εκτός και εάν το υλικό που θα χρησιμοποιηθεί στην κάθοδο παρουσιάζει και αυτό πρωτονιακή αγωγιμότητα [163].

Θεωρητικά, τα πλέον δυσμενή καθοδικά υλικά, είναι τα διάφορα μέταλλα ή οι μικτοί ηλεκτρονιακοί/ιόντων οξυγόνου αγωγοί, διότι σε αυτές τις περιπτώσεις η καθοδική αντίδραση μπορεί να λάβει χώρα μόνο στη διεπιφάνεια μεταξύ καθόδου και στερεού ηλεκτρολύτη (Σχήμα 3.19.α).

Στο Σχήμα 3.19, παρουσιάζονται οι πιθανές αντιδράσεις στην κάθοδο, όταν χρησιμοποιείται ως υλικό για την κάθοδο: ένα μέταλλο ή ένας O^{2-}/e^- μικτός αγωγός (α), ένας H^+/e^- μικτός αγωγός (β) και μια σύνθετη κάθοδος αποτελούμενη από μία φάση αγωγών πρωτονίων και από μια φάση O^{2-}/e^- μικτού αγωγού (γ). Ακόμη, στον Πίνακα 3.12, συνοψίζονται τα

στοιχειώδη βήματα που εμπλέκονται στην καθοδική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια με έναν ΗΤΡC ηλεκτρολύτη.

Στη συνέχεια, ακολουθεί η ανάλυση των τριών αυτών τύπων ηλεκτροδίων της καθόδου.



Σχήμα 3.19: Πιθανές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην κάθοδο με χρήση ενός μετάλλου ή ενός O^{2-}/e^- μικτού αγωγού (α), ενός H^+/e^- μικτού αγωγού (β), μιας σύνθετης καθόδου αποτελούμενης από μία φάση αγωγών πρωτονίων και από μία φάση O^{2-}/e^- μικτού αγωγού (γ) [163].

Πίνακας 3.12: Στοιχειώδη βήματα καθοδικής αντίδρασης σε μια πρωτονιακής αγωγιμότητας κυψέλη καυσίμου, H^+ -SOFC, που χρησιμοποιεί έναν ηλεκτρονιακό (α) ή έναν μικτό ιόντων οξυγόνου/ηλεκτρονιακό αγωγό (β) ως το υλικό της καθόδου [163].

Στοιχειώδη βήματα αντίδρασης

- (1) $O_{2(g)} \rightarrow O_{2(ad)}$ (α,β)
 - (2) $O_{2(ad)} \rightarrow 2O_{(ad)}$ (α,β)
 - (3) Επιφανειακή διάχυση (α,β) και διάχυση στην κύρια μάζα (β)
 - (4) $O_{(TPB)} + 2e^- \rightarrow O^{2-}_{(TPB)}$ (α,β)
 - (5) $O^{2-}_{(TPB)} + 2H^+ \rightarrow H_2O_{(TPB)}$ (α,β)
 - (6) $H_2O_{(TPB)} \rightarrow H_2O_{(g)}$ (α,β)
-

Τα διάφορα ευγενή μέταλλα, όπως είναι ο Pt, παρά την καλή καταλυτική τους ενεργότητα, παρουσιάζουν μεγάλες υπερτάσεις, όταν χρησιμοποιούνται με τους ΗΤΡCs ηλεκτρολύτες. Επιπλέον, είναι πολύ ακριβά, για χρήση σε πρακτικές εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Όσον

αφορά τα ηλεκτρονιακής ή τα μικτής ιόντων οξυγόνου/ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας οξειδία, ο Iwahara και οι συνεργάτες του [165], ανέφεραν ότι ανάμεσα στα υλικά $\text{Ca}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{MnO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ και $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$, το τελευταίο παρουσίασε την καλύτερη απόδοση σε κυψέλη πρωτονιακής αγωγιμότητας τύπου SOFC, χωρίς όμως κάποια σημαντική βελτίωση, σε σύγκριση με το Pt. Ο Hibino και οι συνεργάτες του [319], διερεύνησαν συστηματικά την υπέρταση της καθόδου αρκετών περοβοκιτικών υλικών που τοποθετήθηκαν πάνω σε ένα BCY ηλεκτρολύτη και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι την καλύτερη απόδοση κατέδειξε το $\text{Ba}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, σε σύγκριση με τα $\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$, $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ και το Pt. Ο Yamaura και οι συνεργάτες του [325], μελέτησαν την υπέρταση του ενισχυμένου με στρόντιο περοβοκίτη Λανθανίου - Σιδήρου ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MO}_{3-\delta}$, όπου $M = \text{Fe}, \text{Mn}$ και Co) και διαπίστωσαν ότι τη χαμηλότερη υπέρταση την σημείωσε το $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$. Ωστόσο, επειδή η μικροδομή της καθόδου επηρεάζει έντονα την απόδοσή της, αφού καθορίζει την επέκταση της ηλεκτροχημικά ενεργής ζώνης της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου, δεν είναι δυνατή η σύγκριση διαφορετικών καθοδικών υλικών, εκτός και εάν η μικροδομή τους έχει περιγραφεί με ακρίβεια, κάτι το οποίο δεν έχει πραγματοποιηθεί στις δημοσιευμένες εργασίες που αναφέρθηκαν παραπάνω. Επιπλέον, όπως προαναφέρθηκε και για την περίπτωση της ανόδου, οι χημικές αντιδράσεις με τον ηλεκτρολύτη είναι δυνατό να μειώσουν έντονα την απόδοση των ηλεκτροδίων, παρεμποδίζοντας έτσι τη μεταφορά των ιόντων στη διεπιφάνεια μεταξύ καθόδου/ηλεκτρολύτη. Για παράδειγμα ο Yamaura και οι συνεργάτες του [325], μελέτησαν τη χημική αντίδραση ανάμεσα στον $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (SCYb) ηλεκτρολύτη και στην $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ κάθοδο, κατά τη θέρμανση στους 1000 °C. Μειώνοντας τη θερμοκρασία της θερμικής επεξεργασίας, βρήκαν ότι μπορεί να αποφευχθεί ο σχηματισμός των δευτερευουσών φάσεων και να μειωθεί η εκτράχυνση της καθόδου. Συνήθως όμως, κάτι τέτοιο, οδηγεί σε περιορισμένη πρόσφυση της καθόδου στην επιφάνεια του στερεού ηλεκτρολύτη. Ο σχηματισμός δευτερευουσών φάσεων ανάμεσα στον SCYb ηλεκτρολύτη και σε μια άλλη κάθοδο, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF), μετά από θερμική επεξεργασία στους 1100 °C, έχει επίσης διερευνηθεί από τον Fabri και τους συνεργάτες του [326]. Αντιθέτως, δεν παρατηρήθηκε καμία χημική αντίδραση ανάμεσα στον $\text{BaCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ηλεκτρολύτη και στην LSCF κάθοδο, μετά από την ίδια θερμική κατεργασία. Για το λόγο αυτό, οι HTPCs ηλεκτρολύτες που έχουν ως βάση τους το Ba, φαίνεται να έχουν καλύτερη χημική συμβατότητα με τις καθόδους που έχουν ως βάση τους το λανθάνιο, από ότι οι HTPC ηλεκτρολύτες που έχουν ως βάση το Sr. Για παράδειγμα, ο BZY, αντιδρά εξίσου έντονα με την LaCoO_3 κάθοδο, ενώ παρατηρήθηκε μόνο περιορισμένη αντίδραση με την LaFeO_3 και

την La_2NiO_4 , γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μικρών ποσοτήτων της φάσης $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Ο σχηματισμός της φάσης $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, παρατηρήθηκε, επίσης, ανάμεσα στην YSZ και σε καθόδους που είχαν ως βάση τους το λανθάνιο, έχοντας ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση της απόδοσης της κυψέλης καυσίμου, λόγω της χαμηλής αγωγιμότητας των ιόντων οξυγόνου αυτής της ένωσης. Επιπλέον, επειδή ακριβώς η ένωση $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ έχει επίσης χαμηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα (περίπου δύο τάξεις μεγέθους χαμηλότερη από την αντίστοιχη του BaCeO_3 στους 400 °C), ο σχηματισμός της στη διεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, αναμένεται επίσης να μειώσει την απόδοση των αντίστοιχων H^+ -SOFCs [165, 191, 226, 319, 324-328].

Η διάχυση των κατιόντων από την κάθοδο προς τον ηλεκτρολύτη, παρατηρήθηκε εκτενώς από τον και τους συνεργάτες του [329], ανάμεσα στην $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, η οποία είναι μια κάθοδος υψηλής απόδοσης για κυψέλες καυσίμου αγωγών ιόντων οξυγόνου, και έναν BCY ηλεκτρολύτη. Πιο συγκεκριμένα, οι παραπάνω ερευνητές, διαπίστωσαν τη διάχυση του βαρίου από τον BCY ηλεκτρολύτη στην BCSF κάθοδο, μετά από θερμική επεξεργασία στους 900 °C. Αυτό που παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον, είναι ότι βρήκαν ότι η αλλαγή που επήλθε στην περιεκτικότητα του Ba, δεν επηρέασε σημαντικά την ωμική αντίσταση του ηλεκτροδίου. Ωστόσο όμως, η έλλειψη Ba από τον ηλεκτρολύτη, προκάλεσε μια αύξηση στην ωμική αντίσταση του BCY και οδήγησε σε μια παρεμπόδιση (μπλοκάρισμα) της μεταφοράς των πρωτονίων στη διεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη. Παρόμοια διάχυση κατιόντων αναφέρθηκε σε μια πρόσφατη εργασία του Li και των συνεργατών του [330] ανάμεσα στον BCZY ηλεκτρολύτη και την $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, μια διπλού στρώματος περοβοκιτική κάθοδο με υψηλή διάχυση οξυγόνου και υψηλούς επιφανειακούς συντελεστές εναλλαγής οξυγόνου. Μετά την ταυτόχρονη θερμική επεξεργασία των BCZY και PBC έως τη θερμοκρασία των 1000 °C, δεν παρουσιάστηκαν άλλες φάσεις στις αναλύσεις XRD. Οι αλλαγές όμως στις θέσεις των κορυφών, υποδεικνύουν αλλαγή στη σύνθεση. Οι συγγραφείς, ερμήνευσαν αυτά τα αποτελέσματα, μέσω της διάχυσης του κοβαλτίου από την PBC κάθοδο προς τον BCZY ηλεκτρολύτη, συνοδευόμενη από την ενσωμάτωση του Y^{3+} εντός της θέσης του Pr στο PBC. Τα αποτελέσματα του ενισχυμένου BCZY ηλεκτρολύτη, έδειξαν μικρότερη αγωγιμότητα, ενώ η ενσωμάτωση του Y εντός της δομής του PBC, μείωσε την ASR της καθόδου, λόγω της ταχύτερης διεργασίας της μεταφοράς φορτίου [308, 329, 330].

Αρκετές διαφορετικές διπλού στρώματος περοβοκιτικές κάθοδοι χρησιμοποιήθηκαν επίσης πρόσφατα για εφαρμογές σε H^+ -SOFCs. Δυστυχώς όμως, οι περισσότερες σχετικές εργασίες,

δεν αναφέρουν τη χημική συμβατότητα και τις μετρήσεις της ASR. Απλώς επιτρέπουν μια σύγκριση της παραγόμενης πυκνότητας ισχύος στους H^+ -SOFCs που έχουν ως βάση τους έναν BCZY ηλεκτρολύτη, χρησιμοποιώντας διαφορετικές καθόδους διπλού περοβοσκίτη. Η καλύτερη απόδοση, ελήφθη για την $SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$ κάθοδο (245 mW cm^{-2} στους $600 \text{ }^\circ\text{C}$) [302].

Επιπροσθέτως, αξίζει να σημειωθεί ότι διάφορα καθοδικά υλικά χωρίς κοβάλτιο ($BaCe_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ και $BaCe_{0.5}Bi_{0.5}O_{3-\delta}$), έχουν αναπτυχθεί για H^+ -SOFCs, αλλά με χαμηλά, ωστόσο, αποτελέσματα παραγόμενης πυκνότητας ισχύος (192 και 125 mW cm^{-2} στους $600 \text{ }^\circ\text{C}$, αντίστοιχα) [304, 308].

Θωρητικά, το πλέον επιθυμητό υλικό καθόδου για χρήση σε H^+ -SOFCs, θα πρέπει να παρουσιάζει μικτή ηλεκτρονιακή και πρωτονιακή αγωγιμότητα, ώστε να επεκτείνεται η ηλεκτροχημικά ενεργή τριεπιφάνεια από τη διεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, σε ολόκληρη την κύρια μάζα της καθόδου. Συνολικά, υπάρχουν δυο τρόποι για την ταυτόχρονη επίτευξη υψηλής ηλεκτρονιακής και πρωτονιακής αγωγιμότητας. Ο ένας, είναι η τροποποίηση του αγωγού πρωτονίων, μέσω της εισαγωγής ενός πολυσθενούς στοιχείου εντός της δομής του και ο άλλος είναι η παρασκευή ενός σύνθετου ηλεκτροδίου το οποίο θα αποτελείται από μια φάση με πρωτονιακή αγωγιμότητα και από μία ακόμη με ηλεκτρονιακή ή μικτή ηλεκτρονιακή/ιόντων οξυγόνου αγωγιμότητα. Για την περίπτωση των μικτών πρωτονιακών/ηλεκτρονιακών αγωγών, τα ιόντα H^+ , θα πρέπει να μεταφέρονται από τον ηλεκτρολύτη προς το ηλεκτρόδιο και θα πρέπει να μπορούν να μετακινηθούν ταχύτατα μέσα από την κύρια μάζα του ηλεκτροδίου, αντιδρώντας με το O_2 της περιβάλλουσας ατμόσφαιρας (όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.19.β). Για τις σύνθετες καθόδους, τα βήματα της αντίδρασης, είναι τα ίδια με αυτά που αναφέρθηκαν στον Πίνακα 3.12, με τη διαφορά ότι το TPB εκτείνεται σε ολόκληρη την κάθοδο (όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.19.γ [163].

Ο Fabri και οι συνεργάτες του [220], προσπάθησαν να αυξήσουν την αγωγιμότητα τύπου p του πρωτονιακού αγωγού που είχε ως βάση του τον περοβοσκίτη Βαρίου - Δημητρίου, μέσω της χρήσης πολυσθενών ενισχυτών, όπως είναι τα Sm, Eu και Yb. Το $BaCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCYb), αναγνωρίστηκε ως ένας πολλά υποσχόμενος μικτός πρωτονιακός/οπών ηλεκτρονίων αγωγός, κάτω από ξηρή, υψηλής μερικής πίεσης οξυγόνου (p_{O_2}), ατμόσφαιρα. Ωστόσο, η αγωγιμότητα των οπών ηλεκτρονίων, μειώθηκε από την εισαγωγή των υδρατμών στην ατμόσφαιρα, που αντιστοιχεί στις συνθήκες λειτουργίας της καθόδου σε ένα H^+ -SOFC. Ως

αποτέλεσμα της ανεπαρκούς ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας σε υγρές συνθήκες, η ASR αυτής της καθόδου, ήταν εξαιρετικά μεγάλη. Ο Mukundan και οι συνεργάτες του [331], προσπάθησαν επίσης να αναπτύξουν ένα μικτό πρωτονιακό/οπών ηλεκτρονίων αγωγό με την εξής σύνθεση $\text{BaCe}_{0.8-y}\text{Pr}_y\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Η χαμηλότερη υπέρταση, μετρήθηκε για τη σύνθετη ένωση $\text{BaPr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, η οποία αργότερα μελετήθηκε με λεπτομέρεια, από τον Margaso και τους συνεργάτες του [332]. Αυτό το σύνθετο υλικό, παρουσίασε κυρίως αγωγιμότητα τύπου p, με μια πολύ μικρή πρωτονιακή αγωγιμότητα, ακόμα και σε υγρή ατμόσφαιρα. Για αυτό το λόγο, έως τώρα, η υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα στα περοβοσκιτικού τύπου υλικά, φαίνεται να αποτρέπει μια ταυτόχρονη υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Προκειμένου να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα, τα τελευταία χρόνια αναπτύχθηκαν αρκετές σύνθετες κάθοδοι [220, 331, 332].

Σύνθετες κάθοδοι κατασκευασμένες από $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SSC) και $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCS), ερευνήθηκαν πρόσφατα. Η βελτιστοποίηση της σύνθεσης της καθόδου (60% κ.β. από SSC) και της διεργασίας κατασκευής (πύρωση στους 1050 °C), είχε ως αποτέλεσμα μια ASR της τάξεως των 0.21 $\Omega \text{ cm}^2$ στους 700 °C. Μια ελαφρώς χαμηλότερη τιμή ASR (0.14 $\Omega \text{ cm}^2$ στους 700 °C), παρατηρήθηκε για τη σύνθετη κάθοδο κατασκευασμένη από LSCF και BCYb, αναμεμιγμένων σε αναλογία βάρους 1:1. Και οι δύο SSC-BCS και LSCF-BCYb σύνθετες κάθοδοι, έχουν χαρακτηριστεί με τη μέθοδο της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης (EIS). Πιο συγκεκριμένα, οι ASR μετρήσεις, πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές μερικές πιέσεις του οξυγόνου, επιτρέποντας έτσι τη συσχέτιση κάθε ημικυκλίου του κάθε διαγράμματος εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, με μια συγκεκριμένη διεργασία που λαμβάνει χώρα στο ηλεκτρόδιο. Τα αποτελέσματα, έδειξαν ότι ενώ για την SSC-BCS μπορούσε να παρατηρηθεί μόνο ένα ημικύκλιο στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων, για την LSCF-BCYb, εμφανίστηκαν δύο ημικύκλια, κάτω από παρόμοιες πειραματικές συνθήκες (ενδιάμεσες θερμοκρασίες, υγρή ατμόσφαιρα αέρα). Και στις δυο περιπτώσεις, το βήμα που καθορίζει το ρυθμό της αντίδρασης, σχετίστηκε με τη διασπαστική ρόφηση του οξυγόνου [326, 333, 334].

Άλλα σύνθετα καθοδικά υλικά έχουν απλώς ελεγχθεί σε H^+ -SOFCs. Αυτά είναι: το $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ αναμεμιγμένο με BCZY σε αναλογία βάρους 3:2, το $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ αναμεμιγμένο με $\text{Ba}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{T}_{0.16}\text{Zn}_{0.04}\text{O}_{3-\delta}$ και το SSC αναμεμιγμένο με BZCY σε αναλογία βάρους 3:2. Η κοψέλη στην οποία χρησιμοποιήθηκε η τελευταία κάθοδος, παρουσίασε τη μεγαλύτερη παραγόμενη πυκνότητα ισχύος, ανάμεσα

στις ανοδικά υποστηριζόμενες H^+ -SOFCs. Οι άμεσα σχετιζόμενοι ερευνητές, πρότειναν ότι ο σχηματισμός των δευτερευουσών φάσεων, ανάμεσα στο SSC και στο BCZY (δηλαδή το $BaCoO_3$ και $Sm_2Zr_2O_7$), είναι ευεργετικές για την αναγωγή του οξυγόνου, διότι και οι δυο φάσεις είναι μικτοί ηλεκτρονικοί/ιοντικοί αγωγοί. Ωστόσο ο Ishihara και οι συνεργάτες του [336], ανέφεραν ότι μόνο το $BaCoO_3$ παρουσιάζει χαμηλή καθοδική υπέρταση, όταν το Ba υποκαθίσταται, σε μεγάλο βαθμό, από το La (μεταξύ 30 και 50 mol%). Επιπλέον, παρ' όλο που τα μίγματα που έχουν ως βάση τους το $Sm_2Zr_2O_7$ είναι πρωτονιακοί αγωγοί, η αγωγιμότητά τους είναι περίπου δυο τάξεις μεγέθους μικρότερη από αυτή του BZCY. Επομένως, για το λόγο αυτό, αναμένεται ότι ο σχηματισμός του $Sm_2Zr_2O_7$, θα μειώνει την απόδοση της κυψέλης καυσίμου [242, 303, 307, 335-337].

Όλα τα παραπάνω αποτελέσματα, υποδεικνύουν ότι οι χημικές αντιδράσεις, τα χαρακτηριστικά της μικροδομής και η EIS ανάλυση σε διαφορετικές ατμόσφαιρες, είναι ουσιαστικά για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης των υλικών της καθόδου που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε H^+ -SOFCs και ως εκ τούτου, ένας πλήρης χαρακτηρισμός, προς αυτήν την κατεύθυνση, είναι κρίσιμος για την ορθολογική βελτίωση της απόδοσης των κυψελών καυσίμου H^+ -SOFCs [163].

3.8.5.3 Παρούσα απόδοση και μελλοντικές κατευθύνσεις των H^+ -SOFCs

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα, η καλύτερη απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου που έχει ως βάση της ένα HTPC ηλεκτρολύτη, διερευνήθηκε από τον Ito και τους συνεργάτες του [298]. Συγκεκριμένα, οι πυκνότητες ισχύος που επετεύχθησαν, ήταν της τάξεως των 1.4 και 0.9 $W\ cm^{-2}$, στους 600 και 400 $^{\circ}C$, αντίστοιχα, εναποθέτοντας, μέσω της μεθόδου PLD, ένα λεπτό υμένιο BCY πάχους 0.7 μm πάνω σε μια ανοδική μεμβράνη Pd πάχους 40 μm . Αυτές οι μεγάλες πυκνότητες ισχύος, είναι πιθανόν να προέκυψαν από τη χρήση της μεμβράνης Pd, μέσω της οποίας το υδρογόνο μπορεί να διαχυθεί στην ατομική του μορφή, παρά το γεγονός ότι η θερμομηχανική σταθερότητα ενός τέτοιου κεραμομεταλλικού συστήματος, μπορεί να είναι αμφισβητήσιμη για πρακτική χρήση. Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο PLD, αναπτύχθηκαν λεπτά υμένια BCY πάνω σε συμπαγείς ανόδους NiO-BCY, τα οποία, στη συνέχεια, ανήχθησαν, προκειμένου να ληφθεί ένα πορώδες υπόστρωμα. Ωστόσο, σε αντίθεση με την προηγούμενη περίπτωση, ελήφθησαν πολύ χαμηλές τιμές παραγόμενης πυκνότητας, λόγω των μεγάλων ωμικών απωλειών. Ακόμη, χρησιμοποιώντας BCY ως μια λεπτή μεμβράνη ηλεκτρολύτη, ο Balachandran και οι

συνεργάτες του [301], κατέγραψαν μεγάλες πυκνότητες ισχύος, οι οποίες έφτασαν περίπου τα 1.5 W cm^{-2} , στους $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [298, 301, 337].

Σύμφωνα με τα έως τώρα δεδομένα, ο πλέον “διάσημος” στερεός ηλεκτρολύτης για χρήση σε H^+ -SOFCs είναι, αναμφισβήτητα, ο BCZY, ο οποίος, όπως έχει υποστηριχθεί από διάφορες ερευνητικές ομάδες, παρουσιάζει υψηλή αγωγιμότητα και καλή χημική σταθερότητα για εφαρμογές σε κυψέλες καυσίμου, παρ’ όλο που οι τελευταίες έρευνες έδειξαν ότι αυτή η ένωση είναι σχετικά ασταθής παρουσία CO_2 . Στις εν λόγω έρευνες, υμένια από BCZY με εύρος πάχους από 10 έως 65 μm , εναποτέθηκαν πάνω σε μια υποστηριγμένη άνοδο NiO-BCZY, μέσω τεχνικών εναπόθεσης που προαναφέρθηκαν (co-pressing, drop-coating, screen-printing, spray-coating) και σε μερικές περιπτώσεις προσθέτοντας στη σκόνη επιπλέον ένα πρόσθετο για το σχηματισμό πόρων, προκειμένου να επιτευχθεί μια καλύτερη πορώδης δομή για την άνοδο. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι, η μεγαλύτερη πυκνότητα ισχύος προέκυψε για μια κυψέλη η οποία κατασκευάστηκε με την πιο λεπτή BCZY μεμβράνη. Πιο συγκεκριμένα, η καλύτερη απόδοση επιτεύχθηκε με χρήση μιας μεμβράνης BCZY πάχους 65 μm κατασκευασμένης με τη μέθοδο co - pressing, τη χρήση μιας SSC-BCZY σύνθετης καθόδου και μιας NiO-BZCY ανόδου με τις δύο φάσεις σε αναλογία βάρους 1:1.92 και ρυζάλευρο ως πρόσθετο σχηματισμού πόρων. Η χειρότερη απόδοση, αναφέρθηκε για μια κυψέλη SOFC που είχε ως βάση της ένα BCZY ηλεκτρολύτη, χρησιμοποιώντας μια μεμβράνη BCZY πάχους 25 μm κατασκευασμένη με τη μέθοδο co-pressing, μια $\text{BaCe}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ κάθοδο και μια NiO-BCZY άνοδο με τις δύο φάσεις σε αναλογία βάρους 3:2 και την προσθήκη 20% κ.β. από καλαμποκάλευρο. Από τη σύγκριση των δύο τελευταίων αποτελεσμάτων, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η κάθοδος διαδραματίζει ένα κρίσιμο ρόλο στη βελτίωση της απόδοσης των H^+ -SOFCs. Ως εκ τούτου, μαζί με την ανάπτυξη περισσότερων και καλύτερων ηλεκτρολυτών για τα SOFCs, μελλοντικά, θα πρέπει να πραγματοποιηθεί μια βαθύτερη έρευνα στα υλικά της καθόδου, με σκοπό την περαιτέρω ενίσχυση της απόδοσης των H^+ -SOFCs, η οποία είναι ακόμη αρκετά χαμηλή, σε σύγκριση με τα SOFCs που βασίζονται σε ηλεκτρολύτες αγωγούς ιόντων οξυγόνου [226, 242, 302, 307, 312, 323, 331, 334, 338].

3.8.5.4 Συμπεράσματα

Οι HTPCs, παρουσιάζονται ως πολλά υποσχόμενοι, για την εφαρμογή τους σε IT-SOFCs. Ωστόσο, η πρακτική χρήση τους, δεν έχει ακόμα, πλήρως πραγματοποιηθεί, λόγω αρκετών μειονεκτημάτων, στα οποία συμπεριλαμβάνονται οι πολύ μεγάλες υπερτάσεις των

ηλεκτροδίων, οι οποίες συνήθως παρατηρούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες, ιδιαίτερα στην πλευρά της καθόδου. Επειδή οι HTPCs είναι εξαιρετικά υποσχόμενοι για λειτουργία κάτω από τους 600 °C, η εύρεση κατάλληλων υλικών για τα ηλεκτρόδια, αποτελεί ένα ιδιαίτερα κρίσιμο εγχείρημα για τη διευκόλυνση της ευρείας χρήσης των H⁺-SOFCs. Ωστόσο, μια συστηματική προσέγγιση που θα αποσαφηνίζει τις επιδράσεις της χημικής σύνθεσης και μικροδομής στις ηλεκτροχημικές ιδιότητες των ηλεκτροδίων που χρησιμοποιούνται σε HTPC ηλεκτρολύτες, έχει για την ώρα “παραγκωνιστεί”, ευνοώντας έτσι μια πιο εμπειρική προσέγγιση δοκιμής και λάθους, κατά τη διάρκεια των μετρήσεων των κυψελών καυσίμου, όπως αποδεικνύεται από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση των τελευταίων ετών. Στο πλαίσιο αυτό, θα χρειαστεί μια πιο θεμελιώδης προσέγγιση, για την επιτυχή παρασκευή νέων υλικών ηλεκτροδίων για χρήση τους σε H⁺-SOFCs [163].

3.9 Κινητική ετερογενών ηλεκτροκαταλυτικών αντιδράσεων

3.9.1 Εισαγωγή

Γενικότερα, τα στάδια που λαμβάνουν χώρα κατά τη διεξαγωγή μιας ηλεκτροδιακής αντίδρασης σε ένα ηλεκτροχημικό κελί και συγκεκριμένα, στο ηλεκτρόδιο εργασίας, μπορούν να συνοψιστούν στα παρακάτω:

- Διάχυση των αντιδρώντων από την κύρια μάζα της αέριας φάσης μέχρι τη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/αέριας φάσης.
- Ρόφηση των αντιδρώντων στο ηλεκτρόδιο.
- Διάχυση των ροφημένων αντιδρώντων από τη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/αέριας φάσης στην τριεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη/αέριας φάσης.
- Διεξαγωγή της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου στην τριεπιφάνεια.
- Εισαγωγή του μεταφερόμενου ιόντος στο πλέγμα του ηλεκτρολύτη, στην περίπτωση που ο ηλεκτρολύτης είναι στερεός.
- Μεταφορά του ιόντος μέσω του ηλεκτρολύτη.

Επομένως, βάση των παραπάνω, η κινητική μιας αντίδρασης, δεν εξαρτάται μόνο από την ταχύτητα της ηλεκτροδιακής αντίδρασης, καθότι ηλεκτροδιακή αντίδραση αποτελεί μόνο ένα από τα στάδια του συνολικού φαινομένου.

Στο ηλεκτρόδιο μέτρησης, επαναλαμβάνονται τα παραπάνω στάδια αλλά με αντίθετη σειρά. Το καθένα από αυτά τα στάδια χαρακτηρίζεται από μια συγκεκριμένη του κινητική, ενώ το

βραδύτερο από αυτά, είναι εκείνο που καθορίζει το ρυθμό του συνολικού φαινομένου, δηλαδή το ρυθμό της ηλεκτροχημικής αντίδρασης.

3.9.2 Υπέρταση

Στην περίπτωση που το κελλί δε διαρρέεται από ρεύμα (ανοικτό κύκλωμα) και επομένως, δεν πραγματοποιείται καμιά αντίδραση, στο κάθε ηλεκτρόδιο υπάρχει ισορροπία μεταξύ της οξειδωμένης O και της ανηγμένης μορφής R ενός συστατικού, σύμφωνα με τη γενική αντίδραση:



και η ταχύτητα με την οποία γίνονται οι αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου της Εξίσωσης (3.58), καθορίζουν το ρεύμα ανταλλαγής I_0 . Επίσης, το δυναμικό του κάθε ηλεκτροδίου είναι το δυναμικό ισορροπίας $E_0 = E_{eq}$, το οποίο υπολογίζεται από την εξίσωση Nernst.

$$E_{eq} = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a_O}{a_R} \right) \quad (3.59)$$

όπου

E^0 : το πρότυπο δυναμικό της αντίδρασης (3.59)

a_O : η ενεργότητα της οξειδωμένης μορφής O

a_R : η ενεργότητα της ανηγμένης μορφής R

Επομένως, για να συμβεί μια ηλεκτροχημική αντίδραση, θα πρέπει να υπάρξει κάποιο ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο μπορεί να δημιουργείται είτε λόγω διαφοράς ηλεκτροχημικού δυναμικού ενός συστατικού μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, όπως συμβαίνει στα κελλία καυσίμου, είτε να επιβάλλεται από μια εξωτερική πηγή, όπως στην τεχνική της ηλεκτροχημικής άντλησης ιόντων, τέτοιο ώστε οι ταχύτητες των δύο αντίθετων αντιδράσεων, οξείδωσης και αναγωγής, που παριστάνονται από την αντίδραση ισορροπίας (3.58) να μην είναι πλέον ίσες.

Έτσι, ορίζεται ως υπέρταση η , η απόκλιση του δυναμικού του ηλεκτροδίου από το δυναμικό ισορροπίας. Η υπέρταση διακρίνεται σε ανοδική και καθοδική σύμφωνα με τις εξισώσεις:

$$\eta_a = E_a - E_{0,a} \quad (3.60)$$

$$\eta_c = E_c - E_{o,c} \quad (3.61)$$

όπου

E_a και E_c : το δυναμικό του ανοδικού και καθοδικού ηλεκτροδίου αντίστοιχα

$E_{o,a}$ και $E_{o,c}$: το δυναμικό ισορροπίας του ανοδικού και καθοδικού ηλεκτροδίου αντίστοιχα

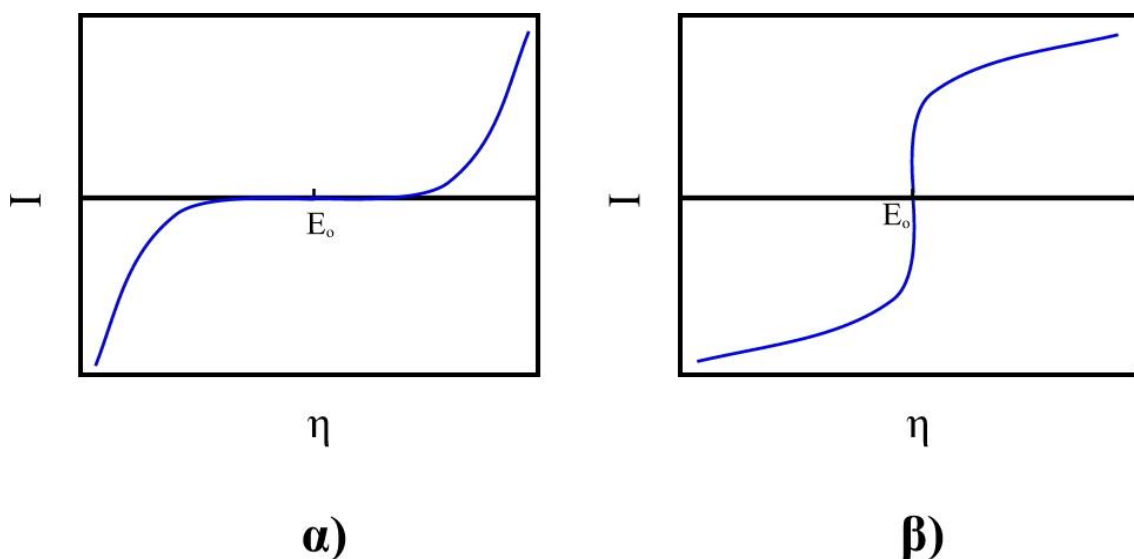
Ανάλογα με το αν η ύπαρξη υπέρτασης, για ένα αρκετά μεγάλο εύρος τιμών προκαλεί ή όχι την εμφάνιση ρεύματος στο κελί, τα ηλεκτρόδια διακρίνονται σε ιδανικώς μη-πολούμενα και σε πολούμενα ηλεκτρόδια, αντίστοιχα. Στο Σχήμα 3.20, παριστάνονται διαγράμματα ρεύματος-υπέρτασης στα οποία απεικονίζεται η συμπεριφορά των ιδανικώς πολούμενων και μη-πολούμενων ηλεκτροδίων.

Η συνολική υπέρταση του κελιού η_{cell} (ή η_{WC}), είναι το άθροισμα της ανοδικής και καθοδικής υπέρτασης. Χρησιμοποιώντας την ορολογία των ηλεκτροδίων εργασίας και μέτρησης, αντί του καθοδικού και ανοδικού προκύπτει:

$$\eta_{cell} = \eta_{WC} = V_{WC} - V_{WC}^o \quad (3.62)$$

όπου

V_{WC} και V_{WC}^o : η διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και μέτρησης σε συνθήκες κλειστού και ανοικτού κυκλώματος αντίστοιχα



Σχήμα 3.20: Διαγράμματα ρεύματος-υπέρτασης ($I-\eta$) για α) ιδανικώς πολούμενα και β) ιδανικώς μη πολούμενα ηλεκτρόδια.

Κεφάλαιο 3ο

Η Εξίσωση (3.62), μπορεί επίσης να γραφεί ισοδύναμα:

$$\eta_{WC} = \eta_W + \eta_C + \eta_{ohmic, WC} \quad (3.63)$$

όπου

η_W : η υπέρταση του ηλεκτροδίου εργασίας

η_C : η υπέρταση του ηλεκτροδίου μέτρησης

$\eta_{ohmic, WC}$: η ωμική υπέρταση μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και μέτρησης

Η ωμική υπέρταση μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και μέτρησης, ισούται με το ρεύμα I που διαρρέει το κελλί επί την ωμική αντίσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και μέτρησης R_{WC} , σύμφωνα με το νόμο του Ohm:

$$\eta_{ohmic, WC} = I R_{WC} \quad (3.64)$$

Η ωμική αντίσταση R_{WC} , μπορεί να υπολογιστεί με διάφορες τεχνικές, όπως η φασματοσκοπία εμπέδησης (σύνθετης αντίστασης) εναλλασσόμενου ρεύματος (A.C impedance).

Κατά την επιβολή ρεύματος στο κελλί με ένα γαλβανοστάτη, αυτό διέρχεται από τα ηλεκτρόδια εργασίας και μέτρησης. Ωστόσο, κατά την ποτενοιοστατική λειτουργία, μολονότι η εφαρμογή της διαφοράς δυναμικού γίνεται μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και αναφοράς, το ρεύμα και πάλι διέρχεται από τα ηλεκτρόδια εργασίας και μέτρησης.

Στην περίπτωση που υπάρχει και ηλεκτρόδιο αναφοράς, η Εξίσωση (3.63) μπορεί να γραφεί:

$$\eta_{WR} = \eta_W + \eta_R + \eta_{ohmic, WR} \quad (3.65)$$

όπου

η_R : η υπέρταση του ηλεκτροδίου αναφοράς

$\eta_{ohmic, WR}$: η ωμική υπέρταση μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και αναφοράς

Στην ιδανική περίπτωση που από το ηλεκτρόδιο αναφοράς δεν περνάει καθόλου ρεύμα, οι υπερτάσεις η_R και $\eta_{ohmic, WR}$ είναι ίσες με το μηδέν και επομένως η υπέρταση του κελλίου είναι

ιση με την υπέρταση του ηλεκτροδίου εργασίας. Στην πράξη όμως αυτό δεν ισχύει, διότι πάντα περνάει κάποιο μικρό ρεύμα από το ηλεκτρόδιο αναφοράς, επειδή όμως είναι πολύ μικρό ο όρος η_R είναι αμελητέος. Αντίθετα, ο όρος $\eta_{ohmic,WR}$ υπολογίζεται μετρώντας την ωμική αντίσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και αναφοράς με κάποια από τις τεχνικές που προαναφέρθηκαν. Η υπέρταση ενός ηλεκτροδίου, είναι το άθροισμα τριών επιμέρους υπερτάσεων, της υπέρτασης ενεργοποίησης η_{act} , της υπέρτασης συγκέντρωσης η_{conc} και της ωμικής υπέρτασης του ηλεκτροδίου $\eta_{ohmic,W}$.

$$\eta_W = \eta_{act} + \eta_{conc} + \eta_{ohmic,W} \quad (3.66)$$

Η *υπέρταση ενεργοποίησης* (activation overpotential) η_{act} 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, οδηγούν σε μείωση της τιμής της υπέρτασης ενεργοποίησης.

Η *υπέρταση συγκέντρωσης* (concentration overpotential) η_{conc} , οφείλεται στη διάχυση των αντιδρώντων ή/και των προϊόντων της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου. Το μέγεθός της μπορεί να εκτιμηθεί είτε με διάφορες εξισώσεις, χρησιμοποιώντας συντελεστές διάχυσης, ή πολλές φορές και μέσω του οριακού ρεύματος I_L , το οποίο είναι το ρεύμα που διαρρέει το κελί, 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. Αντίθετα, είναι σημαντική, όταν χρησιμοποιούνται υγροί ηλεκτρολύτες, λόγω της αργής διάχυσης στην υγρή φάση.

Η *ωμική υπέρταση* $\eta_{ohmic,W}$, είναι η υπέρταση που οφείλεται στην ωμική αντίσταση του ηλεκτροδίου και στην ωμική αντίσταση επαφής ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, ενώ είναι συνήθως αμελητέα, όταν πρόκειται για μεταλλικά ηλεκτρόδια που έχουν καλή πρόσφυση πάνω στον ηλεκτρολύτη.

3.9.3 Εξισώσεις Ρεύματος-Υπέρτασης

Όπως έχει προαναφερθεί, η κατάσταση ισορροπίας θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως μια δυναμική ισορροπία, καθότι πραγματοποιείται μια διαρκής μετακίνηση φορτίων από και

προς τη διεπιφάνεια. Η τριεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη/αέριας φάσης, βρίσκεται σε μια πολύ σταθερή κατάσταση, ενώ δε διαρέεται από κάποιο ρεύμα και δε λαμβάνει χώρα κάποια αντίδραση. Αντιθέτως, οι αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής, συμβαίνουν με ίσες και αντίθετες ταχύτητες και τα ρεύματα που αντιστοιχούν σε αυτές, είναι επίσης ίσα και αντίθετα. Αυτή ακριβώς η τιμή αυτή του ρεύματος ισορροπίας, είναι το ρεύμα ανταλλαγής I_0 , το οποίο αποτελεί ένα μέτρο της ταχύτητας της αντίδρασης στην τριεπιφάνεια σε ισορροπία και εκφράζει το ρυθμό μεταφοράς φορτίου μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη σε συνθήκες ισορροπίας.

Γενικότερα, η μέτρηση του ηλεκτρικού ρεύματος, πραγματοποιείται με τη βοήθεια οργάνων η λειτουργία των οποίων βασίζεται στη μέτρηση των αποτελεσμάτων του ρεύματος (μαγνητικό πεδίο, πτώση τάσης κατά μήκος αντίστασης κ.ο.κ.), που με τη σειρά τους, οφείλονται στη μετακίνηση των ηλεκτρονίων. Στην περίπτωση όμως του ρεύματος ανταλλαγής, που δεν υπάρχει καθαρή ροή ηλεκτρονίων προς μια κατεύθυνση, η τιμή του δεν είναι εύκολο να μετρηθεί και επομένως, προσδιορίζεται έμμεσα με διάφορους τρόπους.

Συγκεκριμένα, στην περίπτωση που δεν υπάρχει ισορροπία στην τριεπιφάνεια, οι ταχύτητες των αντιδράσεων οξειδωσης και αναγωγής δεν είναι ίσες, ενώ η τριεπιφάνεια και επομένως και το κελλί, δε διαρρέονται από κάποιο ρεύμα, εξαιτίας της υπέρτασης που έχει δημιουργηθεί. Η εξάρτηση της έντασης I του ρεύματος από την υπέρταση η , δίνεται από την εξίσωση Butler-Volmer, που αποτελεί μια θεμελιώδη εξίσωση της ηλεκτροχημικής κινητικής. [339].

$$I = I_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha_a \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) \right] \quad (3.67)$$

όπου

I_0 : το ρεύμα ανταλλαγής

α_a, α_c : ο ανοδικός και ο καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου, οι οποίοι καθορίζουν την επίδραση της ηλεκτρικής ενέργειας ($F \cdot \eta$) στο ρυθμό της αντίδρασης

Η μορφή της Εξίσωσης (3.67), είναι η γενικότερη μορφή της εξίσωσης Butler-Volmer, η οποία ισχύει για μια ηλεκτροδιακή αντίδραση που συμβαίνει σε περισσότερα από ένα στάδια.

Ταυτόχρονα όμως, μεταφορά φορτίου μπορεί να γίνει σε οποιοδήποτε στάδιο, ενώ το βραδύτερο στάδιο, πρέπει να επαναληφθεί ν φορές για την ολοκλήρωση της αντίδρασης. Η χρησιμότητα της Εξίσωσης (3.67), είναι πολύ μεγάλη, γιατί συνδυάζοντάς την και με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα ρεύματος-υπέρτασης ($I-\eta$), είναι δυνατό να υπολογιστούν τόσο το ρεύμα ανταλλαγής, όσο και οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου α_a, α_c .

Οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου, συνδέονται μεταξύ τους μέσω των παρακάτω Εξισώσεων:

$$\alpha_a = \frac{\gamma_a}{\nu} + r - r \cdot \beta \quad (3.68)$$

$$\alpha_c = \frac{\gamma_b}{\nu} + r \cdot \beta \quad (3.69)$$

όπου

γ_a : ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται μετά το rds (το βραδύτερο στάδιο-rate determining step, r.d.s)

γ_b : ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται πριν το rds

r : ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται στο rds (όταν συμβεί μια φορά)

ν : ο αριθμός των επαναλήψεων του rds

β : ο παράγοντας συμμετρίας της διεπιφάνειας ($0 < \beta < 1$, περίπου 0.5)

Ισχύει δηλαδή ότι:

$$\gamma_a + \gamma_b + r \cdot \nu = n \quad (3.70)$$

όπου

n : ο συνολικός αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται στην αντίδραση

Προσθέτοντας κατά μέλη τις Εξισώσεις (3.66) και (3.67) και αντικαθιστώντας στην (3.70):

$$\alpha_a + \alpha_c = \frac{n}{\nu} \quad (3.71)$$

Κεφάλαιο 3ο

Παρακάτω παρατίθενται κάποιες οριακές περιπτώσεις της Εξίσωσης (3.67), οι οποίες χρησιμοποιούνται, συνήθως, στην πράξη και παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον. Πιο συγκεκριμένα:

Για μικρές τιμές της υπέρτασης (<10 mV) (είτε θετικές είτε αρνητικές), η Εξίσωση (3.67), δηλαδή η εξίσωση Butler-Volmer, μπορεί εύκολα, να προσεγγιστεί από τους δύο πρώτους όρους μιας σειράς Taylor ($e^x = 1 + x + (x^2/2!) + (x^3/3!) + \dots$), οπότε τελικά προκύπτει η προσέγγιση των χαμηλών υπερτάσεων:

$$I = I_o \cdot (\alpha_a + \alpha_c) \cdot \left(\frac{F}{R \cdot T} \right) \cdot \eta \quad (3.72)$$

Η παραπάνω εξίσωση δείχνει, ότι η εξάρτηση ρεύματος - υπέρτασης είναι γραμμική. Έτσι, η αντίσταση μεταφοράς φορτίου R_{ct} , υπολογίζεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$R_{ct} = \frac{R \cdot T}{I_o \cdot (\alpha_a + \alpha_c) \cdot F} \quad (3.73)$$

Επιπλέον, από την προσαρμογή πειραματικών δεδομένων με την εξίσωση αυτή, μπορεί να υπολογιστεί το γινόμενο [$I_o (\alpha_a + \alpha_c)$].

Από την άλλη μεριά, για μεγάλες τιμές θετικών ή αρνητικών υπερτάσεων ($|\eta| > 100 \text{ mV}$), ο ένας από τους δύο εκθετικούς όρους στην Εξίσωση (3.67), είναι πολύ μικρός και μπορεί να απαλειφθεί. Έτσι προκύπτει η εξίσωση Tafel, η οποία αποτελεί την προσέγγιση υψηλών υπερτάσεων.

$$\ln |I| = \ln |I_o| + \alpha \cdot \frac{F}{R \cdot T} \cdot |\eta| \quad (3.74)$$

Στο σημείο αυτό, αξίζει να αναφερθεί, ότι το a της εξίσωσης αυτής, αφορά είτε το α_a είτε το α_c , ανάλογα με το ποιος εκθετικός όρος απαλείφεται. Επιπλέον, μέσω της προσαρμογής πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση, μπορεί να υπολογιστεί ο συντελεστής μεταφοράς του φορτίου, από την κλίση της ευθείας $\ln |I|$ ως προς την υπέρταση και το ρεύμα ανταλλαγής, από την τεταγμένη της επί την αρχή. Θα πρέπει, επίσης, να σημειωθεί, ότι η

υπέρταση η της εξίσωσης Butler-Volmer στη γενική της μορφή (Εξίσωση 3.67), είναι η υπέρταση ενεργοποίησης η_{act} της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου.

Η ωμική υπέρταση μπορεί να υπολογιστεί αν μετρηθεί η ωμική αντίσταση, ενώ η υπέρταση συγκέντρωσης, σε ορισμένες περιπτώσεις είναι σημαντική, ιδιαίτερα αν οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων είναι χαμηλές και η αγωγιμότητα του κελλίου υψηλή. Τότε, η μεταφορά μάζας δεν μπορεί να καλύψει τις 'ανάγκες' της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου, με αποτέλεσμα η ταχύτητα της αντίδρασης να επηρεάζεται από τη μεταφορά μάζας. Σε αυτές τις περιπτώσεις, το ρεύμα που διαρρέει το κελλί, είναι ίσο με το οριακό ρεύμα I_L .

Επομένως, η εξίσωση Butler-Volmer ισχύει με την προϋπόθεση, ότι τα επιβαλλόμενα ρεύματα είναι πολύ μικρότερα (<10%) από το οριακό ρεύμα του κελλίου, στις συγκεκριμένες συνθήκες αντίδρασης [340].

Σε διαφορετική περίπτωση, πρέπει να χρησιμοποιηθεί μια πιο ολοκληρωμένη μορφή της εξίσωσης Butler-Volmer, η οποία θα καλύπτει και την επίδραση των φαινομένων μεταφοράς μάζας. Η εξίσωση αυτή είναι η ακόλουθη:

$$I = I_o \cdot \left[\left(1 - \frac{I}{I_{L,a}} \right) \cdot \exp\left(\frac{\alpha_a \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right) - \left(1 - \frac{I}{I_{L,c}} \right) \cdot \exp\left(\frac{-\alpha_c \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right) \right] \quad (3.75)$$

όπου

$I_{L,a}$ και $I_{L,c}$: το ανοδικό και καθοδικό οριακό ρεύμα αντίστοιχα

Για πολύ μικρές τιμές της υπέρτασης ($\eta < 10 \text{ mV}$), προκύπτει η προσέγγιση χαμηλών υπερτάσεων:

$$I = \frac{(\alpha_a + \alpha_c) \cdot F}{\frac{1}{I_o} + \frac{1}{I_{L,c}} - \frac{1}{I_{L,a}}} \cdot \frac{R \cdot T}{F} \cdot \eta \quad (3.76)$$

Για πολύ υψηλές θετικές τιμές της υπέρτασης ($\eta > 100 \text{ mV}$), προκύπτει η προσέγγιση υψηλών υπερτάσεων του ανοδικού τμήματος:

$$\eta = -\frac{R \cdot T}{\alpha_a \cdot F} \cdot \left(\ln \frac{I_{1,a} - I}{I} + \ln \frac{I_o}{I_{1,a}} \right) \quad (3.77)$$

Αντίστοιχα, για πολύ υψηλές αρνητικές τιμές της υπέρτασης ($\eta < -100 \text{ mV}$) προκύπτει η προσέγγιση υψηλών υπερτάσεων του καθοδικού τμήματος:

$$\eta = \frac{R \cdot T}{\alpha_c \cdot F} \cdot \left(\ln \frac{I_{1,c} - I}{I} + \ln \frac{I_o}{I_{1,c}} \right) \quad (3.78)$$

Οι Εξισώσεις (3.75) και (3.76), χρησιμοποιούνται συνήθως για την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων και τον υπολογισμό των παραμέτρων I_o , a_a , a_c , $I_{L,c}$ και $I_{L,a}$.

Στην περίπτωση που η μεταφορά μάζας ελέγχει πλήρως την ηλεκτροδιακή αντίδραση, τότε η υπέρταση του κελλίου είναι ίση με την υπέρταση συγκέντρωσης και ισχύει [341]:

$$I = I_L \cdot \left[\exp \frac{(\alpha_a + \alpha_c) \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} - 1 \right] \quad (3.79)$$

Βιβλιογραφία

- [1] Kudo T. Survey of Types of Solid Electrolytes. In: Gellings PJ, Bouwmeester HJM, editors. The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry, Boca Raton, Florida: CRC Press; 1997, p. 195.
- [2] Bates JB, Wang JC, Dudney NJ. Solid electrolytes - the beta aluminas. Phys Today 1982;35(7):46.
- [3] Rickert HA. Solid Ionic Conductors: Principles and Applications. Chem Int Ed Engl 1978;17(1):37-46.
- [4] Wagner C, Schottky W. Theorie der geordneten Mischphasen. J Phys Chem 1930;B11:163-210.
- [5] Vayenas G, Bebelis S, Pliangos C, Brosda S, Tsiplakides D. Electrochemical activation of catalysis. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers; 2001.
- [6] Riess I. Electrochemistry of mixed ionic-electronic conductors. In: Gellings PJ, Bouwmeester HJ, editors. The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry, Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc; 1997, p. 223.

- [7] Colomban P. Proton Conductors. Cambridge: Cambridge University Press; 1992.
- [8] Alberti G, Casciola M. Solid state protonic conductors, present main applications and future prospects. Solid State Ionics 2001;145(1-4):3-16.
- [9] Baranov AI, Shuvalov LA, Shagina NM. Superior conductivity and phase transitions in CsHSO₄ and CsHSeO₄ crystals. JETPh Lett 1982;36:459-62.
- [10] Norby T, Christiansen N. Proton conduction in Ca- and Sr-substituted LaPO₄. Solid State Ionics 1995;77:240-3.
- [11] Amezawa K, Kjelstrup S, Norby T, Ito Y. Protonic and native conduction in Sr-substituted LaPO₄ studied by thermoelectric power measurements. J Electrochem Soc 1998;145(10):3313-9.
- [12] Amezawa K, Maekawa H, Tomii Y, Yamamoto N. Protonic conduction and defect structures in Sr-doped LaPO₄. Solid State Ionics 2001;145(1-4):233-40.
- [13] Norby T. Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects. Solid State Ionics 1999;125(1-4):1-11.
- [14] Megaw HD. Crystal structure of double oxides of the perovskite type. In: Proceedings of the Physical Society; 1946, p. 326.
- [15] Norton F. Elements of Ceramics. 2nd ed. New York: Addison-Wesley Publishing Company; 1974.
- [16] Iwahara H, Esaka T, Uchida H, Maeda N. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production. Solid State Ionics 1981;3-4:359-63.
- [17] Iwahara H, Uchida H, Ono K, Ogaki K. Proton conduction in sintered oxides based on BaCeO₃. J Electrochem Soc 1988;135(2):529-33.
- [18] Iwahara H, Yajima T, Hibino T, Ozaki K, Suzuki H. Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates. Solid State Ionics 1993;61(1-3):65-9.
- [19] Bonanos N, Ellis B, Mahmood MN. Construction and operation of fuel cells based on the solid electrolyte BaCeO₃:Gd. Solid State Ionics 1991;44(3-4):305-11.
- [20] Chen FL, Sørensen OT, Meng GY, Peng DK. Chemical stability study of BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O₃ - high-temperature proton-conducting ceramic. J Mater Chem 1997;7(3):481-5.
- [21] Kreuer KD. Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides. Solid State Ionics 1999;125(1-4):285-302.
- [22] Bohn HG, Schober T. Electrical Conductivity of the High-Temperature Proton Conductor BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}. J Am Ceram Soc 2000;83(4):768-72.
- [23] Sata N, Yugami H, Akiyama Y, Sone H, Kitamura N, Hattori T, Ishigame M. Proton conduction in mixed perovskite-type oxides. Solid State Ionics 1999;125(1-4):383-7.

- [24] Nowick AS, Du Y. High-temperature protonic conductors with perovskite-related structures. *Solid State Ionics* 1995;77:137-46.
- [25] Bohn HG, Schober T, Mono T, Schilling W. The high temperature proton conductor $Ba_3Ca_{1.18}Nb_{1.82}O_{9-\delta}$. I. Electrical conductivity. *Solid State Ionics* 1999;117(3-4):219-28.
- [26] Nowick AS, Du Y, Liang KC. Some factors that determine proton conductivity in nonstoichiometric complex perovskites. *Solid State Ionics* 1999;125(1-4):303-11.
- [27] Glöckner R, Neiman A, Larring Y, Norby T. Protons in $Sr_3(Sr_{1+x}Nb_{2-x})O_{9-3x/2}$ perovskite. *Solid State Ionics* 1999;125(1-4):369-76.
- [28] Nowick AS, Liang KC. Effect of non-stoichiometry on the protonic and oxygen-ionic conductivity of $Sr_2(ScNb)O_6$: a complex perovskite. *Solid State Ionics* 2000;129(1-4):201-7.
- [29] Iwahara H, Asakura Y, Katahira K, Tanaka M. Prospect of hydrogen technology using proton-conducting ceramics. *Solid State Ionics* 2004;168(3-4):299-310.
- [30] Kiukkola H, Wagner C. Measurements on galvanic cells involving solid electrolytes. *J Electrochem Soc* 1957;104(6):379-87.
- [31] Wagner C. Adsorbed atomic species as intermediates in heterogeneous catalysis. *Adv Catal* 1970;21:323-78.
- [32] Vayenas CG, Saltsburg H. Chemistry at catalytic surfaces: The SO_2 oxidation on noble metals. *J Catal* 1979;57(2):296-314.
- [33] Metcalfe IS. Stabilised-zirconia solid electrolyte membranes in catalysis. *Catal Today* 1994;20(2):283-93.
- [34] Bruck J, Lintz HG, Valentin G. The low temperature limit of the application of solid electrolyte. *Solid State Ionics* 1998;112(1-2):75-8.
- [35] Vayenas CG. Comment on the interpretation of the electromotive forces of solid electrolyte concentration cells during CO oxidation on platinum and on electromotive forces studies of CO oxidation on platinum. *J Catal* 1984;90:371-3.
- [36] Okamoto H, Kawamura G, Kudo T. Electromotive-forces studies of carbon monoxide oxidation on platinum. *J Catal* 1983;82(2):332-40.
- [37] Lintz HG, Vayenas CG. Solid ion conductors in heterogeneous catalysis. *Angewandte Chemie Int Ed* 1989;28(6):708-15.
- [38] Vayenas CG, Bebelis S, Yentekakis IV, Lintz HG. Non-faradaic electrochemical modification of catalytic activity: A status report. *Catal Today* 1992;11(3):303-438.
- [39] Vayenas CG. Catalytic and electrocatalytic reactions in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 1988;28-30(2):1521-39.

- [40] Stoukides M. Applications of solid electrolytes in heterogeneous catalysis. *Ind Eng Chem Res* 1988;27(10):1745-50.
- [41] Gellings PJ, Koopmans HSA, Burggraaf AJ. Electrocatalytic phenomena in gas phase reactions in solid electrolyte electrochemical cells. *Appl Catal* 1988;39:1-24.
- [42] Lintz HG, Vayenas CG. Feste Ionenleiter in der heterogenen Katalyse. *Angewandte Chemie* 1989;101(6):725-32.
- [43] Stoukides M, Vayenas CG. Electrocatalytic phenomena in gas phase reactions in solid electrolyte electrochemical cells. *J Catal* 1982;74:266-74.
- [44] Vayenas CG, Georgakis C, Michaels J, Tormo J. The role of PtO_x in the isothermal rate oscillations of ethylene oxidation on platinum. *J Catal* 1981;67(2):348-61.
- [45] Vayenas CG, Jaksic MM, Bebelis IS, Neophytides GS. The electrochemical activation on catalysis. In Bockris JOM, Conway BE, White RE, editors. *Modern aspects of electrochemistry*, New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers; 1996, p. 57-202.
- [46] Vayenas CG. On the work function of the gas exposed electrode surfaces in solid state electrochemistry. *J Electroanal Chem* 2000;486(1):85-90.
- [47] Vayenas CG, Tsiplakides D. On the work function of the gas-exposed electrode surfaces in solid state electrolyte cells. *Surf Sci* 2000;467(1-3):23-34.
- [48] Wagner C. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs. *Z Physik Chem B* 1933;B41:25-41.
- [49] Rickert H. *Electrochemistry of Solids - An Introduction*. Berlin: Springer; 1982.
- [50] Kharton VV, Marques FMB. Interfacial effects in electrochemical cells for oxygen ionic conduction measurements - I. The e.m.f. method. *Solid State Ionics* 2001;140(3-4):381-94.
- [51] Iwahara H. Technological challenges in the application of proton conducting ceramics. *Solid State Ionics* 1995;77:289-98.
- [52] Pal'guev SF. High-temperature protonic solid electrolytes (review). *Russ J Appl Chem* 1998;71:5.
- [53] Matsumoto H, Takeuchi K, Iwahara H. Electromotive force of H₂-D₂ gas cell using high-temperature proton conductors. *Solid State Ionics* 1999;125(1-4):377-81.
- [54] Poulidi D, Castillo-del-Rio MA, Salar R, Thursfield AI, Metcalfe IS. Electrochemical promotion of catalysis using solid-state proton-conducting membranes. *Solid State Ionics* 2003;162-163:305-11.
- [55] White JH, Schwartz M, Sammells AF. Solid state proton and electron mediating membrane and use in catalytic membrane reactors. US Patent No. 5,821,185, October 13, 1998.

- [56] Liu Y, Tan X, Li K. Nonoxidative methane coupling in a SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} (SCYb) hollow fiber membrane reactor. *Ind Eng Chem Res* 2006;45(11):3782-90.
- [57] Sanchez Marcano JG, Tsotsis TT. *Catalytic Membranes and Membrane Reactors*. Weinheim: Wiley-VCH; 2002.
- [58] Liu S, Tan X, Li K, Hughes R. Methane coupling using catalytic membrane reactors. *Catal Rev- Sci Eng* 2001;43(1-2):147-98.
- [59] K. Mori, JP Patent, 62-128901 (1987).
- [60] K. Mori, JP Patent, 62-139889 (1987).
- [61] Iwahara H, Uchida H, Morimoto K, Hosogi S. High-temperature C₁-gas fuel cells using proton-conducting solid electrolytes. *J Appl Electrochem* 1989;19(3):448-52.
- [62] Hamakawa S, Hibino T, Iwahara H. Electrochemical hydrogen permeation in a proton-hole mixed conductor and its application to a membrane reactor. *J Electrochem Soc* 1994;141(7):1720-5.
- [63] Woldman LS, Sokolovskii VD. Electrocatalytic methane coupling in the absence of oxygen on a high-temperature proton-conducting electrolyte. *Catal Lett* 1991;8(1):61-6.
- [64] Chiang PH, Eng D, Stoukides M. Electrochemical methane dimerization with a Yb-doped SrCeO₃ solid electrolyte. *J Electrochem Soc* 1991;138(6):L11-2.
- [65] Chiang PH, Eng D, Alqahtany H, Stoukides M. Nonoxidative methane coupling with the aid of solid electrolytes. *Solid State Ionics* 1992;53-56(1):135-41.
- [66] Hamakawa S, Hibino T, Iwahara H. Electrochemical methane coupling using protonic conductors. *J Electrochem Soc* 1993;140(2):459-62.
- [67] Langguth J, Dittmeyer R, Hofmann H, Tomandl G. Studies on oxidative coupling of methane using high-temperature proton-conducting membranes. *Appl Catal* 1997;158(1-2):287-305.
- [68] Terai T, Li X, Tomishige K, Fujimoto K. Development of catalyst-membrane system for oxidative coupling of methane by water. *Chem Lett* 1999;4:323-24.
- [69] Chen CL, Hong PJ, Dai SS, Zhang CC. Effect of lithium addition on the performance of proton-conducting catalysts for oxidative coupling of methane under microwave irradiation. *React Kinet Catal Lett* 1997;61(1):181-5.
- [70] Belyaev VD, Gal'vita VV, Gorelov VP, Sobyenin VA. Oxidation of methane over platinum in a solid proton-conducting electrolyte cell. *Catal Lett* 1995;30(1):151-8.
- [71] Hibino T, Hamakawa S, Suzuki T, Iwahara H. Recycling of carbon dioxide using a proton conductor as a solid electrolyte. *J Appl Electrochem* 1994;24(2):126-30.

- [72] Coors WG. Protonic ceramic fuel cells for high-efficiency operation with methane. *J Power Sources* 2003;118(1-2):150-6.
- [73] Coors WG. Steam reforming and water-gas shift by steam permeation in a protonic ceramic fuel cell. *J Electrochem Soc* 2004;151(7):A994-7.
- [74] Yamaguchi S, Yamamoto S, Tsuchiya B, Nagata S, Shishido T. Construction of fuel reformer using proton conducting oxides electrolyte and hydrogen-permeable metal membrane cathode. *J Power Sources* 2005;145(2):712-5.
- [75] Iwahara H, Uchida H, Tanaka S. High temperature-type proton conductive solid oxide fuel cells using various fuels. *J Appl Electrochem* 1986;16(5):663-68.
- [76] Karagiannakis G, Kokkofitis C, Zisekas S, Stoukides M. Catalytic and electrocatalytic production of H₂ from propane decomposition over Pt and Pd in a proton-conducting membrane-reactor. *Catal Today* 2005;104(2-4):219-24.
- [77] Karagiannakis G, Zisekas S, Kokkofitis C, Stoukides M. Effect of H₂O presence on the propane decomposition reaction over Pd in a proton conducting membrane reactor. *Appl Catal A General* 2006;301(2):265-71.
- [78] Makri M, Buekenhoudt A, Luyten J, Vayenas CG. Non-Faradaic electrochemical modification of the catalytic activity of Pt using a CaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-α} proton conductor. *Ionics* 1996;2(3):282-8.
- [79] Thursfield A, Brosda S, Pliangos C, Schober T, Vayenas CG. Electrochemical promotion of an oxidation reaction using a proton conductor. *Electrochim Acta* 2003;48(25-26):3779-88.
- [80] Granite EJ, O'Brien T. Review of novel methods for carbon dioxide separation from flue and fuel gases. *Fuel Process Technol* 2005;86(14-15):1423-34.
- [81] Matsumoto H, Okubo M, Hamajima S, Katahira K, Iwahara H. Extraction and production of hydrogen using high-temperature proton conductor. *Solid State Ionics* 2002;152-153:715-20.
- [82] Matsumoto H, Shimura T, Iwahara H, Higuchi T, Yashiro K, Kaimai A, Kawada T, Misusaki J. Hydrogen separation using proton-conducting perovskites. *J Alloys Compd* 2006;408-412:456-62.
- [83] Kokkofitis C, Ouzounidou M, Skodra A, Stoukides M. Catalytic and electrocatalytic production of H₂ from the water gas shift reaction over Pd in a high temperature proton-conducting cell-reactor. *Solid State Ionics* 2007;178(7-10):475-80.
- [84] Karagiannakis G, Zisekas S, Stoukides M. Hydrogenation of carbon dioxide on copper in a H⁺ conducting membrane-reactor. *Solid State Ionics* 2003;162-163:313-8.

- [85] Iwahara H. High temperature proton conducting oxides and their applications to solid electrolyte fuel cells and steam electrolyzer for hydrogen production. *Solid State Ionics* 1988;28-30(1):573-8.
- [86] Iwahara H, Matsumoto H, Takeuchi K. Electrochemical dehumidification using proton conducting ceramics. *Solid State Ionics* 2000;136-137:133-8.
- [87] Guan J, Dorris SE, Balachandran U, Liu M. Transport properties of $\text{BaCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ mixed conductors for hydrogen separation. *Solid State Ionics* 1997;100(1-2):45-52.
- [88] Iwahara H, Hibino T, Sunano T. An electrochemical steam pump using a proton conducting ceramic. *J Appl Electrochem* 1996;26(8):829-32.
- [89] Kobayashi T, Abe K, Ukyo Y, Matsumoto H. Study on current efficiency of steam electrolysis using a partial protonic conductor $\text{SrZr}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$. *Solid State Ionics* 2001;138(3-4):243-51.
- [90] Kirk TJ, Winnick J. A hydrogen sulfide solid-oxide fuel cell using ceria-based electrolytes. *J Electrochem Soc* 1993;140(12):3494-6.
- [91] Peterson D, Winnick J. A hydrogen sulfide fuel cell using a proton-conducting solid electrolyte. *J Electrochem Soc* 1996;143(3):L55-6.
- [92] Kobayashi T, Abe K, Ukyo Y, Iwahara H. Reduction of nitrogen oxide by steam electrolysis cell using a protonic conductor $\text{SrZr}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ and the catalyst $\text{Sr}/\text{Al}_2\text{O}_3$. *Solid State Ionics* 2000;134(3-4):241-7.
- [93] Kobayashi T, Yamazaki K, Abe K, Ukyo Y, Iwahara H. Removal of nitrogen oxide by steam electrolysis cell with proton conducting ceramics and a $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *J Ceram Soc Jpn* 2000;108(1258):554-7.
- [94] Kobayashi T, Abe K, Ukyo Y, Iwahara H. Performance of electrolysis cells with proton and oxide-ion conducting electrolyte for reducing nitrogen oxide. *Solid State Ionics* 2002;154-155:699-705.
- [95] Marnellos G, Stoukides M. Ammonia synthesis at atmospheric pressure. *Science* 1998;282(5386):98-100.
- [96] Marnellos G, Zisekas S, Stoukides M. Synthesis of ammonia at atmospheric pressure with the use of solid state proton conductors. *J Catal* 2000;193(1):80-7.
- [97] Yokari CG, Pitselis GE, Polydoros DG, Katsaounis AD, Vayenas CG. High-pressure electrochemical promotion of ammonia synthesis over an industrial iron catalyst. *J Phys Chem A* 2000;104(46):10600-2.

- [98] Xie YH, Wang JD, Liu RQ, Su XT. Preparation of $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_{6.95}$ with pyrochlore structure and its application in synthesis of ammonia at atmospheric pressure. *Solid State Ionics* 2004;168(1-2):117-21.
- [99] Li ZJ, Liu RQ, Xie YH, Feng S, Wang JD. A novel method for preparation of doped $\text{Ba}_3(\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82})\text{O}_{9-\delta}$: Application to ammonia synthesis at atmospheric pressure. *Solid State Ionics* 2005;176(11-12):1063-6.
- [100] Li ZJ, Liu RQ, Wang JD, Xie YH, Yue F. Preparation of $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ by the citrate method and its application in the synthesis of ammonia at atmospheric pressure. *J Solid State Electrochem* 2005;9(4):201-4.
- [101] Liu RQ, Xie YH, Wang JD, Li SZ, Wang BH. Synthesis of ammonia at atmospheric pressure with $\text{Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sm}$) and their proton conduction at intermediate temperature. *Solid State Ionics* 2006;177(1-2):73-6.
- [102] Pitselis GE, Petrolekas PD, Vayenas CG. Electrochemical promotion of ammonia decomposition over Fe catalyst films interfaced with K^+ - & H^+ - conductors. *Ionics* 1997;3(1):110-6.
- [103] Skodra A, Ouzounidou M, Stoukides M. NH_3 decomposition in a single-chamber proton conducting cell. *Solid State Ionics* 2006;177(26-32):2217-20.
- [104] Iwahara H, Uchida H, Morimoto K. High temperature solid electrolyte fuel cells using perovskite-type oxide based on BaCeO_3 . *J Electrochem Soc* 1990;137(2):462-5.
- [105] Boudghene Stambouli A, Traversa E. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. *Renew Sust Energy Rev* 2002;6:297-306.
- [106] US Department Of Energy. Fuel cell handbook. 6th ed. Morgantown, West Virginia: EG&G Technical Services, Inc; 2002.
- [107] International Energy Agency. Prospects for hydrogen and fuel cells. Paris: IEA Publications; 2005.
- [108] Pehnt M, Ramesohl S. Fuel cells for distributed power: benefits, barriers and perspectives. An Activity of World Fuel Cell Council, <http://assets.panda.org/downloads/stationaryfuelcellsreport.pdf>; 2004.
- [109] Larminie J, Dicks A. Fuel cell systems explained. 2nd ed. John West Sussex, UK: Wiley & Sons Ltd; 2003.
- [110] Srinivasan S. Fuel cells: From fundamentals to applications. New York: Springer Science and Business Media LLC; 2006.
- [111] Acres GJK. Recent advances in fuel cell technology and its applications. *J Power Sources* 2001;100(1-2):60-6.

- [112] Hawkes A, Leach M. Solid oxide fuel cell systems for residential micro-combined heat and power in the UK: Key economic drivers. *J Power Sources* 2005;149(1):72-83.
- [113] Wilkinson D, Steck A. General progress in the research of solid polymer fuel cell technology at Ballard. In: *Second international symposium on new materials for fuel cell and modern battery systems*, Montreal, Quebec, Canada; 1997.
- [114] Ralph T. Proton exchange membrane fuel cells: Progress in cost reduction of the key components. *Platinum Met Rev* 1997;41(3):102-13.
- [115] Ma Y, Wainright J, Savinell R. Conductivity of PBI Membranes for hightemperature polymer electrolyte fuel cells. *J Electrochem Soc* 2004;151(1):A8-16.
- [116] Ernst W. PEM technology development at Plug Power. In: *2000 Fuel Cell Seminar Program and Abstracts*, Portland Oregon; 2000.
- [117] Hogarth W, Diniz da Costa J, Lu G. Solid acid membranes for high temperature (>140 °C) proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources* 2005;142(1-2):223-37.
- [118] Zhang J, Xie Z, Zhang J, Tang Y, Song C, Navessin T, Shi Z, Song D, Wang H, Wilkinson D, Liu Z, Holdcroft S. High temperature PEM fuel cells: Review. *J Power Sources* 2006;160(2):872-91.
- [119] Collier A, Wang H, Zi Yuan X, Zhang J, Wilkinson D. Degradation of polymer electrolyte membranes. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31(13):1838-54.
- [120] Smith B, Sridhar S, Khan A. Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications-a review. *J Membr Sci* 2005;259(1-2):10-26.
- [121] Yu X, Ye S. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC. Part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst. *J Power Sources* 2007;172(1):133-44.
- [122] Yu X, Ye S. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC. Part II: Degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst. *J Power Sources* 2007;172(1):145-54.
- [123] Bezerra C, Zhang L, Liu H, Lee K, Marques A, Marques E, Wang H, Zhang J. A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction. *J Power Sources* 2007;173(2):891-908.
- [124] Wee J, Lee K. Overview of the development of CO-tolerant anode electrocatalysts for proton-exchange membrane fuel cells. *J Power Sources* 2006;157(1):128-35.
- [125] Wang B. Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction: Review. *J Power Sources* 2005;152:1-15.

- [126] Antolini E. Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells Part II. Electrochemical properties. *App Catal B Environ* 2007;74(3-4):337-50.
- [127] Zhang J, Xie Z, Zhang J, Tang Y, Song C, Navessin T, Shi Z, Song D, Wang H, Wilkinson D, Liu Z, Holdcroft S. High temperature PEM fuel cells: Review. *J Power Sources* 2006;160(2):872-91.
- [128] Haile S. Fuel cell materials and components. *Acta Mater* 2003;51(19):5981-6000.
- [129] Sopian K, Wan Daud W. Challenges and future developments in proton exchange membrane fuel cells. *Renewable Energy* 2006;31(5):719-27.
- [130] Costamagna P, Srinivasan S. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000. Part I. Fundamental scientific aspects. *J Power Sources* 2001;102(1-2):242-52.
- [131] Mehta V, Cooper J. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. *J Power Sources* 2003;114(1):32-53.
- [132] Hermann A, Chaudhuri T, Spagnol P. Bipolar plates for PEM fuel cells: A review. *Int J Hydrogen Energy* 2005;30(12):1297-1302.
- [133] Tawfik H, Hung Y, Mahajan D. Metal bipolar plates for PEM fuel cell - A review. *J Power Sources* 2007;163(2):755-67.
- [134] Li X, Sabir I. Review of bipolar plates in PEMfuel cells: Flow-field designs. *Int J Hydrogen Energy* 2005;30(4):359-71.
- [135] Cheng X, Shi Z, Glass N, Zhang L, Zhang J, Song D, Liu Z, Wang H, Shen J. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation. *J Power Sources* 2007;165(2):739-56.
- [136] Gasteiger H, Kocha S, Sompalli B, Wagner F. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Appl Catal B Environm* 2005;56(1-2):9-35.
- [137] Staffell I. Review of PEM fuel cell performance. Available from: <http://www.form-eng.bham.ac.uk/fuelcells/staffell.htm>; 2007b.
- [138] Knights S, Colbow K, St-Pierre J, Wilkinson D. Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC. *J Power Sources* 2004;127(1-2):127-34.
- [139] Sun C, Stimming U. Recent anode advances in solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2007;171(2):247-60.
- [140] Fergus J. Oxide anode materials for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 2006;177(17-18):1529-41.

- [141] Athanasiou C, Coutelieris F, Vakouftsi E, Skoulou V, Antonakou E, Marnellos G, Zabaniotou A. From biomass to electricity through integrated gasification/SOFC system-optimization and energy balance. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32(3):337-42.
- [142] Staffell I. Review of Solid Oxide Fuel Cell performance. Available from: <http://www.form-eng.bham.ac.uk/fuelcells/staffell.htm>; 2007c.
- [143] Williams M, Strakey J, Singhal S. US distributed generation fuel cell program. *J Power Sources* 2004;131(1-2):79-85.
- [144] Bujalski W, Dikwal C, Kendall K. Cycling of three solid oxide fuel cell types. *J Power Sources* 2007;171(1):96-100.
- [145] Zink F, Lu Y, Schaefer L. A solid oxide fuel cell system for buildings. *Energy Convers Manage* 2007;48(3):809-18.
- [146] Yuh A, Farooque M. Carbonate fuel cell materials. *Adv Mater Processes* 2002;160:31.
- [147] Farooque M, Maru H. Carbonate fuel cells: Milliwatts to megawatts. *J Power Sources* 2006;160:827-34.
- [148] Sammes N, Bove R, Stahl K. Phosphoric acid fuel cells: Fundamentals and applications. *Curr Opin Solid State Mater Sci* 2004;8(5):372-8.
- [149] Ghouse M, Abaoud H, Al-Boeiz A. Operational experience of a 1 kW PAFC stack. *Appl Energy* 2000;65(1-4):303-14.
- [150] Yang J, Park Y, Seo S, Lee H, Noh J. Development of a 50 kW PAFC power generation system. *J Power Sources* 2002;106(1-2):68-75.
- [151] Staffell I, Green R, Kendall K. Cost targets for domestic fuel cell CHP. *J Power Sources* 2008;181(2):339-49.
- [152] Gouérec P, Poletto L, Denizot J, Sanchez-Cortezon E, Miners J. The evolution of the performance of alkaline fuel cells with circulating electrolyte. *J Power Sources* 2004;129(2):193-204.
- [153] Staffell I. Review of alkaline fuel cell performance. Available from: <http://www.form-eng.bham.ac.uk/fuelcells/staffell.htm>; 2007a.
- [154] Coopers PW. New energy for world markets: 2006 fuel cell industry survey. Available from: http://www.fuelcelltoday.com/media/pdf/financials/fcis_06.pdf; 2006.
- [155] Worldwide Fuel Cell Industry Survey. Available from: http://www.usfcc.com/download_a_file/download_a_file/Nov27PGWG2006WorldwideFuelCellIndustrySurvey-06-209.pdf; 2006.
- [156] McLean G, Niet T, Prince-Richard S, Djilali N. An assessment of alkaline fuel cell technology. *Int J Hydrogen Energy* 2001;27(2):507-26.

- [157] Gülzow E, Schulze M. Long-term operation of AFC electrodes with CO₂ containing gases. *J Power Sources* 2004;127(1-2):243-51.
- [158] Zheng K, Ni M, Sun Q, Shen LY. Mathematical analysis of SOFC based on co-ionic conducting electrolyte. *Acta Mechanica Sinica* 2013;29(3):388-94.
- [159] Brett DJL, Atkinson A, Brandon NP, Skinner SJ. Intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Chem Soc Rev* 2008;37(8):1568-78.
- [160] Singhal SC, Kendall K. *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. Oxford, UK: Elsevier; 2003.
- [161] Peng R, Wu T, Liu W, Liu X, Meng G. Cathode Processes and Materials for Solid Oxide Fuel Cells With Proton Conductors as Electrolytes. *J Mater Chem* 2010, DOI:10.1039/c0jm00350f.
- [162] Fabri E, Pergolesi D, Traversa E. Materials Challenges Toward Proton-Conducting Oxide Fuel Cells: A Critical Review. *Chem Soc Rev* 2009, DOI: 10.1039/b902343g.
- [163] Fabri E, Pergolesi D, Traversa E. Electrode materials: a challenge for the exploitation of protonic solid oxide fuel cells. *Sci Technol Adv Mater* 2010;11(4):1-10.
- [164] Uchida H, Maeda N, Iwahara H. Relation between proton and hole conduction in SrCeO₃-based solid electrolytes under water-containing atmospheres at high temperatures. *Solid State Ionics* 1983;11(2):117-24.
- [165] Iwahara H, Yajima T, Hibino T, Ushida H. Performance of Solid Oxide Fuel Cell Using Proton and Oxide Ion Mixed Conductors Based on BaCe_{1-x}Sm_xO_{3-α}. *J Electrochem Soc* 1993;140(6):1687-91.
- [166] Bonanos N, Knight KS, Ellis B. Perovskite solid electrolytes: Structure, transport properties and fuel cell applications. *Solid State Ionics* 1995;79:161-70.
- [167] Wu J, Davis RA, Islam MS, Haile SM. Atomistic study of doped BaCeO₃: Dopant site-selectivity and cation nonstoichiometry. *Chem Mater* 2005;17(4):846-51.
- [168] Kumar RV. *J Alloys Compd* 2006;408-412:463-7.
- [169] Haile SM, Staneff G, Ryu KH. Non-stoichiometry, grain boundary transport and chemical stability of proton conducting perovskites. *J Mater Sci* 2001;36(5):1149-60.
- [170] Wu J, Li LP, Espinosa WTP, Haile SM. Defect chemistry and transport properties of Ba_xCe_{0.85}M_{0.15}O_{3-δ}. *J Mater Res* 2004;19(8):2366-76.
- [171] Davies RA, Islam MS, Gale JD. Dopant and proton incorporation in perovskite-type zirconates. *Solid State Ionics* 1999;126(3-4):323-35.
- [172] Glockner R, Islam MS, Norby T. Protons and other defects in BaCeO₃: a computational study. *Solid State Ionics* 1999;122(1-4):145-56.

- [173] Buscaglia MT, Buscaglia V, Viviani M, Nanni P. *J Am Ceram Soc* 2004;84:376–84.
- [174] Makovec D, Samardzija Z, Kolar D. *J Am Ceram Soc* 2005;80:3145–50.
- [175] Iwahara H, Yajima T, Ushida H. Effect of ionic radii of dopants on mixed ionic conduction ($H^+ + O^{2-}$) in $BaCeO_3$ -based electrolytes. *Solid State Ionics* 1994;70–71(1):267–71.
- [176] Sammells AF, Cook RL, Wright JH, Osborne JJ, MacDuff RC. Rational selection of advanced solid electrolytes for intermediate temperature fuel cells. *Solid State Ionics* 1992;52(1-3):111–23.
- [177] Genet F, Loridant S, Ritter C, Lucazeau G. Phase transitions in $BaCeO_3$: neutron diffraction and Raman studies. *J Phys Chem Solids* 1999;60(12):2009–21.
- [178] Knight KS. Structural phase transitions in $BaCeO_3$. *Solid State Ionics* 1994;74(3-4):109–17.
- [179] Knight KS. Structural phase transitions, oxygen vacancy ordering and protonation in doped $BaCeO_3$: results from time-of-flight neutron powder diffraction investigations. *Solid State Ionics* 2001;145(1-4):275–94.
- [180] Wood EA. Polymorphism in potassium niobate, sodium niobate, and other ABO_3 compounds. *Acta Crystallogr* 1951;4(4):353–62.
- [181] Smith AJ, Welch AJE. Some mixed metal oxides of perovskite structure. *Acta Crystallogr* 1960;13(8):653–6.
- [182] Longo V, Ricciardiello F, Minichelli D. X-ray characterization of $SrCeO_3$ and $BaCeO_3$. *J Mater Sci* 1981;16(12):3503–5.
- [183] Knight KS, Bonanos N. The crystal structures of some doped and undoped alkaline earth cerate perovskites. *Mater Res Bull* 1995;30(3):347–56.
- [184] Knight KS, Soar M, Bonanos N. Crystal structures of gadolinium- and yttrium-doped barium cerate. *J Mater Chem* 1992;2(7):709–12.
- [185] Knight KS, Bonanos N. Space group and lattice constants for barium cerate and minor corrections to the crystal structures of $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$ and $BaCe_{0.9}Gd_{0.1}O_{2.95}$. *J Mater Chem* 1994;4(6):899–901.
- [186] Scherban T, Villeneuve R, Albello L, Lucazeau G. Raman scattering study of acceptor-doped $BaCeO_3$. *Solid State Ionics* 1993;61(1-3):93–8.
- [187] Takeuchi K, Loong CK, Richardson JW, Guan J, Dorris SE, Balachandran U. The crystal structures and phase transitions in Y-doped $BaCeO_3$: their dependence on Y concentration and hydrogen doping. *Solid State Ionics* 2000;138(1-2):63–77.

- [188] Giannici F, Longo A, Kreuer KD, Balerna A, Martorana A. Dopants and defects: Local structure and dynamics in barium cerates and zirconates. *Solid State Ionics* 2010;181(3-4):122-5.
- [189] Ranlov J, Lebech B, Nielsen K. Neutron diffraction investigation of the atomic defect structure of Y-doped SrCeO₃, a high-temperature protonic conductor. *J Mater Chem* 1995;5(5):743-7.
- [190] Ranlov J, Nielsen K. Crystal structure of the high-temperature protonic conductor SrCeO₃. *J Mater Chem* 1994;4(6):867-8.
- [191] Kreuer KD. Proton-conducting oxides. *Annu Rev Mater Res* 2003;33:333-59.
- [192] Munch W, Kreuer KD, Adams S, Eifert G, Maier J. The relation between crystal structure and the formation and mobility of protonic charge carriers in perovskite-type oxides: A case study of Y-doped BaCeO₃ and SrCeO₃. *Phase Transitions* 1999;68(3):567-86.
- [193] Azad AK, Savaniu C, Tao S, Duval S, Holtappels P, Ibberson RM, Irvine JTS. Structural origins of the differing grain conductivity values in BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95} and indication of novel approach to counter defect association. *J Mater Chem* 2008;18(29):3414-8.
- [194] Omata T, Takagi M, Otsuka-Yao-Matsuo S. O-H stretching vibrations of proton conducting alkaline-earth zirconates. *Solid State Ionics* 2004;168(1-2):99-109.
- [195] Yamazaki Y, Babilo P, Haile SM. Defect chemistry of yttrium-doped barium zirconate: A thermodynamic analysis of water uptake. *Chem Mater* 2008;20(20):6352-7.
- [196] Kreuer KD, Adams S, Munch W, Fuchs A, Klock U, Maier J. Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications. *Solid State Ionics* 2001;145(1-4):295-306.
- [197] Manthiram A, Kuo JF, Goodenough JB. Characterization of oxygen-deficient perovskites as oxide-ion electrolytes. *Solid State Ionics* 1993;62(3-4):225-34.
- [198] Ahmed I, Eriksson SG, Ahleberg E, Knee CS, Berastegui P, Johansson LG, Rundlof H, Karlsson M, Matic A, Borjesson L, Engberg D. Synthesis and structural characterization of perovskite type proton conducting BaZr_{1-x}In_xO_{3-δ} (0.0 ≤ x ≤ 0.75). *Solid State Ionics* 2006;177(17-18):1395-1403.
- [199] Karlsson M, Matic A, Knee CS, Ahamed I, Eriksson SG, Borjesson L. Short-range structure of proton-conducting perovskite BaIn_xZr_{1-x}O_{3-x/2} (x = 0-0.75). *Chem Mater* 2008;20(10):3480-6.
- [200] Nowick AS, Du Y. High-temperature protonic conductors with perovskite-related structures. *Solid State Ionics* 1995;77:137-46.

- [201] Bonanos N. Oxide-based protonic conductors: point defects and transport properties. *Solid State Ionics* 2001;145(1-4):265-74.
- [202] Steele BCH, Heinzl A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature* 2001;414:345-52.
- [203] Stambouli AB, Traversa E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renewable Sustainable Energy Rev* 2002;6(5):433-55.
- [204] Norbya T. Proton conduction in oxides. *Solid State Ionics* 1990;40-41(PART 2):857-62.
- [205] Kreuer KD. Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides. *Solid State Ionics* 1999;125(1-4):285-302.
- [206] Norby T, Wideroe M, Glockner R, Larring Y. Hydrogen in oxides. *Dalton Trans* 2004;19:3012-8.
- [207] Muller J, Kreuer KD, Maier J, Matsuo S, Ishigame M. A conductivity and thermal gravimetric analysis of a Y-doped SrZrO₃ single crystal. *Solid State Ionics* 1997;97(1-4):421-7.
- [208] Kreuer KD. On the complexity of proton conduction phenomena. *Solid State Ionics* 2000;136-137:149-60.
- [209] Pionke M, Mono T, Schweika W, Springer T, Schober T. Investigation of the hydrogen mobility in a mixed perovskite: Ba[Ca_{(1+x)/3}Nb_{(2-x)/3}]O_{3-x/2} by quasielastic neutron scattering. *Solid State Ionics* 1997;97(1-4):497-504.
- [210] Kreuer KD, Fuchs A, Maier J. H/D isotope effect of proton conductivity and proton conduction mechanism in oxides. *Solid State Ionics* 1995;77:157-62.
- [211] Munch W, Seifert G, Kreuer KD, Maier J. A quantum molecular dynamics study of the cubic phase of BaTiO₃ and BaZrO₃. *Solid State Ionics* 1997;97(1-4):39-44.
- [212] Munch W, Seifert G, Kreuer KD, Maier J. A quantum molecular dynamics study of proton conduction phenomena in BaCeO₃. *Solid State Ionics* 1996;86-88(PART 1):647-52.
- [213] Kreuer KD. On the development of proton conducting materials for technological applications. *Solid State Ionics* 1997;97(1-4):1-15.
- [214] Stevenson DA, Jiang N, Buchanan RM, Henn FEG. Characterization of Gd, Yb and Nd doped barium cerates as proton conductors. *Solid State Ionics* 1993;62(3-4):279-85.
- [215] Bonanos N, Ellis B, Mahmood MN. Construction and operation of fuel cells based on the solid electrolyte BaCeO₃:Gd. *Solid State Ionics* 1991;44(3-4):305-11.
- [216] Bonanos N. Transport properties and conduction mechanism in high-temperature protonic conductors. *Solid State Ionics* 1992;53-56(PART 2):967-74.

- [217] Kharton VV, Marozau IP, Mather GC, Naumovich EN, Frade JR. Transport numbers and oxygen permeability of SrCe(Y)O₃-based ceramics under oxidising conditions. *Electrochim Acta* 2006;51(28):6389-99.
- [218] Pasierb P, Wierzbicka M, Komornicki S, Rekas M. Structural, electrical and transport properties of yttrium-doped proton-conducting strontium cerates. *J Power Sources* 2007;173(2):681-7.
- [219] Schober T, Schilling W, Wenzl H. Defect model of proton insertion into oxides. *Solid State Ionics* 1996;86-88(PART 1):653-8.
- [220] Fabbri E, Oh T, Licoccia S, Traversa E, Wachsman ED. Mixed protonic/electronic conductor cathodes for intermediate temperature SOFCs based on proton conducting electrolytes. *J Electrochem Soc* 2009;156(1):B38-45.
- [221] Song SJ, Wachsman ED, Dorris SE, Balachandran U. Electrical properties of p-type electronic defects in the protonic conductor SrCe_{0.95}Eu_{0.05}O_{3-δ}. *J Electrochem Soc* 2003;150(6):A790-5.
- [222] Song SJ, Park HS. Mixed proton-electron conducting properties of Yb doped strontium cerate. *J Mater Sci* 2007;42(15):6177-82.
- [223] Song SJ, Wachsman ED, Dorris SE, Balachandran U. Defect structure and n-type electrical properties of SrCe_{0.95}Eu_{0.05}O_{3-δ}. *J Electrochem Soc* 2003;150(11):A1484-90.
- [224] Norby T. Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects. *Solid State Ionics* 1999;125(1-4):1-11.
- [225] Bohn HG, Schober T. Electrical conductivity of the high-temperature proton conductor BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}. *J Am Ceram Soc* 2000;83(4):768-72.
- [226] Fabbri E, D'Epifanio A, Di Bartolomeo E, Licoccia S, Traversa E. Tailoring the chemical stability of Ba(Ce_{0.8-x}Zr_x)Y_{0.2}O_{3-δ} protonic conductors for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs). *Solid State Ionics* 2008;179(15-16):558-64.
- [227] Katahira K, Kohchi Y, Shimura T, Iwahara H. Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO₃. *Solid State Ionics* 2000;138(1-2):91-8.
- [228] Ma G, Shimura T, Iwahara H. Ionic conduction and nonstoichiometry in Ba_xCe_{0.90}Y_{0.10}O_{3-α}. *Solid State Ionics* 1998;110(1-2):103-10.
- [229] Oishi M, Akoshima S, Yashiro K, Sato K, Mizusaki J, Kawada T. Defect structure analysis of B-site doped perovskite-type proton conducting oxide BaCeO₃: Part 2: The electrical conductivity and diffusion coefficient of BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}. *Solid State Ionics* 2008;179(39):2240-7.

- [230] Hibino T, Hashimoto A, Suzuki M, Sano M. Proton Conduction at the surface of Y-doped BaCeO₃. *J Phys Chem B* 2001;105(46):11399–401.
- [231] Melnik J, Luo J, Chuang KT, Sanger AR. Stability and electric conductivity of barium cerate perovskites Co-doped with praseodymium. *Open Energy Fuel J* 2008;1:7–10.
- [232] Matsumoto H, Kawasaki Y, Ito N, Enoki M, Ishihara T. Relation between electrical conductivity and chemical stability of BaCeO₃-based proton conductors with different trivalent dopants. *Electrochem Solid-State Lett* 2007;10(4):B77–80.
- [233] Guan J, Dorris SE, Balachandran U, Liu M. Transport properties of SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ} and its application for hydrogen separation. *Solid State Ionics* 1998;110(3-4):303–10.
- [234] Zakowsky N, Williamson S, Irvine JTS. Elaboration of CO₂ tolerance limits of BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} electrolytes for fuel cells and other applications. *Solid State Ionics* 2005;176(39-40):3019–26.
- [235] Chen F, Sorensen OT, Meng G, Peng D. Chemical stability study of BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-α} high-temperature proton-conducting ceramic. *J Mater Chem* 1997;7(3):481–5.
- [236] D'Epifanio A, Fabbri E, Di Bartolomeo E, Licoccia S, Traversa E. Design of BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} protonic conductor to improve the electrochemical performance in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs). *Fuel Cells* 2008;8(1):69–76.
- [237] Snijkers FMM, Buekenhoudt A, Cooymans J, Luyten JJ. Proton conductivity and phase composition in BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}. *Scripta Mater* 2004;50:655–9.
- [238] Scholten MJ, Schoonman J, Miltenburg JC, Oonk HAJ. Synthesis of strontium and barium cerate and their reaction with carbon dioxide. *Solid State Ionics* 1993;61(1-3):83–91.
- [239] Taniguchi N, Nishimura C, Kato J. Endurance against moisture for protonic conductors of perovskite-type ceramics and preparation of practical conductors. *Solid State Ionics* 2001;145(1-4):349–55.
- [240] Iguchi F, Yamada T, Sata N, Tsurui T, Yugami H. The influence of grain structures on the electrical conductivity of a BaZr_{0.95}Y_{0.05}O₃ proton conductor. *Solid State Ionics* 2006;177(26-32):2381–4.
- [241] Ryu KH, Haile SM. Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO₃-BaZrO₃ solid solutions. *Solid State Ionics* 1999;125(1-4):355–67.
- [242] Zuo C, Zha S, Liu M, Hatano M, Uchiyama M. Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O_{3-δ} as an electrolyte for low-temperature solid-oxide fuel cells. *Adv Mater* 2006;18(24):3318–20.
- [243] Zhong Z. Stability and conductivity study of the BaCe_{0.9-x}Zr_xY_{0.1}O_{2.95} systems. *Solid State Ionics* 2007;178(3-4):213–20.

- [244] Azad AK, Irvine JTS. Synthesis, chemical stability and proton conductivity of the perovskites $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics* 2007;178(7-10):635-40.
- [245] Li J, Luo JL, Chuang KT, Sanger AR. Chemical stability of Y-doped $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})\text{O}_3$ perovskites in H_2S -containing H_2 . *Electrochim Acta* 2008;53(10):3701-7.
- [246] Ricote S, Bonanos N, Caboche G. Water vapour solubility and conductivity study of the proton conductor $\text{BaCe}_{(0.9-x)}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{(3-\delta)}$. *Solid State Ionics* 2009;180(14-16):990-7.
- [247] Babilo P, Haile SM. Enhanced sintering of yttrium-doped barium zirconate by addition of ZnO. *J Am Ceram Soc* 2005;88(9):2362-8.
- [248] Tao S, Irvine JTS. A stable, easily sintered proton-conducting oxide electrolyte for moderate-temperature fuel cells and electrolyzers. *Adv Mater* 2006;18(12):1581-4.
- [249] Tao S, Irvine JTS. Conductivity studies of dense yttrium-doped BaZrO_3 sintered at 1325 °C. *J Solid State Chem* 2007;180(12):3493-503.
- [250] Duval SBC, Holtappels P, Stimming U, Graule T. Effect of minor element addition on the electrical properties of $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics* 2008;179(21-26):1112-5.
- [251] Peng C, Menlik J, Li J, Luo J, Sanger AR, Chuang KT. ZnO-doped $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ proton-conducting electrolytes: Characterization and fabrication of thin films. *J Power Sources* 2009;190(2):447-52.
- [252] Savaniu CD, Canales-Vazquez J, Irvine JTS. Investigation of proton conducting $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$: $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ core-shell structures. *J Mater Chem* 2005;15(5):598-604.
- [253] Magrez A, Schober T. Preparation, sintering, and water incorporation of proton conducting $\text{Ba}_{0.99}\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$: comparison between three different synthesis techniques. *Solid State Ionics* 2004;175(1-4):585-8.
- [254] Cervera RB, Oyama Y, Yamaguchi S. Low temperature synthesis of nanocrystalline proton conducting $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ by sol-gel method. *Solid State Ionics* 2007;178(7-10):569-74.
- [255] Khani Z, Taillades-Jacquín M, Taillades G, Marrony M, Jones MJ, Roziere J. New synthesis of nanopowders of proton conducting materials. A route to densified proton ceramics. *J Solid State Chem* 2009;182(4):790-8.
- [256] Stuart PA, Unno T, Ayres-Rocha R, Djurado E, Skinner SJ. The synthesis and sintering behaviour of $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ powders prepared by spray pyrolysis. *J Eur Ceram Soc* 2009;29(4):697-702.
- [257] Bi L, Tao Z, Liu C, Sun W, Wang H, Liu W. Fabrication and characterization of easily sintered and stable anode-supported proton-conducting membranes. *J Membr Sci* 2009;336(1-2):1-6.

- [258] Xie K, Yan R, Xu X, Liu X, Meng G. A stable and thin $\text{BaCe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membrane prepared by simple all-solid-state process for SOFC. *J Power Sources* 2009;187(2):403–6.
- [259] Xie K, Yan R, Chen X, Wang S, Jiang Y, Liu X, Meng G. A stable and easily sintering BaCeO_3 -based proton-conductive electrolyte. *J Alloys Compd* 2009;473(1-2):323–9.
- [260] Pasierb P, Wierzbicka M, Komornicki S, Rekas M. Electrochemical impedance spectroscopy of BaCeO_3 modified by Ti and Y. *J Power Sources* 2009;194(1):31–7.
- [261] Gopalan S, Virkar AV. Thermodynamic stabilities of SrCeO_3 and BaCeO_3 using a molten salt method and galvanic cells. *J Electrochem Soc* 1993;140(4):1060–5.
- [262] Bhide SV, Virkar AV. Stability of BaCeO_3 -Based proton conductors in water-containing atmospheres. *J Electrochem Soc* 1999;146(6):2038–44.
- [263] Shima D, Haile SM. The influence of cation non-stoichiometry on the properties of undoped and gadolinia-doped barium cerate. *Solid State Ionics* 1997;97(1-4):443–55.
- [264] Wu Z, Liu M. Stability of $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ in a H_2O -containing atmosphere at intermediate temperatures. *J Electrochem Soc* 1997;144(6):2170–5.
- [265] Fabbri E, Pergolesi D, D'Epifanio A, Di Bartolomeo E, Balestrino G, Licocchia S, Traversa E. Design and fabrication of a chemically-stable proton conductor bilayer electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs). *Energy Environ Sci* 2008;1(3):355–9.
- [266] Babilo P, Uda T, Haile SM. Processing of yttrium-doped barium zirconate for high proton conductivity. *J Mater Res* 2007;22(5):1322–30.
- [267] Imashuku S, Uda T, Nose Y, Kishida K, Harada S, Inui H, Awakura Y. Improvement of grain-boundary conductivity of trivalent cation-doped barium zirconate sintered at 1600°C by Co-doping scandium and yttrium. *J Electrochem Soc* 2008;155(6):B581–6.
- [268] Duval SBC, Holtappels P, Vogt UF, Pomjashushina E, Conder K, Stimming U, Gaule T. Electrical conductivity of the proton conductor $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ obtained by high temperature annealing. *Solid State Ionics* 2007;178(25-26):1437–41.
- [269] Shim JH, Gur TM, Prinz FB. Proton conduction in thin film yttrium-doped barium zirconate. *Appl Phys Lett* 2008;92(25):253113–5.
- [270] Iguchi F, Tsurui T, Sata N, Nagao Y, Yugami H. The relationship between chemical composition distributions and specific grain boundary conductivity in Y-doped BaZrO_3 proton conductors. *Solid State Ionics* 2009;180(6-8):563–8.
- [271] Imashuku S, Uda T, Awakura Y. Sintering properties of trivalent cation-doped barium zirconate at 1600 °C. *Electrochem Solid-State Lett* 2007;10(10):B175–8.

- [272] Ito N, Matsumoto H, Kawasaki Y, Okada S, Ishihara T. Introduction of In or Ga as second dopant to $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ to achieve better sinterability. *Solid State Ionics* 2008;179(9-10):324-9.
- [273] Imashuku S, Uda T, Nose Y, Kishida K, Harada S, Inui H, Awakura Y. Improvement of grain-boundary conductivity of trivalent cation-doped barium zirconate sintered at 1600°C by Co-doping scandium and yttrium. *J Electrochem Soc* 2008;155(6):B581-6.
- [274] Duval SBC, Holtappels P, Vogt UF, Pomjahunshina E, Conder K, Stimming U, Gaule T. Electrical conductivity of the proton conductor $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ obtained by high temperature annealing. *Solid State Ionics* 2007;178(25-26):1437-41.
- [275] Cervera RB, Oyama Y, Miyoshi S, Kobayashi K, Yagi T, Yamaguchi S. Structural study and proton transport of bulk nanograined Y-doped BaZrO_3 oxide protonics materials. *Solid State Ionics* 2008;179(7-8):236-42.
- [276] Groß B, Beck C, Meyer F, Krajewski T, Hempelmann R, Altgeld H. $\text{BaZr}_{0.85}\text{Me}_{0.15}\text{O}_{2.925}$ (Me=Y, In and Ga): crystal growth, high-resolution transmission electron microscopy, high-temperature X-ray diffraction and neutron scattering experiments. *Solid State Ionics* 2001;145(1-4):325-31.
- [277] Shim JH, Gur TM, Prinz FB. Proton conduction in thin film yttrium-doped barium zirconate. *Appl Phys Lett* 2008;92:253113-5.
- [278] Sanna S, Esposito V, Pergolesi D, Orsini A, Tebano A, Licoccia S, Balestrino G, Traversa E. Fabrication and electrochemical properties of epitaxial samarium-doped ceria films on SrTiO_3 -buffered MgO substrates. *Adv Funct Mater* 2009;19(11):1713-9.
- [279] Haugrud R, Norby T. Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and ortho-tantalates. *Nat Mater* 2006;5:193-6.
- [280] Haugrud R, Norby T. High-temperature proton conductivity in acceptor-substituted rare-earth ortho-tantalates, LnTaO_4 . *J Am Ceram Soc* 2007;90(4):1116-21.
- [281] Mokkelbost T, Kaus I, Haugrud R, Norby T, Grande T, Einarsrud MA. High-temperature proton-conducting lanthanum ortho-niobate-based materials. Part II: Sintering properties and solubility of alkaline earth oxides. *J Am Ceram Soc* 2008;91(3):879-86.
- [282] Ishihara T, Matsuda H, Takita YJ. Doped LaGaO_3 perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor. *J Am Ceram Soc* 1994;116(9):3801-3.
- [283] Ma G, Zhang F, Zhu J, Meng G. Proton conduction in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$. *Chem Mater* 2006;18(25):6006-11.
- [284] Liang KC, Nowick AS. High-temperature protonic conduction in mixed perovskite ceramics. *Solid State Ionics* 1993;61(1-3):77-81.

- [285] Bhella SS, Thangadurai V. Synthesis and characterization of carbon dioxide and boiling water stable proton conducting double perovskite-type metal oxides. *J Power Sources* 2009;186(2):311-9.
- [286] Amezawa K, Kitajima Y, Tomii Y, Yamamoto N, Wideroe M, Norby T. Protonic conduction in acceptor-doped LaP_3O_9 . *Solid State Ionics* 2005;176(39-40):2867-70.
- [287] Essoumhi A, Taillades G, Taillades-Jacquín M, Jones DJ, Roziere J. Synthesis and characterization of Ni-cermet/proton conducting thin film electrolyte symmetrical assemblies. *Solid State Ionics* 2008;179(38):2155-9.
- [288] Ranran P, Yan W, Lizhai Y, Zongquiang M. Electrochemical properties of intermediate-temperature SOFCs based on proton conducting Sm-doped BaCeO_3 electrolyte thin film. *Solid State Ionics* 2006;177(3-4):389-93.
- [289] Bi L, Tao Z, Sun W, Zhang S, Peng R, Liu W. Proton-conducting solid oxide fuel cells prepared by a single step co-firing process. *J Power Sources* 2009;191(2):428-32.
- [290] Bi L, Zhang S, Fang S, Zhang L, Xie K, Xia C, Liu W. Preparation of an extremely dense $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ thin membrane based on an in situ reaction. *Electrochem Commun* 2008;10(7):1005-7.
- [291] Zunic M, Chevallier L, Deganello F, D'Epifanio A, Licoccia S, Di Bartolomeo E, Traversa E. Electrophoretic deposition of dense $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ electrolyte thick-films on Ni-based anodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2009;190(2):417-22.
- [292] Asamoto M, Shirai H, Yamaura H, Yahiro H. Fabrication of $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ dense film on perovskite-type oxide electrode substrates. *J Eur Ceram Soc* 2007;27(13-15):4229-32.
- [293] Fontaine ML, Larring Y, Smith JB, Raeder H, Andersen OS, Einarsrud MA, Wiik K, Bredesen R. Shaping of advanced asymmetric structures of proton conducting ceramic materials for SOFC and membrane-based process applications. *J Eur Ceram Soc* 2009;29(5):931-5.
- [294] Serra JM, Meulenberg WA. Thin-film proton $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$ conducting electrolytes: Toward an intermediate-temperature solid oxide fuel cell alternative. *J Eur Ceram Soc* 2007;90(7):2082-9.
- [295] Meulenberg WA, Serra JM, Schober T. Preparation of proton conducting $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ thin films. *Solid State Ionics* 2006;177(33-34):2851-6.
- [296] Dynys FW, Berger MH, Sayir A. Laser processed protonic ceramics. *J Eur Ceram Soc* 2008;28(12):2433-40.

- [297] Sygnatowicz M, Snure M, Tiwari A. Proton conducting $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ thin films by pulsed laser deposition technique. *J Cryst Growth* 2008;310(15):3590–5.
- [298] Ito N, Iijima M, Kimura K, Iguchi S. New intermediate temperature fuel cell with ultra-thin proton conductor electrolyte. *J Power Sources* 2005;152:200–3.
- [299] Yamaguchi S, Shishido T, Yugami H, Yamamoto S, Hara S. Construction of fuel cells based on thin proton conducting oxide electrolyte and hydrogen-permeable metal membrane electrode. *Solid State Ionics* 2003;162–163:291–6.
- [300] Matsumoto H, Nomura I, Okada S, Ishihara T. Intermediate-temperature solid oxide fuel cells using perovskite-type oxide based on barium cerate. *Solid State Ionics* 2008;179(27–32):1486–9.
- [301] Balachandran UB, Lee TH, Dorris SE. SOFC Based on proton conductors. *ECS Trans* 2007;7(1):987–92.
- [302] Zhao L, He B, Nian Q, Xun Z, Peng R, Meng G, Liu X. In situ drop-coated $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte-based proton-conductor solid oxide fuel cells with a novel layered $\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$ cathode. *J Power Sources* 2009;194(1):291–4.
- [303] Lin B, Ding H, Dong Y, Wang S, Zhang X, Fang D, Meng G. Intermediate-to-low temperature protonic ceramic membrane fuel cells with $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ composite cathode. *J Power Sources* 2009;186(1):58–61.
- [304] Tao Z, Bi L, Yan L, Sun W, Zhu Z, Peng R, Liu W. A novel single phase cathode material for a proton-conducting SOFC. *Electrochem Commun* 2009;11(3):688–90.
- [305] Lin B, Dong Y, Yan R, Zhang S, Hu M, Zhou Y, Meng G. In situ screen-printed $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte-based protonic ceramic membrane fuel cells with layered $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ cathode. *J Power Sources* 2009;186(2):446–9.
- [306] Lin B, Zhang S, Zhang L, Bi L, Ding H, Liu X, Gao J, Meng G. Protonic ceramic membrane fuel cells with layered $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ cathode prepared by gel-casting and suspension spray. *J Power Sources* 2008;177(2):330–3.
- [307] Yang L, Zuo C, Wang S, Cheng Z, Liu M. A novel composite cathode for low-temperature SOFCs based on oxide proton conductors. *Adv Mater* 2008;20(17):3280–3.
- [308] Tao Z, Bi L, Zhu Z, Liu W. Novel cobalt-free cathode materials $\text{BaCe}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ for proton-conducting solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2009;194(2):801–4.
- [309] Sun W, Yan L, Lin B, Zhang S, Liu W. High performance proton-conducting solid oxide fuel cells with a stable $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{3-\delta}$ - $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ composite cathode. *J Power Sources* 2010;195(10):3155–8.

- [310] Ding H, Xue X, Liu X, Meng G. A novel layered perovskite cathode for proton conducting solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2010;195(3):775-8.
- [311] Zhao L, He B, Lin B, Ding H, Wang S, Ling Y, Peng R, Meng G, Liu X. High performance of proton-conducting solid oxide fuel cell with a layered $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode. *J Power Sources* 2009;194(2):835-7.
- [312] Ahn JS, Pergolesi D, Camaratta MA, Yoon H, Lee BW, Lee KT, Jung DW, Traversa E, Wachsman ED. High-performance bilayered electrolyte intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Electrochem Commun* 2009;11(7):1504-7.
- [313] Chevallier L, Zunic M, Esposito V, Di Bartolomeo E, Traversa E. A wet-chemical route for the preparation of $\text{Ni-BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ cermet anodes for IT-SOFCs. *Solid State Ionics* 2009;180(9-10):715-20.
- [314] Mather GC, Figueiredo FM, Fagg DP, Norby T, Jurado JR, Frade JR. Synthesis and characterisation of $\text{Ni-SrCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ cermet anodes for protonic ceramic fuel cells. *Solid State Ionics* 2003;158(3-4):333-42.
- [315] Esposito V, Traversa E, Wachsman ED. $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ as a low-temperature cathode for bismuth oxide electrolytes. *J Electrochem Soc* 2005;152(12):A2300-5.
- [316] Agarwal V, Liu M. Electrochemical properties of $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ electrolyte films deposited on Ni - $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ substrates. *J Electrochem Soc* 1997;144(3):1035-40.
- [317] Ranran P, Yan W, Lizhai Y, Zongqiang M. Electrochemical properties of intermediate-temperature SOFCs based on proton conducting Sm-doped BaCeO_3 electrolyte thin film. *Solid State Ionics* 2006;177(3-4):389-93.
- [318] Atkinson A, Barnett S, Gorte RJ, Irvine JTS, McEvoy AJ, Mogensen M, Singhal SC, Vohs J. Advanced anodes for high-temperature fuel cells. *Nat Mater* 2004;3:17-27.
- [319] Hibino T, Hashimoto A, Suzuki M, Sano M. A solid oxide fuel cell using Y-doped BaCeO_3 with Pd-Loaded FeO anode and $\text{Ba}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CoO}_3$ cathode at low temperatures. *J Electrochem Soc* 2002;149(11):A1503-8.
- [320] Jin Y, Saito H, Yamahara K, Ihara M. Improvement in durability and performance of nickel cermet anode with $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ in dry methane fuel. *Electrochem Solid-State Lett* 2009;12(2):B8-10.
- [321] Fang S, Bi L, Wu X, Gao H, Chen C, Liu W. Chemical stability and hydrogen permeation performance of $\text{Ni-BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ in an H_2S -containing atmosphere. *Journal of Power Sources* 2008;183(1):126-32.
- [322] Yang L, Wang S, Blinn K, Liu Z, Cheng Z, Liu M. Enhanced sulfur and coking tolerance of a mixed ion conductor for SOFCs: $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$. *Science* 2009;326(5949):126-9.

- [323] Bi L, Tao Z, Liu C, Sun W, Wang H, Liu W. Fabrication and characterization of easily sintered and stable anode-supported proton-conducting membranes. *J Membr Sci* 2009;336(1-2):1-6.
- [324] Uchida H, Tanaka S, Iwahara H. Polarization at Pt electrodes of a fuel cell with a high temperature-type proton conductive solid electrolyte. *J Appl Electrochem* 1985;15(1):93-7.
- [325] Yamaura H, Ikuta T, Yahiro H, Okada G. Cathodic polarization of strontium-doped lanthanum ferrite in proton-conducting solid oxide fuel cell. *Solid State Ionics* 2005;176(3-4):269-74.
- [326] Fabbri E, Licoccia S, Traversa E, Wachsman ED. Composite cathodes for proton conducting electrolytes. *Fuel Cells* 2009;9(2):128-38.
- [327] Tolchard JR, Grande T. Chemical compatibility of candidate oxide cathodes for BaZrO₃ electrolytes. *Solid State Ionics* 2007;178(7-10):593-9.
- [328] Ji Y, Kilner JA, Carolan MF. Electrical properties and oxygen diffusion in yttria-stabilised zirconia (YSZ)-La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3±δ} (LSM) composites. *Solid State Ionics* 2005;176(9-10):937-43.
- [329] Lin Y, Ran R, Zheng Y, Shao Z, Jin W, Xu N, Ahn J. Evaluation of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} as a potential cathode for an anode-supported proton-conducting solid-oxide fuel cell. *J Power Sources* 2008;180(1):15-22.
- [330] Lin Y, Ran R, Zhang C, Cai R, Shao Z. Performance of PrBaCo₂O_{5+δ} as a proton-conducting solid-oxide fuel cell cathode. *J Phys Chem A* 2010;114(11):3764-72.
- [331] Mukundan R, Davies PK, Worrel WL. Electrochemical characterization of mixed conducting Ba(Ce_{0.8-y}Pr_yGd_{0.2})O_{2.9} cathodes. *J Electrochem Soc* 2001;148(1):A82-6.
- [332] Magraso A, Haugsrud R, Segarra M, Norby T. Defects and transport in Gd-doped BaPrO₃. *J Electroceram* 2009;23(1):80-8.
- [333] Wu T, Peng R, Xia C. Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ}-BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-δ} composite cathodes for proton-conducting solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 2008;179(27-32):1505-8.
- [334] Brandon NP, Kilner JA, Mogensen MJ. Electrochemical characterization of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ cathodes for intermediate-temperature SOFCs. *J Electrochem Soc* 2004;151(11):A1847-55.
- [335] Lu X, Ding Y, Chen Y. Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}-BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.16}Zn_{0.04}O_{3-δ} composite cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells. *J Alloys Compd* 2009;484(1-2):856-9.
- [336] Ishihara T, Fukui S, Nishiguchi H, Takita Y. La-doped BaCoO₃ as a cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells using a LaGaO₃ base electrolyte. *J Electrochem Soc* 2002;149(7):A823-8.

- [337] Shimura T, Komori M, Iwahara H. Ionic conduction in pyrochlore-type oxides containing rare earth elements at high temperature. *Solid State Ionics* 1996;86-88(1):685-9.
- [338] Fabbri E, Sanna S, D'Epifanio A, Di Bartolomeo E, Licoccia S, Balestrino G, Traversa E. A novel single chamber solid oxide fuel cell based on chemically stable thin films of Y-doped BaZrO₃ proton conducting electrolyte. *Energ Environ Sci* 2010;3(5):618-21.
- [339] Bockris JO, Reddy AKN. *Modern Electrochemistry*. Plenum/Rosetta 2nd ed. New York: Plenum Press; 1973.
- [340] Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*. New York: John Wiley & Sons, Inc; 1980.
- [341] Wang DY, Nowick AS. Cathodic and anodic polarization phenomena at Pt electrodes with doped CeO₂ as electrolyte. *J Electrochem Soc* 1979;126:1155-65.

Κεφάλαιο 4^ο

Ανοδικά ηλεκτρόδια για κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες

4.1 Εισαγωγή

Η αρχή λειτουργίας των κυψελών καυσίμου εισήχθη για πρώτη φορά πριν από 170 χρόνια από τον Sir William Robert Grove, ο οποίος θα ήταν υπερήφανος για τις ακμάζουσες δραστηριότητες στην έρευνα και ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου σε όλο τον κόσμο, σήμερα. Λόγω των ύψιστης σημασίας πλεονεκτημάτων της επίτευξης υψηλής απόδοσης στη μετατροπή ενέργειας και μετατροπής και των μειωμένων εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, οι κυψέλες καυσίμου οδεύουν με ταχύ ρυθμό προς την άμεση εμπορευματοποίησή τους. Οι κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC), χρησιμοποιούν ως στερεό ηλεκτρολύτη αγωγούς ιόντων οξυγόνου (O^{2-}). Η διάταξη στερεού ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίων (ανόδου και καθόδου) μιας SOFC, αποτελείται από δύο πορώδη ηλεκτρόδια που διαχωρίζονται από μία συμπαγή μεμβράνη, το στερεό ηλεκτρολύτη. Στην πλευρά της καθόδου (το ηλεκτρόδιο

εκτείθεται σε ατμοσφαιρικό αέρα ή καθαρό οξυγόνο), το οξυγόνο ανάγεται σε ιόντα οξυγόνου τα οποία μεταφέρονται (λόγω διαφοράς χημικού δυναμικού στις δύο πλευρές της μεμβράνης) διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη προς την άνοδο. Στην πλευρά της ανόδου (το ηλεκτρόδιο εκτείθεται στο καύσιμο), τα καύσιμα ηλεκτρο-οξειδώνονται από τα ιόντα οξυγόνου στην περιοχή της τριεπιφάνειας στο ανοδικό ηλεκτρόδιο και απελευθερώνουν ηλεκτρόνια. Η διαφορά ηλεκτροχημικού δυναμικού ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια, αναγκάζει τα ηλεκτρόνια να ρέουν μέσω του εξωτερικού ηλεκτρικού κυκλώματος που συνδέει το ηλεκτρόδιο της ανόδου με το καθοδικό ηλεκτρόδιο. Γενικές περιγραφές και αναλύσεις για τις SOFCs [1-9] και για τα υλικά από τα οποία αποτελούνται (άνοδος [10-17], κάθοδος [18-24] και στερεός ηλεκτρολύτης [25-30]), μπορούν να βρεθούν στις πολυάριθμες ανασκοπήσεις που έχουν δημοσιευθεί μέχρι σήμερα για το συγκεκριμένο επιστημονικό πεδίο.

Η μετατροπή ενέργειας σε υψηλές αποδόσεις, καθώς επίσης και η μεγάλη ευελιξία που διαθέτουν όσον αφορά στην επιλογή του καυσίμου που θα χρησιμοποιηθεί ως τροφοδοσία, αποτελούν τα πλέον σημαντικά πλεονεκτήματα των SOFCs. Μέχρι σήμερα, έχουν αναφερθεί αποδόσεις από περίπου 40% (απλά και μικρά συστήματα), μέχρι και 50% (υβριδικά συστήματα), ενώ η θεωρητική τους απόδοση έχει υπολογιστεί ότι προσεγγίζει το 60% [31, 32]. Μεταξύ των καυσίμων που είναι δυνατό να τροφοδοτηθούν σε SOFCs, είναι το H_2 , το CO , το αέριο σύνθεσης, το βιοαέριο και γενικά διάφοροι υδρογονάνθρακες, χωρίς να απαιτείται κάποια ιδιαίτερη επεξεργασία [33]. Υπάρχουν αρκετές εξαιρετικές ανασκοπήσεις που καλύπτουν πλήρως [34-37] ή μερικώς [38, 39], το πεδίο της ανάλυσης των προκλήσεων των SOFCs άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες.

4.2 Προκλήσεις καυσίμων

Το υδρογόνο είναι ένα καθαρό καύσιμο και ένας σημαντικός ενεργειακός φορέας για οικιακούς και βιομηχανικούς καταναλωτές. Επιπλέον, αποτελεί, την πλέον περιβαλλοντικά φιλική πρώτη ύλη για καύσιμο τροφοδοσίας σε κυψέλες καυσίμου. Επίσης, έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα στη βιομηχανία (π.χ. σύνθεση χημικών, διυλιστήρια, βιομηχανίες ηλεκτρονικών και επεξεργασίας μετάλλων), αλλά όχι με την ιδιότητα του καυσίμου. Η παγκόσμια ζήτηση σε υδρογόνο, έχει εκτοξευθεί τα τελευταία χρόνια, προκειμένου να ικανοποιήσει τις αυστηρές προδιαγραφές που έχουν τεθεί από εθνικούς και διεθνείς οργανισμούς και αφορούν στην αποτροπή της παγκόσμιας υπερθέρμανσης. Προς αυτή την κατεύθυνση, μια οικονομία που να στηρίζει την κάλυψη των ενεργειακών της

αναγκών στο υδρογόνο, φαίνεται, εκ πρώτης όψεως, εξαιρετικά συναρπαστική. Ωστόσο, υπάρχουν ακόμη σημαντικά προβλήματα που θα πρέπει να επιλυθούν, ώστε η οικονομία του υδρογόνου να αποτελέσει επιτέλους πραγματικότητα σε παγκόσμιο επίπεδο. Μερικά από τα μεγαλύτερα εμπόδια που θα πρέπει να αντιμετωπιστούν, σχετίζονται με το κόστος, τη μέχρι στιγμής σχετική αβεβαιότητα που επικρατεί στην ανάπτυξη και την εφαρμογή των συναφών τεχνολογιών καθώς επίσης και την ανυπαρξία και τη δυσκολία δημιουργίας των σχετικών υποδομών για τη μεταφορά και την αποθήκευσή του. Το υδρογόνο, αποτελεί απλά έναν ενεργειακό φορέα που πρέπει να παραχθεί καταναλώνοντας ενέργεια, καθότι αν και αποτελεί το δημοφιλέστερο χημικό στοιχείο στον πλανήτη, δε βρίσκεται ελεύθερο στη φύση. Η παγκόσμια παραγωγή υδρογόνου από το 1988, βασίζεται στα ορυκτά καύσιμα. Πιο συγκεκριμένα, το 48% προέρχεται από φυσικό αέριο, το 30% από τα απαέρια των διύλιστηρίων και των χημικών βιομηχανιών, το 18% από τον άνθρακα και το υπόλοιπο από την ηλεκτρόλυση του νερού [40]. Το μελλοντικό κόστος παραγωγής του υδρογόνου είναι δύσκολο να προβλεφθεί, ακόμα και για κάποιες πιο ώριμες τεχνολογίες, όπως είναι η αναμόρφωση του φυσικού αερίου με υδρατμούς. Εκτός από το κόστος παραγωγής, το κόστος των υποδομών υπόκειται επίσης σε μεγάλη αβεβαιότητα. Οι εν λόγω υποδομές, περιλαμβάνουν την κατασκευή μεγάλων δικτύων σωληνώσεων για τη μεταφορά του υδρογόνου, τις αντίστοιχες μεγάλες μονάδες παραγωγής ενέργειας, τις υποδομές για τη μεταφορά και τη διανομή της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας κτλ. Παρά το γεγονός ότι κάποιες υφιστάμενες υποδομές (π.χ. τα δίκτυα φυσικού αερίου και οι σταθμοί διανομής) μπορούν, ως ένα βαθμό, να χρησιμοποιηθούν, ωστόσο θεωρείται απαραίτητο να πραγματοποιηθούν συγκεκριμένες εργασίες αναβάθμισης. Οι τεχνολογίες που απαιτούνται για να μετατραπεί η υφιστάμενη υποδομή του φυσικού αερίου σε αντίστοιχες υποδομές για το υδρογόνο, μολονότι είναι διαθέσιμες, θεωρούνται ακόμη οικονομικά ασύμφωρες. Το επενδυτικό κεφάλαιο που απαιτείται για τη διατήρηση και την περαιτέρω βελτίωση των υποδομών υδρογόνου, υπολογίζεται σε αρκετές εκατοντάδες δισεκατομμύρια δολάρια, μόνο για τις ΗΠΑ [41]. Το κόστος του παγκόσμιου δικτύου διανομής αερίου, έχει υπολογιστεί ότι ανέρχεται σε 0.1 με 1.0 τρισεκατομμύρια δολάρια. Για την περίπτωση της κεντροποιημένης παραγωγής υδρογόνου, το αντίστοιχο κόστος θα μπορούσε να ανέλθει μέχρι και σε 20 τρισεκατομμύρια δολάρια μέχρι το 2030 [42].

Σε αντίθεση με τις κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC), οι οποίες είναι δυνατό να τροφοδοτούνται μόνο με εξαιρετικά καθαρό H_2 ή απλές αλκοόλες (μεθανόλη, αιθανόλη), οι SOFCs μπορούν να τροφοδοτηθούν με CO , αέριο

σύνθεσης, βιοαέριο, CH₄ και άλλους ανώτερους υδρογονάνθρακες. Η κυρίαρχη μέθοδος παραγωγής αερίου σύνθεσης, είναι η αναμόρφωση υδρογονανθράκων, όπως το μεθάνιο, ο άνθρακας και η βιομάζα, με υδρατμούς. Η εξωτερική, καθώς επίσης και η εσωτερική αναμόρφωση, βασίζονται στο εάν η διεργασία της επεξεργασίας του καυσίμου πραγματοποιείται εντός (*in situ*) της κυψέλης καυσίμου ή εξωτερικά πριν από αυτή. Ένα τυπικό σύστημα εξωτερικής αναμόρφωσης αποτελείται από μια σειρά συστημάτων προεπεξεργασίας του καυσίμου, τους καταλυτικούς αντιδραστήρες, όπου πραγματοποιείται η αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης, και τέλος, τα συστήματα καθαρισμού του παραγόμενου αερίου σύνθεσης, από διάφορες ανεπιθύμητες προσμίξεις κτλ. Η αρχική διεργασία της αναμόρφωσης του καυσίμου, επιτυγχάνεται μέσω μιας από τις παρακάτω τρεις κύριες μεθόδους: (α) αναμόρφωση με υδρατμούς, (β) αναμόρφωση με μερική οξείδωση και (γ) αυτόθερμη αναμόρφωση [43]. Η αναμόρφωση του μεθανίου με υδρατμούς (SMR), είναι η πλέον δημοφιλής. Η SMR περιλαμβάνει τουλάχιστον τις ακόλουθες αντιδράσεις,



Η αντίδραση (4.1), είναι ιδιαίτερα ενδόθερμη. Ως εκ τούτου, η SMR συχνά λαμβάνει χώρα πάνω από τους 800 °C. Από τις αντιδράσεις (4.1) και (4.2), οι υδρατμοί που βρίσκονται σε περίσσεια, προστίθενται στον αντιδραστήρα προκειμένου να μεγιστοποιηθεί η απόδοση προς παραγωγή H₂ και να αποφευχθούν οι εναποθέσεις άνθρακα που οδηγούν σε ταχεία απενεργοποίηση του καταλύτη. Όμως, η χρήση υπερβολικής περίσσειας υδρατμών, οδηγεί, αναπόφευκτα, σε χαμηλή απόδοση. Αυτά τα μειονεκτήματα, αντισταθμίζονται από την υψηλότερη απόδοση προς παραγωγή H₂, που προκύπτει από τη μέθοδο SMR, σε σύγκριση με άλλες μεθόδους αναμόρφωσης καυσίμων υδρογονανθράκων. Επιπλέον, μια ζωτικής σημασίας πρόκληση για τη μέθοδο SMR, είναι η εύρεση του κατάλληλου τρόπου ο οποίος θα συντελέσει στην ισορροπία μεταξύ της θερμότητας που προστίθεται μέσω των σωλήνων του

αναμορφωτή και της θερμότητας της αντίδρασης. Οι καταλυτικές κλίνες, είναι εκτεθειμένες στα καυσαέρια που παρέχουν την απαιτούμενη θερμότητα για τη διεξαγωγή των ενδόθερμων αντιδράσεων. Εναλλακτικά, οι καταλύτες αναμόρφωσης, καθώς και οι αντίστοιχοι των διεργασιών της καύσης, μπορούν να τοποθετηθούν στην εσωτερική και την εξωτερική πλευρά κατάλληλων εναλλακτών θερμότητας. Αυτή η διάταξη όμως, απαιτεί προηγμένους καταλύτες καθώς οι συμβατικοί καταλύτες που βασίζονται στο Ni, είναι επιρρεπείς στις εναποθέσεις άνθρακα, σύμφωνα με τις αντιδράσεις (4) και (5). Επιπλέον, το σύστημα απαιτεί μια επιπλέον διεργασία για την απομάκρυνση του θείου, πριν την εισαγωγή του καυσίμου στον αντιδραστήρα αναμόρφωσης. Στο πλαίσιο αυτό, η ανάπτυξη κατάλληλων καταλυτικών συστημάτων που να είναι αποτελεσματικοί, από πλευράς κόστους, ανθεκτικοί στις εναποθέσεις άνθρακα και ανεκτικοί στο θείο, αποτελεί, ακόμη και σήμερα, μία από τις σημαντικότερες προκλήσεις στο πεδίο της έρευνας.

Οι SOFCs, έχουν την ικανότητα να χρησιμοποιούν απευθείας καύσιμους υδρογονάνθρακες, μέσω της διεργασίας της εσωτερικής αναμόρφωσης. Η μετατροπή των καυσίμων υδρογονανθράκων άμεσα στον θάλαμο της ανόδου, προσφέρει στο σύστημα απλότητα, καθώς επίσης και σημαντικά πλεονεκτήματα κόστους. Υπό πρακτικές συνθήκες, σχεδόν η μισή θερμότητα που παράγεται από τις εξώθερμες αντιδράσεις της ηλεκτρο-οξειδωσης, θα μπορούσε να απορροφηθεί από τις διεργασίες της αναμόρφωσης που λαμβάνουν χώρα επιτόπου στον θάλαμο της ανόδου. Η εσωτερική αναμόρφωση, μειώνει, εν γένει, την απαίτηση της κυψέλης καυσίμου για ψύξη μειώνοντας, κατά αυτό τον τρόπο, την ποσότητα του αέρα που ρέει στην κάθοδο. Επίσης, αυξάνει την απόδοση του συστήματος, καθότι, σε αυτή την περίπτωση, δεν απαιτείται κατανάλωση ενέργειας για τη μεταφορά θερμότητας στον αντιδραστήρα, όπως στην περίπτωση της εξωτερικής αναμόρφωσης.

Η εναπόθεση άνθρακα, είναι ένα σημαντικό ζήτημα, κυρίως σε περιπτώσεις στις οποίες χρησιμοποιούνται ως ανοδικά ηλεκτρόδια σε διεργασίες εσωτερικής αναμόρφωσης καυσίμων διάφορα κεραμομεταλλικά μίγματα βασισμένα στο Ni. Για να αποφευχθεί η εναπόθεση άνθρακα, συνήθως οι καύσιμοι υδρογονάνθρακες αναμιγνύονται με την περίσσεια των υδρατμών. Επιπλέον, το H₂S, θα πρέπει να απομακρύνεται, με διάφορες μεθόδους, από τα καυσαέρια, ώστε η συγκέντρωσή του να είναι χαμηλότερη από 1 ppm. Ένα επιπρόσθετο πρόβλημα που συναντάται στη μέθοδο της εσωτερικής αναμόρφωσης, είναι η απότομη μεταβολή της θερμοκρασίας, κατά μήκος του καναλιού της ανόδου, όπου ρέει το καύσιμο. Στην είσοδο του καυσίμου, όπου η συγκέντρωσή του είναι υψηλή, κυριαρχεί η

διεργασία της αναμόρφωσής του, με αποτέλεσμα η περιοχή της εισόδου της κυψέλης του καυσίμου να ψύχεται σημαντικά κάτω από τη θερμοκρασία τροφοδοσίας. Εν τω μεταξύ, η θερμοκρασία αυξάνεται σημαντικά, καθώς το καύσιμο ρέει προς την έξοδο της κυψέλης καυσίμου, λόγω του ότι επικρατούν οι εξώθερμες αντιδράσεις της ηλεκτρο-οξειδωσης. Από την άλλη μεριά, η τοπική υπερθέρμανση και η ψύξη, οδηγούν σε σημαντική θερμική καταπόνηση των υλικών της κυψέλης καυσίμου και σε πιθανή κατάρρευση του συστήματος.

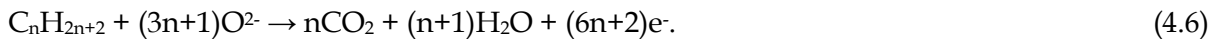
4.3 Άμεση χρήση υδρογονάνθρακα

Οι χημικές οξειδώσεις των υδρογονανθράκων συμπεριλαμβανομένων της υδρογόνωσης, της υδρογονόλυσης [44], της μερικής οξειδωσης [45] και της πλήρους οξειδωσης [46], αναγνωρίζονται ως ώριμες τεχνολογίες, ενώ οι μηχανισμοί τους έχουν μελετηθεί σε αρκετά ικανοποιητικό βαθμό. Αντίθετα, η ηλεκτροχημική οξείδωση των καυσίμων υδρογονανθράκων, αποτελεί ένα σχετικά νέο ερευνητικό πεδίο. Οι SOFCs, μπορούν να χρησιμοποιήσουν απευθείας υδρογονάνθρακες ως καύσιμο, όταν επιβάλλεται μία σχετικά υψηλή πυκνότητα ρεύματος [47]. Ο ορισμός της “άμεσης χρήσης των υδρογονανθράκων”, σε ότι αφορά την ηλεκτροχημεία, δεν είναι όμως ακόμη ξεκάθαρος. Η ασάφεια αυτή, εντοπίζεται στη βιβλιογραφία αναφορικά με το τι θα πρέπει με ακρίβεια να αποκαλείται άμεση οξείδωση, άμεση μετατροπή ή άμεση χρήση των υδρογονανθράκων σε μία SOFC. Οι Mogensen και Kammer, την όρισαν ως “μετατροπή στην SOFC, χωρίς αρχική ανάμιξη του αέριου καυσίμου με υδρατμούς ή CO₂ και χωρίς περαιτέρω επεξεργασία του καυσίμου πριν εισέλθει στην κυψέλη καυσίμου” [34]. Αυτός ο ορισμός υποδηλώνει ότι ο όρος “άμεση χρήση”, αφορά στην άμεση ηλεκτροχημική οξείδωση των καυσίμων υδρογονανθράκων, με δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (OCV) ίσο με το δυναμικό που υπολογίζεται από την εξίσωση Nernst. Με αυτό τον ορισμό, οι όποιες διεργασίες περιλαμβάνουν πυρόλυση ή θερμική διάσπαση υδρογονανθράκων και ηλεκτροχημική οξείδωση των υδρογονανθρακικών κλασμάτων που προκύπτουν από τη διάσπαση, θεωρούνται ότι δεν ανήκουν στην κατηγορία της “άμεσης οξείδωσης του υδρογονάνθρακα”. Αυτός όμως ο ορισμός, θεωρείται αρκετά αυστηρός και πρακτικά έχει μικρή αξία. Πράγματι, σχετικές αναλύσεις αέριας χρωματογραφίας, υποδηλώνουν ότι οι αντιδράσεις μερικής οξείδωσης κυριαρχούν στην επιφάνεια των ανοδικών ηλεκτροδίων [48]. Οι McIntosh και Gorte, θεώρησαν ότι η άμεση χρήση των υδρογονανθράκων θα πρέπει να περιλαμβάνει τη συμβατική χρήση των καυσίμων υδρογονανθράκων εφυγραμμένων σε συνθήκες περιβάλλοντος (περίπου 3 vol.% H₂O), ανεξαρτήτως των ενδιάμεσων σταδίων της

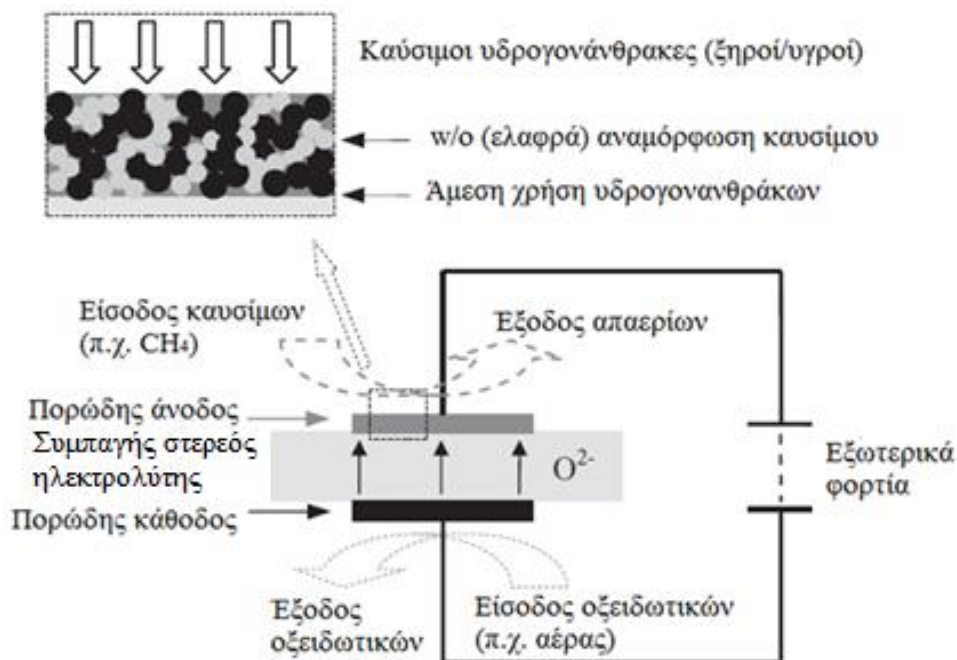
Ανοδικά ηλεκτρόδια για κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες

αντίδρασης [35]. Για πρακτικούς λόγους, ο ορισμός των McIntosh και Gorte, έχει υιοθετηθεί σε όλη τη συγκεκριμένη μελέτη.

Η αρχή λειτουργίας των SOFCs άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες, απεικονίζεται στο Σχήμα 4.1. Τα μόρια του οξυγόνου, ανάγονται σε ιόντα οξυγόνου στην κάθοδο. Τα ιόντα οξυγόνου, αντλούνται μέσω του στερεού ηλεκτρολύτη, προς την άνοδο, λόγω της διαφοράς του ηλεκτροχημικού δυναμικού ανάμεσα στην άνοδο και την κάθοδο. Τα καύσιμα που τροφοδοτούνται στην πλευρά της ανόδου, διαχέονται διαμέσου της πορώδους ανόδου, ενώ μπορεί να αναμορφωθούν, σε μικρό βαθμό, αν είναι ελαφρώς εφυγραμμένα (Σχήμα 4.1). Η γενική αντίδραση μπορεί να εκφραστεί ως εξής [35]:

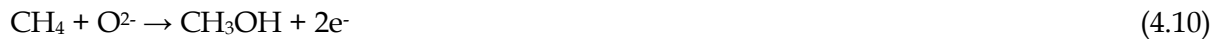


Η αντίδραση (4.6), είναι απίθανο να πραγματοποιηθεί σε ένα και μόνο βήμα. Η πυρόλυση του υδρογονάνθρακα και η ολιγομερίωσή του, μπορεί να λάβουν χώρα κάτω από τυπικές θερμοκρασίες λειτουργίας των SOFCs (500-1000 °C), ενώ οι επακόλουθες χημικές και ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, είναι ιδιαίτερα πολύπλοκες.



Σχήμα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας SOFC άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες.

Το Σχήμα 4.2, απεικονίζει τις διεργασίες μετατροπής των καύσιμων υδρογονανθράκων στις SOFCs, λαμβάνοντας το CH₄ ως παράδειγμα. Τα προϊόντα, περιλαμβάνουν άνθρακα, υδρογόνο, αλυσιδωτούς/κυκλικούς υδρογονάνθρακες κτλ. Μερικές από τις πιθανές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, είναι οι εξής [34]:

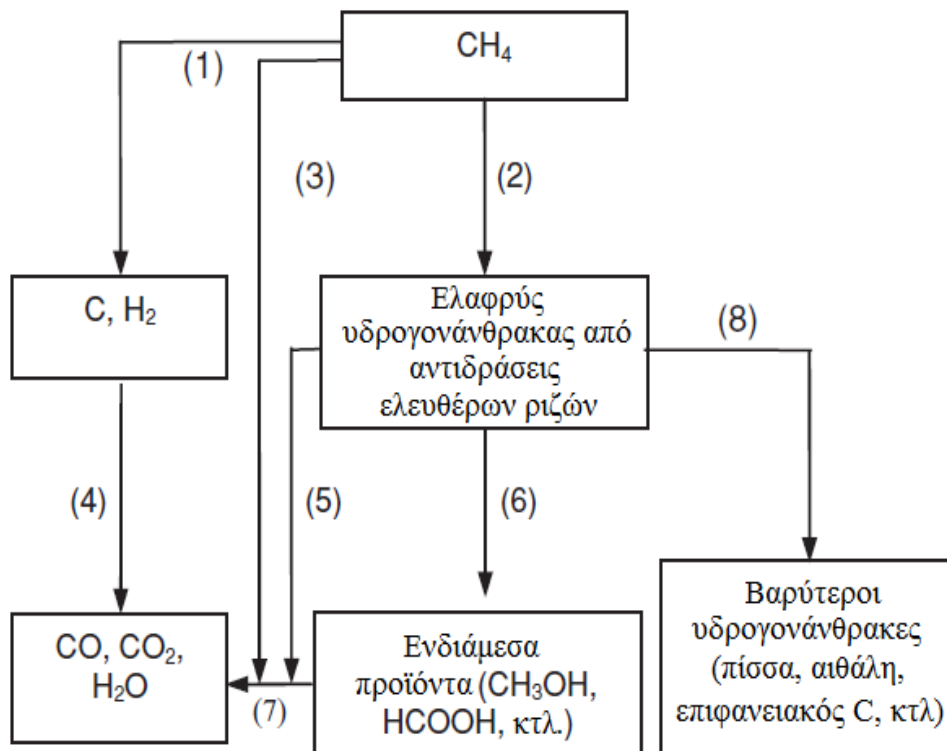


Η ηλεκτροχημική χρήση των καύσιμων υδρογονανθράκων στις SOFCs, μπορεί να επιτευχθεί ως εξής: (α) οξείδωση του παραγόμενου ανθράκα και υδρογόνου από την πυρόλυση των εκάστοτε υδρογονανθράκων (βήμα 1 και 4 στο Σχήμα 4.2), (β) οξείδωση των ενδιάμεσων καύσιμων χημικών ειδών που προέκυψαν από τις αντιδράσεις των ελεύθερων ριζών (βήμα 5 και 7 στο Σχήμα 4.2) και (γ) οξείδωση των οξυγονομένων ενώσεων (βήμα 6 και 7 στο Σχήμα 4.2) [48]. Η παραγωγή του άνθρακα που λαμβάνει χώρα στο βήμα 8 του Σχήματος 4.2, κρίνεται σημαντική, στην περίπτωση που η SOFC τροφοδοτείται με ξηρό CH₄ [49], μεγαλύτερου μεγέθους ανώτερους υδρογονάνθρακες [50] και αέριο σύνθεσης προερχόμενο από την αεριοποίηση της βιομάζας [51]. Η ακριβής αντίδραση, θα μπορούσε να είναι ένας συνδυασμός όλων των προαναφερθέντων αντιδράσεων.

Διάφορες πρωτοπόρες μελέτες, σε ηλεκτρολυτικές κυψέλες στερεού ηλεκτρολύτη που τροφοδοτούνται με υδρογονάνθρακες, έχουν εστιάσει περισσότερο στην ηλεκτροκατάλυση και τη χημική παραγωγή, παρά στην παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος. Οι Stoukides και Vayenas, βρήκαν πως η ηλεκτροχημική άντληση O²⁻, ενισχύει το ρυθμό εποξείδωσης του C₃H₆ κατά 1.4 φορές, κατά την επιβολή ηλεκτρικού ρεύματος ίσο με 400 μΑ [52]. Οι Michaels και Vayenas, ανέφεραν ότι ο ρυθμός αφυδρογόνωσης του C₈H₁₀/He (0.031 vol.%) σε

Ανοδικά ηλεκτρόδια για κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες

ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα βασισμένο σε YSZ, αυξήθηκε από 2.5×10^6 σε 8.5×10^6 mol $m^{-2} s^{-1}$, για πυκνότητα ρεύματος ίση με 6 mA/cm² [53].



Σχήμα 4.2: Οι διεργασίες μετατροπής των καυσίμων υδρογονανθράκων σε SOFCs (ως παράδειγμα χρησιμοποιείται CH₄).

Τη δεκαετία του 1980, ο Manson και οι συνεργάτες του, εισήγαγαν την έννοια των “κυψελών καυσίμου με υδρογονάνθρακες” και διερεύνησαν την ηλεκτροκινητική της αντίδρασης στην επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου του CH₄ [54-56], της CH₃OH [55,56] και της C₂H₅OH [55, 56], σε κυψέλες καυσίμου βασισμένες σε Σκάνδια ενισχυμένη με Ζιρκονία (SSZ). Οι συγγραφείς, βρήκαν ότι τόσο ο Au όσο και ο Pt, επέδειξαν μέτρια ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα, αλλά η YSZ ήταν αρκετά ενεργή, ως προς την ηλεκτροχημική οξείδωση των υδρογονανθράκων. Έτσι λοιπόν, προτάθηκαν μηχανισμοί κινητικής της αντίδρασης βασισμένοι στα F-κέντρα [56, 57]. Οι Eng και Stoukides, έχουν δημοσιεύσει μία πλήρη ανασκόπηση αναφορικά με την ηλεκτροκαταλυτική οξείδωση του CH₄ [58]. Τα υλικά της ανόδου που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτές τις μελέτες, ήταν αποκλειστικά ευγενή μέταλλα όπως Ag [52], Au [54-57] και Pt [53-57.] Αυτά τα υλικά, είναι προφανώς μη προτιμητέα, εξαιτίας της μέτριας καταλυτικής τους ενεργότητας και του υψηλού τους κόστους. Ο Steele και οι συνεργάτες του, πρωτοπόρησαν εισάγοντας, για πρώτη φορά, την έννοια των “κυψελών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) άμεσης τροφοδοσίας με

υδρογονάνθρακες". Η συγκεκριμένη ερευνητική ομάδα, ανακάλυψε για πρώτη φορά ότι κάποια οξειδία, που χρησιμοποιήθηκαν σαν υλικά ανόδου, επέδειξαν καλύτερη συμπεριφορά από το Pt, κατά την πλήρη οξείδωση του CH₄ [59]. Επίσης το μικτό οξείδιο Νεόβιας-Δημητριάς και το οξείδιο LiFeO₂, χαρακτηρίστηκαν, από την εν λόγω ερευνητική ομάδα, ως μέτριοι καταλύτες για την ηλεκτροχημική οξείδωση των CH₄ και C₃H₆ [60].

Ανατρέχοντας την ιστορία στις ερευνητικές προσπάθειες που έχουν πραγματοποιηθεί εδώ και τρεις δεκαετίες σε ηλεκτροχημικές κυψελών στερεών οξειδίων άμεσης τροφοδοσίας με καύσιμους υδρογονάνθρακες, η παρούσα εργασία, στοχεύει στο να εξετάσει την πρόσφατη πρόοδο στα υλικά ανόδου για SOFCs άμεσης χρήσης υδρογονανθράκων κατά τη διάρκεια των 15 τελευταίων χρόνων. Οι Cimenti και Hill, έχουν δημοσιεύσει μια περιεκτική ανασκόπηση για τις ερευνητικές προσπάθειες που έχουν διεξαχθεί σε SOFCs άμεσης τροφοδοσίας με υγρούς υδρογονάνθρακες και με καύσιμα που δεν περιέχουν άνθρακα (π.χ. αμμωνία και υδραζίνη). Παράλληλα, στη συγκεκριμένη εργασία, περιγράφηκε και η θερμοδυναμική και η κινητική των SOFCs άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες [61]. Οι καύσιμοι υδρογονάνθρακες που αναφέρονται στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, περιλαμβάνουν παραφίνες, νάφθες και αλκοόλες όπως CH₄, CH₃OH, C₂H₅OH, C₃H₈, C₄H₁₀, C₈H₁₈ και περιστασιακά, άλλους βαρύτερους υδρογονάνθρακες. Σε αυτή την εργασία, τα υποψήφια υλικά για ανοδικά ηλεκτρόδια κυψελών καυσίμου στερεών οξειδίων άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακα, κατηγοριοποιούνται σε τρεις γενικές κατηγορίες, δηλαδή στα κεραμομεταλλικά μίγματα Ni, στα κεραμομεταλλικά μίγματα Cu και στα μικτά οξειδία. Άλλοι τύποι ανοδικών ηλεκτροδίων, όπως τα ευγενή μέταλλα με νανοπόρους [62, 63], τα κεραμομεταλλικά μίγματα που βασίζονται σε ευγενή μέταλλα [49, 64, 65] καθώς επίσης και οι άνοδοι που βασίζονται σε αγωγούς πρωτονίων [66], δεν εξετάζονται ιδιαίτερα στο πλαίσιο της εργασίας.

4.4 Άνοδοι με κεραμομεταλλικά υλικά βασισμένα σε Νικέλιο

Το Ni, είναι ένας καλός καταλύτης για την ανάπτυξη ναοϊνών [67-69] και ναοσωλήνων άνθρακα [69, 70]. Αυτή όμως ακριβώς η ιδιότητα είναι που οδηγεί στην απενεργοποίηση των ηλεκτροδίων Ni, όταν αυτά χρησιμοποιούνται ως ανοδικά ηλεκτρόδια σε SOFCs με απευθείας χρήση υδρογονάνθρακα ως καύσιμο. Χαρακτηριστικά, μπορεί να αναφερθεί ότι κατά την αλλαγή του καυσίμου από υδρογόνο σε μεθάνιο, η αντίσταση στη μεταφορά φορτίου στο ηλεκτρόδιο έχει βρεθεί ότι αυξάνεται κατά 5 φορές [71].

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων στα οποία χρησιμοποιήθηκε ως ανοδικό ηλεκτρόδιο κεραμομεταλλικό μίγμα Νικελίου (Ni) με Σκάνδια ενισχυμένη με Ζιρκονία (ScSZ), έδειξαν ότι στην επιφάνεια της ανόδου επικάθισε άνθρακας, υπό τη μορφή νανοινών, μετά από 250 h λειτουργίας και χρησιμοποιώντας για καύσιμο μεθάνιο παρουσία υδρατμών [72]. Μια κοινή λουπόν πρακτική, προκειμένου να αποφευχθεί η συσσώρευση του άνθρακα, είναι να προστεθεί υδρατμός, σε μεγαλύτερη ποσότητα από αυτή της στοιχειομετρικής αναλογίας, και συγκεκριμένα με λόγο υδρατμού προς άνθρακα (S/C) μεγαλύτερο του 2 [73, 74].

Αντίθετα, ο Murray και οι συνεργάτες του, έδειξαν ότι τα κεραμομεταλλικά μίγματα Νικελίου θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια σε SOFCs άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες με ταυτόχρονη χρήση ελάχιστης τροφοδοσίας ή ακόμα και χωρίς τροφοδοσία H₂O (υδρατμών) [75]. Από την άλλη μεριά, σε διάφορα πειράματα που διεξήχθησαν σε μοναδιαίες κυψέλες καυσίμου με ανόδους Ni-YSZ, η αντίσταση πόλωσης (R_p) μετρήθηκε περίπου ίση με 1 Ω cm², με χρήση μιγμάτων CH₄/H₂O για σταθερή λειτουργία 100 ωρών στους 600 °C. Στα εν λόγω πειράματα, εντοπίστηκε ένα θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 550 και 650 °C, όπου ο σχηματισμός άνθρακα δεν ήταν θερμοδυναμικά σταθερός. Πιο συγκεκριμένα, σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από τους 650 °C βρέθηκε ότι παρεμποδίζεται η θερμική διάσπαση του μεθανίου σε άνθρακα και H₂, ενώ πάνω από τους 550 °C, η χημική ισορροπία της αντίδρασης Boudouard μετατοπίζεται προς τη πλευρά του CO, με αποτέλεσμα να μειώνεται η συγκέντρωση του άνθρακα. Ένας ακόμη παράγοντας που θα μπορούσε να συμβάλλει σημαντικά στην αποτροπή της απενεργοποίησης των ανοδικών ηλεκτροδίων, είναι η ύπαρξη ενός εσωτερικού υμενίου (film) Δημητριάς πάχους 8μm, ενισχυμένης με Ύττρια (YDC) ανάμεσα στον στερεό ηλεκτρολύτη YSZ και στην άνοδο Ni-YSZ. Το στρώμα αυτό (YDC), βρέθηκε ότι είναι ένας αρκετά καλός καταλύτης, για την ξηρή αναμόρφωση των καυσίμων, ενώ ταυτόχρονα, δεν ευνοεί τη δηλητηρίαση των ηλεκτροδίων με άνθρακα. Αυτό συμβαίνει λόγω της μεγάλης κινητικότητας που έχει το πλεγματικό οξυγόνο της YDC, το οποίο έχει την ικανότητα να οξειδώνει τον άνθρακα, παρεμποδίζοντας με αυτό τον τρόπο την επικάθεισή του στο ηλεκτρόδιο [76, 77]. Το Δυναμικό Ανοικτού Κυκλώματος ή Δυναμικό Ισορροπίας (OCV) αυτών των κυψελών, κυμάνθηκε μεταξύ 1.07-1.15V, στο θερμοκρασιακό εύρος 600-800 °C [78], σημαντικά χαμηλότερο από το προβλεπόμενο από τη θερμοδυναμική OCV (1.2-1.4 V). Η μειωμένη αυτή τιμή του OCV, υποδηλώνει ότι οξειδώθηκαν, ηλεκτρολυτικά, τα θραύσματα του υδρογονάνθρακα που προήλθαν από την πυρόλυσή του και όχι ο ίδιος ο υδρογονάνθρακας.

Επομένως, ο Murray και η ερευνητική του ομάδα, προτείνουν ως λύσεις για την παρεμπόδιση των επικαθίσεων άνθρακα σε ανοδικά ηλεκτρόδια κατασκευασμένα από κεραμομεταλλικά μίγματα Νικελίου κατά την απευθείας χρήση υδρογονάνθρακα, τις εξής τρεις στρατηγικές.

α) Προσεκτικό έλεγχο της θερμοκρασίας λειτουργίας και της ατμόσφαιρας στην οποία εκτίθεται η άνοδος (Σχήμα 4.3.α)

β) Ενσωμάτωση στο ανοδικό ηλεκτρόδιο, υλικών που να ανθίστανται στην εναπόθεση άνθρακα, όπως για είναι παράδειγμα η Δημητρία και τα ευγενή μέταλλα (Σχήμα 4.3.β).

γ) Τοποθέτηση ενός ενδιάμεσου υμενίου-στρώματος (film), μεταξύ της ανόδου και του στερεού ηλεκτρολύτη, που θα λειτουργεί προστατευτικά και ενδεχομένως, να διαδραματίζει και ρόλο καταλύτη, για τη διενέργεια της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης (Σχήμα 4.3.γ).

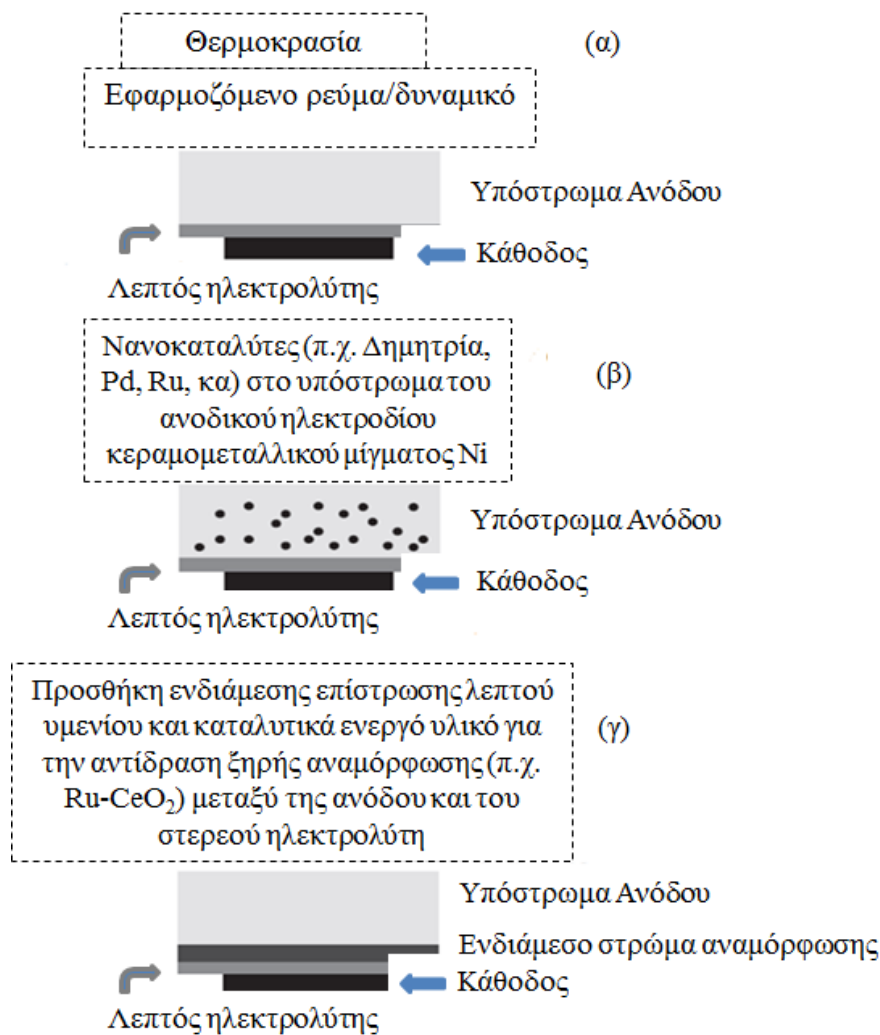
Αυτές οι τρεις στρατηγικές, δεν είναι αμοιβαία αποκλειόμενες μεταξύ τους, αλλά αντιθέτως χρησιμοποιούνται πάντα με ένα συνεργιστικό τρόπο. Ο Πίνακας 4.1, απεικονίζει τις τρεις στρατηγικές που αφορούν στις ανόδους κεραμομεταλλικών μιγμάτων Νικελίου που χρησιμοποιούνται σε SOFCs με άμεση χρήση υδρογονάνθρακα ως καύσιμο.

Για τη Στρατηγική (α), οι δύο παράγοντες που ελέγχονται είναι η θερμοκρασία λειτουργίας και η πυκνότητα έντασης ρεύματος. Η θερμοκρασία λειτουργίας, κυμαίνεται συνήθως μεταξύ των 550 και 850 °C. Σε διαφορετική περίπτωση, ο άνθρακας που επικάθεται στο ανοδικό ηλεκτρόδιο το καταστρέφει. Επίσης, θα πρέπει να αποφεύγεται η μακροπρόθεσμη έκθεση σε συνθήκες OCV, όπου η συσσώρευση του άνθρακα θεωρείται πιο έντονη. Ένας ακόμη τρόπος για την αποφυγή των επικαθίσεων άνθρακα στο ηλεκτρόδιο, είναι η επιβολή κατάλληλου ρεύματος. Τα ιόντα του οξυγόνου που αντλούνται από την πλευρά της καθόδου, καθιστούν την τοπική μερική πίεση του οξυγόνου αρκετά υψηλή, ώστε να είναι ικανή να αποτρέψει τη θερμική διάσπαση του υδρογονάνθρακα. Συγκεκριμένα, έχει προσδιοριστεί ότι μία πυκνότητα ρεύματος 4.2 A/cm² και ένας λόγος χρήσης καυσίμου 12%, είναι επαρκείς, προκειμένου να καταστείλουν κινητικά την πυρόλυση του CH₄ [78]. Επιπλέον, οι επικαθίσεις διαφόρων ανθρακούχων ειδών, θα μπορούσαν να απομακρυνθούν ηλεκτροχημικά από τα ηλεκτροχημικώς αντλούμενα ιόντα του οξυγόνου (O²⁻). Αυτό το

Ανοδικά ηλεκτρόδια για κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες

φαινόμενο, είναι γνωστό ως “αυτο-απανθράκωση” [82]. Η άμεση τροφοδοσία μεθανίου σε SOFC για παραγωγή αερίου σύνθεσης, βρέθηκε ότι μπορεί να επιτευχθεί, τροφοδοτώντας ιόντα οξυγόνου με λόγο O_2/CH_4 ίσο με 0.82 στους 750 °C [114] και συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερος, ήταν ο ρυθμός χρήσης του μεθανίου, τόσο μεγαλύτερη ήταν η εκλεκτικότητα προς CO [82].

Το Pd, θεωρείται ότι διευκολύνει τις διεργασίες προσρόφησης/διάσπασης/διάχυσης των αντιδράσεων οξείδωσης των υδρογονανθράκων [116, 120]. Μια συγκριτική ανάλυση της μικροδομής των ανοδικών ηλεκτροδίων Ni-GDC και Ni-GDC εμποτισμένων με Pd, απέδειξε ότι η συσσώρευση άνθρακα είχε παρεμποδιστεί από τον εμποτισμό με Pd, για την περίπτωση κατά την οποία οι άνοδοι ήταν εκτεθειμένοι σε τροφοδοσία υγρού CH_4 , CH_3OH και C_2H_5OH [121].



Σχήμα 4.3: Οι τρεις στρατηγικές που αφορούν στις ανόδους κεραμομεταλλικών μιγμάτων Νικελίου που χρησιμοποιούνται σε SOFCs άμεσης χρήσης υδρογονάνθρακων.

Πίνακας 4.1: Χρήση κεραμομεταλλικών μιγμάτων Ni ως ανοδικό ηλεκτρόδιο σε μοναδιαίες κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες.

Ανοδος	Ηλεκτρολύτης	Κάθοδος	Στρατηγική	Αναφ.
Ξηρό μεθάνιο				
Ni-YSZ	YSZ	LSCF-GDC	α	[78]
Ni-GDC-Ru (1-10wt%)	GDC (20 μm)	SSC	β	[79]
Ni-YSZ	YSZ (20 μm)	LSCF-SDC	γ	[80]
Ni-YSZ	YSZ	LSM-YSZ	α	[71, 81]
Ni-Co-SDC	YSZ	LSCF-SDC	β	[80]
Ni-GDC	GDC	Pt	α	[82]
Ni-ceria-YSZ	YSZ	LSM-YSZ	β	[83]
Ni-YSZ	YSZ	LSM	γ	[84, 85]
Ni-Cu-GDC	ScSZ	LSM-GDC	α	[86]
SDC	LSGM (0.5 mm)	LSCo	β	[87]
Ni-SDC	ScSZ (2.5 mm)	Pt	γ	[88]
Ni-SDC	SDC	SSC-SDC	β	[89]
Ni-YSZ	YSZ (10 μm)	LSM-YSZ	γ	[90]
Ni-LSC-YSZ	LSGM (0.5 mm)	LSCo	β	[91]
Ni-YSZ	YSZ	LSCF-GDC	γ	[92]
Υγρό μεθάνιο (3% H₂O)				
Ni-ScSZ	ScSZ	LSM	a	[93]
Pd-Ni-ceria-YSZ	YSZ	Pt;LSM	b	[83]
Ni-YSZ	YSZ (8 μm)	LSM	c	[75]
Ni-Sn-YSZ	YSZ (20-30 μm)	LSM	a	[94]
Ni-ScSZ	ScSZ	PCM	b	[95]
Ni-Sn-YSZ	YSZ	LSM-YSZ	b	[96]
Ni-Sn-YSZ	YSZ	LSM-YSZ	b	[97]
Ni-YSZ	ScSZ (15 μm)	PCM	c	[98]
Ni-YSZ;Ni-ScSZ	YSZ;ScSZ	LSM	a	[99]
Φυσικό αέριο				
Ni-YSZ	YSZ	LSM-YSZ;LSCF-YSZ	α	[100]
Ni-YSZ	YSZ (10 μm)	LSM-YSZ	γ	[101]
Μεθανόλη				
Ni-YSZ	YSZ (10 μm)	LSM-YSZ	-	[102]
Ni-SDC	SDC	LSCF-SDC	-	[103]
Αιθανόλη				
Ni-YSZ;Ni-GDC	YSZ	LSM-YSZ	-	[104]
Ni-ScSZ	ScSZ (15 μm)	PCM	γ	[105]
Διμεθυλαιθέρας				
Ni-GDC-YDCZ	YSZ	LSCF-GDC	-	[106]
Ni-GDC	CDC	LSCF-GDC	-	[107]
Ni-YSZ	YSZ	LSM-YSZ	α	[108]
Βουτάνιο				
Ni-LSCM-GDC	GDC (0.4-0.6 mm)	LSCF-SDC	β	[109]
Ισοεξάνιο				
Ni-YSZ	YSZ	LSCF-GDC	γ	[110, 111]
Ni-Sn-YSZ	YSZ	LSM-YSZ	β	[96]
Ni-YSZ	YSZ (10 μm)	LSM-YSZ	α	[112]
n-δωδεκάνιο				
Ni-ScSZ	ScSZ	Pt	α	[113]

Στρατηγική (α): Λειτουργία κατά την επιβολή ρεύματος, Στρατηγική (β): Αναμεμιγμένο ή επιστρωμένο με είδη που ανθίστανται στην εναπόθεση άνθρακα, Στρατηγική (γ): Προσθήκη προστατευτικού ενδιάμεσου στρώματος.

Ο εμποτισμός με Pd, κατέστησε τις αδρανείς ανόδους Ni-LSC-SDC καταλυτικά ενεργές, ως προς την οξείδωση του ξηρού CH₄ [122]. Το Co, βρέθηκε ότι μπορεί να περιορίζει την εναπόθεση άνθρακα, κατά τη διάρκεια της οξειδωτικής μετατροπής του CH₄ σε αέριο σύνθεσης [123]. Η απόδοση της Ni-Co-SDC ανόδου, διατηρήθηκε σταθερή για 7 ώρες, κατά την άμεση τροφοδοσία της με CH₄ [124]. Επίσης, η προσθήκη 10% Fe σε ηλεκτρόδια από Ni-GDC, επιμήκυνε τη σταθερή λειτουργία από 12 h σε 50, χωρίς να παρατηρηθεί εναπόθεση άνθρακα [125]. Τα δι-μεταλλικά κεραμομεταλλικά μίγματα Νικελίου-Χαλκού, αποδείχθηκε ότι ανθίστανται στην εναπόθεση άνθρακα, στην περίπτωση της τροφοδοσίας ξηρού CH₄, ωστόσο όμως, ο ρυθμός υποβάθμισης της απόδοσης ήταν μάλλον μεγάλος [86]. Οι υπολογισμοί της θεωρίας πυκνότητας λειτουργίας, καθώς επίσης και τα πειραματικά αποτελέσματα, αποκάλυψαν πως ο Sn μειώνει, γενικότερα, την ενέργεια προσρόφησης του άνθρακα και ενισχύει την οξείδωση των διαφόρων εναποτεθειμένων ανθρακικών ειδών, καθιστώντας, με αυτό τον τρόπο, τα ηλεκτρόδια Ni επικαλυμμένων με Sn ανθεκτικότερα στις εναποθέσεις άνθρακα σε σύγκριση με τα μη-επικαλυμένα ηλεκτρόδια Ni [126, 127]. Από την άλλη μεριά, συνθήκες σταθερής λειτουργίας επιτεύχθηκαν σε SOFCs με χρήση ανοδικών ηλεκτροδίων Ni-YSZ ενισχυμένα με Sn κατά την τροφοδοσία με ξηρό CH₄ και C₈H₁₈ (ισο-οκτάνιο) για 15 ώρες [96] και με υγρό CH₄ για 40 [128] και 110 h [97]. Οι αγωγοί ιόντων οξυγόνου που είναι βασισμένοι σε Δημήτριο και οξείδια του Δημητρίου, είναι αποτελεσματικοί στην απομάκρυνση του εναποτεθειμένου άνθρακα και στην περαιτέρω αναμόρφωση των υδρογονανθράκων, εξαιτίας της υψηλότερης καταλυτικής τους ενεργότητας, σε σύγκριση με την YSZ [129], και της ηλεκτρονικής τους διαρροής υπό αναγωγικές συνθήκες [103]. Τα ηλεκτρόδια Ni-YSZ, εμποτισμένα με καθαρή Δημητρία, βρέθηκε ότι ανθίστανται στις εναποθέσεις άνθρακα, με χρήση καυσίμου CH₄ στους 800 °C [83] και 850 °C [130] και σε CH₄ με υδρατμούς στους 600 °C [131] και 800 °C [132]. Τα διάφορα οξείδια μετάλλων αλκαλικών γαιών, και ειδικότερα το CaO [88] και το BaO [133, 134], αποδείχθηκαν επίσης εξαιρετικά αποτελεσματικά για την απομάκρυνση του άνθρακα από την επιφάνεια των ανοδικών ηλεκτροδίων.

Οι Zhan και Barnett, χρησιμοποίησαν στην αρχική τους εργασία μια μερικώς πορώδη σταθεροποιημένη Ζιρκονία PSZ ή δισκίο PSZ με Δημητρία στο οποίο εναπόθεσαν από τις δύο πλευρές του δισκίου δύο στρώματα ρουθηνίου σε δημητρία (Ru-CeO₂) [110]. Η δουλειά τους αυτή, ουσιαστικά εισήγαγε τη Στρατηγική (γ), αν και δεν είναι ακριβές να αποδοθεί η συγκεκριμένη στρατηγική στην κατηγορία της απευθείας χρήσης του ισο-οκτανίου, εξαιτίας των υψηλών ποσοτήτων του διοξειδίου του άνθρακα και του αέρα που αναμιγνύονται με το

ιο-οκτάνιο. Στη Στρατηγική (γ), ένα λεπτό καταλυτικό υμένιο εφαρμόζεται πάνω από την άνοδο της SOFC. Συνήθως, αποτελείται από οξείδιο του Δημητρίου και ευγενή μέταλλα, προκειμένου να μπορεί να λαμβάνει χώρα η καταλυτική αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης (παρουσία διοξειδίου του άνθρακα) των καύσιμων υδρογονάνθρακων που χρησιμοποιούνται στην κυψέλη καυσίμου. Η εφαρμογή ενός στρώματος πάχους 0.5 mm Ir (0.1% κ.β.) σε δημητρία πάνω στην άνοδο της κυψέλης καυσίμου από Ni-YSZ, οδήγησε σε σταθερή λειτουργία της κυψέλης καυσίμου για σχεδόν 7 h, όταν χρησιμοποιήθηκε μεθάνιο ως καύσιμο [84, 85, 135]. Η προσθήκη ενός στρώματος Ni υποστηριγμένο σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, βρέθηκε ότι τριπλασίασε σχεδόν την απόδοση μιας μοναδιαίας κυψέλης καυσίμου, η οποία αποτελούνταν από ανόδους Ni-ScSZ, ενώ ταυτόχρονα, βελτίωσε σημαντικά τη σταθερότητα της λειτουργίας της [136]. Παρόμοια συμπεριφορά, παρατηρήθηκε όταν χρησιμοποιήθηκε ένα καταλυτικό στρώμα από περοβοκίτικο οξείδιο LSCM - σε Δημητρία [105]. Μερικοί ερευνητές, θεωρούν ότι το καταλυτικό αυτό στρώμα, ειδικότερα στην περίπτωση της απουσίας ευγενών μετάλλων, ουσιαστικά λειτουργούσε ως ένα στρώμα το οποίο συνέβαλε απλά στη διάχυση των αερίων [137]. Ένα τέτοιο στρώμα, (PSZ, 40% πορώδες, 0.5 mm πάχος), αποδείχτηκε αποτελεσματικό για τον περιορισμό των προβλημάτων της εναπόθεσης άνθρακα [101]. Έτσι, στην περίπτωση αυτή, η εναπόθεση άνθρακα είναι δυνατό να αποφευχθεί, καθότι η επιφάνεια της ανόδου, προσεγγίζεται ουσιαστικά από αέρια μίγματα πλούσια σε υδρογόνο και όχι σε υδρογονάνθρακες.

Διάφοροι υδρογονάνθρακες, όπως το CH_4 , το φυσικό αέριο, το C_3H_8 και το C_8H_{18} , έχουν χρησιμοποιηθεί, κατά περιόδους, ως καύσιμα τροφοδοσίας σε SOFC με κεραμομεταλλικά μίγματα Ni ως ανοδικά ηλεκτρόδια (Πίνακας 4.1). Η ανάλυση σε φασματογράφο μάζας, έδειξε ότι το C_8H_{18} διασπάται θερμικά σε CH_4 και C_2H_2 , σε μια θερμοκρασιακή περιοχή από 600 έως 775 °C [138]. Οι SOFCs στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν δι-μεταλλικές ανόδοι από Ru-Ni σε GDC (μικτό οξείδιο Γαδολινίας και Δημητρίας), επέδειξαν ικανοποιητικά αποτελέσματα σταθερότητας, κατά τη χρήση CH_4 , C_2H_6 και C_3H_8 ως καύσιμο τροφοδοσίας, ενώ έδωσαν πολύ καλύτερη απόδοση στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε ξηρό CH_4 , σε σύγκριση με την περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε H_2 με λίγη ποσότητα υδρατμών [139]. Συγκρινόμενα με τους καύσιμους υδρογονάνθρακες, τα οξυγονωμένα καύσιμα, όπως είναι οι αλκοόλες και ο διμέθυλο-αιθέρας (DME), είναι λιγότερο επιρρεπή στην εναπόθεση άνθρακα. Σε ανόδους από Ni - YSZ που τροφοδοτήθηκαν με καθαρή CH_3OH από τους 550 ως τους 800 °C, δεν παρατηρήθηκε, με οπτική παρατήρηση, αξιοσημείωτη συσσώρευση άνθρακα [140]. Ωστόσο, είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί, ότι οι ανόδοι από κεραμομεταλλικά

μίγματα Ni, είχαν καλύτερη απόδοση, όταν τροφοδοτήθηκαν με C₂H₅OH από ότι με H₂ [104]. Ο δι-μεθυλαιθέρας (DME), ξεκίνησε να αποσυντίθεται σε H₂, CH₄ και CO πάνω από τους 675 °C. Η λειτουργία της SOFC με καύσιμο το δι-μεθυλαιθέρα (DME), πέτυχε πολύ λογικές τιμές πυκνότητας ισχύος ενώ αποφεύχθηκε επίσης η εναπόθεση άνθρακα για T≤750 °C [106-108]. Οι SOFCs που τροφοδοτήθηκαν με C₁₂H₂₆, με λόγο S/C>2, επέδειξαν σταθερή λειτουργία, για πάνω από 120 ώρες, αλλά στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε μόνο του το C₁₂H₂₆, η λειτουργία αποδείχτηκε αδύνατη, λόγω των προβλημάτων της εναπόθεσης άνθρακα στο ηλεκτρόδιο [113].

4.5 Κεραμομεταλλικές άνοδοι βασισμένες σε χαλκό

Μία σημαντική λύση για την αποφυγή της εναπόθεσης άνθρακα, είναι να αντικατασταθεί το Ni στην άνοδο από άλλα μέταλλα που δεν ευνοούν το σχηματισμό του άνθρακα. Τα μέταλλα αυτά, υποτίθεται θα πρέπει να είναι σταθερά σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας καθώς επίσης και σε υψηλές μερικές πιέσεις οξυγόνου (pO₂). Στο πλαίσιο αυτό, από την ομάδα των προαναφερθέντων υλικών, εξαιρούνται τα μέταλλα που οξειδώνονται παρουσία υδρατμών και που έχουν χαμηλό σημείο τήξης. Επιπλέον, τα ευγενή μέταλλα, όπως το Ru εναποτεθειμένο σε Δημητρία και ο Au εναποτεθειμένος σε GDC, απορρίπτονται επίσης, λόγω του υψηλού κόστους του μετάλλου. Από την άλλη μεριά, ο Cu φαίνεται ότι είναι ένα καλό υποψήφιο και ταυτόχρονα, χαμηλού κόστους μέταλλο, που πληρεί τις δύο παραπάνω προϋποθέσεις. Ο Cu, δεν καταλύει το σχηματισμό άνθρακα, ενώ είναι σταθερός σε τυπικές μερικές πιέσεις οξυγόνου που επικρατούν κατά τη λειτουργία μιας SOFC. Ένα από τα μειονεκτήματα του Cu, είναι το χαμηλό σημείο τήξης του (T_m=1083 °C), σε σύγκριση με το Ni που έχει σημείο τήξης T_m=1453 °C, γεγονός που υποδηλώνει ότι ο Cu μπορεί να έχει μικρότερη θερμική σταθερότητα, συγκριτικά με το Νικέλιο. Ωστόσο, ένα σημαντικό θέμα προκύπτει από τη διεργασία παρασκευής της ανόδου. Πιο συγκεκριμένα, οι θερμοκρασίες τήξης του CuO (T_m=1201 °C) και του Cu₂O (T_m=1235 °C) είναι πολύ χαμηλότερες σε σύγκριση με του NiO (T_m=1984 °C) και συνεπώς, δεν μπορούν να εφαρμοστούν οι συνήθεις διεργασίες θερμικής κατεργασίας προκειμένου να κατασκευαστούν ηλεκτρόδια από κεραμομεταλλικά μίγματα χαλκού. Επιπλέον, ο Cu δεν είναι καλός καταλύτης για την οξείδωση των καυσίμων και γι' αυτό απαιτείται η προσθήκη ενός ξεχωριστού καταλύτη για την οξείδωση, προκειμένου να επιτευχθεί ικανοποιητική απόδοση [141-143].

Ο Gorte και οι συνεργάτες του, δημοσίευσαν τις πρώτες εργασίες που αφορούσαν στην απευθείας χρήση του μεθανίου και διαφόρων παραφινών σε ανοδικά ηλεκτρόδια από

κεραμομεταλλικά μίγματα χαλκού Cu [144]. Για την εναπόθεση του χαλκού στο ανοδικό ηλεκτρόδιο, ακολουθήθηκε η μέθοδος “διπλής επίστρωσης ταινίας” μετά την οποία, ο ηλεκτρολύτης πυροσυσσωματώθηκε σε υψηλές θερμοκρασίες και τα ηλεκτρόδια σε χαμηλές [37, 145-148]. Κατά τη διάρκεια της εφαρμογής της παραπάνω μεθόδου επίστρωσης ταινίας, σκόνη YSZ αναμιγνύεται με οργανικά πρόσθετα, τα οποία λειτουργούν ως συνδετικά υλικά, διάφορους πλαστικοποιητές καθώς επίσης και τασιενεργά υλικά. Το μεγάλο ιξώδους διάλυμα που δημιουργείται, υφίσταται επίστρωση σε μορφή ταινίας και ξηραίνεται με αργό ρυθμό. Ένα δεύτερο στρώμα, με υλικό που διαμορφώνει τους πόρους του ηλεκτροδίου, απλώνεται στο πρώτο στρώμα. Τα οργανικά είδη και τα υλικά που διαμορφώνουν τους πόρους με την άνοδο της θερμοκρασίας, πυρώνονται δημιουργώντας έναν πορώδη σκελετό και ένα συμπαγές στρώμα του ηλεκτρολύτη YSZ. Ο πορώδης αυτός σκελετός, εμποτίζεται με νιτρικά άλατα Cu και Ce και στη συνέχεια ξηραίνεται και υφίσταται θερμική κατεργασία [149, 150]. Τόσο ο Cu όσο και το οξείδιο του Δημητρίου, αποδείχτηκαν πολύ ευαίσθητα, τόσο στη μέθοδο του εμποτισμού που χρησιμοποιήθηκε, όσο και στη θερμοκρασία της πόρωσης [151, 152]. Προκειμένου να αντιμετωπιστεί το συγκεκριμένο πρόβλημα, σκόνη Cu και Δημητρία παρήχθησαν μέσω της διεργασίας της σύνθεσης καύσης [153] και μέσω της διεργασίας Pechini [154]. Εναλλακτικά, πραγματοποιήθηκε εναπόθεση των κεραμομεταλλικών μιγμάτων χαλκού στην άνοδο δισκίων (βάψιμο με τη βοήθεια ενός πινέλου) και στη συνέχεια το δισκίο που περιελάμβανε μόνο την κάθοδο και τον ηλεκτρολύτη πυρώθηκε [155, 156]. Η απόδοση των ηλεκτροδίων των ανόδων Cu-YSZ, ήταν σχετικά χαμηλή, ακόμα και όταν ενσωματώθηκε στην άνοδο μαζί με το Cu το Ni [157]. Παρόλο που η Δημητρία από μόνη της δε βελτιώνει κατά πολύ την απόδοση [158], σε κάθε περίπτωση, μικρές ποσότητες ευγενών μετάλλων όπως, Pt [159], Pd [159-161], Rh [159, 162] και Ru [163], ενσωματώνονταν στις σύνθετες ανόδους Cu/CeO₂-YSZ. Ο Πίνακας 4.2, περιλαμβάνει τη διάταξη της κυψέλης και την ηλεκτροχημική απόδοση των SOFCs με χρήση κεραμομεταλλικών μιγμάτων Cu ως ανοδικά ηλεκτρόδια, τα οποία τροφοδοτούνται με διάφορους υδρογονάνθρακες και αλκοόλες.

Ο Cu, στα κεραμομεταλλικά μίγματα χαλκού που χρησιμοποιούνται ως ανοδικά ηλεκτρόδια, δημιουργεί ένα συνεχές δίκτυο αγωγίμης φάσης στον πορώδη σκελετό της YSZ. Η συνεκτικότητα της φάσης του χαλκού στη δημιουργία ενός συνεχούς ηλεκτρονιακώς αγωγίμου δικτύου στην άνοδο, φάνηκε να βελτιώνεται όταν η άνοδος ήταν εκτεθειμένη, για μικρό χρονικό διάστημα, σε διάφορους παραφινικούς υδρογονάνθρακες, εκτός από το CH₄.

Ανοδικά ηλεκτρόδια για κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες

Πίνακας 4.2: Χρήση κεραμομεταλλικών μίγμάτων Cu ως ανοδικά ηλεκτρόδια σε μοναδιαίες κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες.

Διάταξη κυψέλης	Καύσιμα	P_{max} ($W\ cm^{-2}$) ^{a)}	Αναφορά
Κεραμομεταλλικά μίγματα χαλκού			
Cu-ceria-YSZ/YSZ(60 μm)/LSM – YSZ	C ₄ H ₁₀	0.13	[164-166]
	C ₇ H ₈	0.10	[167]
	JP-7 jet fuel	~0.1	[168]
	Αργό πετρέλαιο Πενσυλβανίας	~0.1	
	Βιοκαύσιμα	0.06	[162]
	C ₄ H ₁₀	0.12	[169]
Cu-ceria-ScSZ/ScSZ/PCM	C ₂ H ₅ OH	0.09	[170]
		0.32 ^{β)}	[171]
Cu-ceria-YSZ/Ni-ScSZ/ScSZ/PCM	C ₂ H ₅ OH	0.41 ^{β)}	[172]
		0.31 ^{γ)}	
Cu-ceria-LSGM/LSGM(440 μm)/LSCF-LSGM	C ₄ H ₁₀	0.11	[173]
Cu-YSZ-ceria/YSZ/LSM – YSZ (cathode support)	C ₃ H ₈	0.08	[156]
Cu-SDC-ceria/YSZ/LSF – YSZ (cathode support)	C ₃ H ₈	0.40 ^{β)}	[155]
	C ₁₂ H ₂₆	0.37 ^{β)}	
	diesel χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο	0.36 ^{β)}	
Cu-ceria-LDC/LSGM/SCF	CH ₄	0.1 ^{β)}	[150]
Cu-GDC/GDC/SSC	CH ₄	0.52 ^{δ)}	[174]
	C ₃ H ₈	0.43 ^{δ)}	
	CH ₄	0.12 ^{β)}	[154]
Cu-GDC-YSZ/YSZ(330 μm)/LSM-GDC	C ₁₀ H ₂₂	0.10	[175]
Cu-ceria-YSZ/YSZ(60 μm)/LSM-YSZ	C ₇ H ₈	0.09	
	CH ₄	0.21	[176]
Cu-ceria-YSZ/ScSZ-ceria/LSCF	C ₈ H ₁₈	0.01 ^{β)}	[177]
Cu-ceria/YSZ/Pt	C ₄ H ₁₀	0.18	[178]
Cu-ceria-SDC/SDC (340 μm)/LSCF-SDC			
Cu-ceria-LSGM/LSGM (440 μm)/LSCF – LSGM			
Cu-ceria-ScSZ/ScSZ(60 μm)/LSCF-ScSZ			
Κεραμομεταλλικά μίγματα χαλκού με ενσωματωμένα ευγενή μέταλλα			
Cu-Pd-ceria-YSZ/YSZ(100 μm)/LSM-YSZ	CH ₄	0.28	[164]
	C ₄ H ₁₀	0.15	
Cu-Ru-ZDC/YSZ(45 μm)/LSM-YSZ	C ₂ H ₅ OH	0.38 ^{β)}	[163]
Cu-Pd-ceria-LDC/LSGM/SCF	CH ₄	~0.1 ^{β)}	[161]
Cu-Co(Ru)-ZDC/YSZ(50 μm)/LSM	CH ₃ OH	0.44 ^{β)}	[179]
	C ₂ H ₅ OH	0.45 ^{β)}	
Κεραμομεταλλικά μίγματα χαλκού με μέταλλα μετάπτωσης			
Cu-Ni-ceria-YSZ/YSZ(60 μm)/LSM – YSZ	CH ₄	0.30 ^{β)}	[157]
	C ₄ H ₁₀	0.12	[180]
Cu-Ni-SDC/GDC/SSC-SDC	Παραγόμενο αέριο βιομάζας	0.25 ^{δ)}	[181]
Cu-Co-ceria-YSZ/YSZ(50 μm)/LSM-YSZ	CH ₄	0.25 ^{β)}	[182]
	C ₄ H ₁₀	0.14	[180]
Cu-Co-ceria/YSZ(0.23 μm)/LSM	CH ₄ (80%)-H ₂	0.09 ^{γ)}	[183]

a) Όλες οι θερμοκρασίες λειτουργίας είναι 700 °C, εκτός εάν αναφέρεται κάτι διαφορετικό, β) Θερμοκρασία λειτουργίας 800 °C, γ) Θερμοκρασία λειτουργίας 750 °C, δ) Θερμοκρασία λειτουργίας 600 °C.

Μετά την έκθεση του ηλεκτροδίου σε C_4H_{10} για 20 min, η R_{Ω} της κεραμομεταλλικής ανόδου χαλκού, μειώθηκε από ~ 1.0 σε $\sim 0.5 \Omega \text{ cm}^2$. Αυτός ο βοηθητικός ρόλος του εναποθετημένου άνθρακα, ήταν περισσότερο σημαντικός στην περίπτωση των κεραμομεταλλικών μιγμάτων χαλκού με χαμηλή φόρτιση σε Cu [164]. Οι ανθρακικές αυτές εναποθέσεις σε μορφή πίσσας, είναι ηλεκτρονικά αγωγίμες και αποτελούνται από ένα πολύπλοκο μίγμα υδρογονανθράκων από C_8H_8 ως $C_{22}H_{12}$. Αυτές οι εναποθέσεις λειτουργούν ουσιαστικά ως διασυνδέσεις μεταξύ απομονωμένων σωματιδίων χαλκού και δημητριάς και συμβάλλουν στη διαμόρφωση ενός ενιαίου και συνεχούς ηλεκτρονικά και ιοντικά αγωγίμου δικτύου [165]. Αξίζει επίσης να σημειωθεί, ότι σε αντίθεση με την περίπτωση των κεραμομεταλλικών μιγμάτων Ni στα οποία η εναπόθεση άνθρακα είναι καταστροφική, οι ανθρακικές εναποθέσεις που σχηματίζονται στα κεραμομεταλλικά μίγματα Cu, είναι ευεργετικές και μπορούν να συνεισφέρουν στην ομαλή λειτουργία της κυψέλης καυσίμου με απ' ευθείας χρήση υδρογονανθράκων.

Τα ανοδικά ηλεκτρόδια κεραμομεταλλικών μιγμάτων χαλκού, λειτουργούν γενικά σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες. Σε θερμοκρασίες άνω των $800 \text{ }^\circ\text{C}$, δε συνιστώνται, καθότι ο χαλκός πυροσυσσωματώνεται. Τα λεγόμενα 'φρέσκα' ανοδικά ηλεκτρόδια χαλκού -δημητριάς είναι ομοιόμορφα, αλλά αρχίζουν να πυροσυσσωματώνονται στους $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Μετά την αναγωγή τους στους $900 \text{ }^\circ\text{C}$ για 5 h, τα ηλεκτρόδια χαλκού-δημητριάς πυροσυσσωματώθηκαν σε μεμονωμένα σφαιρικά σωματίδια [184]. Η πυροσυσσωμάτωση του Cu, αυξάνει σημαντικά την R_{Ω} του ηλεκτροδίου από 0.8 σε $2.4 \Omega \text{ cm}^2$, μετά από λειτουργία 50 ωρών με χρήση H_2 και μικρής ποσότητας υδρατμών στους $900 \text{ }^\circ\text{C}$ [37]. Κατά καιρούς, έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα οξειδία, όπως ο περοβσκίτης LSCM, με πολύ καλή οξειδοαναγωγική σταθερότητα για να αντικαταστήσουν τα ηλεκτρόδια Cu. Όμως, η χαμηλή αγωγιμότητα του περοβσκίτη LSCM, συνιστά σημαντικό πρόβλημα για την τελική υιοθέτησή τους [185, 186]. Η εισαγωγή ενός δευτέρου μετάλλου στα κεραμομεταλλικά μίγματα χαλκού, αποτελεί μια κοινή πρακτική που ακολουθείται με σκοπό να αποφευχθεί το πολύ σημαντικό πρόβλημα της πυροσυσσωμάτωσης του χαλκού. Διάφορες δι-μεταλλικές άοδοι όπως Cu-Ni, Cu-Cr και Cu-Co, έχουν αξιολογηθεί ως προς την ικανότητά τους να βελτιώνουν τη θερμική σταθερότητα του ανοδικού ηλεκτροδίου. Συγκεκριμένα, το Ni, βρέθηκε να χάνει μέρος της καταλυτικής του ενεργότητας, όταν αναμιγνύεται με το Cu. Από την άλλη μεριά, τα κεραμομεταλλικά μίγματα Cu-Ni που περιέχουν πάνω από 20% Ni, είχαν την τάση να ενισχύουν την εναπόθεση άνθρακα. Επιπλέον, ο άνθρακας ήταν αδύνατο να απομακρυνθεί, κατά τη διάρκεια λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου, και αυτό οδήγησε τελικά σε

απενεργοποίηση της κυψέλης [180]. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο Cu και το Cr ($T_m=1907\text{ }^\circ\text{C}$) δεν αναμιγνύονται και κατά συνέπεια, το Cr δεν αναμένεται να καταλύει το σχηματισμό άνθρακα. Προς αυτή την κατεύθυνση, σύνθετες άνοδοι με CuO, NiO και Cr₂O₃, παρασκευάστηκαν στους 1300 °C, χωρίς να σημειωθεί μείωση στην ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα και στη γενικότερη απόδοση του ανοδικού ηλεκτροδίου [187]. Επίσης, δι-μεταλλικά κεραμομεταλλικά μίγματα Cu-Cr, παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της ηλεκτροεναπόθεσης, επειδή το Cr₂O₃ δε μπορούσε να αναχθεί στο περιβάλλον της ανόδου. Ακόμη, τα δι-μεταλλικά κεραμομεταλλικά μίγματα Cu-Cr, εξετάστηκαν για την περίπτωση κατά την οποία χρησιμοποιήθηκε ως καύσιμο το H₂ σε 20% H₂O, για να αξιολογηθεί η οξειδοαναγωγική τους σταθερότητα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το Cr, στα κεραμομεταλλικά μίγματα Cu-Cr, οξειδωνόταν πλήρως μετά από 20ωρη έκθεση στο προαναφερόμενο μίγμα στους 900 °C [37].

Γενικότερα, οι δι-μεταλλικές άνοδοι Cu-Co, φαίνεται να επιδεικνύουν την καλύτερη απόδοση, σε σύγκριση με τις δι-μεταλλικές ανόδους Cu-Ni και Cu-Cr. Το Co ($T_m=1495\text{ }^\circ\text{C}$) είναι σταθερό, σε σχετικά αναγωγικές συνθήκες. Σε αντίθεση με το Ni, το Co έχει χαμηλή διαλυτότητα στο Cu, σε τυπικές θερμοκρασίες λειτουργίας των SOFCs. Συγκεκριμένα, οι θεωρητικοί υπολογισμοί υπέδειξαν ότι ο Cu διαχωριζόταν στην επιφάνεια του Co [188]. Εκτός από την υγρή μέθοδο του συνεμποτισμού, παρασκευάστηκε ένα ομοιόμορφο δι-μεταλλικό στρώμα Cu (70% κ.β.)-Co μέσω της διεργασίας της ηλεκτροεναπόθεσης σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος. Δεν παρατηρήθηκε εναπόθεση άνθρακα στα ηλεκτρόδια Cu-Co, μετά τη χρήση καθαρού CH₄ ως καύσιμο τροφοδοσίας στους 800 °C [189]. Τα αποτελέσματα από τη φασματοσκοπία των φωτο-ηλεκτρονίων ακτινών-X (XPS), έδειξαν ότι ο Cu διαχωριζόταν στην επιφάνεια και σχημάτιζε στρώματα χαλκού πάνω από το Co, όταν επεξεργαζόταν στους 600 °C, ενώ με αυτό τον τρόπο, μειωνόταν η εναπόθεση άνθρακα, εξαιτίας του αδρανούς Cu [182]. Η θερμική σταθερότητα των κεραμομεταλλικών μιγμάτων χαλκού, βελτιώθηκε επίσης λόγω της προσθήκης του Co. Σε αντίθεση με τις ανόδους Cu-δημητριάς, οι οποίες πυροσυσσωματώνονται σε ασύνδετα μεταξύ τους σωματίδια, παρατηρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM, έδειξαν ότι τα κεραμομεταλλικά μίγματα Cu-Co, παραμένουν κατανεμημένα ομοιόμορφα, μετά από αναγωγή τους στους 900 °C για 5 h [184]. Οι δι-μεταλλικές άνοδοι που περιείχαν 5% ηλεκτροεναποτετημένο Co και 13% Cu, δεν έχαναν την αγωγιμότητά τους, μετά από επεξεργασία με H₂ παρουσία υδρατμών στους 900 °C για 50 h. Μολονότι τα κεραμομεταλλικά μίγματα που περιέχουν Co σχημάτισαν μεγάλες ποσότητες άνθρακα όταν εκτέθηκαν σε καθαρό CH₄ στους 800 °C για 3

η, τα κεραμομεταλλικά μίγματα χαλκού με ηλεκτροεναποθετημένο Co, δεν έδειξαν σημάδια εναπόθεσης άνθρακα, στις ίδιες συνθήκες [184]. Παρ' όλ' αυτά, η λειτουργία των SOFCs που τροφοδοτούνταν με μεθάνιο με χρήση δι-μεταλλικών ηλεκτροδίων Cu-Co, δεν ήταν σταθερή και παρατηρήθηκε μία τάση πολύ ταχείας απενεργοποίησης [183].

4.6 Ανοδικά Ηλεκτρόδια Μικτών Οξειδίων

Τα προβλήματα και οι περιορισμοί που εντοπίστηκαν κατά τη χρήση των κεραμομεταλλικών ανοδικών ηλεκτροδίων για την απευθείας χρήση υδρογονανθράκων, έχουν οδηγήσει στην ανάγκη για περαιτέρω διερεύνηση και άλλων υλικών ανόδου που βασίζονται σε μικτά οξείδια. Τα περισσότερα οξείδια, ανθίστανται στην εναπόθεση άνθρακα. Τα οξείδια που χρησιμοποιούνται ως υλικά για ανοδικά ηλεκτρόδια, θα πρέπει να είναι μικτοί ιοντικοί και ηλεκτρονιακοί αγωγοί (MIEC) και συνεπώς, να έχουν σημαντική ηλεκτρονιακή και ιοντική αγωγιμότητα. Σε αυτή την περίπτωση, η ηλεκτροχημική οξειδωση δεν περιορίζεται μόνο στο σημείο της τριεπιφάνειας, αλλά εκτείνεται και στη διεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτροδίου και αέριας φάσης. Εκτός από την υψηλή καταλυτική ενεργότητα, τα οξείδια που είναι υποψήφια υλικά για ανοδικά ηλεκτρόδια, περιλαμβάνουν και άλλες ιδιότητες, σημαντικές για τη σωστή λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου. Ο Steele και οι συνεργάτες του, πρότειναν διάφορα εμπειρικά κριτήρια που θα πρέπει να ικανοποιούν τα μικτά οξείδια, ως υποψήφια ανοδικά ηλεκτρόδια, για χρήση τους σε κυψέλες καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας υδρογονανθράκων. Τα κριτήρια αυτά περιλαμβάνουν:

1. Καλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα (κατά προτίμηση $>100 \text{ Scm}^{-1}$) σε ανοδικό δυναμικό λειτουργίας (-0.7 ως -0.9V). Η συμπεριφορά αγωγιμότητας τύπου n ίσως είναι επιθυμητή.
2. Να υφίστανται πλεγματικές ατέλειες στην άνοδο για να ενισχύεται ο συντελεστής διάχυσης του οξυγόνου.
3. Καλή κινητική για την αντίδραση οξειδωσης του O^{2-}
4. Δημιουργία πορωδών υμενίων που να εναποτίθενται άριστα (καλή πρόσφυση) πάνω στο στερεό ηλεκτρολύτη, με ελάχιστα προβλήματα κατά τη διεργασία της εναπόθεσης.
5. Συμβατότητα με το στερεό ηλεκτρολύτη

Ωστόσο, υπάρχουν μόνο λίγα οξείδια που πληρούν όλα τα παραπάνω κριτήρια. Τα οξείδια που βασίζονται σε Ni, Co και Fe, ανάγονται πολύ εύκολα, στην αντίστοιχη μεταλλική τους

Ανοδικά ηλεκτρόδια για κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες

μορφή σε αναγωγικές συνθήκες. Συνεπώς, τα οξείδια αυτά, σπάνια χρησιμοποιούνται ως ανοδικά υλικά σε κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη. Αντιθέτως, υλικά που εμφανίζουν n-τύπου ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα όπως $\text{Cr}^{3+/4+}$, $\text{Ti}^{3+/4+}$, $\text{Mn}^{3+/4+}$, $\text{Ce}^{3+/4+}$, $\text{Mo}^{4+/6+}$, $\text{V}^{3+/4+/5+}$, $\text{Nb}^{4+/5+}$, κτλ., είναι επιθυμητά, επειδή η αγωγιμότητά τους αυξάνεται με τη μείωση της $p\text{O}_2$. Με βάση την κρυσταλλική δομή, τα οξείδια που χρησιμοποιούνται ως ανοδικά ηλεκτρόδια, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν, κατά τρόπο αυθαίρετο, σε φθορίτες (οξείδια που βασίζονται σε ζirkονία και δημητρία και έχουν τη δομή του φθορίτη), σε ρουτίλια που έχουν τη δομή του ρουτίλιου, σε tungsten bronze με την αντίστοιχη δομή, σε πυροχλωρίτες (Πίνακας 4.3) με τη δομή πυροχλωρίου, σε περοβοκίτες (οξείδια χρωμίου, τιτανίου και βαναδίου που έχουν τη δομή του περοβοκίτη) και διπλούς περοβοκίτες, με την αντίστοιχη δομή (Πίνακας 4.4). Οι περοβοκίτες και οι διπλοί περοβοκίτες που χρησιμοποιούνται ως υλικά ανοδικών ηλεκτροδίων, εξετάζονται ιδιαίτερα σε αυτή την εργασία.

4.6.1 Οξείδια δομής φθορίτη

4.6.1.1 Οξείδια βασισμένα στη ζirkονία με δομή φθορίτη

Ο αριθμός σύνταξης του κατιόντος και του ανιόντος στη δομή του φθορίτη είναι 8 και 4 αντίστοιχα. Κατιόντα χαμηλού σθένους ($3+/2+$) ενσωματώνονται στη δομή του φθορίτη με σκοπό τη δημιουργία κενών πλεγματικών θέσεων οξυγόνου. Σε αυτές τις κενές πλεγματικές θέσεις οξυγόνου, οφείλεται η ιοντική αγωγιμότητα του O^{2-} στις υψηλές θερμοκρασίες. Η υψηλή ενίσχυση σε τέτοιου είδους κατιόντα, μπορεί να οδηγήσει σε υλικά που είναι μικτοί αγωγοί ηλεκτρονίων και ιόντων (MIEC). Συγκρίνοντας τη δημητρία και τη ζirkονία, το Ce^{4+} ανάγεται μερικώς σε Ce^{3+} σε χαμηλές $p\text{O}_2$, οδηγώντας σε συμπεριφορά MIEC, ενώ στη δημητρία, η αναγωγή του Zr^{4+} σε Zr^{3+} , είναι εξαιρετικά δύσκολη, ακόμα και σε πολύ αναγωγικές συνθήκες. Η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα της ζirkονίας, μπορεί να τροποποιηθεί, μέσω της προσθήκης ενός ενισχυτή. Πολλοί τύποι οξειδίων μετάλλων μετάπτωσης, όπως TiO_2 , MnO_x , Tb_4O_7 , Nb_2O_5 και WO_3 έχουν χρησιμοποιηθεί ως ενισχυτές-υποστρώματα στη ζirkονία [190, 191]. Ωστόσο, η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα αυτών των υλικών υπό αναγωγικές συνθήκες, δεν ήταν αρκετά υψηλή ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ανοδικά υλικά σε κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη.

Η διαλυτότητα των μετάπτωσης μετάλλων της πρώτης σειράς του περιοδικού πίνακα των στοιχείων σε οξείδιο του ζirkονίου, ποικίλει από περίπτωση σε περίπτωση. Το Ti, έχει μεγάλη διαλυτότητα στη YSZ.

Κεφάλαιο 4^ο

Πίνακας 4.3: Ηλεκτρική αγωγιμότητα και αντίσταση πόλωσης οξειδίων δομής φθοριτη, ρουτιλίου, tungsten bronze και πυροχλωριτη. Οι θερμοκρασίες στην παρένθεση αναφέρονται σε °C.

Σύνταξη υλικών	Ηλεκτρική αγωγιμότητα (S cm ⁻¹)		Αντίσταση R _P της ηλεκτροχημικής ημιαντίδρασης (Ω cm ²)		Αναφ.
	ανηγμένα ^{α)}	οξειδωμένα ^{β)}	H ₂	CH ₄	
Οξειδία δομής Φθοριτη (βασισμένα σε Ζιρκονία)					
Y _{0.2} O Ti _{0.18} Zr _{0.62} O _{1.90}	-	-	16.8 (932)	-	[225]
	-	-	-	170 (932)	[226]
xZrO ₂ -(1-x)In ₂ O ₃ (0.23<x<0.45)	-	2-10 (1000)	-	-	[199]
Y _{0.6} +2.4xZr _{3.4-3.4x} Nb _x O _{7.72-0.72x}	~10 ^{-2.5} (1000)	-	-	-	[197]
Y _{0.165} Zr _{0.735} Ti _{0.1} O _{2-x}	0.303 (900)	0.334 (900)	-	-	[227]
Y _{0.11} Zr _{0.84} Ti _{0.05} O _{2-x}	0.462 (900)	0.372 (900)	-	-	
Y _{0.22} Zr _{0.73} Ti _{0.05} O _{2-x}	0.715 (900)	0.624 (900)	-	-	
Y _{0.243} Zr _{0.657} Ti _{0.1} O _{2-x}	0.159 (900)	0.199 (900)	-	-	
Y _{0.087} Zr _{0.813} Ti _{0.1} O _{2-x}	0.246 (900)	0.266 (900)	-	-	
Y _{0.165} Zr _{0.664} Ti _{0.171} O _{2-x}	0.134 (900)	0.553 (900)	-	-	
Y _{0.165} Zr _{0.806} Ti _{0.029} O _{2-x}	0.070 (900)	0.058 (900)	-	-	
Sc _{0.15} Zr _{0.62} Ti _{0.18} O _{1.9}	0.02-0.14 (600-900)	-	5.66 (900)	-	[196]
Ti _x Zr _{0.786-x} Y _{0.214} O _{1.89} (0.045<x<0.090)	0.002 ~ 0.005 (900)	-	-	-	[193]
Οξειδία δομής Φθοριτη (βασισμένα σε Δημητρία)					
Ce _{0.9} Gd _{0.1} O ₂	0.7 (800)	10 ^{-1.7} ~ 10 ^{-1.3} (800)	-	-	[228]
Ce _{0.8} Gd _{0.2} O ₂	0.6 (800)	-	-	-	
Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{2-δ}	0.16 (800)	8.6 × 10 ⁻² (800)	-	-	[229]
Ce _{0.8} Pr _{0.2} O _{1.9}	1.2 (1000)	-	-	-	[230]
Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{1.9}	1.44 (1000)	-	-	-	
Ce _{0.8} Ca _{0.1} O _{1.9}	2.38 (1000)	-	-	-	
Ce _{0.6} Sm _{0.4} O _{1.8}	0.30 (1000)	-	-	-	
Ce _{0.6} Gd _{0.4} O _{1.8}	0.33 (1000)	-	-	-	
Ce _{0.6} La _{0.4} O _{1.8}	0.33 (1000)	-	-	-	
Ce _{0.8} Ca _{0.2} O _{1.8}	1.6 (1000)	-	-	-	
Ce _{0.6} Gd _{0.4} O _{1.8}	-	-	0.39 (1000)	-	[158]
Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{1.9}	~10 ^{-0.9} (800)	~10 ^{-1.3} (800)	-	-	[229]
Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{1.9}	~10 ^{-0.7} (800)	~10 ^{-1.1} (800)	-	-	
CeO ₂	-	1.31 × 10 ⁻⁶ (500)	-	-	[204]
Ce _{0.95} La _{0.05} O _{1.975}	2.23 × 10 ⁻³ (500)	2.10 × 10 ⁻³ (500)	-	-	
Ce _{0.9} La _{0.1} O _{1.95}	3.71 × 10 ⁻³ (500)	3.48 × 10 ⁻³ (500)	-	-	
Ce _{0.8} La _{0.2} O _{1.9}	2.82 × 10 ⁻³ (500)	2.83 × 10 ⁻³ (500)	-	-	
Ce _{0.7-x} Mn _{0.3} Fe _x O ₂	~10 ^{-2.2} -10 ^{-1.0} (900)	-	-	-	[207]
Ce _{0.8} Mn _{0.2} FeO ₂	-	-	11 (800)	30 (800)	[208]
Ce _{0.8} Tb _{0.2} O _x	0.1 (800)	~10 ^{-1.8} (800)	-	-	[205]
Ce _{0.5} Tb _{0.5} O _x	~10 ^{-1.9} (800)	~10 ^{-1.7} (800)	-	-	
CeO _{2-x}	2 (905)	-	-	-	[231]
CeO ₂ -0.4 m/o Nb ₂ O ₅	3.7 (905)	0.3 (905)	-	-	
Οξειδία δομής Ρουτιλίου					
NbO ₂	~ 200 (1000)	-	-	-	[232]

Ανοδικά ηλεκτρόδια για κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες

Nb _{1-x} Ti _x O ₂ (0<x<1)	~10 ^{1.3} -10 ³ (997)	-	> 500 (762)	>103 (812)	
CrNbO _{4-δ}	3.73 (800)	8.68 × 10 ⁻⁴ (800)	-	-	[210]
Ti _{1-2x} Cr _x Nb _x O ₂ (0<x<= 0.5)	>20 (900)	1.5 ^{-1.7} × 10 ⁻² (900)	-	-	[209]
Ti _{0.93} Nb _{0.07} O ₂	~ 50 (400-1000)	-	-	-	[233]
Οξειδια δομής					
Tungsten bronze					
Sr _{0.6} Ti _{0.2} Nb _{0.8} O ₃	2.5 (930)	3 × 10 ⁻⁴ (930)	-	-	[234]
Sr _{0.4} Ba _{0.2} Ti _{0.2} Nb _{0.8} O ₃	2.5 (930)	2 × 10 ⁻⁴ (930)	-	-	
Sr _{0.2} Ba _{0.4} Ti _{0.2} Nb _{0.8} O ₃	3.2 (930)	2 × 10 ⁻⁴ (930)	-	-	
Ba _{0.4} Ca _{0.2} Ti _{0.2} Nb _{0.8} O ₃	3.1 (930)	2 × 10 ⁻⁴ (930)	-	-	
Ba _{0.6} Ti _{0.2} Nb _{0.8} O ₃	3.2 (930)	1 × 10 ⁻⁴ (930)	-	-	
Ba _{0.6} Mn _{0.067} Nb _{0.933} O ₃	2.2 (930)	4 × 10 ⁻⁴ (930)	-	-	[235]
Ba _{0.4} La _{0.2} Mn _{0.133} Nb _{0.867} O ₃	0.2 (930)	6 × 10 ⁻⁴ (930)	-	-	
Ba _{0.4} Sr _{0.2} Mn _{0.067} Nb _{0.933} O ₃	1.8 (930)	4 × 10 ⁻⁴ (930)	-	-	
Ba _{0.6} Ni _{0.067} Nb _{0.933} O ₃	4.5 (900)	5 × 10 ⁻⁴ (930)	-	-	
Ba _{0.4} La _{0.2} Ni _{0.133} Nb _{0.867} O ₃	2.4 (930)	2 × 10 ⁻⁴ (930)	-	-	
Ba _{0.6} Mg _{0.067} Nb _{0.933} O ₃	1.3 (930)	8 × 10 ⁻⁵ (930)	-	-	
Ba _{0.4} La _{0.2} Mn _{0.133} Nb _{0.867} O ₃	0.5 (930)	2 × 10 ⁻⁵ (930)	-	-	
Ba _{0.4} La _{0.2} Fe _{0.2} Nb _{0.8} O ₃	1.1 (930)	2 × 10 ⁻⁴ (930)	-	-	
Ba _{0.5} La _{0.1} Fe _{0.2} Nb _{0.8} O ₃	0.7 (930)	3 × 10 ⁻³ (930)	-	-	
Ba _{0.6} Fe _{0.1} Nb _{0.9} O ₃	3.8 (930)	1 × 10 ⁻² (930)	-	-	
Ba _{0.4} Ca _{0.2} Fe _{0.1} Nb _{0.9} O ₃	1.2 (930)	3 × 10 ⁻³ (930)	-	-	
Ba _{0.4} Sr _{0.2} Fe _{0.1} Nb _{0.9} O ₃	2.3 (930)	4 × 10 ⁻³ (930)	-	-	
Ba _{0.6} In _{0.1} Nb _{0.9} O ₃	1.0 (930)	1 × 10 ⁻⁴ (930)	-	-	
Ba _{0.4} Sr _{0.2} In _{0.1} Nb _{0.9} O ₃	1.5 (930)	1 × 10 ⁻⁴ (930)	-	-	
Ba _{0.4} La _{0.2} In _{0.2} Nb _{0.8} O ₃	0.3 (930)	2 × 10 ⁻⁵ (930)	-	-	
Ba _{0.6} Cr _{0.1} Nb _{0.9} O ₃	3.6 (930)	2 × 10 ⁻³ (930)	-	-	
Ba _{0.6} Sn _{0.2} Nb _{0.8} O ₃	21 (930)	3 × 10 ⁻⁴ (930)	-	-	
(Sr _{1-x} Ba _x) _{0.6} Ti _{0.2} Nb _{0.8} O _{3-δ}	0.01 ⁻¹ (930)	~ 10 ⁻⁵ (930)	~ 28 (930)	-	[214]
Οξειδια δομής Πυροχλωρίτη					
Gd ₂ (Ti _{0.5} Mo _{0.5}) ₂ O ₇	11 (900)	-	-	-	[236]
Gd ₂ (Ti _{0.3} Mo _{0.7}) ₂ O ₇	~10 ^{1.8} (800)	~10 ^{-1.7} (800)	-	-	[237]
Gd ₂ (Ti _{0.5} Mo _{0.5}) ₂ O ₇	~10 ^{1.2} (900)	~10 ^{-1.5} (900)	-	-	
Gd ₂ (Ti _{0.9} Mo _{0.1}) ₂ O ₇	~0.1(900)	~10 ⁻³ (900)	-	-	
Gd ₂ ((Mo _{2/3} Mn _{1/3}) _{0.1} Ti _{0.9}) ₂ O ₇	~10 ^{-1.4} (1000)	~10 ^{-2.2} (1000)	-	-	[238]
Gd ₂ Ti _{0.6} Mo _{1.2} Sc _{0.2} O ₇	-	-	6.86 (932)	43 (932)	[224]
Gd ₂ Ti _{1.4} Mo _{0.6} O ₇	-	-	0.2 (950) ^{γ)}	-	[222]
Gd ₂ (Ti _{0.983} Ti _{0.017}) ₂ O _{7-δ}	~10 ⁻² (900)	~10 ^{-2.5} (900)	-	-	[216]
Pr ₂ Ce _{0.4} Zr _{1.6} O _{7±δ}	0.01 (1000)	3 × 10 ⁻⁴ (1000)	-	-	[221]
Pr ₂ Zr ₂ O _{7±δ}	2 × 10 ⁻³ (1000)	6 × 10 ⁻⁵ (1000)	-	-	

α) Τιμές σε αναγωγικό περιβάλλον (π.χ. αέριο σύνθεσης), β) Τιμές σε οξειδωτικό περιβάλλον (π.χ. αέρας), γ) κάλυψη 10vol% H₂S-H₂.

Η αναγωγή της YSZ ενισχυμένης με Ti, οδηγεί σε ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα τύπου n. Στους 1500 °C, 18 at.% Ti⁴⁺ μπορούν να διαλυθούν σε ZrO₂-(7-10 at.%) Y₂O₃. Ένα μεγάλο ποσοστό αυτού του τριτογενούς συστήματος TiO₂-Y₂O₃-ZrO₂, διαθέτει συγκέντρωση πλεγματικών θέσεων οξυγόνου πάνω από 16% π.χ. Zr_{0.21}Y_{0.62}Ti_{0.17}O_{1.69} [192]. Η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα της ζιρκονίας που έχει ενισχυθεί με Ti, αποδίδεται σε έναν πολικό μηχανισμό

μεταπήδησης (polaron hopping) του ζεύγους Ti^{4+}/Ti^{3+} [193]. Η ιοντική αγωγιμότητα, μειώνεται με την αύξηση της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας [194], ενώ έχει παρατηρηθεί πως τα ανοδικά ηλεκτρόδια ζirkονίας που έχει ενισχυθεί με Ti, επιδεικνύουν μέτρια απόδοση [195]. Η R_p του ηλεκτροδίου $Sc_{0.15}Y_{0.05}Zr_{0.62}Ti_{0.18}O_{1.9}$ ήταν $5.66 \Omega \text{ cm}^2$ στους $900 \text{ }^\circ\text{C}$ με τροφοδοσία υδρογόνου με υδρατμούς [196].

Η YSZ ενισχυμένη με Nb, παρουσιάζει εξαιρετική οξειδοαναγωγική συμπεριφορά καθώς επίσης και ικανοποιητική δομική και χημική συμβατότητα με την YSZ [197]. Το όριο διαλυτότητας του Nb στη ζirkονία, κυμαίνεται μέχρι και 25%. Η ιοντική αγωγιμότητα της ζirkονίας ενισχυμένη με Nb σε τυπικές θερμοκρασίες λειτουργίας των SOFCs, είναι σχετικά αμελητέα και κυμαίνεται από 10^{-3} έως $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. Η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα της ζirkονίας ενισχυμένης με Nb, είναι επίσης χαμηλή, επειδή το Nb ανάγεται σχρικτά δύσκολα [198].

Τα In_2O_3 και ZrO_2 , σχηματίζουν ένα πλήρως στερεό διάλυμα σε υψηλές θερμοκρασίες. Η ιοντική αγωγιμότητα της ZrO_2 ενισχυμένης με 25 at.% In, δεν είναι χαμηλή ($\sim 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ στους $1000 \text{ }^\circ\text{C}$), αλλά το υλικό, είναι ασταθές σε χαμηλή pO_2 και σε υψηλές θερμοκρασίες [199]. Η διαλυτότητα του Fe_2O_3 στο ZrO_2 , είναι περίπου 4 at.% [200]. Επιπλέον, 20 at.% Fe_2O_3 μπορεί να διαλυθεί σε ζirkονία. Όμως, ένα τέτοιο υλικό με τόσο μεγάλη περιεκτικότητα σε Fe_2O_3 , δεν μπορεί να είναι σταθερό έπειτα από θέρμανσή του στους $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [201]. Η διαλυτότητα των MnO_x στο ZrO_2 , βρέθηκε ότι είναι 12 at.%, μολονότι έχει επίσης αναφερθεί, σε άλλες εργασίες, πως η διαλυτότητα μπορεί να φτάσει έως και 30 at.% [202]. Η διαλυτότητα του NiO στην YSZ, είναι μόλις 2 at.% στους $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ [203].

Μιλώντας γενικότερα, η ενισχυμένη ζirkονία, εμφανίζει χαμηλή ιοντική αγωγιμότητα ($< 0.01 \text{ S cm}^{-1}$) και μέτρια ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα ($< 0.1 \text{ S cm}^{-1}$, παρά την ενίσχυση με κατιόντα χαμηλού σθένους (Πίνακας 4.3). Το ZrO_2 ενισχυμένο με Ti, παρουσιάζεται ως το ένα από τα πλέον υποσχόμενα υλικά. Τα Mn, Fe και Ni, μπορεί να μην είναι ιδανικοί ενισχυτές-υποστρώματα για τη ζirkονία. Η χαμηλή διαλυτότητα του Fe και του Ni, καθιστά δύσκολη τη δημιουργία ενός ενιαίου ηλεκτρονιακά αγωγίμου δικτύου μέσα στο υλικό. Η YSZ ενισχυμένη με Mn, έχει την τάση να συμπεριφέρεται ως ένας MIEC με αξιοσημείωτη ιοντική αγωγιμότητα, κυρίως σε χαμηλές pO_2 . Τα Nb και In, διαθέτουν υψηλή διαλυτότητα, παρόλο που τα στερεά διαλύματα που σχηματίζονται, είναι σχετικά ασταθή σε αναγωγικές συνθήκες.

Ανοδικά ηλεκτρόδια για κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες

Πίνακας 4.4: Ηλεκτρική αγωγιμότητα και αντίσταση πόλωσης ανόδων από οξειδία περοβοκιτικής δομής. Οι θερμοκρασίες στις παρανθέσεις είναι εκφρασμένες σε °C.

Σύσταση υλικών	Ηλεκτρική αγωγιμότητα ($S\ cm^{-1}$)		Αντίσταση πόλωσης της ηλεκτροχημικής ημιαντίδρασης ($\Omega\ cm^2$)		Αναφ.
	ανηγμένα ^{α)}	οξειδωμένα ^{β)}	H ₂	CH ₄	
(i) Οξείδια δομής μονού περοβοκιτη βασισμένα στο χρωμίτη					
La _{0.7} Ca _{0.32} CrO ₃	-	-	86 (850)	-	[247]
La _{0.75} Ca _{0.25} Cr _{0.9} Mg _{0.1} O ₃	-	-	21 (850)	-	
La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.97} V _{0.03} O ₃	-	-	5 (850)	30 (850)	
La _{0.7} Mg _{0.3} CrO ₃	0.17 (800)	3.35 (800)	-	-	[275]
La _{0.75} Sr _{0.2} CrO ₃	7.07 (800)	59.1 (800)	-	-	
La _{0.7} Ca _{0.3} CrO ₃	1.6 (800)	50.1 (800)	-	-	
La _{0.7} Ba _{0.3} CrO ₃	-	2.69 (800)	-	-	
La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.97} V _{0.03} O ₃	-	-	-	28 (850)	[400]
La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.5} Fe _{0.5} O ₃	-	-	1.15 (850)	1.79 (850)	[250]
La _{0.75} Sr _{0.25} Cr _{0.95} Ru _{0.05} O ₃	-	-	68 (860)	170 (855)	[259]
La _{0.7} Sr _{0.3} Cr _{0.5} Ti _{0.5} O ₃	0.02 (800)	-	-	-	[263]
La _{0.7} Sr _{0.3} Cr _{0.8} Ti _{0.2} O ₃	-	-	40 (857)	-	
La _{0.8} Sr _{0.2} CrO ₃	-	-	256 (850)	-	[264]
La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.8} Mn _{0.2} O ₃	-	-	51 (850)	-	
La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.5} Mn _{0.5} O ₃	1.3 (900)	38 (900)	0.26 (900)	0.85 (900)	[265]
La _{0.75} Sr _{0.25} Cr _{0.5} Fe _{0.5} O ₃	-	-	1.15 (850)	-	[250]
La _{0.75} Sr _{0.25} Cr _{0.5} Mn _{0.5} O ₃	-	-	1.4 (800)	2.3 (800)	[401]
	-	-	2.5 (800) ^{γ)}	11 (800)	[267]
	-	-	-	2.62 (900) ^{γ)}	[268]
	0.22 (800)	28.8 (800)	-	-	[275]
	-	-	1.1 (800)	8.1 (800)	[402]
(La _{0.8} Sr _{0.2}) _{0.9} Cr _{0.5} Mn _{0.5} O ₃	-	-	0.18 (900)	-	[240]
(ii) Οξείδια δομής μονού περοβοκιτη βασισμένα στο οξείδιο του τιτανίου					
La _{0.7} Ca _{0.3} TiO ₃	2.7 (900)	-	-	-	[263]
La _{0.4} Ca _{0.6} TiO ₃	60 (900)	-	-	-	

Κεφάλαιο 4^ο

$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$	0.3 (900)	-	-	-
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$	-	-	32 (850)	-
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$	96 (880)	-	-	- [403]
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$	3 (1000)	1 (1000)	-	- [283]
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3^{\text{d)}$	80 (1000)	0.004 (1000)	-	-
	-	-	510 (800)	- [404]
$\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3$	3 (1000)	1 (1000)	-	- [283]
$\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3^{\text{b)}$	200 (1000)	0.03 (1000)	-	-
$\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$	4 (1000)	1.3 (1000)	-	-
$\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3^{\text{b)}$	200 (1000)	0.01 (1000)	-	-
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$	16 (1000)	0.004 (1000)	-	-
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3^{\text{b)}$	360 (1000)	0.03 (1000)	-	-
$\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3^{\text{b)}$	$10^{2.0}$ (900)	101.8 (900)	-	- [313]
$\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_3^{\text{b)}$	-	-	350 (800)	- [404]
$\text{SrTi}_{0.97}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_3$	-	-	700 (800)	-
$\text{Sr}_{0.94}\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$	-	-	52 (850) ^{v)}	- [303]
$\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($0.01 < x < 0.08$)	9–28 (800)	-	-	- [301]
$\text{Sr}_{0.895}\text{Y}_{0.07}\text{TiO}_3$	7–64 (800)	-	-	- [316]
$\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_3$	36–37 (800)	-	-	- [318]
$\text{Y}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($x=0.08, 0.09, 0.12$)	55–74 (800)	-	-	- [309]
$\text{Sr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Ti}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_3$	37 (800)	-	-	- [341]
$\text{Sr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$	45 (800)	-	-	-
$\text{Sr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_3$	13 (800)	-	-	-
$\text{Sr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Ti}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_3$	6 (800)	-	-	-
$\text{Sr}_{0.88}\text{Y}_{0.08}\text{TiO}_3$	64 (800)	-	-	-
$\text{SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3$	$\sim 10^{-0.4}$ (800)	$\sim 10^{-1.2}$ (800)	-	- [405]
$\text{SrTi}_{1.09}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3$	$\sim 10^{-0.8}$ (800)	$\sim 10^{-0.8}$ (800)	-	-
$\text{SrTi}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3$	10–11 (600–900)	-	-	- [406]
$\text{SrTi}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_3$	6–10 (600–900)	-	-	-
$\text{SrTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$	70–90 (600–900)	-	-	-
$\text{Sr}_{0.88}\text{Y}_{0.08}\text{TiO}_{3-\delta}$	$\sim 10^{1.7}$ (800)	~ 0.1 (800)	-	- [407]
$\text{Sr}_{0.85}\text{Y}_{0.10}\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	45 (800)	-	-	-
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-x/2-\delta}$ ($x = 0-0.15$)	7–11 (880)	0–3 (880)	-	- [297]
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_{3-\delta}$	1	2×10^{-5} (800)	-	- [296]
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	0.1 (800)	2×10^{-2} (800)	-	-
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$	0.1 (800)	2 (800)	-	-
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$	2 (800)	20 (800)	0.35 (855) ^{v)}	0.8 (855) ^{v)}

Ανοδικά ηλεκτρόδια για κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες

$\text{La}_x\text{Sr}_{0.9-x}\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0-0.45$)	$10^{-0.55}\sim 10^{0.18}$ (800)	$10^{-0.3}\sim 1$ (800)	-	-	[408]
$\text{Y}_{0.08}\text{Sr}_{0.92}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	0.08 (700)	0.14 (700)	-	-	[326]
$\text{Y}_{0.08}\text{Sr}_{0.92}\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$	0.11 (700)	0.03 (700)	-	-	
$\text{Sr}_{0.925}\text{Y}_{0.05}\text{TiO}_3$	5-13 (800)	-	-	-	[409]
$\text{Sr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{TiO}_3$	3 (800)	-	-	-	
$\text{Sr}_{0.88}\text{Y}_{0.08}\text{TiO}_3$	-	-	2.9 (800) ^γ	-	[410]
$\text{Sr}_{0.9}\text{Ti}_{0.8-x}\text{GaxNb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	7.5-12.4 (630-830)	-	1.3 (800)	-	[305]
$\text{Sr}_{0.9}\text{Ti}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	350 (800)	-	-	-	[315]
$\text{Sr}_{0.84}\text{Y}_{0.04}\text{Ti}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	250 (800)	-	-	-	
$\text{Sr}_{0.88}\text{Y}_{0.08}\text{TiO}_{3-\delta}$	100 (800)	-	-	-	
$\text{La}_2\text{Sr}_4\text{Ti}_6\text{O}_{19-\delta}$	30 (900)	8.5×10^{-4} (900)	2.97 (900)	8.93 (900)	[294]
$\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{11}\text{MnO}_{38-\delta}$	-	-	0.3 (950) ^γ	0.7 (950) ^γ	[295]
$\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{11}\text{Mn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{38-\delta}$	0.5 (900)	10^{-3} (900)	0.2 (900) ^γ	0.57 (900) ^γ	[298, 299]
$\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{11}\text{MnO}_{38-\delta}$	7.8 (900)	-	-	-	[300]
$\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{11}\text{Mn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{O}_{38-\delta}$	7.7 (900)	-	-	-	
$\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{11}\text{Mn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{38-\delta}$	7.4 (900)	-	-	-	
$\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{11}\text{Mn}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{O}_{38-\delta}$	7.0 (900)	-	-	-	
$\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{11}\text{GaO}_{38-\delta}$	6.8 (900)	-	-	-	
$\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{12}\text{O}_{36}$	5.1 (870)	-	1.4 (850) ^γ	-	[282]
$\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{11}\text{Mn}_1\text{O}_{36}$	0.3 (870)	-	5.5 (850) ^γ	-	
$\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{11}\text{Fe}_1\text{O}_{36}$	0.6 (870)	-	4.8 (850) ^γ	-	
$\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{11}\text{Al}_1\text{O}_{36}$	2.0 (870)	-	3.7 (850) ^γ	-	
$\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{11}\text{Mg}_1\text{O}_{36}$	7.3 (870)	-	26 (850) ^γ	-	
$\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{11}\text{Ga}_1\text{O}_{36}$	1.8 (870)	-	2.9 (850) ^γ	-	
$\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{11}\text{Sc}_1\text{O}_{36}$	6.8 (870)	-	2.9 (850) ^γ	-	
$\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$ ($x=0.03-0.10$)	40-200 (800)	~ 40 (800)	-	-	[307, 308]
$\text{La}_2\text{Sr}_4\text{Ti}_{5.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{19-\delta}$	9 (800)	-	0.5 (900)	1.2 (900)	[306]
$\text{La}_2\text{Sr}_4\text{Ti}_{5.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_{19-\delta}$	9 (800)	-	1.4 (900)	4.1 (900)	
(iii) Οξειδια δομής περοβοκιτη βασισμένα στο οξειδιο του βαναδιου					
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{VO}_3$	45 (800)	120 (25)	-	-	[411]
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{VO}_3$	120 (800)	300 (25)	-	-	
$\text{La}_{0.9}\text{VO}_3$	2.9 (800)	3.3 (25)	-	-	
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{VO}_3$	-	-	0.86 (900)	-	[353]
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{VO}_3$	-	-	1.08 (900)	-	
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{VO}_3$	-	-	0.74 (900)	1.4 (900)	
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{VO}_3$	-	-	1.12 (900)	-	
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{VO}_3$	-	-	0.43 (900)	-	[359]
$\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$)	2-13 (700)	$\sim 10^{-3}$ (700)	-	-	[368]
SrVO_3	800 (800)	-	-	-	[342]
$\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{VO}_3$	770 (800)	-	-	-	

Κεφάλαιο 4^ο

La _{0.5} Sr _{0.5} VO ₃	300 (800)	-	-	-	
La _{0.7} Sr _{0.3} VO ₃	150 (800)	-	-	-	
LaVO ₃	5.5 (800)	-	-	-	
CaV _{0.5} Mo _{0.5} O ₃	500-1800 (25-800)	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁴ (800-900)	-	-	[360]
SrV _{0.5} Mo _{0.5} O ₃	280-450 (25-900)	10 ⁻⁹ -10 ⁻⁵ (500-950)	-	-	[361]
Ce _{0.9} Sr _{0.1} VO ₃	0.4 (700)	-	-	-	[364]
CeVO ₃	0.09 (600)	-	-	-	[362]
Ce _{0.85} Sr _{0.15} VO ₃	2.7 (700)	1.5 (700)	-	-	
Ce _{0.9} Sr _{0.1} V _{0.5} Cr _{0.5} O ₃	6.5 (850)	-	-	-	[365]
Οξειδία δομής διπλού περοβοκίτη					
Sr ₂ Mn _{0.8} Nb _{1.2} O ₆	8 × 10 ⁻³ (900)	0.36 (900)	-	-	[369]
SrMn _{0.5} Nb _{0.5} O _{3-δ}	3.1 × 10 ⁻² (900)	1.23 (900)	-	-	[370]
Sr ₂ MgMo _{0.8} Nb _{0.2} O _{6-δ}	0.64 (800)	-	-	-	[393]
Sr ₂ MgMo _{0.5} Nb _{0.5} O _{6-δ}	0.29 (800)	-	-	-	
Sr ₂ MgMo _{0.6} W _{0.4} O _{6-δ}	0.12(800)	-	-	-	
Sr ₂ MgWO _{6-δ}	4 × 10 ⁻⁴ (800)	-	-	-	
Sr ₂ FeNbO ₆	2.39 (900)	0.03 (900)	-	-	[371]
Sr ₂ MgMoO _{6-δ}	4-8 (800)	-	-	-	[372, 374]
	0.8 (800)	0.003 (800)	-	-	[381]
	-	-	0.41 (900)	-	[373]
	2.13 (800)	-	-	-	[393]
	0.19 (800)	7.7 × 10 ⁻⁴ (800)	-	-	[382]
Sr ₂ Mg _{0.95} Al _{0.05} MoO _{6-δ}	5.3 (800)	-	-	-	[387]
Sr ₂ CoMoO _{6-δ}	1.17 (800)	0.14 (800)	-	-	[388]
Sr ₂ Fe _{1.5} Mo _{0.5} O _{6-δ}	310 (780)	550 (780)	0.14 (800)	-	[412]
Sr ₂ Fe _{4/3} Mo _{2/3} O _{6-δ}	16 (800)	-	-	-	[391]
Ca ₂ FeMoO _{6-δ}	416 (800)	-	-	-	[385]
Sr ₂ FeMoO _{6-δ}	222 (800)	-	-	-	
Ba ₂ FeMoO _{6-δ}	25 (800)	-	-	-	
Sr ₂ NiMoO _{6-δ}	1.11 (800)	0.09 (800)	-	-	[390]
Sr ₂ CoMoO _{6-δ}	4.76 (800)	0.20 (800)	-	-	

α) Τιμές σε αναγωγικό περιβάλλον (π.χ. αέριο σύνθεσης), β) Τιμές σε οξειδωτικό περιβάλλον (π.χ. αέρας), γ) Χρησιμοποιήθηκαν σύνθετα ηλεκτρόδια, δ) Τα δείγματα παρασκευάστηκαν σε αναγωγικές συνθήκες.

4.6.1.2 Οξειδία δομής φθορίτη βασισμένα σε δημητρία

Εκτός από το βοηθητικό ρόλο που μπορεί να διαδραματίσει η δημητρία ως ηλεκτροκαταλύτης στα κεραμομεταλλικά μίγματα Ni και Cu που χρησιμοποιούνται ως ανοδικά ηλεκτρόδια, η ενισχυμένη ή μη δημητρία, θα μπορούσε, από μόνη της, να διαδραματίσει το ρόλο του ανοδικού ηλεκτροδίου σε SOFCs (Πίνακας 4.3). Το Ce στη δημητρία, είναι μερικώς ανηγμένο από Ce⁴⁺ σε Ce³⁺ σε ανοδικές συνθήκες σε μία SOFC, το

οποίο έχει ως αποτέλεσμα να επιδεικνύει σημαντική ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Η ενίσχυση της δημητριάς με κατιόντα, οδηγεί επίσης σε ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Η υψηλή αγωγιμότητα της ενισχυμένης με γαδολίνια ή σαμάρια δημητριάς, αποδίδεται στις παρόμοιες τάξης μεγέθους ιοντικές ακτίνες μεταξύ των κατιόντων του ενισχυτή και του δημητρίου. Δημητρία ενισχυμένη με La, παρασκευάστηκε μέσω μίας μεθόδου συγκαταβύθισης, όπου τα La^{3+} θεωρήθηκε ότι διασκορπίστηκαν τυχαία στο κρυσταλλικό πλέγμα του Ce [204]. Ενώ η αγωγιμότητα της ενισχυμένης με Tb δημητριάς ήταν χαμηλότερη από άλλες περιπτώσεις ενίσχυσης της δημητριάς, το οξειδοαναγωγικό ζεύγος $\text{Tb}^{4+}/\text{Tb}^{3+}$, θεωρήθηκε ότι ως το πλέον ιδανικό, για συνθήκες λειτουργίας SOFC [205]. Η ενισχυμένη δημητρία, έχει σχετικά χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα αλλά, προς μεγάλη έκπληξη, τα ανοδικά ηλεκτρόδια SOFC που βασίζονται σε δημητρία, επιδεικνύουν μέτρια απόδοση κυψέλης καυσίμου, ακόμα και στην περίπτωση που δεν υπάρχει κάποια ηλεκτρονιακά αγωγή φάση. Με άνοδο $\text{Ce}_{0.6}(\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_2$, επιτεύχθηκε μέγιστη πυκνότητα ισχύος, P_{\max} , ίση με 0.62 Wcm^{-2} στους $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ με τροφοδοσία H_2 και υδρατμών. Η απόδοση, αυξήθηκε, μετά από σχετική οξειδωτική επεξεργασία της ανόδου [206, 207]. Η R_p της ανόδου $\text{Ce}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, ήταν $30 \Omega \text{ cm}^{-2}$, με τροφοδοσία CH_4 και μικρής ποσότητας υδρατμών στους $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [208]. Μια πρόσφατη εργασία, έδειξε ότι τα ανοδικά ηλεκτρόδια της μορφής $\text{Ce}(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}_2 - \text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Mn})\text{O}_3$, πέτυχαν μέγιστη παραγωγή ισχύος 1 Wcm^{-2} στους $800 \text{ }^\circ\text{C}$, όταν τροφοδοτήθηκαν με C_3H_8 και C_4H_{10} [48]. Η GDC (δημητρία ενισχυμένη με γαδολίνια), είναι καταλυτικά ενεργή, ως προς την οξείδωση του CH_4 , ενώ σημαντικό είναι επίσης το γεγονός ότι δεν παρουσιάζονται προβλήματα εναπόθεσης άνθρακα [142, 158]. Γενικά, η ηλεκτρική αγωγιμότητα των οξειδίων που βασίζονται σε δημητρία, δεν είναι αρκετά υψηλή, ώστε να ικανοποιεί τα κριτήρια αγωγιμότητας, όπως προαναφέρθηκαν νωρίτερα στην ενότητα 4. Σε ότι αφορά την ηλεκτρική αγωγιμότητα, τα κεραμομεταλλικά μίγματα που βασίζονται στη δημητρία και χρησιμοποιούνται ως ανοδικά ηλεκτρόδια, προτιμώνται κατά βάση, σε σύγκριση με ανόδους βασισμένες σε καθαρά, ή μικτά οξείδια της δημητριάς.

4.7 Οξείδια δομής Ρουτίλιου

Στην τετραγωνική δομή του ρουτίλιου, τα ανιόντα είναι διατεταγμένα σε μια παραμορφωμένη εξαγωνική δομή, ενώ οι οκταεδρικές θέσεις, καταλαμβάνονται από τα κατιόντα. Οι κοινές οκταεδρικές ακμές, βοηθούν στη μεταφορά των ηλεκτρονίων και οδηγούν σε υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Οι ηλεκτρονιακές αγωγιμότητες των οξειδίων της δομής ρουτίλιου, αποτυπώνονται στον Πίνακα 4.3. Κενές πλεγματικές θέσεις οξυγόνου μπορούν να δημιουργηθούν σε οξείδια της δομής του ρουτίλιου. Όμως, η

κινητικότητα των κενών πλεγματικών θέσεων του οξυγόνου στα οξειδία της δομής του ρουτιλίου, είναι σχετικά χαμηλή, σε σύγκριση με άλλου τύπου οξειδία. Η αιτία είναι ότι τα οκτάεδρα των ανιόντων του οξυγόνου, θα πρέπει να περιστραφούν για να μπορούν οι πλεγματικές θέσεις του οξυγόνου να εναλλάσσονται. Η περιστροφή των κοινών οκταεδρικών ακμών στη δομή του ρουτιλίου, είναι πιο δύσκολο να πραγματοποιηθεί, σε σύγκριση με τις κοινές οκταεδρικές γωνίες της περίπτωσης των οξειδίων που εμφανίζουν τη δομή του περοβοκίτη. Αυτός μπορεί να είναι και ο λόγος που το TiO_2 παρουσιάζει χαμηλή ιοντική αγωγιμότητα. Το NbO_2 , που είναι η ανηγμένη μορφή του Nb_2O_5 , αναμιγνύεται πλήρως με το TiO_2 , σε θερμοκρασίες από 900 ως 1300 °C. Η αγωγιμότητα του στερεού διαλύματος $\text{TiO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$, έφτασε τα $\sim 10^2 \text{ S cm}^{-1}$ στους 1000 °C. Ωστόσο όμως, η κινητική των αντιδράσεών του, ήταν πολύ χαμηλή, τόσο παρουσία H_2 όσο και CH_4 (Πίνακας 4.3). Το CrNbO_4 , ανάχθηκε ελαφρώς σε $\text{CrNbO}_{3.96}$ στους 950 °C, όταν εκτέθηκε σε 5% H_2/Ar . Η μικρή ποσότητα των πλεγματικών θέσεων του οξυγόνου, δεν ενίσχυσε την αγωγιμότητα των ιόντων οξυγόνου, αλλά βελτίωσε την ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα κατά 3-4 τάξεις μεγέθους. Η ενσωμάτωση του Cr_2O_3 στο $\text{TiO}_2\text{-NbO}_2$, κατέστησε το υλικό οξειδοαναγωγικά σταθερό και αύξησε την ηλεκτρική αγωγιμότητα κατά μία τάξη μεγέθους [209, 210]. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής (TEC) του ανηγμένου μικτού οξειδίου $\text{TiO}_2\text{-NbO}_2$ και του $\text{Ti}_{1-2x}\text{Cr}_x\text{Nb}_x\text{O}_2$, υπολογίστηκαν 2.3×10^{-6} και $5.6\text{-}8.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ αντίστοιχα, τιμές οι οποίες αντιστοιχούν μόλις στο ένα όγδοο της αντίστοιχης τιμής του συντελεστή θερμικής διαστολής της YSZ [10, 209].

4.8 Tungsten bronze

Η συγκεκριμένη δομή, είναι δυνατό να προκύψει από την περοβοκίτικη δομή, περιστρέφοντας ορισμένα από τα MO_6 οκτάεδρα. Η παραμόρφωση των οκταέδρων αυτών, οδηγεί στην επιμήκυνση ορισμένων B - O δεσμών, ενώ άλλοι συμπιέζονται. Η διασύνδεση των συμπιεσμένων δεσμών B-O, μπορεί να προσφέρει ένα ενιαίο μονοπάτι για τη μεταφορά φορτίου, οδηγώντας πιθανώς σε υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Οι βασισμένες στη συγκεκριμένη δομή ενώσεις του Na, Na_xWO_3 , είναι ιστορικά γνωστές, για την πολύ υψηλή ηλεκτρική τους αγωγιμότητα ($\sim 10^3 \text{ S cm}^{-1}$) [211, 212]. Πρόσφατα, ένα τροποποιημένο Na_xWO_3 , εισήχθη μέσα σε πορώδη σκελετό YSZ μέσω της διεργασίας της διήθησης, με σκοπό να λειτουργήσει ως μία ηλεκτρονιακά αγωγήμη φάση. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυτών των υλικών, ήταν υψηλή και έφθασε μέχρι 130 S cm^{-1} . Η R_p αυτής της σύνθετης ανόδου $\text{Na}_{0.8}\text{WO}_3\text{-YSZ}$ σε H_2 παρουσία μικρής ποσότητας υδρατμών στους 700 °C, ήταν περίπου ίση με $1.1 \Omega \text{ cm}^2$. Όμως, σε αυτές τις συνθήκες, το υλικό ανήχθη σε μεταλλικό W, πάνω από τους 800 °C [213]. Οξειδία με το γενικό τύπο $\text{A}_2\text{BM}_5\text{O}_{15}$ ($M=\text{Nb, Ta, Mo, W}$ και τα A και B= Ba, Na,

κτλ), έχουν επίσης τη συγκεκριμένη δομή Tungsten bronze. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των υλικών με αυτή τη δομή σε αναγωγικές συνθήκες, είναι περίπου 4 τάξεις μεγέθους υψηλότερη, σε σύγκριση με την αντίστοιχη στην περίπτωση που το υλικό αυτά είναι εκτεθειμένα στον αέρα. Το υλικό $\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.4}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$, εμφανίζει την υψηλότερη αγωγιμότητα (10 S cm^{-1} για $p\text{O}_2=10^{-20}$ bar στους $930 \text{ }^\circ\text{C}$) ανάμεσα σε άλλα υλικά με την ίδια δομή, όπως τα $(\text{Ba, Sr, Ca, La})_{0.6}\text{M}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Ni, Mg, Mn, Fe, Cr, In, Sn}$), τα οποία και παρατίθενται στον Πίνακα 4.3. Η αγωγιμότητα σε ατμοσφαιρικό αέρα ήταν μόλις $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ στους $930 \text{ }^\circ\text{C}$, υποδηλώνοντας ότι παρήχθησαν πολύ λίγες πλεγματικές θέσεις οξυγόνου. Η αγωγιμότητα αυξήθηκε με μείωση της $p\text{O}_2$ και προσέγγισε την τιμή $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ για $p\text{O}_2 < 10^{-17}$ bar. Η απόδοση ανόδων SOFC με αυτή τη μορφή, είναι αρκετά χαμηλή. Η R_p του $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, βρέθηκε περίπου ίση με $28 \Omega \text{ cm}^{-2}$ στους $930 \text{ }^\circ\text{C}$ [214]. Η ενίσχυση αυτών των υλικών με Mn, μείωσε την R_p του ηλεκτροδίου, αλλά η κινητική των αντιδράσεων, ήταν ακόμη χαμηλή, σε σύγκριση με τα οξείδια της δομής του φθορίτη, όπως η ενισχυμένη ζirkονία και η ενισχυμένη δημητρία. Παρ' όλα αυτά, ο συντελεστής θερμικής διαστολής αυτών των οξειδίων (π.χ. $6.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ για $\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.4}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$), είναι σημαντικά χαμηλότερος, από τον αντίστοιχο της ζirkονίας [214].

4.9 Πυροχλωρίτης

Τα οξείδια τύπου πυροχλωρίτη, $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, μπορούν να προκύψουν από φθορίτες με απομάκρυνση του 1/8 των ιόντων του οξυγόνου και αναδιάταξη των δύο κατιόντων και των ανιόντων του οξυγόνου. Η δομή $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ του πυροχλωρίτη, σχηματίζεται αν το μέγεθος της ακτίνας του κατιόντος ενός από τα δύο κατιόντα, βρίσκεται σε ένα συγκεκριμένο εύρος. Οι αναγνώστες που ενδιαφέρονται για τη δομή του πυροχλωρίτη, συνιστάται να μελετήσουν την ανασκόπηση του Wuensch στα υλικά $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{A}=\text{Y, Gd, Sc, Yb, Ca, κτλ. B}=\text{Sn, Ti, Zr, κτλ.}$) [215]. Η προοδευτική αντικατάσταση των B θέσεων του $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ υλικού με μεγαλύτερα B' ιόντα, οδηγεί τη δομή του πυροχλωρίτη σε πλήρη αταξία, αυξάνοντας έτσι την ιοντική αγωγιμότητα σε τιμές μεγαλύτερες από $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ στους $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Ο πυροχλωρίτης $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (GT), είχε θεωρηθεί ως πιθανό ανοδικό ηλεκτρόδιο για SOFC. Τόσο η τάξη μεγέθους όσο και ο τύπος της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, βρέθηκε να επηρεάζονται από το μέγεθος του ενισχυτή, τη θέση που θα τοποθετηθεί ο ενισχυτής και την πυκνότητα του ενισχυτή [216]. Η ενίσχυση με Ca στην A θέση του $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, βρέθηκε να αυξάνει την ιοντική αγωγιμότητα έως και δύο τάξεις μεγέθους. Σε αντίθεση με το Ca, εξαιτίας του μεγάλου μεγέθους του ενισχυτή και της μη συμβατότητας, η ενίσχυση με Sr και Mg, οδήγησε σε μείωση της ιοντικής αγωγιμότητας, αλλά σε αύξηση της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας. Μερικά οξείδια της δομής

των πυροχλωριτών, επιδεικνύουν σημαντική ιοντική αγωγιμότητα. Η ιοντική αγωγιμότητα των Gd_2TiO_7 [217], $(Yb_{1-x}Nd_x)_2(Ce_{1-0.88x}Zr_{0.88x})_2O_7$ [218] και $Gd_{2-y}La_yZr_2O_7$ [219], αναφέρθηκε πως ήταν $10^{-2} S cm^{-1}$ στους 1000 °C, $0.66-17 \times 10^{-3} S cm^{-1}$ στους 800 °C και $5 \times 10^{-3} S cm^{-1}$ στους 800 °C αντίστοιχα. Το Gd_2TiO_7 , επιδεικνύει υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα ($\sim 100 S cm^{-1}$) ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου [220]. Για το λόγο αυτό, το στερεό διάλυμα $Gd_2Ti_2O_7-Gd_2Mo_2O_7$, θεωρείται πως πρέπει να επιδεικνύει συμπεριφορά μεικτού ιοντικού ηλεκτρονιακού αγωγού (MIEC), μια ιδιότητα που είναι γενικότερα επιθυμητή για τις ανόδους SOFCs άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακα.

Το υλικό με τη δομή του πυροχλωρίτη $Pr_2Zr_2O_7$, που έχει τροποποιηθεί με Mn και Ce στη B θέση, ήταν ένας μικτός ηλεκτρονιακός και ιοντικός αγωγός, MIEC, αλλά η αγωγιμότητα του βρέθηκε χαμηλή και επομένως ακατάλληλη για να αποτελέσει υλικό ανόδου σε SOFC [221]. Αντιστάσεις ηλεκτροδίου R_p ίσες με $0.2 \Omega cm^{-2}$ στους 950 °C, έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία για το υλικό $Gd_2Ti_{1.4}Mo_{0.6}O_7$, που χρησιμοποιήθηκε ως ανοδικό ηλεκτρόδιο σε ατμόσφαιρα υδρογόνου με μικρή περιεκτικότητα H_2S [222]. Η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του υλικού $(Nd_{1-x}Gd_x)_2(Ce_{1-x}Zr_x)_2O_7$, κυμαινόταν μεταξύ 5×10^{-3} έως $1.6 \times 10^{-2} S cm^{-1}$. Δεν αναφέρθηκαν όμως δεδομένα σε αναγωγικές συνθήκες [223]. Αυτά τα στερεά διαλύματα, επιδεικνύουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οποία όμως ισχύει μόνο σε σχετικά υψηλές μερικές πιέσεις οξυγόνου (pO_2). Επιπλέον, τα όρια αλλαγής φάσης, εξαρτώνται σημαντικά από τη θερμοκρασία. Το στερεό διάλυμα $Gd_2(Ti_{1-x}Mo_x)_2O_7$, διασπάται σε Gd_2TiO_7 και Gd_2MoO_6 , όταν πυρώθηκε στους 1000 °C για 10 h. Το μίγμα αυτό, επανασυστάθηκε στο αρχικό στερεό διάλυμα $Gd_2(Ti_{1-x}Mo_x)_2O_7$, όταν θερμάνθηκε παρουσία H_2 στους 1000 °C για 10 ώρες [222]. Η ενίσχυση με 10% Sc στα στερεά διαλύματα $Gd_2Ti_2O_7-Gd_2Mo_2O_7$, $Gd_2Ti_{0.6}Mo_{1.2}Sc_{0.2}O_7$, βρέθηκε πως σταθεροποιεί την πυροχλωριτική δομή, όταν εκτέθηκε σε συνθήκες μίγματος H_2 - υδρατμών για 24 ώρες. Σε πειράματα που διεξήχθησαν σε μοναδιαία κυψέλη καυσίμου χρησιμοποιώντας ως άνοδο το υλικό $Gd_2Ti_{0.6}Mo_{1.2}Sc_{0.2}O_7$ και Pt ως κάθοδο, η μέγιστη παραγωγή πυκνότητας ισχύος, P_{max} , ήταν ίση με 9.5 και 1.8 $mW cm^{-2}$ στους 932 °C με τροφοδοσία H_2 και υδρατμών και τροφοδοσία μεθανίου και υδρατμών αντίστοιχα [224]. Η σχετική μελέτη χημικής συμβατότητας μεταξύ των υλικών $Gd_2(Ti_{1-x}Mo_x)_2O_7$ και YSZ, δεν έδειξε σημαντικές αντιδράσεις στην επιφάνεια των υλικών σε αναγωγικές συνθήκες στους 1000 °C για πάνω από 1000 h [221]. Τα οξείδια με τη δομή του πυροχλωρίτη που αναφέρθηκαν έως σήμερα, είτε είναι ασταθή οξειδοαναγωγικά, είτε έχουν χαμηλή αγωγιμότητα.

4.10 Μικτά οξειδία περοβοκιτικής δομής

Οι περοβοκίτες με γενικό χημικό τύπο ABO_3 , αποτελούνται από κοινά BO_6 οκτάεδρα, τα οποία είναι τοποθετημένα στις γωνίες μαζί με κατιόντα A στις γωνίες της μοναδιαίας κυψελίδας. Η δομή του περοβοκίτη, μπορεί να υιοθετήσει σημαντικές πλεγματικές ατέλειες μεταξύ των μηκών των δεσμών του A οξυγόνου και B οξυγόνου και να περιλαμβάνει περισσότερες από μία A θέσεις και ή B θέσεις για τα κατιόντα. Η μεγάλη ποικιλία των κατιόντων που θα μπορούσαν να ενσωματωθούν στις κενές πλεγματικές θέσεις και στη δομή, έχουν επεκτείνει την οικογένεια των υλικών με δομή περοβοκίτη ακόμα περισσότερο. Μερικά περοβοκιτικά οξειδία, μπορούν να περιλαμβάνουν μια υψηλή περιεκτικότητα σε κενές πλεγματικές θέσεις οξυγόνου, καθιστώντας έτσι αυτά τα υλικά πιθανούς αγωγούς ιόντων οξυγόνου. Γενικά, οι περοβοκίτες επιτρέπουν στα κατιόντα των μετάλλων μετάπτωσης της πρώτης σειράς του περιοδικού πίνακα, να εισαχθούν στη θέση B και τα κατιόντα των σπάνιων γαιών ή και των λανθανιδών, στη θέση A. Τα κατιόντα μετάλλων μετάπτωσης της πρώτης σειράς, εμφανίζονται, συνήθως, σε πολλαπλά σθένη, ανάλογα με τη μερική πίεση του οξυγόνου, pO_2 . Αυτό, μπορεί ίσως να αποτελεί την αιτία της υψηλής ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας, στην περίπτωση κατά την οποία τα ηλεκτρόνια είναι καλά διασκορπισμένα. Ο Goudenough, σε μια συστηματική ανασκόπηση, αναφέρθηκε στα φαινόμενα μεταφοράς των ηλεκτρονίων στα οξειδία της περοβοκιτικής μορφής [239].

Τα περοβοκιτικά υλικά, μπορούν να καλύψουν το συνολικό φάσμα των απαιτούμενων υλικών, για την κατασκευή όλων των τμημάτων μιας SOFC (στερεοί ηλεκτρολύτες, ανοδικά/καθοδικά ηλεκτρόδια και ηλεκτρικές διασυνδέσεις). Από την άλλη μεριά, έχουν, επίσης, αναπτυχθεί μοναδιαίες κυψέλες καυσίμου, οι οποίες βασίζονται εξ' ολοκλήρου σε περοβοκιτικά υλικά [240]. Τα ενισχυμένα περοβοκιτικά οξειδία λανθανίου και χρωμίου, όπως το ενισχυμένο με Sr $LaCrO_3$, χρησιμοποιούνται εκτενώς, ως υλικά διασύνδεσης, στις SOFCs. Το υλικό $LaGaO_3$ (LSGM) ενισχυμένο με Sr και Mg, αποτελεί ένα καλό υλικό για στερεός ηλεκτρολύτη σε κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων. Παρ' όλα αυτά, η μηχανική του αντοχή και η χημική του σταθερότητα είναι υποδεέστερη, σε σύγκριση με την YSZ. Οι περοβοκίτες μαγγανίου, σιδήρου και κοβαλτίου, έχουν μέτρια ιοντική αγωγιμότητα, αλλά υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Οι παραπάνω περοβοκίτες, είναι ευρέως γνωστοί ως πολύ καλά υλικά για χρήση τους ως καθοδικά ηλεκτρόδια σε SOFCs. Τα περοβοκιτικά υλικά $LaMnO_3$ και $LaCo(Fe)O_3$ ενισχυμένα με στρόντιο, θεωρούνται ως υλικά τελευταίας τεχνολογίας για καθοδικά ηλεκτρόδια σε εφαρμογές SOFCs υψηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών αντίστοιχα. Από την άλλη μεριά, τα περοβοκιτικά υλικά με κοβάλτιο,

σίδηρο, μαγγάνιο και νικέλιο, διασπώνται σε pO_2 της τάξης των 10^{-7} , 10^{-17} , 10^{-15} , και 10^{-4} bar, αντίστοιχα [241, 242]. Επιπλέον, δεν υπάρχουν πολλά περοβοκίτικα υλικά που να θεωρούνται κατάλληλα για εφαρμογή τους ως ανοδικά ηλεκτρόδια σε SOFCs, λόγω της αμφίβολης χημικής σταθερότητας και ηλεκτρονιακής αγωγιμότητάς τους σε αναγωγικές συνθήκες. Στις επόμενες ενότητες, αναλύονται διεξοδικά οι απλοί περοβοκίτες χρωμίου (4.10.1), τιτανίου (4.10.2) και βαναδίου (4.10.3), καθώς και οι διπλοί περοβοκίτες που βασίζονται στο μολυβδαίνιο (4.10.4).

4.10.1 Περοβοκίτικα Οξειδία Χρωμίου

Οι περοβοκίτικης δομής χρωμίτες λανθανίου (LC) ενισχυμένοι με Sr ή Ca, χρησιμοποιούνται ως υλικά διασύνδεσης σε SOFCs. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του περοβοκίτη $LaCrO_3$ ενισχυμένου με Sr (LSC), είναι περίπου $20 S cm^{-1}$ σε ατμοσφαιρικό αέρα. Ωστόσο, η εν λόγω ηλεκτρική αγωγιμότητα, μειώνεται σε αναγωγικές συνθήκες [243]. Επίσης, αξίζει να αναφερθεί ότι υπάρχει πολύ καλή συμβατότητα του συντελεστή θερμικής διαστολής TEC, ανάμεσα στο περοβοκίτικης δομής LSC οξείδιο και το YSZ, όταν βέβαια είναι εφικτό να μπορεί να ελεγχτεί το περιεχόμενο του Sr στον περοβοκίτη LSC. Η πυροσυσσωμάτωση του περοβοκίτη LSC στον ηλεκτρολύτη (π.χ. YSZ), είναι, γενικότερα, πολύ χαμηλή. Πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης οξείδωσης (TPO), κατέδειξαν τη μη καταλληλότητα αυτών των υλικών, όσον αφορά στην καταλυτική τους ενεργότητα, για την αντίδραση αναμόρφωσης και απευθείας οξείδωσης του CH_4 , υποδηλώνοντας ότι ο LSC, είναι ουσιαστικά ανενεργός για την οξείδωση των καυσίμων. Επιπλέον, δεν ανιχνεύτηκε σχηματισμός άνθρακα στην περίπτωση του περοβοκίτη $La_{0.8}Ca_{0.2}CrO_3$ [244–246]. Ο περοβοκίτης LSC, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρωτογενές υλικό για περαιτέρω ενίσχυση της θέσης B και για όσο χρονικό διάστημα διατηρείται η εξαιρετική χημική του σταθερότητα. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα, καθώς επίσης και η R_p των ενισχυμένων περοβοκίτικων LSC υλικών, αποτυπώνονται στον Πίνακα 4.4.

Η R_p του ηλεκτροδίου $LaCrO_3$ ενισχυμένου με Ca (LCC), ήταν περίπου $86 \Omega cm^{-2}$ στους $850^\circ C$ υπό ατμόσφαιρα H_2 . Η R_p του ηλεκτροδίου, μειώθηκε σε $21 \Omega cm^{-2}$, όταν η B θέση του υλικού LCC ενισχύθηκε με 10% Mg. Η R_p μειώθηκε περαιτέρω στα $5 \Omega cm^{-2}$ παρουσία H_2 και στα $30 \Omega cm^{-2}$ παρουσία CH_4 , αντικαθιστώντας το Cr με 3% V. Ο περοβοκίτης $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.97}V_{0.03}O_3$, αντέδρασε με την YSZ και σχημάτισε φάσεις $SrZrO_3$, οι οποίες δεν είναι ηλεκτρονιακά αγωγιμες και επιπλέον, φαίνεται να διαλύονται μετά από θερμική κατεργασία στους $1000^\circ C$ για 1000 h [247]. Τα μέταλλα μετάπτωσης της πρώτης σειράς του

περιοδικού πίνακα, όπως Fe, Mn, Co, και Ni, σχηματίζουν οξειδοαναγωγικά ζεύγη και κενές πλεγματικές θέσεις οξυγόνου, οι οποίες διευκολύνουν τη μεταφορά των ηλεκτρονίων και των ιόντων. Το υλικό $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Cr}_{0.85}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$, μπορεί να παρασκευαστεί όπως ένας μοναδιαίος περοβοκίτη [248]. Μελέτες θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής (TPR) του υλικού $\text{LaCr}_{0.9}\text{TM}_{0.1}\text{O}_3$ (TM=Mn, Fe, Co, Ni) εκτεθειμένου σε πλούσια σε CH_4 καύσιμα, έδειξαν ότι το Co και το Mn ήταν τα λιγότερο αποτελεσματικά, ως προς στην οξείδωση του CH_4 , σε σύγκριση με το Ni. Γενικότερα, όλα τα υλικά του περοβοκίτικου τύπου $\text{LaCr}_{0.9}\text{TM}_{0.1}\text{O}_3$ (TM=μέταλλα μετάπτωσης), βρέθηκε ότι ανθίστανται στην εναπόθεση άνθρακα, εκτός από το $\text{LaCr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ [249]. Οι Tao και Irvine, επιβεβαίωσαν το σχηματισμό άνθρακα στον περοβοκίτη $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, όταν χρησιμοποίησαν μίγματα τροφοδοσίας μεθανίου νερού και μεθανίου οξυγόνου, σε θερμοκρασίες λειτουργίας υψηλότερες από 900 °C [250]. Επιπροσθέτως, ο περοβοκίτης LSC ενισχυμένος με Fe [251-253] και Co [254], διασπάται σε δευτερεύουσες φάσεις, όταν κατεργάζεται θερμικά για μεγάλο χρονικό διάστημα σε αναγωγικές συνθήκες. Μετρήσεις θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA), έδειξαν ότι ο περοβοκίτης $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x < 0.5$) ήταν σταθερός σε συνθήκες H_2 -υδρατμών και σε θερμοκρασίες μικρότερες των 900 °C και επιπλέον, ήταν καταλυτικά ενεργός, ως προς την οξείδωση του CH_4 σε μίγματα $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-He}$ [255, 256].

Όπως αναφέρθηκε στις Ενότητες 4.2 και 4.3, το Ru είναι ένας πολύ καλός καταλύτης πυρόλυσης και αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων. Προκειμένου να αποφευχθεί ενδεχόμενη απώλεια Ru, εξαιτίας της μετάβασης του σε RuO_2 , χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της στιγμαϊάς πυροσυσσωμάτωσης για τη σύνθεση του περοβοκίτη $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_3$ (LSCR) [260].

Το περοβοκίτικο υλικό $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_3$, βρέθηκε ότι ήταν ανθεκτικό στην εναπόθεση άνθρακα. Ωστόσο όμως, η R_p του ηλεκτροδίου σε τροφοδοσία CH_4 -υδρατμών, ήταν της τάξης των $10^2 \Omega \text{ cm}^{-2}$ σε θερμοκρασία 850-970 °C. Η χρήση μιας σύνθετης ανόδου του περοβοκίτη LSCR με YSZ, μείωσε την R_p στα $\sim 25 \Omega \text{ cm}^{-2}$ [257]. Τα διάφορα νανοσωματίδια Ru, κατακρημνίστηκαν από τον περοβοκίτη LSCR, σε υψηλές περιεκτικότητες Ru, κατά τη θέρμανση παρουσία H_2 [261]. Μία μοναδιαία κυψέλη καυσίμου υποστηριγμένη σε περοβοκίτη LSGM με άνοδο από μίγμα LSCR - GDC, επέδειξε P_{\max} ίση με 0.19, 0.26 και 0.40 W cm^{-2} στους 800 °C σε 0.7 V κατά τις περιπτώσεις με τροφοδοσία αερίου μίγματος αεριοποίησης άνθρακα με υδρατμούς, χωρίς υδρατμούς και παρουσία H_2 , αντίστοιχα [262].

Από μετρήσεις του συντελεστή θερμικής διαστολής, βρέθηκε ότι ο περοβοκίτης $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ήταν οξειδοαναγωγικά σταθερός. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής των περοβοκίτων $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$ και $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$, ήταν ίσος με 10.1×10^{-6} και $11.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, αντίστοιχα [263]. Η αντικατάσταση του Cr από Ti, διατηρεί τη χημική σταθερότητα, αλλά μειώνει, σχετικά, την ηλεκτρική αγωγιμότητα του περοβοκίτη LCC. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του περοβοκίτη $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$, κυμάνθηκε μεταξύ 2×10^{-4} και $2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ [263], πολύ χαμηλότερη σε σχέση με την τιμή 0.1 S cm^{-1} η οποία απαιτείται στην περίπτωση των ηλεκτροδίων για εφαρμογές σε SOFCs [190]. Ο μη στοιχειομετρικός συντελεστής του οξυγόνου (δ) του περοβοκίτη $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (LSCT, $x=0.1, 0.2$ και 0.3), κυμαινόταν μεταξύ 0.04 και 0.07 , ο οποίος μειώνεται αυξάνοντας τα επίπεδα ενίσχυσης με Ti. Η αύξηση του βάρους του περοβοκίτη LSCT, ο οποίος εκτέθηκε σε υψηλή μερική πίεση οξυγόνου, αποδόθηκε στο σχηματισμό βπλεγματικών θέσεων κατιόντων [251]. Η R_p του LSCT, με περιεκτικότητα του Ti να κυμαίνεται μεταξύ 20% και 50%, ήταν υψηλότερη από $40 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-2}$ σε ατμόσφαιρα H_2 στους $857 \text{ } ^\circ\text{C}$ [263].

Το Mn, θεωρείται ότι είναι πιο αποτελεσματικός ενισχυτής, σε σύγκριση με το Fe, το Co και το Ni. Το οξειδοαναγωγικό ζεύγος $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, εμφανίζει πολύ καλή κινητική, στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, αντανακλώντας ουσιαστικά το γεγονός ότι ο περοβοκίτης LSM, αποτελεί ένα καλό υλικό για χρήση του ως καθοδικό ηλεκτρόδιο σε κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων υψηλής θερμοκρασίας. Η ενίσχυση όμως του περοβοκίτη LSC με 20% Mn, έδειξε μόνο μία μικρή βελτίωση της απόδοσης. Η R_p του ηλεκτροδίου του περοβοκίτη $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$, ήταν αρκετά υψηλή, περίπου $50\text{-}70 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-2}$ στους $850 \text{ } ^\circ\text{C}$ παρουσία υδρογόνου και υδρατμών. Τόσο η συνολική αντίσταση του υλικού, R_ω , όσο και η αντίσταση του ηλεκτροδίου, R_p , αυξήθηκαν περίπου 3 φορές μετά από 30 h λειτουργίας, υποδηλώνοντας την ταχεία απενεργοποίηση της διεπιφάνειας $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3/\text{YSZ}$ [264].

Ενδιαφέρον ήταν το γεγονός ότι αυξάνοντας την ενίσχυση σε Mn κατά 50% στον περοβοκίτη τύπου (LSCM) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, αυτός εμφάνισε άριστη συμπεριφορά ως ανοδικό ηλεκτρόδιο. Το υλικό LSCM, επέδειξε επίσης συγκρίσιμη απόδοση, όσο και τα συμβατικά ανοδικά ηλεκτρόδια κεραμομεταλλικών μιγμάτων Ni - YSZ. Το LSCM, είναι σταθερό, τόσο σε συνθήκες καυσίμου όσο και σε ατμοσφαιρικού αέρα. Ο μη στοιχειομετρικός συντελεστής του οξυγόνου δ του LSCM, κυμαινόταν μεταξύ 0 και 0.20 και αυξανόταν με αύξηση της θερμοκρασίας και μείωση της μερικής πίεσης οξυγόνου, p_{O_2} [251]. Η R_p .

Ανοδικά ηλεκτρόδια για κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες

προσέγγισε την τιμή 0.5 W cm^{-2} , παρουσία H_2 και 0.8 W cm^{-2} , παρουσία CH_4 - υδρατμών στους $900 \text{ }^\circ\text{C}$ [265]. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος, P_{max} , του περοβοκίτη $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.9}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ που χρησιμοποιήθηκε ως ανοδικό ηλεκτρόδιο σε SOFC και τροφοδοτήθηκε με μίγματα μεθανίου - υδρατμών, ήταν ίση με 0.2 W cm^{-2} , σε δυναμικό 0.5 V στους $900 \text{ }^\circ\text{C}$ [266]. Σε μια άλλη μελέτη, η R_p της ανόδου LSCM, αναφέρθηκε πως ήταν $2 - 3 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-2}$, παρουσία μιγμάτων CH_4 -υδρατμών στους $850 \text{ }^\circ\text{C}$ [267]. Η απόδοση της ανόδου, βελτιώθηκε εμποτιζοντας σωματίδια ηλεκτροκαταλυτών στα ανοδικά ηλεκτρόδια LSCM. Η R_p του ηλεκτροδίου LSCM που είχε εμποτιστεί με GDC, GDC-LSCM [268][269] και συνθέτων ηλεκτροδίων LSCM - GDC, ήταν περίπου $0.12-0.15$ και $0.44 - 0.50 \text{ } \Omega \text{ cm}^{-2}$, παρουσία μιγμάτων H_2 - υδρατμών και CH_4 - υδρατμών, αντίστοιχα. Το LSCM, διασπάστηκε στις φάσεις MnS , La_2O_3 και MnO , όταν εκτέθηκε για 120 h σε μίγμα $0.5\% \text{ H}_2\text{S}-\text{CH}_4$ [270]. Μια μοναδιαία κυψέλη καυσίμου SOFC υποστηριγμένη σε LSM με άνοδο από LSCM, πέτυχε P_{max} $0.18-0.82$ και $0.06-0.35 \text{ W cm}^{-2}$, παρουσία μιγμάτων H_2 -υδρατμών και CH_4 -υδρατμών, αντίστοιχα [271]. Μια μοναδιαία κυψέλη καυσίμου LSCM/LSGM/PCM, που τροφοδοτήθηκε με $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, επέδειξε μια μέτρια P_{max} , της τάξης των 0.06 με 0.16 W cm^{-2} στους $750-850 \text{ }^\circ\text{C}$ [272]. Η ιδέα να χρησιμοποιηθεί το LSCM ως κάθοδος αλλά και ως άνοδος, οδήγησε στην παραγωγή μέγιστης πυκνότητας ισχύος [273] 0.5 και 0.3 W cm^{-2} , παρουσία H_2 και CH_4 αντίστοιχα στους $950 \text{ }^\circ\text{C}$ [274].

Ένα από τα μειονεκτήματα του LSCM, είναι ο p τύπος αγωγιμότητας και η χαμηλή ηλεκτρονιακή του αγωγιμότητα. Η συνολική αγωγιμότητα του LSCM, ήταν μικρότερη από 30 και 1 S cm^{-1} , παρουσία αέρα και H_2 , αντίστοιχα [275]. Αυτό, υποδηλώνει ότι η συλλογή του ρεύματος, αποτελεί ένα πρόβλημα για τις SOFCs με ανοδικά ηλεκτρόδια LSCM. Για να αντιμετωπιστεί αυτό το πρόβλημα, εμποτίστηκε Cu σε πορώδες περοβοκίτη LSCM και επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε Pt ως συλλέκτης ρεύματος. Στους $850 \text{ }^\circ\text{C}$, η άνοδος LSCM-Cu-Pt, έδωσε μια μέγιστη πυκνότητα ισχύος, P_{max} , ίση με 0.85 και 0.52 W cm^{-2} , παρουσία H_2 και μεθανίου, αντίστοιχα [276]. Έχει επίσης αναφερθεί. Ότι η χρήση Pd , ενίσχυσε τη μεταφορά και τη διάχυση των ειδών οξυγόνου, καθώς επίσης και τη διάσπαση του CH_4 [277, 278]. Ο συνεμποτισμός του Cu με Co , ως ηλεκτρονιακού συλλέκτη ρεύματος και με Pd , ως ηλεκτροκαταλύτη σε πορώδη άνοδο LSCM, βελτίωσε την απόδοση μιας μοναδιαίας κυψέλης καυσίμου στερεών οξειδίων σε 0.89 και 0.6 W cm^{-2} , παρουσία H_2 και CH_4 αντίστοιχα [279]. Αυτή η συνέργεια της χρήσης του LSCM υλικού που ανθίσταται στην εναπόθεση άνθρακα και του εμποτισμού του μετάλλου, βοηθά στην άμεση χρήση υδρογονάνθρακα σε SOFCs. Πρόσφατα, ένα διδιάστατο επίπεδο-στρώμα LSCM-Pd, φάνηκε πολλά υποσχόμενο, ως συλλέκτης ρεύματος σε ανοδικά ηλεκτρόδια για την περίπτωση των LSCM ανόδων [280].

4.10.2 Περοβοκίτικα Οξειδία Τιτανίου

Οι περοβοκίτες τιτανίου, αποτελούν μία άλλη ομάδα υλικών, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ανοδικά ηλεκτρόδια σε SOFC άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακα. Το οξειδοαναγωγικό ζεύγος Ti^{4+}/Ti^{3+} , μπορεί να δεχτεί ηλεκτρόνια από τη διάσπαση του H_2 [13]. Ο περοβοκίτης $SrTiO_3$, είναι το πιο δημοφιλές υλικό της οικογένειας των περοβοκίτων της δομής του τιτανίου, το οποίο έχει αμελητέα αγωγιμότητα (10^{-5} - 10^{-1} S cm^{-1}), σε ένα μεγάλο εύρος pO_2 [281]. Η αντικατάσταση του Sr από κατιόντα υψηλού σθένους και του Ti από κατιόντα χαμηλού σθένους, μπορεί να οδηγήσει στην απομάκρυνση του οξυγόνου από το κρυσταλλικό πλέγμα, δημιουργώντας, με αυτό τον τρόπο, κενές πλεγματικές θέσεις οξυγόνου, οι οποίες θα μπορούσαν να ευνοήσουν τη μεταφορά και την αντίδραση ανταλλαγής του οξυγόνου. Το La και το Y, χρησιμοποιούνται πάντα για να αντικαταστήσουν το Sr. Τα Sc, Mn και Ga, βρίσκονται ανάμεσα στους πιο δημοφιλείς ενισχυτές, για τη θέση του Ti. Για παράδειγμα, οι οξειδοαναγωγικές ιδιότητες, η αγωγιμότητα και η απόδοση της κυψέλης καυσίμου του περοβοκίτικης δομής υλικού $La_{0.67}Sr_{0.33}Ti_{0.92}M_{0.08}O_3$ ($M=Ti, Al, Fe, Ga, Mg, Mn$ και Sc), επηρεάζονται σημαντικά από τον τύπο του ενισχυτή [282]. Οι ηλεκτρικές αγωγιμότητες και η αντίσταση R_p του ηλεκτροδίου για τους περοβοκίτες τιτανίου, τόσο σε οξειδωτικές όσο και αναγωγικές ατμόσφαιρες, αποτυπώνονται στον Πίνακα 4.4.

Το La^{3+} , είναι ένας ιδανικός δότης ηλεκτρονίων ενισχυτής, εξαιτίας της παρόμοιας ιοντικής ακτίνας με το Sr^{2+} . Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του $La_xSr_{1-x}TiO_3$ (LST), εξαρτάται από τη θερμική κατεργασία που έχει υποστεί και την pO_2 κατά τη διάρκεια σύνθεσης αυτού του υλικού. Ο περοβοκίτης $La_xSr_{1-x}TiO_3$ ($x=0.2, 0.3$ και 0.4), ο οποίος έχει κατεργαστεί θερμικά παρουσία αέρα, επέδειξε ηλεκτρική αγωγιμότητα μεταξύ 1 S cm^{-1} και 4 S cm^{-1} . Αντίθετα, ο περοβοκίτης LST, οποίος κατεργάστηκε θερμικά σε ατμόσφαιρα H_2 (εφεξής θα τον ονομάζουμε προανηγμένο), εμφάνισε μια αρχική αγωγιμότητα της τάξης των 400 - 5000 S cm^{-1} , τόσο παρουσία αέρα, όσο και παρουσία H_2 [283]. Εξαιτίας της υψηλής του αγωγιμότητας, ο περοβοκίτης LST, χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα στο ηλεκτρόδιο της ανόδου [284, 285], ως προστατευτικό στρώμα της ανόδου καθώς επίσης και ως υλικό διασύνδεσης [289]. Δε σημειώθηκε καμία αλλαγή στη χημική δομή του περοβοκίτη LST, όταν αυτός εκτέθηκε σε ένα μεγάλο εύρος pO_2 . Ο περοβοκίτης LST, ήταν επίσης χημικά σταθερός. Ακόμα και μετά από 14 οξειδοαναγωγικούς κύκλους, η αγωγιμότητα του προανηγμένου LST, ήταν ακόμα περίπου 300 S cm^{-1} . Μια μοναδιαία κυψέλη καυσίμου υποστηριγμένη σε YSZ και με χρήση $La_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$, επέδειξε μέτρια επίδοση με $P_{max} \sim 25$ mW cm^{-2} στους 1000 °C

Ανοδικά ηλεκτρόδια για κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες

με τροφοδοσία H_2 και υδρατμών. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του LST ($\sim 10^2 \text{ S cm}^{-1}$) αυξάνεται, γενικότερα, με αύξηση της περιεκτικότητας σε La αλλά μειώνεται σε μια σταθερή τιμή για περιεκτικότητες La περίπου 0.4 [283]. Μέγιστη πυκνότητα ισχύος ίση με 0.17 W cm^{-2} , επιτεύχθηκε όταν χρησιμοποιήθηκε σύνθετη άνοδος $La_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$ -YSZ, σε μια κυψέλη καυσίμου που λειτουργούσε στους $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ και με τροφοδοσία $5000 \text{ ppm } H_2S$ - H_2 [290].

Η θέση A του περοβοκίτη LST, θεωρείται ότι διαθέτει κενές θέσεις Sr και οξυγόνου. Ο περοβοκίτης $Sr_{1-3x/2}La_xTiO_3$ (για $x=0.4$, $La_{0.4}Sr_{0.4}TiO_3$), αρχικά είχε μια κυβική περοβοκίτη δομή με 20% ατέλεια στη θέση A. Κάποιοι κρύσταλλοι μικρότεροι από $1 \mu\text{m}$, κατακρημνίστηκαν από τον περοβοκίτη $La_{0.4}Sr_{0.4}TiO_3$, μετά από αναγωγή σε υψηλή θερμοκρασία και/ή τη μακρά έκθεση σε ατμόσφαιρα $5\%H_2/Ar$. Ο περοβοκίτης $La_{0.4}Sr_{0.4}TiO_3$, δεν αντέδρασε με την YSZ, ενώ είχε παρόμοιο συντελεστή θερμικής διαστολής με την YSZ. Ο περοβοκίτης $La_{0.4}Sr_{0.4}TiO_3$, που κατεργάστηκε θερμικά στους $900 \text{ }^\circ\text{C}$ παρουσία αέρα, επέδειξε συμπεριφορά ημιαγωγού ($\sim 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$), ενώ ο προαναηγμένος περοβοκίτης $La_{0.4}Sr_{0.4}TiO_3$, επέδειξε μεταλλική συμπεριφορά ($\sim 10^2 \text{ S cm}^{-1}$) [291]. Η συμπεριφορά της αγωγιμότητας του περοβοκίτη $Sr_{1-3x/2}La_xTiO_3$ (για $x=0.2$, $La_{0.2}Sr_{0.7}TiO_3$), ήταν παρόμοια με του περοβοκίτη $La_{0.4}Sr_{0.4}TiO_3$. Ο περοβοκίτης $La_{0.2}Sr_{0.7}TiO_3$ όμως, δεν επέδειξε χημική σταθερότητα, σε θερμοκρασίες πάνω από $1290 \text{ }^\circ\text{C}$ [292],

Από άποψη χημικών ατελειών, ο περοβοκίτης LST, μπορεί να θεωρηθεί ως μια οικογένεια περοβοκίτικων οξειδίων με τη γενική δομή $La_2Sr_{n-2}Ti_nO_{3n+1}$ [293]. Ο περοβοκίτης $La_2Sr_{n-2}Ti_nO_{3n+1}$, έχει την ικανότητα να περιλαμβάνει πλεόνασμα ανιόντων οξυγόνου, στο πρωτόγεννες περοβοκίτικο κρυσταλλικό πλέγμα. Η αναγωγή του περοβοκίτη LST, οδηγεί σε μια βελτίωση της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας, με ταυτόχρονη απώλεια οξυγόνου. Επιπλέον, συμπεριφορά μετάλλου παρατηρήθηκε για τιμή $n=6$ ($La_2Sr_4Ti_6O_{19}$), με αγωγιμότητα που κυμάνθηκε από 60 S cm^{-1} , σε θερμοκρασία δωματίου, μέχρι 40 S cm^{-1} στους $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Η P_{max} , ήταν περίπου ίση με 78 mW cm^{-2} στους $900 \text{ }^\circ\text{C}$, όταν χρησιμοποιήθηκε ως καύσιμο μίγμα CH_4 και υδρατμών [294]. Ο περοβοκίτης $La_2Sr_4Ti_6O_{19-8}$ και τα παράγωγά του, αποτελούνται από έξι διατεταγμένα πρωτογενή περοβοκίτικά κελιά και περίπου $1/19$ πλεόνασμα οξυγόνου. Επίσης, επιδεικνύουν αγωγιμότητα τύπου n και η αγωγιμότητά τους εξαρτάται ισχυρά από τη στοιχειομετρία του οξυγόνου. Στους $900 \text{ }^\circ\text{C}$, ενώ η αγωγιμότητα παρουσία αέρα ήταν αμελητέα, αυξήθηκε σε $\sim 10^2 \text{ S cm}^{-1}$, παρουσία μείγματος $5\% H_2$ -Ar. Όταν χρησιμοποιήθηκε καθαρό $La_2Sr_4Ti_6O_{19-8}$ ως ανοδικό ηλεκτρόδιο, το οποίο

τροφοδοτήθηκε με μίγμα CH₄ και υδρατμών, η αντίσταση R_p του ηλεκτροδίου βρέθηκε ίση με 8.93 Ω cm² και η πυκνότητα ισχύος P_{max} ίση με 0.02 W cm⁻² [294].

Ο περοβοκίτης La₄Sr_{n-4}Ti_nO_{3n+2}, ($n > 7$), αποτελείται από πολυεπίπεδες φάσεις, στις οποίες το οξυγόνο που βρίσκεται στις κρυσταλλογραφικές τομές ενώνεται με τα οκτάεδρα TiO₆. Αυτές οι κρυσταλλογραφικές τομές, έγιναν πιο σποραδικές με μεγαλύτερη αύξηση του n , μέχρις ότου να μην ανιχνεύονται πλέον. Αυτό τελικά οδήγησε σε τοπικές πλεγματικές ατέλειες, πλούσιες σε οξυγόνο, οι οποίες κατανέμονταν τυχαία μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του περοβοκίτη όταν το $n > 11$. Όταν χρησιμοποιήθηκε, ως άνοδος La₄Sr₈Ti_{12-x}Mn_xO₃₈ παρουσία μίγματος μεθανίου-υδρατμών στους 950 °C για πυκνότητα ρεύματος 0.5 A cm⁻², η υπέρταση ήταν μικρή και ίση με 72 mV [295]. Ένας εκτεταμένος έλεγχος της περοβοκίτικης οικογένειας La_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{1-x}Mn_xO₃ (LSTM, για $x=0, 0.2, 0.4$ και 0.6), έδειξε ότι ο περοβοκίτης La_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{0.4}Mn_{0.6}O₃, επέδειξε την καλύτερη συμπεριφορά, με μέγιστη πυκνότητα ισχύος ίση με 0.37 W cm⁻² σε δυναμικό 0.7 V και σε θερμοκρασία 856 °C [296]. Η αντίσταση R_p του ηλεκτροδίου που επετεύχθει μέσω της ενίσχυσης με Sc ή Ga στη θέση του Ti, ήταν ίση με 0.57 Ω cm⁻² στους 900 °C, παρουσία CH₄ (Πίνακας 4.4).

Από την άλλη μεριά, ο περοβοκίτης LSTM υπέστη μία μικρή, αλλά μη αντιστρεπτή αλλαγή στη χημική του σύσταση, κατά τη διάρκεια των οξειδωτικών κύκλων. Αντιθέτως, ο περοβοκίτης La_{0.4}Sr_{0.4}Ti_{1-x}Ga_xO₃, διατήρησε τη κυβική περοβοκίτικη δομή του, τόσο σε θερμοκούς, όσο και σε οξειδοαναγωγικούς κύκλους, παρ' όλο που υπήρξε μια απώλεια μικρής ποσότητας Ga κατά τη διάρκεια του πρώτου οξειδοαναγωγικού κύκλου [297]. Η ταυτόχρονη ενίσχυση του περοβοκίτη LST με Mn και Ga, La₄Sr₈Ti₁₁Mn_{0.5}Ga_{0.5}O_{37.5} (LSTMG), αποδείχτηκε ότι έχει εξαιρετική συμβολή στη συμπεριφορά τους ως ανοδικά ηλεκτρόδια σε SOFC. Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος στους 950 °C, παρουσία CH₄-υδρατμών, ήταν μεταξύ 1.25-1.4 V, όταν χρησιμοποιήθηκε LSTMG ως ανοδικό ηλεκτρόδιο [298,299]. Μολονότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα του LSTMG ήταν μία τάξη μεγέθους χαμηλότερη από αυτή του περοβοκίτη LST, η χρήση μια σύνθετης ανόδου από τέσσερα στρώματα LSTMG-YSZ πέτυχε μέγιστη πυκνότητα ισχύος P_{max} ίση με 0.35 W cm², παρουσία μιγμάτων CH₄-υδρατμών, στους 950 °C [299]. Η αύξηση του x στον περοβοκίτη La₄Sr₈Ti₁₁Mn_{1-x}Ga_xO₃₈ ($0 \leq x \leq 1$), προκάλεσε μια ελαφρά μείωση των κρυσταλλικών παραμέτρων, της απώλειας οξυγόνου, του συντελεστή θερμικής διαστολής και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Ο TEC του LSTMG ($0.5 \leq x$), ήταν παραπλήσιος της YSZ και του GDC. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του

LSTMG σε αναγωγικές συνθήκες, ήταν ίση με 6.8-7.9 S cm⁻¹, στους 900 °C (Πίνακας 4.4) [300].

Ο περοβοκίτης SrTiO₃ ενισχυμένος με Nb, αντιπροσωπεύει έναν περοβοκίτη, ο οποίος έχει ενισχυθεί με δότη ηλεκτρονίων, όταν το οξειδοαναγωγικό ζεύγος Nb^{4+/5+} αντικαθιστά το οξειδοαναγωγικό ζεύγος Ti^{3+/4+}. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του SrTi_{0.98}Nb_{0.02}O₃, μπορεί να προσεγγίσει τα 55 S cm⁻¹, στους 650 °C [301]. Όταν ο εν λόγω περοβοκίτης κατεργάστηκε θερμικά σε αναγωγικές συνθήκες, ο ρόλος του Nb στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του Sr_{0.94}Ti_{0.9}Nb_{0.1}O₃, μεταβλήθηκε από τύπου κενών θέσεων Sr σε ηλεκτρονιακού τύπου [302]. Ο περοβοκίτης Sr_{0.94}Ti_{0.9}Nb_{0.1}O₃, είναι χημικά σταθερός με την YSZ, μέχρι τους 1250 °C. Τόσο η συνολική αντίσταση R_Ω, όσο και η αντίσταση του ηλεκτροδίου R_p, αυξήθηκαν ελαφρά, μετά από 19 οξειδοαναγωγικούς κύκλους μεταξύ μιγμάτων αέρα-υδρατμών και H₂-υδρατμών [303]. Η ενίσχυση με 10% Ga στον περοβοκίτη SrTiO₃ που έχει ενισχυθεί με Nb, κατέστησε το υλικό μικτό ηλεκτρονιακό και ιοντικό αγωγό (MIEC) [304]. Ωστόσο όμως, δεν είχε καμία επίδραση στη βελτίωση της απόδοσης της κυψέλης καυσίμου [305]. Όταν χρησιμοποιήθηκαν ως άνοδοι οι περοβοκίτες Sr_{0.9}Ti_{0.8}Nb_{0.2}O₃ και Sr_{0.9}Ti_{0.7}Ga_{0.1}Nb_{0.2}O₃, επιτεύχθηκε μέγιστη παραγωγή ισχύος P_{max} ίση με 65 mW cm⁻² και 75 mW cm⁻², παρουσία H₂-υδρατμών στους 800 °C [305].

Το Sc, βελτίωσε την κινητική της οξειδοαναγωγής, αλλά επέδρασε αρνητικά στην ηλεκτρονική αγωγιμότητα του περοβοκίτη LST. Η υψηλή τιμή του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος και η απουσία σχηματισμού άνθρακα, κατά την έκθεση του περοβοκίτη La₂Sr₄Ti_{6-x}Sc_xO₁₉ σε καθαρό CH₄, κατέδειξαν το υλικό αυτό ως ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για χρήση του ως ανοδικό ηλεκτρόδιο σε κυψέλες καυσίμων τύπου SOFC απευθείας τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες. Η ανοδική υπέρταση στους 900 °C για τον περοβοκίτη La₂Sr₄Ti_{5.7}Sc_{0.3}O₁₉, τόσο σε συνθήκες H₂-υδρατμών, όσο και σε συνθήκες CH₄-υδρατμών, ήταν ίση με 0.25 V και 0.30 V αντίστοιχα, για πυκνότητα ρεύματος 0.5 A cm⁻² [306]. Η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του περοβοκίτη La_{0.3}Sr_{0.7}Ti_{0.95}Sc_{0.05}O₃ (118 S cm⁻¹ στους 800 °C), μειώθηκε, ενώ η ιοντική του αγωγιμότητα (4×10⁻³ S cm⁻¹ στους 800 °C), αυξήθηκε, στο εύρος θερμοκρασιών από 500 ως 1000 °C [307]. Η ιοντική αγωγιμότητα του (La_{0.3}Sr_{0.7})_{0.95}Ti_{0.9}Sc_{0.1}O₃, ήταν 0.005-0.018 S cm⁻¹, στη θερμοκρασιακή περιοχή μεταξύ 500 °C και 950 °C, περίπου 1.3 φορές υψηλότερη, σε σύγκριση με αυτή του περοβοκίτη La_{0.3}Sr_{0.7}Ti_{0.9}Sc_{0.1}O₃ [308]. Η ελαφριά ενίσχυση του περοβοκίτη SrTiO₃ με Y, βελτιώνει τόσο την ενεργότητα πυροσυσσωμάτωσης όσο και την ηλεκτρική αγωγιμότητα. Αν η περιεκτικότητα σε Y είναι μεγαλύτερη από 0.09,

σχηματίζονται μη αγώγιμες φάσεις $Y_2Ti_2O_7$ γεγονός που, οδηγεί σε δραστική μείωση της αγωγιμότητας [309].

Ο περοβοκίτης Στροντίου-Τιτανίου ενισχυμένος με Ύτρια (YST), είναι θερμικά και χημικά συμβατός με την YSZ [310–312], αλλά όχι με τον περοβοκίτη LSGM [313]. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του περοβοκίτη YST, εξαρτάται ισχυρά από τη θερμική και οξειδοαναγωγική κατεργασία που έχει υποστεί. Ο περοβοκίτης YST που έχει κατεργαστεί θερμικά παρουσία μίγματος υδρογόνου-αζώτου (Forming gas), μπορεί να επιτύχει αγωγιμότητα περίπου 10^2 S cm^{-1} [312, 314], αλλά όταν ο ίδιος περοβοκίτης κατεργαστεί θερμικά παρουσία αέρα, μπορεί να φτάσει μόνο τα 10^1 S cm^{-1} [315, 316]. Για μερικές πιέσεις οξυγόνου $p_{O_2}=10^{-2} \text{ bar}$, παρατηρήθηκε μετάβαση από αγωγιμότητα τύπου p σε τύπου n , [314]. Για τη σύνθεση περοβοκίτη YST καθαρής φάσης και υψηλής αγωγιμότητας, απαιτήθηκε μια αρχική σύσταση $(Sr+Y)/Ti=1$ και μια διεργασία θερμικής κατεργασίας υψηλότερη των $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, σε αναγωγικές συνθήκες [317]. Η πλεγματική ατέλεια της B θέσης, φάνηκε να βελτιώνει την ιοντική αγωγιμότητα του περοβοκίτη $Sr_{0.92}Y_{0.08}Ti_{1-x}O_3$ παρουσία μίγματος υδρογόνου - αζώτου (Forming gas), στους $500\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Παρ' όλα αυτά, ο περοβοκίτης $Sr_{0.92}Y_{0.08}Ti_{1-x}O_3$, αποσυντέθηκε σε $SrTiO_3$ και Y_2O_3 , μετά από θερμική κατεργασία στους $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ [318]. Τα ανοδικά υλικά με περοβοκίτη YST, επιδεικνύουν μέτρια συμπεριφορά. Μία κυψέλη καυσίμου υποστηριγμένη σε YSZ με πάχος $280 \mu\text{m}$ με χρήση σύνθετης ανόδου $Y_{0.08}Sr_{0.92}TiO_3$ (90 wt.%) -YSZ, επέδειξε μια P_{max} ίση με 21.5 mW cm^{-2} στους $900 \text{ }^\circ\text{C}$, παρουσία μίγματος 5% H_2/Ar [313]. Οι σύνθετες άνοδοι $Sr_{0.88}Y_{0.08}TiO_3$ -YSZ και $Sr_{0.88}Y_{0.08}TiO_3$ -SDC με ατέλεια στην A θέση, πέτυχαν P_{max} 0.06 W cm^{-2} και 0.1 W cm^{-2} στους $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, παρουσία μίγματος H_2 -υδρατμών [319].

Μερικοί άλλοι μη συνηθισμένοι ενισχυτές των περοβοκιτών τιτανίου, περιλαμβάνουν την Ce, το Ca και το Ba στην A θέση, καθώς και το Fe και το Cr στην B θέση. Όταν ο περοβοκίτης $La_{0.33}Sr_{0.67}Ce_{0.1}TiO_3$ εκτέθηκε σε οξειδωτική ατμόσφαιρα στους $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, βρέθηκε ότι οι πλούσιες σε Δημήτριο (Ce) φάσεις, τάξης μεγέθους νανόμετρων, κατακρημνίστηκαν από τα όρια των κόκκων [320]. Ένας συστηματικός έλεγχος, έδειξε ότι ο περοβοκίτης $La_{1-x}Ca_xCr_{1-y}Ti_yO_3$, αποτελούνταν από ένα μίγμα περοβοκιτικών οξειδίων $La_{0.1}Ca_{0.9}TiO_3$, $La_{0.2}Ca_{0.8}TiO_3$, $La_{0.4}Ca_{0.6}Cr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ και $La_{0.3}Ca_{0.7}Cr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$ [208, 321]. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του περοβοκίτη $La_{1-x}Ca_xCr_{1-y}Ti_yO_3$, ήταν ίση με $10^{-1} - 10^2 \text{ S cm}^{-1}$, σε μερικώς αναγωγικές συνθήκες και $10^{-3}\text{-}10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$, παρουσία αέρα [322]. Η μικρή υποκατάσταση του Sr από Ba, αύξησε την ιοντική αγωγιμότητα και τη σταθερότητα του περοβοκίτη LST. Όταν χρησιμοποιήθηκε ως

Ανοδικά ηλεκτρόδια για κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες

άνοδος $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6-x}\text{Ba}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0.2$), επιτεύχθηκε P_{\max} της τάξεως των $0.5\text{-}3 \text{ mW cm}^{-2}$ [323]. Η οικογένεια των περοβοκίτων $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (LSTF), επέδειξε σημαντικές ηλεκτρονιακές και ιοντικές αγωγιμότητες (Πίνακας 4.4). Δυστυχώς όμως, ο περοβοκίτης αυτός, αντιδρά με την YSZ, σε θερμοκρασίες άνω των $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Επιπλέον, σε περιβάλλον πλούσιο σε H_2 , διασπάται σε μεταλλικό Fe και πολυεπίπεδες φάσεις Ruddelsden-Popper [324]. Αξίζει να σημειωθεί ότι, οι συμμετρικές κυψέλες καυσίμου όπου χρησιμοποιήθηκε το συνθετικό υλικό LSTF-GDC, τόσο ως άνοδος όσο και ως καθοδικό ηλεκτρόδιο, επέδειξαν μέτρια επίδοση σε μίγματα CH_4 -υδρατμών (40 mW cm^{-2} στους $950 \text{ }^\circ\text{C}$) [325]. Τέλος, η ενίσχυση με Y, κατέστησε τον περοβοκίτη $\text{SrFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ σταθερό στους $800 \text{ }^\circ\text{C}$, σε αναγωγικές συνθήκες [326].

4.10.3 Περοβοκίτικα οξείδια Βαναδίου

Οι περοβοκίτες Βαναδίου σπάνιων γαιών και/ή αλκαλικών γαιών, κρυσταλλώνονται σε διάφορες δομές, εξαιτίας του γεγονότος ότι τα κατιόντα Βαναδίου εμφανίζουν πολλαπλό σθένος. Οι περοβοκίτες πυροβαναδίου με χαμηλή συμμετρία (MV_2O_7 , M=μέταλλα), είναι η πιο σταθερή φάση, σε οξειδωτικές συνθήκες [327, 328]. Οι περοβοκίτες ορθοβαναδίου, είναι συνήθως, σταθεροί, τόσο σε οξειδωτικές συνθήκες όσο και σε ήπιες αναγωγικές συνθήκες [329–331]. Οι περοβοκίτες μεταβαναδίου (MVO_3 , M=μέταλλα), οι οποίοι συνήθως διαθέτουν περοβοκίτικη δομή, είθισται να είναι σταθεροί, σε μέτριες μέχρι ισχυρές αναγωγικές ατμόσφαιρες [332, 333]. Στην περίπτωση του περοβοκίτη Στροντίου-Βαναδίου, θεωρήθηκε ότι όλες οι παραπάνω δομές, αποτελούσαν ειδικές περιπτώσεις ενός γενικού τύπου $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1}$ [334, 335]. Τα κύρια χαρακτηριστικά των περοβοκίτων Βαναδίου, είναι η καλή χημική και θερμική σταθερότητα σε αναγωγικές ατμόσφαιρες, η υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα (Πίνακας 4.4) και η ενεργότητά τους για την οξείδωση των υδρογονανθράκων. Στους $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, ο περοβοκίτης LaVO_3 , ήταν σταθερός, τουλάχιστον σε μερικές πιέσεις οξυγόνου $p_{\text{O}_2}=10^{-21.2} \text{ bar}$ [241]. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του μεταλλικού SrVO_3 , ήταν $\sim 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ [336]. Ο περοβοκίτης Λανθανίου-Στροντίου-Βαναδίου ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$, LSV), πέτυχε ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα της τάξεως των $10^2\text{-}10^4 \text{ S cm}^{-1}$ στο θερμοκρασιακό εύρος από $500 \text{ }^\circ\text{C}$ έως $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ [337, 338]. Πολύ πρόσφατα, εξαιτίας της υψηλής αγωγιμότητάς του, ο περοβοκίτης LSV, χρησιμοποιήθηκε ως ανοδικό ηλεκτρόδιο σε κυψέλες καυσίμου τύπου SOFC, όπου εμποτίστηκε σε πορώδη σκελετό YSZ με σκοπό τη δημιουργία του απαιτούμενου συνεχούς δικτύου ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας [339]. Ο περοβοκίτης LSV, βρέθηκε ότι έχει εκλεκτικότητα 60-80%, για τη μετατροπή της ισοπροπανόλης σε προπυλένιο [340]. Συνεπώς, οι περοβοκίτες Βαναδίου, μπορούν να θεωρηθούν ως υλικά που μπορούν να

χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια ανόδου σε κυψέλες καυσίμου SOFC, αν και δεν είχαν διερευνηθεί ευρέως πριν το 2000.

Πριν το 2000, η εφαρμογή των περοβοκίτων Βαναδίου στις κυψέλες καυσίμου SOFC, ήταν περιορισμένη, εκτός από την χρήση του υλικού $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως πρόσθετο πυροσυσσωμάτωσης του υλικού διασύνδεσης LSC [243]. Οι Hui και Petric [341] και ο Cheng και οι συνεργάτες του [342], αξιολόγησαν την ικανότητα των περοβοκίτων Βαναδίου, ως ηλεκτρόδια ανόδου σε κυψέλες καυσίμου τύπου SOFC. Κατέληξαν ότι ο περοβοκίτης LSV, μπορεί να μην είναι ιδανικός, ως υλικό ανόδου, εξαιτίας του σχηματισμού της μη αγωγίμης φάσης του $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$, σε οξειδωτικές συνθήκες. Η ανοδική απόδοση του περοβοκίτη LSV παρουσία H_2 και CH_4 , ήταν μέτρια. Η αντίσταση της σύνθετης ανόδου LSV-YSZ, η οποία προέκυψε από μετρήσεις εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, βρέθηκε ίση με $5 \Omega \text{ cm}^2$, στους $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ [343] και $9 \Omega \text{ cm}^2$, στους $900 \text{ }^\circ\text{C}$ [344]. Η απόδοση όμως της κυψέλης καυσίμου, βελτιώθηκε κατά 2-3 φορές, χρησιμοποιώντας μίγμα τροφοδοσίας καυσίμου $10\% \text{ H}_2\text{S}$ σε H_2 [345-347]. Στους $900 \text{ }^\circ\text{C}$, η μοναδιαία κυψέλη καυσίμου του τύπου $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{VO}_3/\text{YSZ}$ (250 μm πάχος)/ $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$, επέδειξε μέγιστη πυκνότητα ισχύος P_{max} ίση με 0.15 και 0.28 Wcm^{-2} , όταν τροφοδοτήθηκε με καθαρό H_2 και με μίγμα $5\% \text{ H}_2\text{S}-\text{CH}_4$ αντίστοιχα [346]. Ο σημαντικός ρόλος του H_2S στο αέριο σύνθεσης και στο αέριο που προέρχεται από τον άνθρακα, ήταν λιγότερο σημαντικός, σε σύγκριση με την περίπτωση του H_2 και του CH_4 [348]. Το VO_x που ανάχθηκε από το V_2O_5 , προστέθηκε, ως ηλεκτροκαταλύτης, στη σύνθετη άνοδο LSC-YSZ [349]. Η ανθεκτικότητα στην παρουσία του θείου, είναι επίσης ένα άλλο σημαντικό ζήτημα [350-352], αλλά η ανάλυση των υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ανοδικά ηλεκτρόδια και ανθίστανται στην παρουσία του θείου, ξεφεύγει από τον σκοπό της παρούσας εργασίας.

Πρόσφατες μελέτες, έδειξαν ότι ο περοβοκίτης LSV ήταν χημικά συμβατός με την YSZ, τουλάχιστον μέχρι τους $1300 \text{ }^\circ\text{C}$. Μια προσεκτική θερμική κατεργασία και επιτόπια αναγωγή, βελτίωσε την επίδοση των σύνθετων ανοδικών ηλεκτροδίων LSV-YSZ, κατά μια τάξη μεγέθους. Σύνθετα ανοδικά ηλεκτρόδια $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$ (για $x=0.2, 0.3, 0.4$ και 0.5)-YSZ, επέδειξαν αντίσταση R_p που κυμαινόταν από 0.7 έως $1.1 \Omega \text{ cm}^{-2}$, παρουσία καθαρού H_2 στους $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Κατά την ανάπτυξη πυκνότητας ρεύματος 0.2 A cm^{-2} , η ανοδική υπέρταση ήταν χαμηλότερη από 0.2 V . Η αντίσταση των σύνθετων ανόδων $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{VO}_3$ -YSZ, ήταν $1.4 \Omega \text{ cm}^2$, σε μίγματα CH_4 -υδρατμών στους $900 \text{ }^\circ\text{C}$ [353]. Στους $900 \text{ }^\circ\text{C}$, μια μοναδιαία κυψέλη καυσίμου υποστηριγμένη σε YSZ πάχους $300 \mu\text{m}$, στην οποία χρησιμοποιήθηκε ως άνοδος

το σύνθετο υλικό $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{VO}_3$ (50% κ.β.)-YSZ και το καθοδικό ηλεκτρόδιο LSM-YSZ, επέδειξε μέγιστη πυκνότητα ισχύος P_{\max} ίση με 0.39 και 0.18 W cm^{-2} , αντίστοιχα [354]. Διάφορες συνδυασμένες πειραματικές και θεωρητικές μελέτες, χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας [355], της χωρητικότητας της διπλοστοιβάδας [356, 357], του μήκους της τριεπιφάνειας και της ηλεκτροχημικής ενεργής ζώνης των διεπιφανειών LSV/YSZ [358]. Ο περοβοκίτης $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{VO}_3$, που παρασκευάστηκε με χρήση της κιτρικής μεθόδου, βρέθηκε να επιτογχάνει αντιστάσεις ηλεκτροδίου R_p ίσες με 0.43 και 0.56 $\Omega \text{ cm}^2$, σε τροφοδοσία καθαρού H_2 και σε μίγμα 70 H_2 -30 CO -50 ppm H_2S , αντίστοιχα στους 900 °C. Αξίζει να υπογραμμιστεί ότι τα ανοδικά ηλεκτρόδια LSV, υφίσταντο συνεχή βελτίωση, αντί να δηλητηριάζονται, όταν εκτίθενται σε αέρια μίγματα που περιέχουν H_2S , μέχρι τις 500 h λειτουργίας [359].

Η συσχέτιση της χημική και της θερμικής διαστολής των περοβοκίτων Βαναδίου σε ένα μεγάλο εύρος $p\text{O}_2$, είναι μία από τις προσεγγίσεις που ακολουθείται ευρέως, προκειμένου να μετριάσει το πρόβλημα της οξειδοαναγωγικής αστάθειας αυτού του υλικού. Γενικότερα, έχει σημειωθεί μία αλλαγή του όγκου κατά 30%, κατά την αντιστρεπτή μετάβαση φάσης από τον περοβοκίτη $\text{CaV}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_3$ στη δομή του σχιλίτη (scheelite) $\text{CaV}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{3.75}$. Ο TEC των περοβοκίτων $\text{CaV}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_3$ και $\text{CaV}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{3.75}$, ήταν ίσος με 10 και $13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ αντίστοιχα, οι οποίες είναι τοπικές τιμές για υλικά που χρησιμοποιούνται σε SOFCs [360]. Ο Aguadero και οι συνεργάτες του, υποστήριξαν ότι τα ανοδικά ηλεκτρόδια βασισμένα σε $\text{CaV}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_3$ δε θα εμφάνιζαν προβλήματα ρήξης, εξαιτίας της αντιστρεπτής μετάβασης φάσης και του παρόμοιου συντελεστή θερμικής διαστολής μεταξύ της δομής του περοβοκίτη και του σχιλίτη [361]. Επιπλέον, μια αντιστρεπτή μετάβαση φάσης, μεταξύ του περοβοκίτη (σε αναγωγικές συνθήκες) και του ζirkονίου (σε οξειδωτικές συνθήκες), παρατηρήθηκε επίσης στην περίπτωση των υλικών $\text{Ce}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{VO}_3$ [362] και $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) [363]. Παρά την υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα της τάξης των 10^2 S cm^{-1} , ο περοβοκίτης $\text{Ce}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{VO}_3$, ήταν σχεδόν ανενεργός, για την οξείδωση του καυσίμου, εκτός από την περίπτωση της προσθήκης 0.5% H_2S [364]. Η μερική υποκατάσταση του V από Cr, οδήγησε σε ελαφρώς βελτιωμένη οξειδοαναγωγική σταθερότητα και αγωγιμότητα (Πίνακας 4.4). Από την άλλη μεριά, μια σύνθετη άνοδος $\text{Ce}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{V}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ -YSZ μαζί με 5 wt.% Ni πέτυχε P_{\max} μόνο 35 mW cm^{-2} , παρουσία CH_4 [365].

Μια άλλη προσέγγιση, που συμβάλλει στην αντιμετώπιση του προβλήματος της ασταθούς οξειδοαναγωγικής συμπεριφοράς των περοβοκίτων Βαναδίου, εστιάζει στην οικογένεια των

περοβοκίτων ορθό- και πυρο-Βαναδίου, τα οποία, από μόνα τους, είναι σταθερά σε οξειδωτικές ατμόσφαιρες, όπως τα υλικά FeVO_4 [366], το $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [367], το $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_4$ [368] και το $\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_4$ [362]. Η σχετική μεθοδολογία βασίστηκε στο να καταστούν αυτοί οι περοβοκίτες Βαναδίου επίσης σταθεροί, σε αναγωγικές ατμόσφαιρες. Τα υλικά $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{VO}_4$ και $\text{Ce}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{VO}_4$ της δομής του ζirkονίου, βρέθηκαν να είναι οξειδοαναγωγικά σταθερά, σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 600 °C, μολονότι η ηλεκτρική τους αγωγιμότητα παρέμενε σχετικά χαμηλή (Πίνακας 4.4) [368].

4.11 Οξειδία με δομή διπλού περοβοκίτη

Οι διπλοί περοβοκίτες $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$, περιλαμβάνουν οκτάεδρα $\text{BO}_{6/2}$ και $\text{B}'\text{O}_{6/2}$ που εναλλάσσονται έχοντας κοινές γωνίες. Αρχικές μελέτες, υπέδειξαν ότι ο περοβοκίτης $\text{SrCu}_{0.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{2.9}$, δεν ήταν σταθερός, παρουσία H_2 , επειδή ο μεταλλικός Cu κατακρημνιζόταν από τη δομή του διπλού περοβοκίτη [369]. Τα υλικά $\text{SrMn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ [370] και $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ [371], ήταν οξειδοαναγωγικά σταθερά και είχαν ηλεκτρική αγωγιμότητα της τάξης των 10^{-2} - 10^1 S cm^{-1} (Πίνακας 4.4). Η αγωγιμότητα του $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{6-\delta}$ (SMMO), προσέγγισε τα 10 S cm^{-1} , παρουσία H_2 και CH_4 στους 800 °C [372]. Το στοιχειομετρικό οξυγόνο δ του υλικού SMMO, αυξανόταν με αύξηση της θερμοκρασίας και ελάττωση της $p\text{O}_2$, και λάμβανε τοπικές τιμές μεταξύ 0 ως 0.06 [373]. Χρησιμοποιώντας μια μοναδιαία κυψέλη καυσίμου υποστηριγμένη σε LSGM πάχους 300 mm, η μέγιστη πυκνότητα ισχύος P_{max} , ήταν ίση με 0.84, 0.44 και 0.34 W cm^{-2} , παρουσία H_2 , CH_4 και μιγμάτων μεθανίου-υδρατμών, αντίστοιχα, στους 800 °C [374]. Παρ' όλα αυτά όμως, η ίδια η άνοδος SMMO, θεωρήθηκε πως έχει πολύ χαμηλή εγγενή ενεργότητα. Η φαινόμενη χαμηλή απόδοση του SMMO ως ηλεκτροδίου, αποδόθηκε στην επίδραση του συλλέκτη ρεύματος (cf. $P_{\text{max}} 0.95 \text{ W cm}^{-2}$, με Pt και 0.1 W cm^{-2} , με Ag παρουσία H_2 στους 800 °C) [375]. Η ενεργότητα του SMMO, προς τη θερμοχημική οξείδωση του CH_4 , ήταν μόνο το 2-8% αυτής του LSCM [376]. Ένα θέμα που αφορά στη σύνθεση του SMMO, είναι ότι το Mo μπορεί εύκολα να εξατμιστεί και να διαχυθεί στα υπόλοιπα υλικά της κυψέλης [377, 378]. Για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα της εξάτμισης του Mo, ο Vasala και οι συνεργάτες του, πρότειναν μια χαμηλή θερμοκρασία, για τη θερμική κατεργασία, περίπου στους 600 °C, ακολουθούμενη από περαιτέρω αντιδράσεις στερεάς κατάστασης ανάμεσα στα SrMoO_4 , SrCO_3 και MgO , στους 1200 - 1500 °C [379]. Μετά από παρατεταμένη αναγωγή πάνω από τους 900 °C, το SMMO άρχισε να αποσυντίθεται σε MgO , μεταλλικό Mo και ορισμένες φάσεις Ruddlesden-Popper [380]. Μια άλλη εναλλακτική μέθοδος ψύξης-ξήρασης που χρησιμοποιήθηκ, επέκτεινε την περιοχή σταθερότητας του SMMO μέχρι τους 1200 °C [381]. Οι αναλύσεις της διάθλασης ακτίνων X (XRD) υψηλής

Ανοδικά ηλεκτρόδια για κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες

θερμοκρασίας και της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), αποκάλυψαν μια μετάβαση από την τρικλινή στην κυβική δομή του SMMO, παρουσία αέρα στους 275 °C [382]. Αυτή η μετάβαση φάσης όμως, δεν έλαβε χώρα όταν το SMMO εκτέθηκε σε μίγματα H₂-υδρατμών [382]. Ο περοβοσκίτης SMMO, αντιδρά με τους συμβατικούς στερεούς ηλεκτρολύτες, όπως YSZ, GDC και LSGM σε θερμοκρασίες πάνω από τους 1000 °C, όπου η αντίδραση με την YSZ, ήταν η πιο σημαντική [373]. Μια σύνθετη άνοδος SMMO-GD,C έδειξε μέγιστη πυκνότητα ισχύος μόνο 0.29 και 0.18 W cm⁻², παρουσία μιγμάτων H₂-υδρατμών και αερίου σύνθεσης, αντίστοιχα. Η χαμηλή σταθερότητά του σε λειτουργία μακράς διάρκειας, αποδόθηκε στην αποκόλληση των διεπιφανειών μεταξύ ανόδου και στερεού ηλεκτρολύτη [383].

Ενισχυτές της Α θέσης που αντικαθιστούν το Sr του SMMO, περιλαμβάνουν το La [384], το Ca [385, 386], το Ba [385, 386] κτλ. Το Sr_{2-x}La_xMgMoO_{6-δ} (0.6 ≤ x ≤ 0.8), επέδειξε P_{max} ίση με 0.3 - 0.5 W cm⁻², στους 800 °C, τόσο παρουσία CH₄, όσο και παρουσία μιγμάτων CH₄-υδρατμών. Η απόδοση της κυψέλης καυσίμου, μεταβλήθηκε ελαφρώς, όταν η συγκεκριμένη άνοδος τροφοδοτήθηκε είτε με ξηρά μίγματα C₂H₆ και C₃H₈, είτε παρουσία υδρατμών [384]. Η μερική υποκατάσταση του Sr από La, βελτίωσε την απόδοση της κυψέλης καυσίμου, αλλά επέδρασε, σχετικά, αρνητικά στη χημική σταθερότητα του SMMO, σε οξειδωτικές συνθήκες. Το Sr_{1.5}La_{0.5}MgMoO₆, υπέστη μερική διάσπαση και σχηματίστηκαν φάσεις SrMoO₄ και La₂O₃, μετά από θερμική κατεργασία στους 700-1000 °C παρουσία αέρα [382]. Τα υλικά Ca₂FeMoO₆, Sr₂FeMoO₆ και Ba₂FeMoO₆, κρυσταλλώνονται στην μονοκλινική, τετραγωνική και κυβική δομή αντίστοιχα, εκ των οποίων το Sr₂FeMoO₆, επέδειξε την καλύτερη απόδοση ως ηλεκτρόδιο κυψέλης καυσίμου με P_{max} 0.83 και 0.74 W cm⁻², παρουσία H₂ και φυσικού αερίου στους 850 °C, αντίστοιχα [385].

Η αλλοσθενής υποκατάσταση των Β και Β' θέσεων του SMMO (Al [387], Co [386,388,389], Ni [386, 389, 390], Fe [386, 389, 391, 392], Mn [386, 389] και Zn [389] που υποκαθιστούν το Mg και W και Nb [393], που υποκαθιστούν το Mo [393]), χαμηλώνει το βαθμό σύνταξης του κατιόντος και δημιουργεί, επίσης, κενές θέσεις οξυγόνου στο κρυσταλλικό πλέγμα, συμβάλλοντας θετικά στη βελτίωση της απόδοσης των υλικών που χρησιμοποιούνται ως ανοδικά ηλεκτροδια σε SOFCs. Η υποκατάσταση του Mg κατά 5% από Al, δηλαδή Sr₂Mg_{0.95}Al_{0.05}MoO₆, επέδειξε χημική συμβατότητα με το LSGM και το GDC, μέχρι τους 1000 °C, παρόλο που αλληλεπιδρά με την YSZ [387]. Σε συνάφεια με τη βαθμιαία μείωση των ενεργειών δεσμού 4s των μετάλλων μετάπτωσης της πρώτης σειράς του περιοδικού πίνακα

από το Mn ως τον Zn, ο περοβοκίτης SMMO ενισχυμένος με Mn και Fe, εμφανίστηκε σταθερός, σε αναγωγικές συνθήκες, ενώ ο SMMO ενισχυμένος με Co, Ni, και Zn, ήταν σταθερός σε οξειδωτικές συνθήκες. Ο βαθμός σύνταξης της θέσης B(B'), ήταν σχετικά χαμηλός, στην περίπτωση του περοβοκίτη SMMO που ενισχύθηκε με Mn, Fe και Co [389]. Τα υλικά Sr_2CoMoO_6 και Sr_2NiMoO_6 , επέδειξαν μια ισχυρή απώλεια βάρους στους 650 °C παρουσία αέρα, μάλλον εξαιτίας του σχηματισμού των κενών θέσεων οξυγόνου στα όρια των φάσεων που ήταν πλούσιες σε Mo. Μια μοναδιαία κυψέλη καυσίμου υποστηριγμένη σε LSGM πάχους 300 μm και με άνοδο από Sr_2CoMoO_6 , επέδειξε P_{max} ίση με 0.63 W cm⁻² και 0.45 W cm⁻², παρουσία μιγμάτων CH₄ - υδρατμών και CH₄, αντίστοιχα. Η μείωση της απόδοσης ήταν 11% και 50%, μετά από 50 κύκλους λειτουργίας [388]. Ο περοβοκίτης $Sr_2Co_{1-x}Mo_{1-x}O_6$, πρόσφατα υιοθετήθηκε, τόσο ως υλικό ανοδικών όσο και καθοδικών ηλεκτροδίων σε συμμετρικές κυψέλες καυσίμου [394]. Αξίζει να σημειωθεί ότι το Sr_2NiMoO_6 , επέδειξε καλύτερη συμπεριφορά σε μίγματα ξηρού CH₄, παρά σε μίγματα CH₄-υδρατμών [390].

Ο περοβοκίτης $Sr_2Mg_{0.75}Fe_{0.25}MoO_6$, παρουσίασε επίσης προβλήματα διαχωρισμού της φάσης $SrMoO_4$, μετά από θερμική κατεργασία, σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 700 °C [382]. Πλήρης αντικατάσταση του Mg στον περοβοκίτη SMMO από Fe, δηλαδή SFMO, φάνηκε ότι κατέστησε το συγκεκριμένο υλικό συμβατό με τον περοβοκίτη LSGM και ηλεκτροκαταλυτικά ενεργό για την οξείδωση του CH₄ [395]. Η αγωγιμότητα του $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$, προσεγγίζει τις τιμές 300-600 S cm⁻¹, παρουσία αέρα και H₂, ίσως εξαιτίας των ηλεκτρονίων που ιδιοπεριστρέφονται και κατέχουν από κοινού τα κατιόντα Fe και Mo [392]. Προκαλεί έκπληξη πάντως το γεγονός ότι η αγωγιμότητα του SFMO, μεταβάλλεται τόσο θετικά, όσο και αρνητικά, με τη θερμοκρασία [391]. Ο περοβοκίτης $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε ως ανοδικό ηλεκτρόδιο, πέτυχε P_{max} ίση με 0.1 W cm⁻², παρουσία μίγματος CH₄-υδρατμών, στους 850 °C [392]. Ο οξειδοαναγωγικά σταθερός περοβοκίτης $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$, χρησιμοποιήθηκε, τόσο ως ανοδικό ηλεκτρόδιο όσο και ως καθοδικό ηλεκτρόδιο σε SOFCs [396] και σε αναγεννούμενες SOFCs που τροφοδοτούνταν με εμπορικά καύσιμα [397]. Τα αποτελέσματα της διάθλασης νετρονίων, έδειξαν ότι η ψευδο-κυβική δομή του περοβοκίτη $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$, αποτελούσε πρακτικά μία δομή ορθορομβική. Οι θεωρητικοί υπολογισμοί προέβλεψαν ασθενείς δεσμούς Fe-O-Fe στον περοβοκίτη $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ και $\delta=0.10$ (2), ενώ τα αποτελέσματα της προσομοίωσής τους, επιβεβαιώθηκαν από μετρήσεις διάθλασης νετρονίων. Επιπλέον, θεωρήθηκε ότι αυτές οι δύο επιδράσεις έχουν ως αποτέλεσμα την εύκολη ιοντική διάχυση του οξυγόνου και την

Ανοδικά ηλεκτρόδια για κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες

εντυπωσιακή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα (Πίνακας 4.4) [398, 399]. Στους 800 °C, η P_{max} ήταν περίπου ίση με 0.13 και 0.47 W cm⁻², παρουσία μιγμάτων μεθανίου-υδρατμών και H₂, με περιεκτικότητα 100 ppm σε H₂S, αντίστοιχα, με χρήση ανοδικού ηλεκτροδίου Sr₂Fe_{4/3}Mo_{2/3}O_{6-δ}, που χρησιμοποιήθηκε χωρίς την παρουσία κάποιας ενδιάμεσης επίστρωσης LDC [391].

Η μερική υποκατάσταση του Mo από Nb και W, βελτίωσε την οξειδοαναγωγική σταθερότητα του SMMO. Τα Sr₂MgMo_{1-x}W_xO₆ και Sr₂MgMo_{1-x}Nb_xO₆, βρέθηκε ότι είναι σταθερά μέχρι τους 1000 °C, τόσο παρουσία 5% H₂ σε Ar, όσο και παρουσία αέρα. Η αντικατάσταση του Mo από W στο SMMO, μείωσε σημαντικά την ηλεκτρική αγωγιμότητα (Πίνακας 4.4). Τα αποτελέσματα της τιτλοδότησης κουλομετρίας, έδειξαν ότι το Sr₂MgMo_{1-x}W_xO₆, ήταν στοιχειομετρικό, ενώ το Sr₂MgMo_{1-x}Nb_xO₆, είχε ένα συντελεστή μη στοιχειομετρίας οξυγόνου ίσο με $x/2$ [393]. Με βάση τη μη στοιχειομετρία του οξυγόνου, θεωρήθηκε ότι το W δεν προσέφερε προφανή πλεονεκτήματα, ενώ η υποκατάσταση με Nb, φάνηκε ιδιαίτερα υποσχόμενη.

4.12 Συμπεράσματα

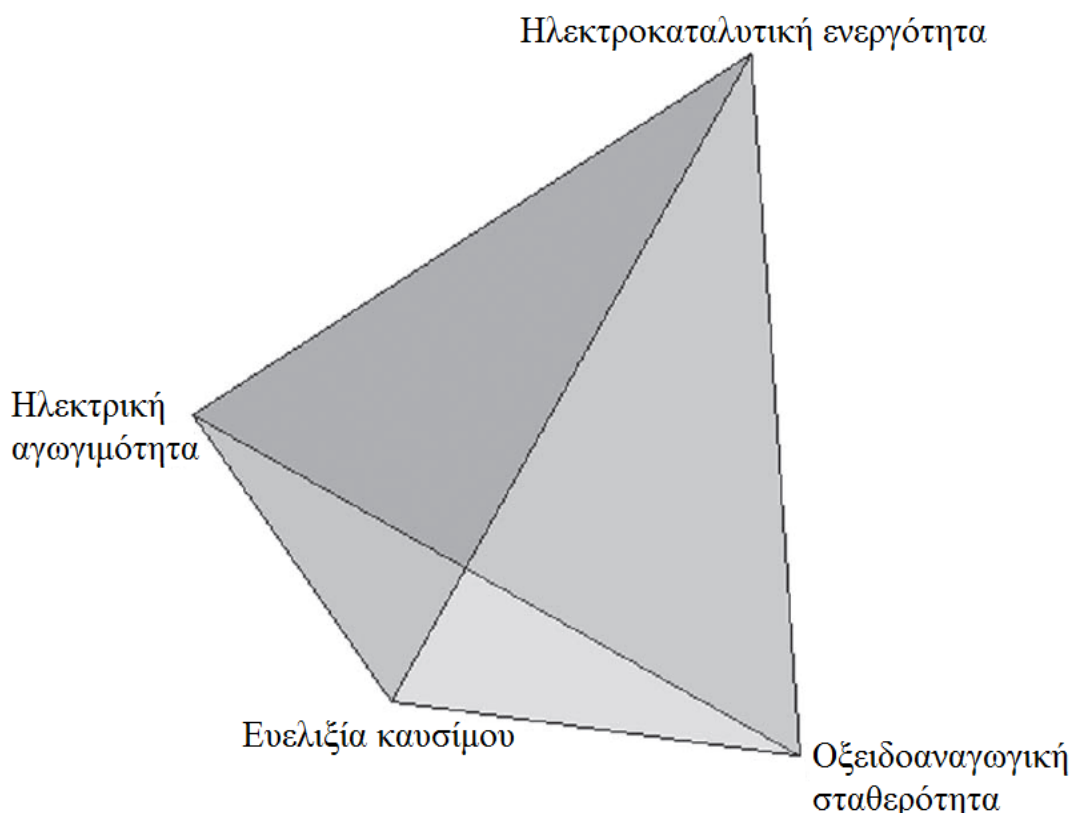
Οι κυψέλες καυσίμου είναι ιδιαίτερα αποδοτικές διατάξεις μετατροπής ενέργειας. Η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου όμως θεωρείται, εδώ και καιρό, ιδιαίτερα δαπανηρή και όχι πρακτικά εφαρμόσιμη. Αυτή η αίσθηση οφείλεται, κυρίως, στη μη ευελιξία στη χρήση καυσίμου και στο ότι οι μέχρι σήμερα αναπτυσσόμενες διατάξεις κυψελών καυσίμου, χρησιμοποιούν υπερ-κάθαρο H₂ ως καύσιμο τροφοδοσίας.

Οι SOFCs, αποτελούν έναν από τους διάφορους τύπους των κυψελών καυσίμου οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιήσουν ένα μεγάλο εύρος καυσίμων (ευελιξία στην επιλογή του καυσίμου τροφοδοσίας), ενώ επίσης, είναι ανθεκτικές στην παρουσία του CO. Τα κύρια μίγματα τροφοδοσίας των SOFCs σήμερα, αποτελούνται από H₂ και αέριο σύνθεσης εμπλουτισμένο σε H₂, αλλά η παραγωγή τους προσθέτει επιπλέον κόστη στην πάγια επένδυση που αφορά τις υποδομές, απαιτεί επιπρόσθετες ποσότητες ενέργειας και προσθέτει πολυπλοκότητα στο συνολικό σύστημα. Η απευθείας χρήση καυσίμων υδρογονανθράκων, βελτιώνει την αυτονομία αυτών των διατάξεων και συνεπώς, συμβάλλει στη μείωση του κόστους τους προς την άμεση εμπορευματοποίησή τους.

Όμως, οι SOFCs άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες, θα πρέπει να χρησιμοποιούν ανθεκτικά και αποδοτικά ανοδικά ηλεκτρόδια, τα οποία να ανθίστανται στην παρουσία υδρογονανθράκων χωρίς ή με μικρή συν-τροφοδοσία μέσω αναμόρφωσης, όπως το νερό και το διοξείδιο του άνθρακα.

Πρόσφατα, έχουν επιτευχθεί σημαντικά βήματα, όσον αφορά αυτό το συγκεκριμένο φλέγον ζήτημα. Στο συγκεκριμένο Κεφάλαιο, πραγματοποιήθηκε μία ανασκόπηση που αφορά τις τρεις κύριες κατηγορίες υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ανοδικά ηλεκτρόδια σε SOFCs άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες και συγκεκριμένα, στα κεραμομεταλλικά μίγματα που βασίζονται στο Ni, στα κεραμομεταλλικά μίγματα που βασίζονται στον Cu και στα μικτά οξειδία διαφόρων κρυσταλλικών δομών.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.4, αυτά τα υποψήφια υλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ανοδικά ηλεκτρόδια για SOFCs, αξιολογούνται, ποιοτικά, με ένα “τετράεδρο απόδοσης” του οποίου οι τέσσερις κορυφές εκφράζουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα, την ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα, την οξειδοαναγωγική σταθερότητα και την ευελιξία ως προς το χρησιμοποιούμενο στο καύσιμο.



Σχήμα 4.4: Οι ιδιότητες των ανοδικών ηλεκτροδίων SOFCs που καθορίζουν την απόδοσή τους.

Τα κεραμομεταλλικά μίγματα Ni, θεωρούνται ως τα πλέον υποσχόμενα υλικά για χρήση τους ως ανοδικά ηλεκτρόδια σε SOFCs άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες, καθότι είναι συμβατά με την τεχνολογία αιχμής που χρησιμοποιείται σήμερα στις SOFCs και δεν απαιτούν ιδιαίτερες τεχνικές τροποποιήσεις.

Στο Κεφάλαιο αυτό, αναλύθηκαν διεξοδικά τρεις στρατηγικές που χρησιμοποιούνται και που έχουν προταθεί για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα των εναποθέσεων άνθρακα στα ανοδικά ηλεκτρόδια κεραμομεταλλικών μιγμάτων που είναι βασισμένα στο Ni. Παρ' όλο που αυτές οι στρατηγικές έχουν αποδειχτεί ότι είναι αποτελεσματικές σε εργαστηριακή κλίμακα, ωστόσο, η εφαρμογή τους σε βιομηχανική κλίμακα, παραμένει ακόμη μία σημαντική πρόκληση. Η εναπόθεση άνθρακα στα κεραμομεταλλικά μίγματα Ni, είναι μια μη αντιστρεπτή διεργασία, συνεπώς όταν συμβεί, έχει ως συνέπεια τη δραστική μείωση της απόδοσης της κυψέλης καυσίμου και την καταστροφή της.

Η ιδέα της χρήσης υψηλών ηλεκτροχημικών ροών O^{2-} με σκοπό να απομακρυνθεί ο εναποθεθειμένος άνθρακας, καθίσταται μάταιη, στην περιοχή πέρα από την ενεργή τριεπιφάνεια, η οποία γενικά δεν εκτείνεται πάνω από 10 μm από την διεπιφάνεια μεταξύ ανόδου/στερεού ηλεκτρολύτη [358].

Αυτό το γεγονός, υποδηλώνει ότι η Στρατηγική (α) δεν μπορεί να προστατεύσει τις μη ενεργές περιοχές του κεραμομεταλλικού μίγματος Ni από τις εναποθέσεις άνθρακα. Επιπλέον, η Στρατηγική (β) επισκιάζεται ουσιαστικά από την ταχεία εκτράχυνση και την πυροσυσσωμάτωση των εμποτισμένων σωματιδίων ευγενών μετάλλων. Στη Στρατηγική (γ), η προσθήκη ενός μεγάλου πάχους στρώματος για την κατάλυση της ξηρής αναμόρφωσης, αυξάνει την R_{Ω} και την πολυπλοκότητα του συστήματος. Παρ' όλ' αυτά, ο συνδυασμός των παραπάνω στρατηγικών, χρήζει περισσότερης μελέτης. Κράματα Ni ανθεκτικά στις εναποθέσεις άνθρακα και ηλεκτρόδια στα οποία έχουν, με προσεχτικό τρόπο, τοποθετηθεί τα σωματίδια Ni, είναι δυνατό να αποδειχτούν, μελλοντικά, πολύ σημαντικές ερευνητικές κατευθύνσεις.

Στα ηλεκτρόδια των κεραμομεταλλικών μιγμάτων χαλκού, δεν υφίσταται το πρόβλημα της εναπόθεσης άνθρακα και επομένως, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι αποδίδουν ακόμα καλύτερα όταν επιστρώνονται με ένα πολύ λεπτό στρώμα ανθρακούχων αποθέσεων μετά από έκθεση τους σε παραφίνες. Αυτό το ηλεκτρόδιο, αποτελεί ένα από τα ελάχιστα ανοδικά

ηλεκτρόδια τα οποία μπορούν να επεξεργαστούν άμεσα μεγάλου μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες.

Τα τεχνολογικά εμπόδια που συναντώνται στα ανοδικά ηλεκτρόδια Cu, αφορούν περισσότερο τη σύνθεση και την εναπόθεση του συγκεκριμένου ηλεκτροδίου μέσω των πολλαπλών διαδρομών εμποτισμού και θερμικής κατεργασίας. Αυτές οι ειδικές τεχνικές σύνθεσης και εναπόθεσης των ανοδικών ηλεκτροδίων χαλκού, φαίνεται να είναι χρονοβόρες και δαπανηρές. Επιπλέον, η ηλεκτροχημική απόδοση κυψελών καυσίμου κεραμομεταλλικών μιγμάτων χαλκού, είναι χαμηλή καθώς ο Cu ουσιαστικά είναι ανενεργός ως προς την ηλεκτροχημική οξείδωση των καυσίμων. Για αυτό το λόγο, θα πρέπει να συνεμποτιστούν μαζί με το χαλκό ηλεκτροκαταλύτες όπως η δημητρία και τα ευγενή μέταλλα.

Επίσης, η μακροπρόθεσμη σταθερότητα της μικροδομής των ανοδικών ηλεκτροδίων χαλκού, αποτελεί ένα σημαντικό θέμα. Πρόσφατες ερευνητικές εργασίες, έδειξαν ότι ορισμένα κράματα Cu, επιδεικνύουν βελτιωμένη θερμική σταθερότητα. Στο πλαίσιο αυτό, σε αυτά τα υλικά ενθαρρύνεται η έρευνα αφενός για την ανάπτυξη απλούστερων και λιγότερο δαπανηρών μεθόδων παρασκευής τους και αφετέρου, για τη βελτίωση της μακροπρόθεσμης σταθερότητας τους σε συνθήκες λειτουργίας.

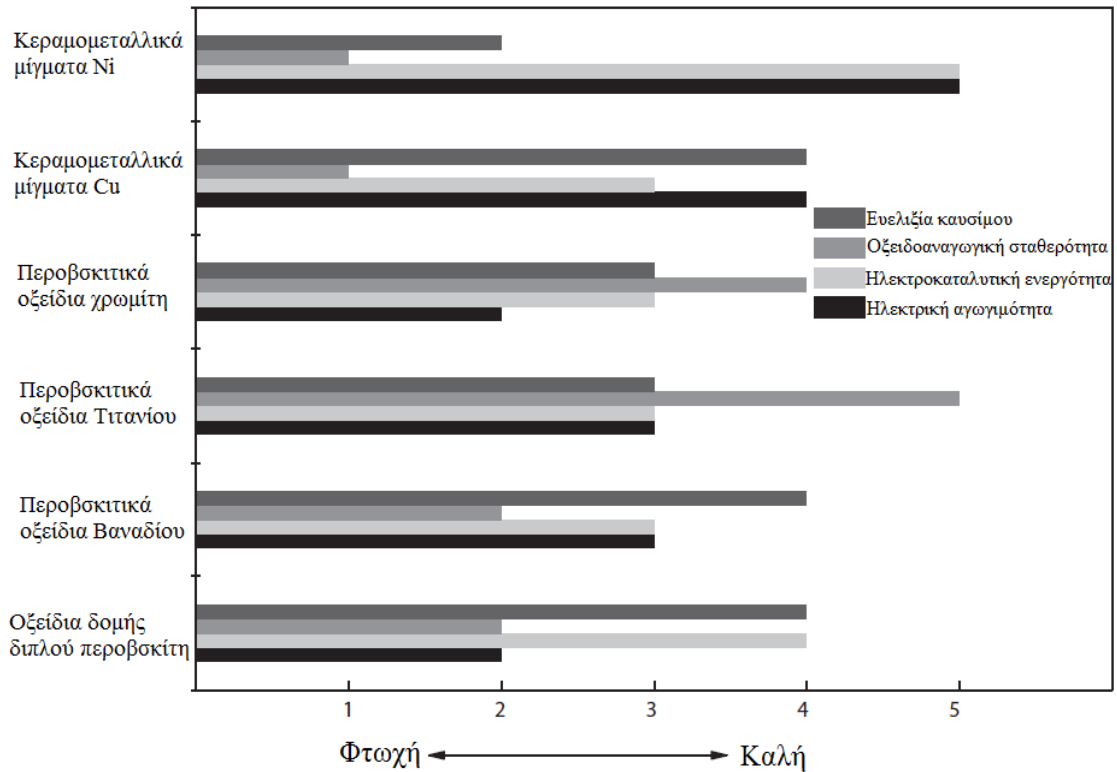
Επιπροσθέτως, διάφορα νοδικά ηλεκτρόδια που βασίζονται σε οξειδία, καταλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα οξειδίων τα οποία είναι αγωγίμα και σταθερά σε συνθήκες λειτουργίας κυψελών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, καθώς επίσης και σε οξειδωτικές-αναγωγικές συνθήκες.

Επιπλέον, τα διάφορα πολυσθενή οξειδοαναγωγικά ζεύγη, συμβάλλουν στη διευκόλυνση της μεταφοράς ηλεκτρονίων μεταξύ της επιφάνειας των οξειδίων και των μορίων του καυσίμου. Πολλά από τα οξειδία που χρησιμοποιούνται ως ανοδικά ηλεκτρόδια, είναι ανθεκτικά, ως προς τις εναποθέσεις άνθρακα, όταν τροφοδοτούνται με υδρογονάνθρακες. Από την άλλη, τα κυριότερα μειονεκτήματα αυτής της κατηγορίας των ανοδικών ηλεκτροδίων, είναι η χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητά τους, η περιορισμένη ενεργότητά τους και η επίσης χαμηλή οξειδοαναγωγική τους σταθερότητα.

Στο εν λόγω Κεφάλαιο, πραγματοποιήθηκε μία ανασκόπηση της οικογένειας των οξειδίων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικά για ανοδικά ηλεκτρόδια σε SOFCs άμεσης

Ανοδικά ηλεκτρόδια για κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες

τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες ως προς την κρυσταλλική τους δομή. Το Σχήμα 4.5, απεικονίζει μία ποιοτική αξιολόγηση (1 αστέρι έως 5 αστέρια) των περοβοκιτών χρωμίου, τιτανίου, βαναδίου και των διπλών περοβοκιτών σύμφωνα με το τετράεδρο απόδοσης (Σχήμα 4.4).



Σχήμα 4.5: Κατάταξη των διαφόρων υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ανοδικά ηλεκτρόδια ως προς την ηλεκτρική αγωγιμότητα, ηλεκτρολυτική ενεργότητα, οξειδοαναγωγική σταθερότητα και ευελιξία στην χρήση καυσίμου.

Τα ανοδικά ηλεκτρόδια οξειδίων που έχουν μελετηθεί κυρίως από ερευνητές που έχουν ασχοληθεί με την ανάπτυξη των SOFCs, είναι διάφορα περοβοκιτικής και διπλής περοβοκιτικής δομής υλικά. Κάποια από τα πλέον υποσχόμενα υλικά, είναι ο LSCM, LSTMG, LSV, SMMO, και ο SMFO.

Ανακαιφαλαιώνοντας, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι απαιτείται επιπλέον έρευνα στο που σχετίζεται με τη βελτίωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των LSCM, LSTMG και SMMO, της θερμικής σταθερότητας των SMMO και SMFO και της οξειδοαναγωγικής σταθερότητας των LSV και SMMO. Τα ανοδικά ηλεκτρόδια οξειδίων τύπου περοβοκίτη, έχουν χρησιμοποιηθεί πολύ στην ανάπτυξη μοναδιαίων κυψελών καυσίμου υποστηριγμένων σε στερεούς ηλεκτρολύτες. Ωστόσο, για να καταστούν ανταγωνιστικά σε μεγάλη βιομηχανική κλίμακα,

θα πρέπει να εφαρμοστούν σε υψηλής απόδοσης μοναδιαίες κυψέλες καυσίμου υποστηριγμένες στο ηλεκτρόδιο, καθώς επίσης και σε συστοιχίες κυψελών καυσίμου, κατεύθυνση η οποία χρήζει περαιτέρω έρευνας.

Βιβλιογραφία

- [1] Ormerod RM. Solid oxide fuel cells. *Chem Soc Rev* 2003;32(1):17-28.
- [2] Brandon NP, Skinner S, Steele BCH. Recent Advances in Materials for Fuel Cells. *Ann Rev Mat Res* 2003;33:183-213.
- [3] Brett DJL, Atkinson A, Brandon NP, Skinner SJ. Intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Chem Soc Rev* 2008;37(8):1568-78.
- [4] Lashtabeg A, Skinner SJ. Solid oxide fuel cells—a challenge for materials chemists? *J Mater Chem* 2006;16(31):3161-70.
- [5] Orera A, Slater PR. New chemical systems for solid oxide fuel cells. *Chem Mater* 2010;22(3):675-90.
- [6] Tsipis EV, Kharton VV. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: A brief review. III. Recent trends and selected methodological aspects. *J Solid State Electrochem* 2011;15(5):1007-40.
- [7] Gamble S. Fabrication-microstructure-performance relationships of reversible solid oxide fuel cell electrodes-review. *Mater Sci Technol* 2011;27(10):1485-97.
- [8] Ruiz-Morales JC, Marrero-López D, Canales-Vázquez J, Irvine JTS. Symmetric and reversible solid oxide fuel cells. *RSC Adv* 2011;1(8):1403-14.
- [9] Wachsman ED, Lee KT. Lowering the temperature of solid oxide fuel cells. *Science* 2011;334(6058):935-9.
- [10] Tao S, Irvine JTS. Discovery and characterization of novel oxide anodes for solid oxide fuel cells. *Chem Record* 2004;4(2):83-95.
- [11] Fergus JW. Oxide anode materials for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 2006;177(17-18):1529-41.
- [12] Sun C, Stimming U. Recent anode advances in solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2007;171(2):247-60.
- [13] Goodenough JB, Huang YH. Alternative anode materials for solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2007;173(1):1-10.
- [14] Jacobson AJ. Materials for solid oxide fuel cells. *Chem Mater* 2010;22(3):660-74.
- [15] Atkinson A, Barnett S, Gorte RJ, Irvine JTS, McEvoy AJ, Mogensen M, et al. Advanced anodes for high-temperature fuel cells. *Nat Mater* 2004;3(1):17-27.

- [16] Jiang SP, Chan SH. A review of anode materials development in solid oxide fuel cells. *J Mater Sci* 2004;39(14):4405-39.
- [17] Cowin PI, Petit CTG, Lan R, Irvine JTS, Tao S. Recent progress in the development of anode materials for solid oxide fuel cells. *Adv Energy Mater* 2011;1(3):314-32.
- [18] Fleig J. Solid Oxide Fuel Cell Cathodes: Polarization Mechanisms and Modeling of the Electrochemical Performance. *Ann Rev Mater Res* 2003;33:361-82.
- [19] Adler SB. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes. *Chem Rev* 2004;104(10):4791-843.
- [20] Backhaus-Ricoult M. SOFC - A playground for solid state chemistry. *Solid State Sciences* 2008;10(6):670-88.
- [21] Vohs JM, Gorte RJ. High-performance SOFC cathodes prepared by infiltration. *Adv Mater* 2009;21(9):943-56.
- [22] Richter J, Holtappels P, Graule T, Nakamura T, Gauckler LJ. Materials design for perovskite SOFC cathodes. *Monatshefte Chem* 2009;140(9):985-99.
- [23] Zhou W, Ran R, Shao Z. Progress in understanding and development of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: A review. *J Power Sources* 2009;192(2):231-46.
- [24] Sun C, Hui R, Roller J. Cathode materials for solid oxide fuel cells: A review. *J Solid State Electrochem* 2010;14(7):1125-44.
- [25] Cook RL, Sammells AF. On the systematic selection of perovskite solid electrolytes for intermediate temperature fuel cells. *Solid State Ionics* 1991;45(3-4):311-21.
- [26] Goodenough JB. Oxide-ion electrolytes. *Ann Rev Mater Res* 2003;33:91-128.
- [27] Fergus JW. Electrolytes for solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2006;162(1):30-40.
- [28] Hui S, Roller J, Yick S, Zhang X, Decès-Petit C, Xie Y, et al. A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes. *J Power Sources* 2007;172(2):493-502.
- [29] Garcia-Barriocanal J, Rivera-Calzada A, Varela M, Sefrioui Z, Díaz-Guillén MR, Moreno KJ, et al. Tailoring disorder and dimensionality: Strategies for improved solid oxide fuel cell electrolytes. *Chemphyschem* 2009;10(7):1003-11.
- [30] Malavasi L, Fisher CAJ, Islam MS. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: Structural and mechanistic features. *Chem Soc Rev* 2010;39(11):4370-87.
- [31] US Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory. Fuel Cell Handbook. 7th ed. Morgantown, West Virginia; 2004.

- [32] Onda K, Iwanari T, Miyauchi N, Ito K, Ohba T, Sakaki Y, et al. Cycle analysis of combined power generation by planar SOFC and gas turbine considering cell temperature and current density distributions. *J Electrochem Soc* 2003;150:A1569-A76.
- [33] Kendall K. Hopes for a flame-free future. *Nature* 2000;404(6775):233-5.
- [34] Mogensen M, Kammer K. Conversion of Hydrocarbons in Solid Oxide Fuel Cells. *Ann Rev Mater Res* 2003;33:321-31.
- [35] McIntosh S, Gorte RJ. Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells. *Chem Rev* 2004;104(10):4845-65.
- [36] Gorte RJ, Vohs JM, McIntosh S. Recent developments on anodes for direct fuel utilization in SOFC. *Solid State Ionics* 2004;175(1-4):1-6.
- [37] Gross MD, Vohs JM, Gorte RJ. Recent progress in SOFC anodes for direct utilization of hydrocarbons. *J Mater Chem* 2007;17(30):3071-7.
- [38] Irvine JTS, Sauvet A. Improved oxidation of hydrocarbons with new electrodes in high temperature fuel cells. *Fuel Cells* 2001;1(3-4):205.
- [39] Kee RJ, Zhu H, Goodwin DG. Solid-oxide fuel cells with hydrocarbon fuels. *Proc Combust Inst* 2005;30(2):2379-404.
- [40] Armor JN. The multiple roles for catalysis in the production of H₂. *Appl Catal A General* 1999;176(2):159-76.
- [41] US Department of Energy. A National Vision of America's Transition to a Hydrogen Economy - To 2030 and Beyond. Washington; 2002.
- [42] International Energy Agency (IEA). Energy Technology Essentials: Hydrogen Production & Distribution; 2007.
- [43] Joensen F, Rostrup-Nielsen JR. Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells. *J Power Sources* 2002;105(2):195-201.
- [44] Ichimura K, Inoue Y, Yasumori I. Hydrogenation and hydrogenolysis of hydrocarbons on perovskite oxides. *Catal Rev - Sci Eng* 1992;34(4):301-20.
- [45] Shimizu T. Partial oxidation of hydrocarbons and oxygenated compounds on perovskite oxides. *Catal Rev - Sci Eng* 1992;34(4):355-71.
- [46] Seiyama T. Total oxidation of hydrocarbons on perovskite oxides. *Catal Rev - Sci Eng* 1992;34(4):280-300.
- [47] Koh JH, Kang BS, Lim HC, Yoo YS. Thermodynamic analysis of carbon deposition and electrochemical oxidation of methane for SOFC anodes. *Electrochem Solid-State Lett* 2001;4(2):A12-A5.

- [48] Shin TH, Ida S, Ishihara T. Doped CeO₂-LaFeO₃ composite oxide as an active anode for direct hydrocarbon-type solid oxide fuel cells. *J Am Chem Soc* 2011;133(48):19399-407.
- [49] Yaremchenko AA, Valente AA, Kharton VV, Bashmakov IA, Rocha J, Marques FMB. Direct oxidation of dry methane on nanocrystalline Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ}/Pt anodes. *Catal Commun* 2003;4(9):477-83.
- [50] Lü Z, Pei L, He TM, Huang XQ, Liu ZG, Ji Y, et al. Study on new copper-containing SOFC anode materials. *J Alloys Compd* 2002;334(1-2):299-303.
- [51] Mermelstein J, Millan M, Brandon NP. The interaction of biomass gasification syngas components with tar in a solid oxide fuel cell and operational conditions to mitigate carbon deposition on nickel-gadolinium doped ceria anodes. *J Power Sources* 2011;196(11):5027-34.
- [52] Stoukides M, Vayenas CG. Electrocatalytic rate enhancement of propylene epoxidation on porous silver electrodes using a zirconia oxygen pump. *J Electrochem Soc* 1984;131(4):839-45.
- [53] Michaels JN, Vayenas CG. Styrene production from ethylbenzene on platinum in a zirconia electrochemical reactor. *J Electrochem Soc* 1984;131(11):2544-50.
- [54] Goffe RA, Mason DM. Electrocatalytic oxidation of hydrocarbons on a stabilized-zirconia electrolyte employing gold or platinum electrodes. *J Appl Electrochem* 1981;11(4):447-52.
- [55] Ong BG, Chiang CC, Mason DM. Electrocatalytic role of stabilized zirconia on the anodic current-over-potential behavior in hydrocarbon fuel cells. *Solid State Ionics* 1981;3-4(C):447-52.
- [56] Nguyen BC, Rincon-Rubio LM, Mason DM. Mechanism of the electrocatalytic reduction of oxygen in a tubular solid oxide electrolyte flow reactor. *J Electrochem Soc* 1986;133(9):1860-9.
- [57] Nguyen BC, Lin TA, Mason DM. Electrocatalytic reactivity of hydrocarbons on a zirconia electrolyte surface. *J Electrochem Soc* 1986;133(9):1807-15.
- [58] Eng D, Stoukides M. Catalytic and electrocatalytic methane oxidation with solid oxide membranes. *Catal Rev-Sci Eng* 1991;33(3-4):375-412.
- [59] Steele BCH, Kelly I, Middleton H, Rudkin R. Oxidation of methane in solid state electrochemical reactors. *Solid State Ionics* 1988;28-30(PART 2):1547-52.
- [60] Metcalfe IS, Middleton PH, Petrolekas P, Steele BCH. Hydrocarbon activation in solid state electrochemical cells. *Solid State Ionics* 1992;57(3-4):259-64.
- [61] Cimenti M, Hill JM. Direct utilization of liquid fuels in SOFC for portable applications: Challenges for the selection of alternative anodes. *Energies* 2009;2(2):377-410.

- [62] Lu X, Li G, Kim JY, Lemmon JP, Sprenkle VL, Yang Z. A novel low-cost sodium–zinc chloride battery. *Energy Environ Sci* 2013;6:1837-43.
- [63] Lai BK, Kerman K, Ramanathan S. Methane-fueled thin film micro-solid oxide fuel cells with nanoporous palladium anodes. *J Power Sources* 2011;196(15):6299-304.
- [64] Liu X, Zhan Z, Meng X, Huang W, Wang S, Wen T. Enabling catalysis of Ru-CeO₂ for propane oxidation in low temperature solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2012;199:138-41.
- [65] Cantos-Gómez A, Ruiz-Bustos R, Van Duijn J. Ag as an alternative for Ni in direct hydrocarbon SOFC anodes. *Fuel Cells* 2011;11(1):140-3.
- [66] Liu M, Yang L, Wang S, Blinn K, Liu M, Liu Z, et al. Enhanced sulfur and coking tolerance of a mixed ion conductor for SOFCs: BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3-δ}. *Science* 2009;326(5949):126-9.
- [67] Toebes ML, Bitter JH, Jos Van Dillen A, De Jong KP. Impact of the structure and reactivity of nickel particles on the catalytic growth of carbon nanofibers. *Catal Today* 2002;76(1):33-42.
- [68] Otsuka K, Ogihara H, Takenaka S. Decomposition of methane over Ni catalysts supported on carbon fibers formed from different hydrocarbons. *Carbon* 2003;41(2):223-33.
- [69] Corthals S, Van Noyen J, Geboers J, Vosch T, Liang D, Ke X, et al. The beneficial effect of CO₂ in the low temperature synthesis of high quality carbon nanofibers and thin multiwalled carbon nanotubes from CH₄ over Ni catalysts. *Carbon* 2012;50(2):372-84.
- [70] Andriotis AN, Menon M, Froudakis G. Catalytic action of Ni atoms in the formation of carbon nanotubes: a molecular dynamics study. *Phys Rev Lett* 2000;85(15):3193-6.
- [71] Koh JH, Yoo YS, Park JW, Lim HC. Carbon deposition and cell performance of Ni-YSZ anode support SOFC with methane fuel. *Solid State Ionics* 2002;149(3-4):157-66.
- [72] Sumi H, Ukai K, Mizutani Y, Mori H, Wen CJ, Takahashi H, et al. Performance of nickel-scandia-stabilized zirconia cermet anodes for SOFCs in 3% H₂O-CH₄. *Solid State Ionics* 2004;174(1-4):151-6.
- [73] Kawano M, Matsui T, Kikuchi R, Yoshida H, Inagaki T, Eguchi K. Direct internal steam reforming at SOFC anodes composed of NiO-SDC composite particles. *J Electrochem Soc* 2007;154(5):B460-B5.
- [74] Mogensen D, Grunwaldt JD, Hendriksen PV, Dam-Johansen K, Nielsen JU. Internal steam reforming in solid oxide fuel cells: Status and opportunities of kinetic studies and their impact on modelling. *J Power Sources* 2011;196(1):25-38.

- [75] Perry Murray E, Tsai T, Barnett SA. A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode. *Nature* 1999;400(6745):649-51.
- [76] Wang JB, Wu YS, Huang TJ. Effects of carbon deposition and de-coking treatments on the activation of CH₄ and CO₂ in CO₂ reforming of CH₄ over Ni/yttria-doped ceria catalysts. *Appl Cataly A General* 2004;272(1-2):289-98.
- [77] Horita T, Yamaji K, Kato T, Sakai N, Yokokawa H. Design of metal/oxide interfaces for the direct introduction of hydrocarbons into SOFCs. *J Power Sources* 2004;131(1-2):299-303.
- [78] Lin Y, Zhan Z, Liu J, Barnett SA. Direct operation of solid oxide fuel cells with methane fuel. *Solid State Ionics* 2005;176(23-24):1827-35.
- [79] Hibino T, Hashimoto A, Asano K, Yano M, Suzuki M, Sano M. An intermediate-temperature solid oxide fuel cell providing higher performance with hydrocarbons than with hydrogen. *Electrochem Solid-State Lett* 2002;5(11):A242-A4.
- [80] Li SL, Wang SR, Nie HW, Wen TL. A direct-methane solid oxide fuel cell with a double-layer anode. *J Solid State Electrochem* 2007;11(1):59-64.
- [81] Ding J, Liu J, Yin G. Cell/stack electrochemical performance and stability of cone-shaped tubular SOFCs for direct operation with methane. *Electrochim Acta* 2011;56(19):6593-7.
- [82] Huang TJ, Huang MC. Electrochemical promotion of bulk lattice-oxygen extraction for syngas generation over Ni-GDC anodes in direct-methane SOFCs. *Chem Eng J* 2008;135(3):216-23.
- [83] Qiao J, Zhang N, Wang Z, Mao Y, Sun K, Yuan Y. Performance of mix-impregnated CeO₂-Ni/YSZ anodes for direct oxidation of methane in solid oxide fuel cells. *Fuel Cells* 2009;9(5):729-39.
- [84] Klein JM, Hénault M, Glin P, Bultel Y, Georges S. A solid oxide fuel cell operating in gradual internal reforming conditions under pure dry methane. *Electrochem Solid-State Lett* 2008;11(8):B144-B7.
- [85] Klein JM, Hénault M, Roux C, Bultel Y, Georges S. Direct methane solid oxide fuel cell working by gradual internal steam reforming: Analysis of operation. *J Power Sources* 2009;193(1):331-7.
- [86] Chen G, Guan G, Kasai Y, You HX, Abudula A. Degradation mechanism of Ni-based anode in low concentrations of dry methane. *J Power Sources* 2011;196(15):6022-8.
- [87] Nabae Y, Yamanaka I, Hatano M, Otsuka K. Catalytic behavior of Pd-Ni/composite anode for direct oxidation of methane in SOFCs. *J Electrochem Soc* 2006;153(1):A140-A5.

- [88] Asamoto M, Miyake S, Sugihara K, Yahiro H. Improvement of Ni/SDC anode by alkaline earth metal oxide addition for direct methane-solid oxide fuel cells. *Electrochem Commun* 2009;11(7):1508-11.
- [89] Zhu W, Xia C, Fan J, Peng R, Meng G. Ceria coated Ni as anodes for direct utilization of methane in low-temperature solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2006;160(2 SPEC. ISS.):897-902.
- [90] Zhan Z, Lin Y, Pillai M, Kim I, Barnett SA. High-rate electrochemical partial oxidation of methane in solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2006;161(1):460-5.
- [91] Nabae Y, Yamanaka I. Alloying effects of Pd and Ni on the catalysis of the oxidation of dry CH₄ in solid oxide fuel cells. *Appl Catal A General* 2009;369(1-2):119-24.
- [92] Lin Y, Zhan Z, Barnett SA. Improving the stability of direct-methane solid oxide fuel cells using anode barrier layers. *J Power Sources* 2006;158(2 SPEC. ISS.):1313-6.
- [93] Sumi H, Ukai K, Mizutani Y, Mori H, Wen CJ, Takahashi H, et al. Performance of nickel-scandia-stabilized zirconia cermet anodes for SOFCs in 3% H₂O-CH₄. *Solid State Ionics* 2004;174(1-4):151-5.
- [94] Kan H, Lee H. Sn-doped Ni/YSZ anode catalysts with enhanced carbon deposition resistance for an intermediate temperature SOFC. *Appl Catal B Env* 2010;97(1-2):108-14.
- [95] Huang B, Ye XF, Wang SR, Nie HW, Shi J, Hu Q, et al. Performance of Ni/ScSZ cermet anode modified by coating with Gd_{0.2}Ce_{0.8}O₂ for an SOFC running on methane fuel. *J Power Sources* 2006;162(2 SPEC. ISS.):1172-81.
- [96] Nikolla E, Schwank J, Linic S. Direct electrochemical oxidation of hydrocarbon fuels on SOFCs: Improved carbon tolerance of Ni alloy anodes. *J Electrochem Soc* 2009;156(11):B1312-B6.
- [97] Kan H, Lee H. Sn-doped Ni/YSZ anode catalysts with enhanced carbon deposition resistance for an intermediate temperature SOFC. *Appl Catal B Env* 2010;97(1-2):108-13.
- [98] Ye XF, Wang SR, Wang ZR, Xiong L, Sun XF, Wen TL. Use of a catalyst layer for anode-supported SOFCs running on ethanol fuel. *J Power Sources* 2008;177(2):419-25.
- [99] Sumi H, Lee YH, Muroyama H, Matsui T, Eguchi K. Comparison between internal steam and CO₂ reforming of methane for Ni-YSZ and Ni-ScSZ SOFC anodes. *J Electrochem Soc* 2010;157(8):B1118-B25.
- [100] Liu J, Barnett SA. Operation of anode-supported solid oxide fuel cells on methane and natural gas. *Solid State Ionics* 2003;158(1-2):11-6.

- [101] Bierschenk DM, Pillai MR, Lin Y, Barnett SA. Effect of ethane and propane in simulated natural gas on the operation of Ni-YSZ anode supported solid oxide fuel cells. *Fuel Cells* 2010;10(6):1129-34.
- [102] Jiang Y, Virkar AV. Fuel composition and diluent effect on gas transport and performance of anode-supported SOFCs. *J Electrochem Soc* 2003;150:(7)A942-A51.
- [103] Meng X, Zhan Z, Liu X, Wu H, Wang S, Wen T. Low-temperature ceria-electrolyte solid oxide fuel cells for efficient methanol oxidation. *J Power Sources* 2011;196(23):9961-4.
- [104] Muccillo R, Muccillo ENS, Fonseca FC, De Florio DZ. Characteristics and performance of electrolyte-supported solid oxide fuel cells under ethanol and hydrogen. *J Electrochem Soc* 2008;155(3):B232-B5.
- [105] Huang B, Zhu Xj, Hu Wq, Wang Yy, Yu Qc. Characterization of the Ni-ScSZ anode with a LSCM-CeO₂ catalyst layer in thin film solid oxide fuel cell running on ethanol fuel. *J Power Sources* 2010;195(10):3053-9.
- [106] Murray EP, Harris SJ, Jen H. Solid oxide fuel cells utilizing dimethyl ether fuel. *J Electrochem Soc* 2002;149(9):A1127-A31.
- [107] Ding J, Liu J, Feng Y, Yin G. Preliminary study on direct operation of LT-SOFCs based on GDC electrolyte film with DME fuel. *Fuel Cells* 2011;11(3):469-73.
- [108] Su C, Ran R, Wang W, Shao Z. Coke formation and performance of an intermediate-temperature solid oxide fuel cell operating on dimethyl ether fuel. *J Power Sources* 2011;196(4):1967-74.
- [109] Liu J, Madsen BD, Ji Z, Barnett SA. A fuel-flexible ceramic-based anode for solid oxide fuel cells. *Electrochem Solid-State Lett* 2002;5(6):A122-A4.
- [110] Zhan Z, Barnett SA. An octane-fueled solid oxide fuel cell. *Science* 2005;308(5723):844-7.
- [111] Zhan Z, Barnett SA. Use of a catalyst layer for propane partial oxidation in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 2005;176(9-10):871-9.
- [112] Murray EP, Harris SJ, Liu J, Barnett SA. Direct solid oxide fuel cell operation using isooctane. *Electrochem Solid-State Lett* 2006;9(6):A292-A4.
- [113] Kishimoto H, Horita T, Yamaji K, Xiong Y, Sakai N, Yokokawa H. Attempt of utilizing liquid fuels with Ni-ScSZ anode in SOFCs. *Solid State Ionics* 2004;175(1-4):107-11.
- [114] Zhan Z, Lin Y, Pillai M, Kim I, Barnett SA. High-rate electrochemical partial oxidation of methane in solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2006;161(1):460-4.

- [115] Saeki MJ, Uchida H, Watanabe M. Noble metal catalysts highly-dispersed on Sm-doped ceria for the application to internal reforming solid oxide fuel cells operated at medium temperature. *Catal Letters* 1994;26(1-2):149-57.
- [116] Babaei A, Jiang SP, Li J. Electrocatalytic promotion of palladium nanoparticles on hydrogen oxidation on Ni/GDC anodes of SOFCs via spillover. *J Electrochem Soc* 2009;156(9):B1022-B9.
- [117] Babaei A, Jiang SP. Analysis of fuel oxidation reaction steps in Ni/GDC anode electrode of solid oxide fuel cells by using palladium nanoparticles. In: Mohammed WS, Chung TW, editors. *Southeast Asian International Advances in Micro/Nanotechnology*, Bangkok: The International Society for Optical Engineering; 2010.
- [118] Marina OA, Mogensen M. High-temperature conversion of methane on a composite gadolinia-doped ceria - gold electrode. *Appl Catal A General* 1999;189(1):117-26.
- [119] Hibino T, Hashimoto A, Yano M, Suzuki M, Sano M. Ru-catalyzed anode materials for direct hydrocarbon SOFCs. *Electrochim Acta* 2003;48(17):2531-7.
- [120] Nabae Y, Yamanaka I. Alloying effects of Pd and Ni on the catalysis of the oxidation of dry CH₄ in solid oxide fuel cells. *Appl Catal A General* 2009;369(1-2):119-23.
- [121] Babaei A. A mechanistic investigation of fuel oxidation reactions on the solid oxide fuel cell electrodes by using palladium catalyst nanoparticles. Singapore: Nanyang Technological University; 2011.
- [122] Nabae Y, Yamanaka I. Alloying effects of Pd and Ni on the catalysis of the oxidation of dry CH₄ in solid oxide fuel cells. *Appl Catal A General* 2009;369(1-2):119-22.
- [123] Choudhary VR, Rane VH, Rajput AM. Beneficial effects of cobalt addition to Ni-catalysts for oxidative conversion of methane to syngas. *App Catal A General* 1997;162(1-2):235-8.
- [124] Li SL, Wang SR, Nie HW, Wen TL. A direct-methane solid oxide fuel cell with a double-layer anode. *J Solid State Electrochem* 2007;11:59-63.
- [125] Kan H, Lee H. Enhanced stability of Ni-Fe/GDC solid oxide fuel cell anodes for dry methane fuel. *Catal Commun* 2010;12(1):36-9.
- [126] Nikolla E, Schwank J, Linic S. Promotion of the long-term stability of reforming Ni catalysts by surface alloying. *J Catal* 2007;250(1):85-93.
- [127] Nikolla E, Holewinski A, Schwank J, Linic S. Controlling carbon surface chemistry by alloying: Carbon tolerant reforming catalyst. *J Am Chem Soc* 2006;128(35):11354-5.
- [128] Kan H, Hyun SH, Shul YG, Lee H. Improved solid oxide fuel cell anodes for the direct utilization of methane using Sn-doped Ni/YSZ catalysts. *Catal Commun* 2009;11(3):180-3.

- [129] Trovarelli A. Catalytic properties of ceria and CeO₂-Containing materials. *Cat Rev - Sci Eng* 1996;38(4):439-520.
- [130] Chen XJ, Khor KA, Chan SH. Suppression of carbon deposition at CeO₂ -modified Ni/YSZ anodes in weakly humidified CH₄ at 850°C. *Electrochem Solid-State Lett* 2005;8(2):A79-A82.
- [131] Zhu W, Xia C, Fan J, Peng R, Meng G. Ceria coated Ni as anodes for direct utilization of methane in low-temperature solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2006;160(2 SPEC. ISS.):897-901.
- [132] Wang W, Jiang SP, Tok AIY, Luo L. GDC-impregnated Ni anodes for direct utilization of methane in solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2006;159(1 SPEC. ISS.):68-72.
- [133] Xu Z, Gao C. Graphene chiral liquid crystals and macroscopic assembled fibres. *Nat Commun* 2011;2:1-9.
- [134] La Rosa D, Sin A, Faro ML, Monforte G, Antonucci V, Aricò AS. Mitigation of carbon deposits formation in intermediate temperature solid oxide fuel cells fed with dry methane by anode doping with barium. *J Power Sources* 2009;193(1):160-4.
- [135] Toyir J, Gélín P, Belatel H, Kaddouri A. Ir/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x} as a new potential anode component in solid oxide fuel cells integrating the concept of gradual internal reforming of methane. *Catal Today* 2010;157(1-4):451-5.
- [136] Wang W, Zhou W, Ran R, Cai R, Shao Z. Methane-fueled SOFC with traditional nickel-based anode by applying Ni/Al₂O₃ as a dual-functional layer. *Electrochem Commun* 2009;11(1):194-7.
- [137] Lin Y, Zhan Z, Barnett SA. Improving the stability of direct-methane solid oxide fuel cells using anode barrier layers. *J Power Sources* 2006;158(2 SPEC. ISS.):1313-5.
- [138] Murray EP, Harris SJ, Liu J, Barnett SA. Direct solid oxide fuel cell operation using isooctane. *Electrochem Solid-State Lett* 2006;9(6):A292-A3.
- [139] Hibino T, Hashimoto A, Asano K, Yano M, Suzuki M, Sano M. An intermediate-temperature solid oxide fuel cell providing higher performance with hydrocarbons than with hydrogen. *Electrochem Solid-State Lett* 2002;5(11):A242-A3.
- [140] Jiang Y, Virkar AV. A high performance, anode-supported solid oxide fuel cell operating on direct alcohol. *J Electrochem Soc* 2001;148(7):A706-A9.
- [141] Putna ES, Stubenrauch J, Vohs JM, Gerte RJ. Ceria-based anodes for the direct oxidation of methane in solid oxide fuel cells. *Langmuir* 1995;11(12):4832-7.
- [142] Marina OA, Mogensen M. High-temperature conversion of methane on a composite gadolinia-doped ceria - gold electrode. *Appl Catal A General* 1999;189(1):117-25.

- [143] Park S, Craciun R, Vohs JM, Gorte RJ. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid oxide fuel cell I. Methane oxidation. *J Electrochem Soc* 1999;146(10):3603-5.
- [144] Park S, Vohs JM, Gorte RJ. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell. *Nature* 2000;404(6775):265-7.
- [145] Gorte RJ, Park S, Vohs JM, Wang C. Anodes for direct oxidation of dry hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell. *Adv Mater* 2000;12(19):1465-9.
- [146] Park S, Gorte RJ, Vohs JM. Tape cast solid oxide fuel cells for the direct oxidation of hydrocarbons. *J Electrochem Soc* 2001;148(5):A443-A7.
- [147] Park S, Gorte RJ, Vohs JM. Applications of heterogeneous catalysis in the direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell. *Appl Catal A General* 2000;200(1):55-61.
- [148] Gorte RJ, Kim H, Vohs JM. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbon. *J Power Sources* 2002;106(1-2):10-5.
- [149] Ahn K, Jung S, Vohs JM, Gorte RJ. A support layer for solid oxide fuel cells. *Ceram Int* 2007;33(6):1065-70.
- [150] Bi ZH, Zhu JH. A Cu-CeO₂-LDC composite anode for LSGM electrolyte-supported solid oxide fuel cells. *Electrochem Solid-State Lett* 2009;12(7):B107-B11.
- [151] He H, Vohs JM, Gorte RJ. Effect of synthesis conditions on the performance of Cu-CeO₂-YSZ anodes in SOFCs. *J Electrochem Soc* 2003;150(11):A1470-A5.
- [152] Jung S, Lu C, He H, Ahn K, Gorte RJ, Vohs JM. Influence of composition and Cu impregnation method on the performance of Cu/CeO₂/YSZ SOFC anodes. *J Power Sources* 2006;154(1):42-50.
- [153] Mather GC, Fagg DP, Ringuedé A, Frade JR. Combustion synthesis of alternative Cu-GCO anodes for SOFCs, and cofiring of electrolyte-anode bilayers at reduced temperatures. *Fuel Cells* 2001;1(3-4):233-7.
- [154] Lee JJ, Park EW, Hyun SH. Performance and evaluation of Cu-based nano-composite anodes for direct utilisation of hydrocarbon fuels in SOFCs. *Fuel Cells* 2010;10(1):145-55.
- [155] Zhao L, Ye X, Zhan Z. High-performance cathode-supported solid oxide fuel cells with copper cermet anodes. *J Power Sources* 2011;196(15):6201-4.
- [156] Zhan Z, Lee SI. Thin film solid oxide fuel cells with copper cermet anodes. *J Power Sources* 2010;195(11):3494-7.
- [157] Kim H, Lu C, Worrell WL, Vohs JM, Gorte RJ. Cu-Ni cermet anodes for direct oxidation of methane in solid-oxide fuel cells. *J Electrochem Soc* 2002;149(3):A247-A50.

- [158] Marina OA, Bagger C, Primdahl S, Mogensen M. A solid oxide fuel cell with a gadolinia-doped ceria anode: Preparation and performance. *Solid State Ionics* 1999;123(1-4):199-208.
- [159] McIntosh S, Vohs JM, Gorte RJ. Effect of precious-metal dopants on SOFC anodes for direct utilization of hydrocarbons. *Electrochem Solid-State Lett* 2003;6(11):A240-A3.
- [160] Gross MD, Vohs JM, Gorte RJ. An examination of SOFC anode functional layers based on ceria in YSZ. *J Electrochem Soc* 2007;154(7):B694-B9.
- [161] Bi ZH, Zhu JH. $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x/\text{CeO}_2$ -impregnated cermet anodes for direct oxidation of methane in LaGaO_3 -electrolyte solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2010;195(10):3097-104.
- [162] Zhou ZF, Kumar R, Thakur ST, Rudnick LR, Schobert H, Lvov SN. Direct oxidation of waste vegetable oil in solid-oxide fuel cells. *J Power Sources* 2007;171(2):856-60.
- [163] Cimenti M, Hill JM. Direct utilization of ethanol on ceria-based anodes for solid oxide fuel cells. *Asia-Pac J Chem Eng* 2009;4(1):45-54.
- [164] McIntosh S, Vohs JM, Gorte RJ. Role of hydrocarbon deposits in the enhanced performance of direct-oxidation SOFCs. *J Electrochem Soc* 2003;150(4):A470-A6.
- [165] McIntosh S, He H, Lee SI, Costa-Nunes O, Krishnan VV, Vohs JM, et al. An examination of carbonaceous deposits in direct-utilization SOFC anodes. *J Electrochem Soc* 2004;151(4):A604-A8.
- [166] McIntosh S, Vohs JM, Gorte RJ. An examination of lanthanide additives on the performance of Cu-YSZ cermet anodes. *Electrochim Acta* 2002;47(22-23):3815-21.
- [167] Kim H, Park S, Vohs JM, Gorte RJ. Direct oxidation of liquid fuels in a solid oxide fuel cell. *J Electrochem Soc* 2001;148(7):A693-A5.
- [168] Zhou ZF, Gallo C, Pague MB, Schobert H, Lvov SN. Direct oxidation of jet fuels and Pennsylvania crude oil in a solid oxide fuel cell. *J Power Sources* 2004;133(2):181-7.
- [169] Costa-Nunes O, Vohs JM, Gorte RJ. A study of direct-conversion SOFC with n-butane at higher fuel utilization. *J Electrochem Soc* 2003;150(7):A858-A63.
- [170] Ye XF, Huang B, Wang SR, Wang ZR, Xiong L, Wen TL. Preparation and performance of a Cu-CeO₂-ScSZ composite anode for SOFCs running on ethanol fuel. *J Power Sources* 2007;164(1):203-9.
- [171] Ye XF, Zhou J, Wang SR, Zeng FR, Wen TL, Zhan ZL. Research of carbon deposition formation and judgment in Cu-CeO₂-ScSZ anodes for direct ethanol solid oxide fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37(1):505-10.
- [172] Ye XF, Wang SR, Hu Q, Chen JY, Wen TL, Wen ZY. Improvement of Cu-CeO₂ anodes for SOFCs running on ethanol fuels. *Solid State Ionics* 2009;180(2-3):276-81.

- [173] An S, Lu C, Worrell WL, Gorte RJ, Vohs JM. Characterization of Cu-CeO₂ direct hydrocarbon anodes in a solid oxide fuel cell with lanthanum gallate electrolyte. *Solid State Ionics* 2004;175(1-4):135-8.
- [174] Zha S, Moore A, Abernathy H, Liu M. GDC-based low-temperature SOFCs powered by hydrocarbon fuels. *J Electrochem Soc* 2004;151(8):A1128-A33.
- [175] Kim T, Liu G, Boaro M, Lee SI, Vohs JM, Gorte RJ, et al. A study of carbon formation and prevention in hydrocarbon-fueled SOFC. *J Power Sources* 2006;155(2):231-8.
- [176] Lei Z, Zhu QS, Han MF. Fabrication and performance of direct methane SOFC with a Cu-CeO₂-based anode. *Acta Phys - Chim Sin* 2010;26(3):583-8.
- [177] Kaklidis N, Pekridis G, Athanasiou C, Marnellos GE. Direct electro-oxidation of iso-octane in a solid electrolyte fuel cell. *Solid State Ionics* 2011;192(1):435-43.
- [178] Lu C, An S, Worrell WL, Vohs JM, Gorte RJ. Development of intermediate-temperature solid oxide fuel cells for direct utilization of hydrocarbon fuels. *Solid State Ionics* 2004;175(1-4):47-50.
- [179] Cimenti M, Hill JM. Direct utilization of methanol and ethanol in solid oxide fuel cells using Cu-Co(Ru)/Zr_{0.35}Ce_{0.65}O_{2-δ} anodes. *J Power Sources* 2010;195(13):3996-4001.
- [180] Lee SI, Vohs JM, Gorte RJ. A study of SOFC anodes based on Cu-Ni and Cu-Co bimetals in CeO₂-YSZ. *J Electrochem Soc* 2004;151(9):A1319-A23.
- [181] Xie Z, Xia C, Zhang M, Zhu W, Wang H. Ni_{1-x}Cu_x alloy-based anodes for low-temperature solid oxide fuel cells with biomass-produced gas as fuel. *J Power Sources* 2006;161(2):1056-61.
- [182] Lee SI, Ahn K, Vohs JM, Gorte RJ. Cu-Co bimetallic anodes for direct utilization of methane in SOFCs. *Electrochem Solid-State Lett* 2005;8(1):A48-A51.
- [183] Fuerte A, Valenzuela RX, Escudero MJ, Daza L. Effect of cobalt incorporation in copper-ceria based anodes for hydrocarbon utilisation in intermediate temperature solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2011;196(9):4324-31.
- [184] Gross MD, Vohs JM, Gorte RJ. A study of thermal stability and methane tolerance of Cu-based SOFC anodes with electrodeposited Co. *Electrochim Acta* 2007;52(5):1951-7.
- [185] Kim G, Corre G, Irvine JTS, Vohs JM, Gorte RJ. Engineering composite oxide SOFC anodes for efficient oxidation of methane. *Electrochem Solid-State Lett* 2008;11(2):B16-B9.
- [186] Kim G, Lee S, Shin JY, Corre G, Irvine JTS, Vohs JM, et al. Investigation of the structural and catalytic requirements for high-performance SOFC anodes formed by infiltration of LSCM. *Electrochem Solid-State Lett* 2009;12(3):B48-B52.

- [187] Tucker MC, Lau GY, Jacobson CP, Visco SJ, De Jonghe LC. Cu-YSZ cermet solid oxide fuel cell anode prepared by high-temperature sintering. *J Power Sources* 2010;195(10):3119-23.
- [188] Kim SK, Kim JS, Han JY, Seo JM, Lee CK, Hong SC. Surface alloying of a Co film on the Cu(001) surface. *Surf Sci* 2000;453(1-3):47-58.
- [189] Jung SW, Vohs JM, Gorte RJ. Preparation of SOFC anodes by electrodeposition. *J Electrochem Soc* 2007;154(12):B1270-B5.
- [190] Steele BCH, Middleton PH, Rudkin RA. Material science aspects of SOFC technology with special reference to anode development. *Solid State Ionics* 1990;40-41(PART 1):388-93.
- [191] Huang XJ, Weppner W. Characteristics of transition metal oxide doping of YSZ: Structure and electrical properties. *J Chem Soc - Faraday Trans* 1996;92(12):2173-8.
- [192] Feighery AJ, Irvine JTS, Fagg DP, Kaiser A. Phase relations at 1500°C in the ternary system ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 . *J Solid State Chem* 1999;143(2):273-6.
- [193] Swider KE, Worrell WL. Metal-organic deposition of thin-film yttria-stabilized zirconia-titania. *J Mater Res* 1996;11(2):381-6.
- [194] Tietz F, Raj IA, Stöver D. Statistical design of experiments for evaluation of Y-Zr-Ti oxides as anode materials in solid oxide fuel cells. *Brit Ceram Trans* 2004;103(5):202-10.
- [195] Mantzouris X, Zouvelou N, Haanappel VAC, Tietz F, Nikolopoulos P. Mixed conducting oxides $Y_xZr_{1-x-y}Ti_yO_{2-x/2}$ (YZT) and corresponding Ni/YZT cermets as anode materials in an SOFC. *J Mater Sci* 2007;42(24):10152-9.
- [196] Tao S, Irvine JTS. Investigation of the mixed conducting oxide ScYZT as a potential SOFC anode material. *J Electrochem Soc* 2004;151(4):A497-A503.
- [197] Irvine JTS, Fagg DP, Labrincha J, Marques FMB. Development of novel anodes for solid oxide fuel cells. *Catal Today* 1997;38(4):467-72.
- [198] Fagg DP, Feighery AJ, Irvine JTS. The systems $Zr(Nb,Ti)(R)O_{2-\delta}$, R=Yb, Ca-optimization of mixed conductivity and comparison with results of other systems (R=Y and Gd). *J Solid State Chemistry* 2003;172(2):277-87.
- [199] Sasaki K, Seifert HP, Gauckler LJ. Electronic conductivity of In_2O_3 solid solutions with ZrO_2 . *J Electrochem Soc* 1994;141(10):2759-68.
- [200] Matsui N, Takigawa M. Impedance spectroscopy on YSZ with iron oxide as additive. *Solid State Ionics* 1990;40-41(PART 2):926-8.
- [201] Cao W, Tan OK, Zhu W, Jiang B. Mechanical alloying and thermal decomposition of $(ZrO_2)_{0.8}-(\alpha-Fe_2O_3)_{0.2}$ powder for gas sensing applications. *J Solid State Chemistry* 2000;155(2):320-5.

- [202] Kim JH, Choi GM. Mixed ionic and electronic conductivity of $[(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}]_{1-y} \cdot (\text{MnO}_{1.5})_y$. *Solid State Ionics* 2000;130(1):157-68.
- [203] Park YM, Choi GM. Mixed ionic and electronic conduction in YSZ-NiO composite. *J Electrochem Soc* 1999;146(3):883-9.
- [204] Suda E, Pacaud B, Mori M. Sintering characteristics, electrical conductivity and thermal properties of La-doped ceria powders. *J Alloys Compd* 2006;408-412:1161-4.
- [205] Martínez-Arias A, Hungría AB, Fernández-García M, Iglesias-Juez A, Conesa JC, Mather GC, et al. Cerium-terbium mixed oxides as potential materials for anodes in solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2005;151(1-2):43-51.
- [206] Shin TH, Vanalabhpatana P, Ishihara T. Oxide composite of $\text{Ce}(\text{Mn,Fe})\text{O}_2$ and $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Mn})\text{O}_3$ for anode of intermediate temperature solid oxide fuel cells using LaGaO_3 electrolyte. *J Electrochem Soc* 2010;157(12):B1896-B901.
- [207] Ishihara T, Shin TH, Vanalabhpatana P, Yonemoto K, Matsuka M. $\text{Ce}_{0.6}(\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_2$ as an oxidation-tolerant ceramic anode for SOFCs using LaGaO_3 -based oxide electrolyte. *Electrochem Solid-State Lett* 2010;13(8):B95-B7.
- [208] Tu H, Apfel H, Stimming U. Performance of alternative oxide anodes for the electrochemical oxidation of hydrogen and methane in solid oxide fuel cells. *Fuel Cells* 2006;6(3-4):303-6.
- [209] Lashtabeg A, Canales-Vazquez J, Irvine JTS, Bradley JL. Structure, conductivity, and thermal expansion studies of redox stable rutile niobium chromium titanates in oxidizing and reducing conditions. *Chem Mater* 2009;21(15):3549-61.
- [210] Pérez Flores JC, García-Alvarado F. Electrical conductivity of the oxygen-deficient rutile $\text{CrNbO}_{4.6}$. *Solid State Sciences* 2009;11(11):207-13.
- [211] Ellerbeck LD, Shanks HR, Sidles PH, Danielson GC. Electrical resistivity of cubic sodium tungsten bronze. *J Chem Phys* 1961;35:298-305.
- [212] McNeill W, Conroy LE. Electrical properties of some dilute cubic sodium tungsten bronzes. *J Chem Phys* 1962;36(1):87-90.
- [213] Adijanto L, Küngas R, Park J, Vohs JM, Gorte RJ. SOFC anodes based on infiltration of tungsten bronzes. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36(24):15722-30.
- [214] Kaiser A, Bradley JL, Slater PR, Irvine JTS. Tetragonal tungsten bronze type phases $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{0.6}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_{3.6}$: Material characterization and performance as SOFC anodes. *Solid State Ionics* 2000;135(1-4):519-24.

- [215] Wuensch BJ, Eberman KW, Heremans C, Ku EM, Onnerud P, Yeo EME, et al. Connection between oxygen-ion conductivity of pyrochlore fuel-cell materials and structural change with composition and temperature. *Solid State Ionics* 2000;129(1):111-33.
- [216] Kramer S, Spears M, Tuller HL. Conduction in titanate pyrochlores: role of dopants. *Solid State Ionics* 1994;72(PART 2):59-66.
- [217] Heider U, Schenk J, Jörissen L, Huggins RA, Witschel W. Recent work on the ionic and electronic properties of materials with the pyrochlore and related structures. *Ionics* 1995;1(2):188-92.
- [218] Nishino H, Ikeda SY, Arai T, Kakinuma K, Yamamura H, Nomura K. Oxide-ion conductivity for the pyrochlore-type composition system $(Yb_{1-x}Nd_x)_2(Ce_{1-0.88x}Zr_{0.88x})_2O_7$ with a constant lattice parameter. *J Ceram Soc Jpn* 2005;113(1315):236-40.
- [219] Díaz-Guillén JA, Díaz-Guillén MR, Padmasree KP, Fuentes AF, Santamaría J, León C. High ionic conductivity in the pyrochlore-type $Gd_{2-y}La_yZr_2O_7$ solid solution ($0 \leq y \leq 1$). *Solid State Ionics* 2008;179(38):2160-4.
- [220] Subramanian MA, Aravamudan G, Subba Rao GV. Electrical properties of $Ln_2Mo_2O_7$ pyrochlores ($Ln=Sm \cdot Yb, Y$). *Mater Res Bull* 1980;15:1401.
- [221] Holtappels P, Poulsen FW, Mogensen M. Electrical conductivities and chemical stabilities of mixed conducting pyrochlores for SOFC applications. *Solid State Ionics* 2000;135(1-4):675-9.
- [222] Zha S, Cheng Z, Liu M. A sulfur-tolerant anode material for SOFCs $Gd_2Ti_{0.4}Mo_{0.6}O_7$. *Electrochem Solid-State Lett* 2005;8(8):A406-A8.
- [223] Liu ZG, Ouyang JH, Sun KN. Electrical conductivity improvement of $Nd_2Ce_2O_7$ ceramic co-doped with Gd_2O_3 and ZrO_2 . *Fuel Cells* 2011;11(2):153-7.
- [224] Mailley SC, Kelaidopoulou A, Siddle A, Dicks AL, Holtappels P, Hatchweil CE, et al. Electrocatalytic activity of a $Gd_2Ti_{0.6}Mo_{1.2}Sc_{0.2}O_{7.6}$ anode towards hydrogen and methane electro-oxidation in a solid oxide fuel cell. *Ionics* 2000;6(5-6):331-9.
- [225] Kelaidopoulou A, Siddle A, Dicks AL, Kaiser A, Irvine JTS. Methane electro-oxidation on a $Y_{0.20}Ti_{0.18}Zr_{0.62}O_{1.90}$ anode in a high temperature solid oxide fuel cell. In: Stimming U, editor. *Fuel Cells: From fundamentals to systems*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag; 2001, p. 219-225.
- [226] Kelaidopoulou A, Siddle A, Dicks AL, Kaiser A, Irvine JTS. Methane electro-oxidation on a $Y_{0.20}Ti_{0.18}Zr_{0.62}O_{1.90}$ anode in a high temperature solid oxide fuel cell. In: Stimming U, editor. *Fuel Cells: From fundamentals to systems*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag; 2001, p. 219-224.

- [227] Tietz F, Raj IA, Stover D. Statistical design of experiments for evaluation of Y-Zr-Ti oxides as anode materials in solid oxide fuel cells. *Br Ceram Trans* 2004;103(5):202-9.
- [228] Wang S, Kobayashi T, Dokiya M, Hashimoto T. Electrical and ionic conductivity of Gd-doped ceria. *J Electrochem Soc* 2000;147(10):3606-9.
- [229] Yahiro H, Eguchi K, Arai H. Electrical properties and reducibilities of ceria-rare earth oxide systems and their application to solid oxide fuel cell. *Solid State Ionics* 1989;36(1-2):71-5.
- [230] Mogensen M, Lindegaard T, Hansen UR, Mogensen G. Physical properties of mixed conductor solid oxide fuel cell anodes of doped CeO₂. *J Electrochem Soc* 1994;141(8):2122-8.
- [231] Naik IK, Tien TY. Electrical conduction in Nb₂O₅-doped cerium dioxide. *J Electrochem Soc* 1979;126(4):562-6.
- [232] Reich CM, Kaiser A, Irvine JTS. Niobia based rutile materials as SOFC anodes. *Fuel Cells* 2001;1(3-4):249-55.
- [233] Michibata H, Itoh K, Hagiwara A, Kawada T, Mizusaki J. Material for low temperature solid oxide fuel cells: Conductivity evaluation of rutile-type Ti_{1-x}Nb_xO₂ as interconnect. *Electrochem* 2011;79(4):246-8.
- [234] Slater PR, Irvine JTS. Niobium based tetragonal tungsten bronzes as potential anodes for solid oxide fuel cells: synthesis and electrical characterisation. *Solid State Ionics* 1999;120(1):125-34.
- [235] Slater PR, Irvine JTS. Synthesis and electrical characterization of the tetragonal tungsten bronze type phases, (Ba/Sr/Ca/La)_{0.6}M_xNb_{1-x}O_{3-δ} (M = Mg, Ni, Mn, Cr, Fe, In, Sn): Evaluation as potential anode materials for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 1999;124(1):61-72.
- [236] Porat O, Heremans C, Tuller HL. Stability and mixed ionic electronic conduction in Gd₂(Ti_{1-x}Mo_x)₂O₇ under anodic conditions. *Solid State Ionics* 1997;94(1-4):75-83.
- [237] Porat O, Heremans C, Tuller HL. Phase stability and electrical conductivity in Gd₂Ti₂O₇-Gd₂Mo₂O₇ solid solutions. *J Am Ceram Soc* 1997;80(9):2278-84.
- [238] Sprague JJ, Tuller HL. Mixed ionic and electronic conduction in Mn/Mo doped gadolinium titanate. *J Eur Ceram Soc* 1999;19(6-7):803-6.
- [239] Goodenough JB. Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites. *Rep Prog Phys* 2004;67(11):1915-93.
- [240] Tao S, Irvine JTS, Kilner JA. An efficient solid oxide fuel cell based upon single-phase perovskites. *Adv Mater* 2005;17(14):1734-7.

- [241] Nakamura T, Petzow G, Gauckler LJ. Stability of the perovskite phase LaBO_3 (B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in reducing atmosphere I. Experimental results. *Mater Res Bull* 1979;14(5):649-59.
- [242] Anderson HU. Review of p-type doped perovskite materials for SOFC and other applications. *Solid State Ionics* 1992;52(1-3):33-41.
- [243] Simner SP, Hardy JS, Stevenson JW, Armstrong TR. Sintering of lanthanum chromite using strontium vanadate. *Solid State Ionics* 2000;128(1-4):53-63.
- [244] Metcalfe IS, Baker RT. Temperature programmed investigation of $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$ anode for the oxidation of methane in solid oxide fuel cells. *Catal Today* 1996;27(1-2):285-8.
- [245] Metcalfe IS, Baker RT. Temperature programmed investigation of $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$ anode for the oxidation of methane in solid oxide fuel cells. *Catal Today* 1996;27(1-2):285-7.
- [246] Baker RT, Metcalfe IS, Middleton PH, Steele BCH. Evaluation of perovskite anodes for the complete oxidation of dry methane in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 1994;72(PART 2):328-33.
- [247] Primdahl S, Hansen JR, Grahl-Madsen L, Larsen PH. Sr-doped LaCrO_3 anode for solid oxide fuel cells. *J Electrochem Soc* 2001;148(1):A74-81.
- [248] Gupta RK, Whang CM. Effects of anion and synthesis route on the structure of $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Cr}_{0.85}\text{Fe}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Ni}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$ perovskite and removal of impurity phases. *Solid State Ionics* 2007;178(29-30):1617-26.
- [249] Sfeir J, Buffat PA, Mockli P, Xanthopoulos N, Vasquez R, Mathieu HJ, Van herle J, Thampi KR. Lanthanum chromite based catalysts for oxidation of methane directly on SOFC anodes. *J Catal* 2001;202(2):229-44.
- [250] Tao SW, Irvine JTS. Catalytic properties of the perovskite oxide $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ in relation to its potential as a solid oxide fuel cell anode material. *Chem Mater* 2004;16(21):4116-21.
- [251] Oishi M, Yashiro K, Sato K, Mizusaki J, Kawada T. Oxygen nonstoichiometry and defect structure analysis of B-site mixed perovskite-type oxide $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Cr}, \text{M})\text{O}_{3-\delta}$ (M=Ti, Mn and Fe). *J Solid State Chem* 2008;181(11):3177-84.
- [252] Haag JM, Barnett SA, Richardson JW, Poepelmeier KR. Structural and chemical evolution of the SOFC anode $\text{La}_{0.30}\text{Sr}_{0.70}\text{Fe}_{0.70}\text{Cr}_{0.30}\text{O}_{3-\delta}$ upon reduction and oxidation: An in situ neutron diffraction study. *Chem Mater* 2010;22(10):3283-9.
- [253] Kobsiriphat W, Madsen BD, Wang Y, Shah M, Marks LD, Barnett SA. Nickel- and ruthenium-doped lanthanum chromite anodes: Effects of nanoscale metal precipitation on solid oxide fuel cell performance. *J Electrochem Soc* 2010;157(2):B279-84.

- [254] Danilovic N, Vincent A, Luo JL, Chuang KT, Hui R, Sanger AR. Correlation of fuel cell anode electrocatalytic and ex situ catalytic activity of perovskites $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{X}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{X} = \text{Ti, Mn, Fe, Co}$). *Chem Mater* 2010;22(3):957-65.
- [255] Stojanovic M, Haverkamp RG, Mims CA, Moudallal H, Jacobson AJ. Synthesis and characterization of $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ perovskite oxide catalysts. *J Catal* 1997;166(2):315-23.
- [256] Stojanovic M, Mims CA, Moudallal H, Yang YL, Jacobson AJ. Reaction kinetics of methane oxidation over $\text{LaCr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ perovskite catalysts. *J Catal* 1997;166(2):324-32.
- [257] Sauvet AL, Fouletier J. Electrochemical properties of a new type of anode material $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$ for SOFC under hydrogen and methane at intermediate temperatures. *Electrochim Acta* 2001;47(6):987-95.
- [258] Sauvet AL, Fouletier J, Gaillard F, Primet M. Surface properties and physicochemical characterizations of a new type of anode material, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ru}_y\text{O}_{3-\delta}$, for a solid oxide fuel cell under methane at intermediate temperature. *J Catal* 2002;209(1):25-34.
- [259] Sauvet AL, Guindet J, Fouletier J. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}$ (LSCRu) as a new anode material for SOFC using natural gas. *Ionics* 1999;5(1-2):150-5.
- [260] Combemale L, Caboche G, Stuerger D. Flash microwave synthesis and sintering of nanosized $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.93}\text{Ru}_{0.07}\text{O}_{3-\delta}$ for fuel cell application. *J Solid State Chem* 2009;182(10):2829-34.
- [261] Wang Y, Madsen BD, Kobsiriphat W, Barnett SA, Marks LD. Electron microscopy study of novel Ru doped $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$ as anode materials for solid oxide fuel cells (SOFCs). *Microsc Microanal* 2007;13:100.
- [262] Bierschenk DM, Barnett SA. Electrochemical characteristics of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.82}\text{Ru}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}-\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2$ solid oxide fuel cell anodes in $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O-CO-CO}_2$ fuel mixtures. *J Power Sources* 2012;201:95-102.
- [263] Pudmich G, Boukamp BA, Gonzalez-Cuenca M, Jungen W, Zipprich W, Tietz F. Chromite/titanate based perovskites for application as anodes in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 2000;135(1-4):433-8.
- [264] Vernoux P, Djurado E, Guillodo M. Catalytic and electrochemical properties of doped lanthanum chromites as new anode materials for solid oxide fuel cells. *J Am Ceram Soc* 2001;84(10):2289-95.
- [265] Tao SW, Irvine JTS. A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells. *Nature Materials* 2003;2(5):320-3.
- [266] Tao SW, Irvine JTS. Synthesis and Characterization of $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, a redox-stable, efficient perovskite anode for SOFCs. *J Electrochem Soc* 2004;151(2):A252-9.

- [267] Jiang SP, Chen XJ, Chan SH, Kwok JT, Khor KA. $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3/\text{YSZ}$ composite anodes for methane oxidation reaction in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 2006;177(1-2):149-57.
- [268] Jiang SP, Chen XJ, Chan SH, Kwok JT. GDC-impregnated $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_3$ anodes for direct utilization of methane in solid oxide fuel cells. *J Electrochem Soc* 2006;153(5):A850-6.
- [269] Chen XJ, Liu QL, Khor KA, Chan SH. High-performance $(\text{La,Sr})(\text{Cr,Mn})\text{O}_3/(\text{Gd,Ce})\text{O}_{2.8}$ composite anode for direct oxidation of methane. *J Power Sources* 2007;165(1):34-40.
- [270] Chen XJ, Liu QL, Chan SH, Brandon NP, Khor KA. Sulfur tolerance and hydrocarbon stability of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3/\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ composite anode under anodic polarization. *J Electrochem Soc* 2007;154(11):B1206-10.
- [271] Chen XJ, Liu QL, Chan SH, Brandon NP, Khor KA. High performance cathode-supported SOFC with perovskite anode operating in weakly humidified hydrogen and methane. *Electrochem Commun* 2007;9(4):767-72.
- [272] Huang B, Wang SR, Liu RZ, Ye XF, Nie HW, Sun XF, Wen TL. Performance of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-structure anode material at lanthanum gallate electrolyte for IT-SOFC running on ethanol fuel. *J Power Sources* 2007;167(1):39-46.
- [273] Bastidas DM, Tao SW, Irvine JTS. A symmetrical solid oxide fuel cell demonstrating redox stable perovskite electrodes. *J Mater Chem* 2006;16(17):1603-5.
- [274] Ruiz-Morales JC, Canales-Vazquez J, Pena-Martinez J, Marrero-Lopez D, Nunez P. On the simultaneous use of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ as both anode and cathode material with improved microstructure in solid oxide fuel cells. *Electrochim Acta* 2006;52(1):278-84.
- [275] Jiang SP, Liu L, Khuong POB, Ping WB, Li H, Pu H. Electrical conductivity and performance of doped LaCrO_3 perovskite oxides for solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2008;176(1):82-9.
- [276] Wan J, Zhu JH, Goodenough JB. $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta} + \text{Cu}$ composite anode running on H_2 and CH_4 fuels. *Solid State Ionics* 2006;177(13-14):1211-7.
- [277] Ye YM, He TM, Li Y, Tang EH, Reitz TL, Jiang SP. Pd-promoted $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3/\text{YSZ}$ composite anodes for direct utilization of methane in SOFCs. *J Electrochem Soc* 2008;155(8):B811-8.
- [278] Babaei A, Zhang L, Tan SL, Jiang SP. Pd-promoted $(\text{La,Ca})(\text{Cr,Mn})\text{O}_3/\text{GDC}$ anode for hydrogen and methane oxidation reactions of solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 2010;181(25-26):1221-8.

- [279] Lu XC, Zhu JH. Cu(Pd)-impregnated $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ anodes for direct utilization of methane in SOFC. *Solid State Ionics* 2007;178(25-26):1467-75.
- [280] Boulfrad S, Cassidy M, Irvine JTS. Adhesion and percolation parameters in two dimensional Pd-LSCM composites for SOFC anode current collection. *Adv Funct Mater* 2010;20(5):861-6.
- [281] Chan NH, Sharma RK, Smyth DM. Nonstoichiometry in SrTiO_3 . *J Electrochem Soc* 1981;128(8):1762-9.
- [282] Miller DN, Irvine JTS. B-site doping of lanthanum strontium titanate for solid oxide fuel cell anodes. *J Power Sources* 2011;196(17):7323-7.
- [283] Marina OA, Canfield NL, Stevenson JW. Thermal, electrical, and electrocatalytical properties of lanthanum-doped strontium titanate. *Solid State Ionics* 2002;149(1-2):21-8.
- [284] Pillai MR, Kim I, Bierschenk DM, Barnett SA. Fuel-flexible operation of a solid oxide fuel cell with $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$ support. *J Power Sources* 2008;185(2):1086-93.
- [285] Ma QL, Tietz F, Leonide A, Ivers-Tiffée E. Anode-supported planar SOFC with high performance and redox stability. *Electrochem Commun* 2010;12(10):1326-8.
- [286] Savaniu CD, Irvine JTS. Reduction studies and evaluation of surface modified A-site deficient La-doped SrTiO_3 as anode material for IT-SOFCs. *J Mater Chem* 2009;19(43):8119-28.
- [287] Savaniu CD, Irvine JTS. La-doped SrTiO_3 as anode material for IT-SOFC. *Solid State Ionics* 2011;192(1):491-3.
- [288] Rosensteel WA, Babiniec SM, Storjohann DD, Persky J, Sullivan NP. Use of anode barrier layers in tubular solid-oxide fuel cells for robust operation on hydrocarbon fuels. *J Power Sources* 2012;205:108-13.
- [289] Park BK, Lee JW, Lee SB, Lim TH, Park SJ, Song RH, Im WB, Shin DR. La-doped SrTiO_3 interconnect materials for anode-supported flat-tubular solid oxide fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37(5):4319-23.
- [290] Mukundan R, Brosha EL, Garzon FH. Sulfur Tolerant Anodes for SOFCs. *Electrochem Solid-State Lett* 2004;7(1):A5-7.
- [291] Neagu D, Irvine JTS. Structure and properties of $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ ceramics for use as anode materials in solid oxide fuel cells. *Chem Mater* 2010;22(17):5042-53.
- [292] Burnat D, Heel A, Holzer L, Kata D, Lis J, Graule T. Synthesis and performance of A-site deficient lanthanum-doped strontium titanate by nanoparticle based spray pyrolysis. *J Power Sources* 2012;201:26-36.

- [293] Perillat-Merceroz C, Roussel P, Vannier RN, Gelin P, Rosini S, Gauthier G. Lamellar titanates: A breakthrough in the search for new solid oxide fuel cell anode materials operating on methane. *Adv Energy Mater* 2011;1(4):573-6.
- [294] Canales-Vazquez J, Tao SW, Irvine JTS. Electrical properties in $\text{La}_2\text{Sr}_4\text{Ti}_6\text{O}_{19-\delta}$: A potential anode for high temperature fuel cells. *Solid State Ionics* 2003;15(1-2)9:159-65.
- [295] Ovalle A, Ruiz-Morales JC, Canales-Vazquez J, Marrero-Lopez D, Irvine JTS. Mn-substituted titanates as efficient anodes for direct methane SOFCs. *Solid State Ionics* 2006;177(19-25 SPEC. ISS.):1997-2003.
- [296] Fu QX, Tietz F, Stover D. $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskites as anode materials for solid oxide fuel cells. *J Electrochem Soc* 2006;153(4):D74-83.
- [297] Neagu D, Irvine JTS. Enhancing electronic conductivity in strontium titanates through correlated A and B-site doping. *Chem Mater* 2011;23(6):1607-17.
- [298] Ruiz-Morales JC, Canales-Vazquez J, Savaniu C, Marrero-Lopez D, Zhou WZ, Irvine JTS. Disruption of extended defects in solid oxide fuel cell anodes for methane oxidation. *Nature* 2006;439(7076):568-71.
- [299] Ruiz-Morales JC, Canales-Vazquez J, Savaniu C, Marrero-Lopez D, Nunez P, Zhou WZ, Irvine JTS. A new anode for solid oxide fuel cells with enhanced OCV under methane operation. *Phys Chem Chem Phys* 2007;9(15):1821-30.
- [300] Escudero MJ, Irvine JTS, Daza L. Development of anode material based on La-substituted SrTiO_3 perovskites doped with manganese and/or gallium for SOFC. *J Power Sources* 2009;192(1):43-50.
- [301] Karczewski J, Riegel B, Gazda M, Jasinski P, Kusz B. Electrical and structural properties of Nb-doped SrTiO_3 ceramics. *J Electroceram* 2010;24(4):326-30.
- [302] Blennow P, Hagen A, Hansen KK, Wallenberg LR, Mogensen M. Defect and electrical transport properties of Nb-doped SrTiO_3 . *Solid State Ionics* 2008;179(35-36):2047-58.
- [303] Blennow P, Hansen KK, Wallenberg LR, Mogensen M. Electrochemical characterization and redox behavior of Nb-doped SrTiO_3 . *Solid State Ionics* 2009;180(1):63-70.
- [304] Suthirakun S, Ammal SC, Xiao G, Chen F, zur Loye HC, Heyden A. Density functional theory study on the electronic structure of n- and p-type doped SrTiO_3 at anodic solid oxide fuel cell conditions. *Phys Rev B* 2011;84(20):205102-1-9.
- [305] Xiao GL, Dong XH, Huang KV, Chen FL. Synthesis and characterizations of A-site deficient perovskite $\text{Sr}_{0.9}\text{Ti}_{0.8-x}\text{Ga}_x\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$. *Mater Res Bull* 2011;46(1):57-61.

- [306] Canales-Vazquez J, Ruiz-Morales JC, Irvine JTS, Zhou WZ. Sc-substituted oxygen excess titanates as fuel electrodes for SOFCs. *J Electrochem Soc* 2005;152(7):A1458-65.
- [307] Li X, Zhao HL, Gao F, Chen N, Xu NS. La and Sc co-doped SrTiO₃ as novel anode materials for solid oxide fuel cells. *Electrochem Commun* 2008;10(10):1567-70.
- [308] Li X, Zhao H, Luo D, Huang K. Electrical conductivity and stability of A-site deficient (La, Sc) co-doped SrTiO₃ mixed ionic-electronic conductor. *Mater Lett* 2011;65(17-18):2624-7.
- [309] Li X, Zhao H, Shen W, Gao F, Huang X, Li Y, Zhu Z. Synthesis and properties of Y-doped SrTiO₃ as an anode material for SOFCs. *J Power Sources* 2007;166(1):47-52.
- [310] Fu QX, Tietz F, Sebold D, Tao SW, Irvine JTS. An efficient ceramic-based anode for solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2007;171(2):663-9.
- [311] He HP, Huang YY, Vohs JM, Gorte RJ. Characterization of YSZ-YST composites for SOFC anodes. *Solid State Ionics* 2004;175(1-4):171-6.
- [312] Ma Q, Tietz F, Sebold D, Stover D. Y-substituted SrTiO₃-YSZ composites as anode materials for solid oxide fuel cells: Interaction between SYT and YSZ. *J Power Sources* 2010;195(7):1920-5.
- [313] Huang XL, Zhao HL, Qiu WH, Wu WJ, Li X. Performances of planar solid oxide fuel cells with doped strontium titanate as anode materials. *Energy Convers Manage* 2007;48(5):1678-82.
- [314] Hui SQ, Petric A. Electrical properties of yttrium-doped strontium titanate under reducing conditions. *J Electrochem Soc* 2002;149(1):J1-10.
- [315] Kolodiazhnyi T, Petric A. The applicability of Sr-deficient n-type SrTiO₃ for SOFC anodes. *J Electroceram* 2005;15(1):5-11.
- [316] Vozdecky P, Roosen A, Ma QL, Tietz F, Buchkremer HP. Properties of tape-cast Y-substituted strontium titanate for planar anode substrates in SOFC applications. *J Mater Sci* 2011;46(10):3493-9.
- [317] Fu QX, Mi SB, Wessel E, Tietz F. Influence of sintering conditions on microstructure and electrical conductivity of yttrium-substituted SrTiO₃. *J Eur Ceram Soc* 2008;28(4):811-20.
- [318] Gao F, Zhao HL, Li X, Cheng YF, Zhou X, Cui F. Preparation and electrical properties of yttrium-doped strontium titanate with B-site deficiency. *J Power Sources* 2008;185(1):26-31.
- [319] Puengjinda P, Muroyama H, Matsui T, Eguchi K. Optimization of anode material composed of Y-doped SrTiO₃ and metal and/or oxide additives for solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2012;204(73):67-73.

- [320] Perillat-Merceroz C, Gauthier G, Roussel P, Huve M, Gelin P, Vannier RN. Synthesis and study of a Ce-doped La/Sr titanate for solid oxide fuel cell anode operating directly on methane. *Chem Mater* 2011;23(6):1539-50.
- [321] Vashook V, Vasylechko L, Zosel J, Gruner W, Ullmann H, Guth U. Crystal structure and electrical conductivity of lanthanum-calcium chromites-titanates $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0-1, y=0-1$). *J Solid State Chem* 2004;177(10):3784-94.
- [322] Vashook V, Zosel J, Muller R, Shuk P, Vasylechko L, Ullmann H, Guth U. Potential new Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) anode materials in the La-Ca-Cr-Ti-Ru-O system. *Fuel Cells* 2006;6(3-4):293-302.
- [323] Vincent A, Luo JL, Chuang KT, Sanger AR. Effect of Ba doping on performance of LST as anode in solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2010;195(3):769-74.
- [324] Fagg DP, Kharton VV, Frade JR, Ferreira AAL. Stability and mixed ionic-electronic conductivity of (Sr,La)(Ti,Fe) $\text{O}_{3-\delta}$ perovskites. *Solid State Ionics* 2003;156(1-2):45-57.
- [325] Canales-Vazquez J, Ruiz-Morales JC, Marrero-Lopez D, Pena-Martinez J, Nunez P, Gomez-Romero P. Fe-substituted (La,Sr)TiO₃ as potential electrodes for symmetrical fuel cells (SFCs). *J Power Sources* 2007;171(2):552-7.
- [326] Yoon JS, Yoon MY, Kwak C, Park HJ, Lee SM, Lee KH, Hwang HJ. $\text{Y}_{0.08}\text{Sr}_{0.92}\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite for solid oxide fuel cell anodes. *Mater Sci Eng B* 2012;177(2):151-6.
- [327] Suzuki N, Noritake T, Yamamoto N, Hioki T. Crystal structure and physical properties of layered perovskite compound $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_{7.01}$. *Mater Res Bull* 1991;26(1):1-9.
- [328] Huang J, Sleight AW. Crystal structure of high temperature strontium pyrovanadate. *Mater Res Bull* 1992;27(5):581-90.
- [329] Sayer M, Erdogan H, Cox CD. Oxygen transport and charge storage in calcium orthovanadate. *J Electrochem Soc* 1972;119(2):265.
- [330] Rice CE, Robinson WR. Lanthanum orthovanadate. *Acta Crystallogr B* 1976;32:2232-3.
- [331] Cyrot M, Lambert-Andron B, Soubeyroux JL, Rey MJ, Dehauht P, Cyrot-Lackmann F, Fourcaudot G, Beille J, Tholence JL. Properties of a new perovskite oxyde Sr_2VO_4 . *J Solid State Chem* 1990;85(2):321-5.
- [332] Kestigian M, Dickinson JG, Ward R. Ion-deficient phases in titanium and vanadium compounds of the perovskite type. *J Am Chem Soc* 1957;79(21):5598-601.
- [333] McCarthy GJ, Sipe CA, McIlvried KE. Crystal chemistry of REVO_3 phases (RE = La-Lu, Y). *Mater Res Bull* 1974;9(10):1279-83.
- [334] Nozaki A, Yoshikawa H, Wada T, Yamauchi H, Tanaka S. Layered perovskite compounds $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3, \text{ and } \infty$). *Phys Rev B* 1991;43(1):181-5.

- [335] Itoh M, Shikano M, Kawaji H, Nakamura T. Structural aspects on the variations of electric and magnetic properties of the layered compound system $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1-\delta}$ ($n = 1, 2, 3, \infty$). *Solid State Commun* 1991;80(8):545-8.
- [336] Giannakopoulou V, Odier P, Bassat JM, Loup JP. SrVO_3 and Sr_2VO_4 , electrical properties below and above room T. *Solid State Commun* 1995;93(7):579-83.
- [337] Sayer M, Chen R, Fletcher R, Mansingh A. The metal-insulator transition in lanthanum strontium vanadate. *J Phys C* 1975;8(13):2059-71.
- [338] Webb JB, Sayer M. High-temperature transport in lanthanum strontium vanadate. *J Phys C* 1976;9(22):4151-64.
- [339] Park JS, Hasson ID, Gross MD, Chen C, Vohs JM, Gorte RJ. A high-performance solid oxide fuel cell anode based on lanthanum strontium vanadate. *J Power Sources* 2011;196(18):7488-94.
- [340] Trikalitis PN, Pomonis PJ. Catalytic activity and selectivity of perovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}_{1-x^3+\text{V}_x^4+\text{O}_3}$ for the transformation of isopropanol. *Appl Catal A* 1995;131(2):309-22.
- [341] Hui SQ, Petric A. Conductivity and stability of SrVO_3 and mixed perovskites at low oxygen partial pressures. *Solid State Ionics* 2001;143(3-4):275-83.
- [342] Cheng Z, Zha SW, Aguilar L, Liu ML. Chemical, electrical, and thermal properties of strontium doped lanthanum vanadate. *Solid State Ionics* 2005;176(23-24):1921-8.
- [343] Aguilar L, Zha SW, Cheng Z, Winnick J, Liu ML. A solid oxide fuel cell operating on hydrogen sulfide (H_2S) and sulfur-containing fuels. *J Power Sources* 2004;135(1-2):17-24.
- [344] Cooper M, Channa K, De Silva R, Bayless DJ. Comparison of LSV/YSZ and LSV/GDC SOFC anode performance in coal syngas containing H_2S . *J Electrochem Soc* 2010;157(11):B1713-8.
- [345] Aguilar L, Zha SW, Li SW, Winnick J, Liu M. Sulfur-tolerant materials for the hydrogen sulfide SOFC. *Electrochem Solid-State Lett* 2004;7(10):A324-6.
- [346] Cheng Z, Zha SW, Aguilar L, Wang D, Winnick J, Liu ML. A solid oxide fuel cell running on $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ fuel mixtures. *Electrochem Solid-State Lett* 2006;9(1):A31-3.
- [347] Peng C, Luo JL, Sanger AR, Chuang KT. Sulfur-tolerant anode catalyst for solid oxide fuel cells operating on H_2S -containing syngas. *Chem Mater* 2010;22(3):1032-7.
- [348] Cooper M, Channa K, De Silva R, Bayless DJ. Comparison of LSV/YSZ and LSV/GDC SOFC anode performance in coal syngas containing H_2S . *J Electrochem Soc* 2010;157(11):B1713-7.
- [349] Xu ZR, Luo JL, Chuang KT, Sanger AR. $\text{LaCrO}_3\text{-VO}_x\text{-YSZ}$ anode catalyst for solid oxide fuel cell using impure hydrogen. *J Phys Chem C* 2007;111(44):16679-85.

- [350] Gong MY, Liu XB, Trembly J, Johnson C. Sulfur-tolerant anode materials for solid oxide fuel cell application. *J Power Sources* 2007;168(2):289-98.
- [351] Cheng Z, Wang JH, Choi YM, Yang L, Lin MC, Liu ML. From Ni-YSZ to sulfur-tolerant anode materials for SOFCs: Electrochemical behavior, in situ characterization, modeling, and future perspectives. *Energy Environm Sci.* 2011;4(11):4380-409.
- [352] Yang CH, Yang ZB, Jin C, Xiao GL, Chen FL, Han MF. Sulfur-tolerant redox-reversible anode material for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells. *Adv Mater* 2012;24(11):1439-43.
- [353] Ge XM, Chan SH. Lanthanum strontium vanadate as potential anodes for solid oxide fuel cells. *J Electrochem Soc* 2009;156(3):B386-91.
- [354] Ge XM. Lanthanum strontium vanadate in solid oxide fuel cells. Nanyang Technological University, Singapore; 2012.
- [355] Ge XM, Fu CJ, Chan SH. Double layer structure in solid oxide fuel cell anode/electrolyte interfaces: A Monte Carlo study. *Electrochem Commun* 2011;13(8):792-5.
- [356] Ge XM, Chan SH. Impedance identification of lanthanum strontium vanadate anode in H₂-H₂O-He atmosphere. *ECS Trans* 2009;25(2):2249-58.
- [357] Ge XM, Fu CJ, Chan SH. Double layer capacitance of anode/solid-electrolyte interfaces. *Phys Chem Chem Phys* 2011;13:15134-42.
- [358] Ge XM, Fu CJ, Chan SH. Three phase boundaries and electrochemically active zones of lanthanum strontium vanadate-yttria-stabilized zirconia anodes in solid oxide fuel cells. *Electrochim Acta* 2011;56(17):5947-53.
- [359] Ge XM, Zhang L, Fang YN, Zeng J, Chan SH. Robust solid oxide cells for alternate power generation and carbon conversion. *RSC Adv* 2011;1(4):715-24.
- [360] Aguadero A, de la Calle C, Alonso JA, Pérez-Coll D, Escudero MJ, Daza L. Structure, thermal stability and electrical properties of Ca(V_{0.5}Mo_{0.5})O₃ as solid oxide fuel cell anode. *J Power Sources* 2009;192(1):78-83.
- [361] Aguadero A, de la Calle C, Pérez-Coll D, Alonso JA. Study of the crystal structure, thermal stability and conductivity of Sr(V_{0.5}Mo_{0.5})O_{3+δ} as SOFC material. *Fuel Cells* 2011;11(1):44-50.
- [362] Petit CTG, Lan R, Cowin PI, Irvine JTS, Tao SW. Novel redox reversible oxide, Sr-doped cerium orthovanadate to metavanadate. *J Mater Chem* 2011;21(2):525-31.
- [363] Petit CTG, Lan R, Cowin PI, Irvine JTS, Tao SW. Structure, conductivity and redox reversibility of Ca-doped cerium metavanadate. *J Mater Chem* 2011;21(24):8854-61.
- [364] Danilovic N, Luo JL, Chuang KT, Sanger AR. Ce_{0.9}Sr_{0.1}VO_x (x = 3, 4) as anode materials for H₂S-containing CH₄ fueled solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2009;192(2):247-57.

- [365] Danilovic N, Luo JL, Chuang KT, Sanger AR. Effect of substitution with Cr³⁺ and addition of Ni on the physical and electrochemical properties of Ce_{0.9}Sr_{0.1}VO₃ as a H₂S-active anode for solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2009;194(1):252-62.
- [366] Cowin PI, Lan R, Petit CTG, Zhang L, Tao SW. Conductivity and stability of cobalt pyrovanadate. *J Alloys Compd* 2011;509(10):4117-21.
- [367] Cowin PI, Lan R, Petit CTG, Zhang L, Tao S. Conductivity and stability of cobalt pyrovanadate. *J Alloys Compd* 2011;509(10):4117-20.
- [368] Petit CTG, Lan R, Cowin PI, Kraft A, Tao SW. Structure, conductivity and redox stability of solid solution Ce_{1-x}Ca_xVO₄ (0 ≤ x ≤ 0.4125). *J Mater Sci* 2011;46(2):316-26.
- [369] Tao SW, Irvine JTS. Structure and properties of nonstoichiometric mixed perovskites A₃B'_{1+x}B''_{2-x}O_{9-δ}. *Solid State Ionics* 2002;154-155:659-67.
- [370] Tao SW, Irvine JTS. Study on the structural and electrical properties of the double perovskite oxide SrMn_{0.5}Nb_{0.5}O_{3-δ}. *J Mater Chem* 2002;12(8):2356-60.
- [371] Tao S, Canales-Vazquez J, Irvine JTS. Structural and electrical properties of the perovskite oxide Sr₂FeNbO₆. *Chem Mater* 2004;16(11):2309-16.
- [372] Huang YH, Dass RI, Xing ZL, Goodenough JB. Double perovskites as anode materials for solid-oxide fuel cells. *Science* 2006;312(5771):254-7.
- [373] Marrero-Lopez D, Pena-Martinez J, Ruiz-Morales JC, Gabas M, Nunez P, Aranda MAG, Ramos-Barrado JR. Redox behaviour, chemical compatibility and electrochemical performance of Sr₂MgMoO_{6-δ} as SOFC anode. *Solid State Ionics* 2010;180(40):1672-82.
- [374] Huang YH, Dass RI, Denyszyn JC, Goodenough JB. Synthesis and characterization of Sr₂MgMoO_{6-δ}. *J Electrochem Soc* 2006;153(7):A1266-72.
- [375] Bi ZH, Zhu JH. Effect of current collecting materials on the performance of the double-perovskite Sr₂MgMoO₆- anode. *J Electrochem Soc* 2011;158(6):B605-13.
- [376] Bossche MVD, McIntosh S. On the methane oxidation activity of Sr₂(MgMo)₂O_{6-δ}: A potential anode material for direct hydrocarbon solid oxide fuel cells. *J Mater Chem* 2011;21(20):7443-51.
- [377] Huang YH, Lindén J, Yamauchi H, Karppinen M. Simple and efficient route to prepare homogeneous samples of Sr₂FeMoO₆ with a high degree of Fe/Mo order. *Chem Mater* 2004;16(22):4337-42.
- [378] Marrero-López D, Peña-Martínez J, Ruiz-Morales JC, Pérez-Coll D, Martín-Sedeño MC, Núñez P. Applicability of La₂Mo_{2-y}W_yO₉ materials as solid electrolyte for SOFCs. *Solid State Ionics* 2007;178(23-24):1366-78.

- [379] Vasala S, Yamauchi H, Karppinen M. Role of SrMoO_4 in $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ synthesis. *J Solid State Chem* 2011;184(5):1312-7.
- [380] Bernuy-Lopez C, Allix M, Bridges CA, Claridge JB, Rosseinsky MJ. $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$: Structure, phase stability, and cation site order control of reduction. *Chem Mater* 2007;19(5):1035-43.
- [381] Marrero-López D, Peña-Martínez J, Ruiz-Morales JC, Pérez-Coll D, Aranda MAG, Núñez P. Synthesis, phase stability and electrical conductivity of $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ anode. *Mater Res Bull* 2008;43(8-9):2441-50.
- [382] Marrero-Lopez D, Pena-Martinez J, Ruiz-Morales JC, Martin-Sedeno MC, Nunez P. High temperature phase transition in SOFC anodes based on $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$. *J Solid State Chem* 2009;182(5):1027-34.
- [383] Gansor P, Xu C, Sabolsky K, Zondlo JW, Sabolsky EM. Phosphine impurity tolerance of $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ composite SOFC anodes. *J Power Sources* 2012;198:7-13.
- [384] Ji Y, Huang YH, Ying JR, Goodenough JB. Electrochemical performance of La-doped $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ in natural gas. *Electrochem Commun* 2007;9(8):1881-5.
- [385] Zhang LL, Zhou QJ, He QA, He TM. Double-perovskites $\text{A}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ (A = Ca, Sr, Ba) as anodes for solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2010;195(19):6356-66.
- [386] Zhang Q, Wei T, Huang YH. Electrochemical performance of double-perovskite Ba_2MMoO_6 (M = Fe, Co, Mn, Ni) anode materials for solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2012;198:59-65.
- [387] Xie Z, Zhao H, Chen T, Zhou X, Du Z. Synthesis and electrical properties of Al-doped $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ as an anode material for solid oxide fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36(12):7257-64.
- [388] Zhang P, Huang YH, Cheng JG, Mao ZQ, Goodenough JB. $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ anode for solid oxide fuel cell running on H_2 and CH_4 fuels. *J Power Sources* 2011;196(4):1738-43.
- [389] Vasala S, Lehtimäki M, Huang YH, Yamauchi H, Goodenough JB, Karppinen M. Degree of order and redox balance in B-site ordered double-perovskite oxides, $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ (M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn). *J Solid State Chem* 2010;183(5):1007-12.
- [390] Huang YH, Liang G, Croft M, Lehtimäki M, Karppinen M, Goodenough JB. Double-perovskite anode materials Sr_2MMoO_6 (M = Co, Ni) for solid oxide fuel cells. *Chem Mater* 2009;21(11):2319-26.
- [391] Xiao GL, Liu Q, Dong XH, Huang K, Chen FL. $\text{Sr}_2\text{Fe}_{4/3}\text{Mo}_{2/3}\text{O}_6$ as anodes for solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2010;195(24):8071-4.

- [392] Liu QA, Dong XH, Xiao GL, Zhao F, Chen FL. A novel electrode material for symmetrical SOFCs. *Adv Mater* 2010;22(48):5478-82.
- [393] Vasala S, Lehtimäki M, Haw SC, Chen JM, Liu RS, Yamauchi H, Karppinen M. Isovalent and aliovalent substitution effects on redox chemistry of $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$ SOFC-anode material. *Solid State Ionics* 2010;181(15-16):754-9.
- [394] Wei T, Zhang Q, Huang YH, Goodenough JB. Cobalt-based double-perovskite symmetrical electrodes with low thermal expansion for solid oxide fuel cells. *J Mater Chem* 2012;22(1):225-31.
- [395] Wang Z, Tian Y, Li Y. Direct CH_4 fuel cell using $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ as an anode material. *J Power Sources* 2011;196(15):6104-9.
- [396] Liu QA, Yang CH, Dong XH, Chen FL. Perovskite $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ as electrode materials for symmetrical solid oxide electrolysis cells. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35(19):10039-44.
- [397] Liu Q, Bugaris DE, Xiao G, Chmara M, Ma S, zur Loye HC, Amiridis MD, Chen F. $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ as a regenerative anode for solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2011;196(22):9148-53.
- [398] Muñoz-García AB, Pavone M, Carter EA. Effect of antisite defects on the formation of oxygen vacancies in $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$: Implications for ion and electron transport. *Chem Mater* 2011;23(20):4525-36.
- [399] Muñoz-García AB, Bugaris DE, Pavone M, Hodges JP, Huq A, Chen F, zur Loye HC, Carter EA. Unveiling structure-property relationships in $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$, an electrode material for symmetric solid oxide fuel cells. *J Am Chem Soc* 2012;134(15):6826-33.
- [400] Vernoux P, Guillodo M, Fouletie J, Hammou A. Alternative anode material for gradual methane reforming in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 2000;135(1-4):425-31.
- [401] Lu XC, Zhu JH. Cu(Pd)-impregnated $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ anodes for direct utilization of methane in SOFC. *Solid State Ionics* 2007;178(25-26):1467-74.
- [402] Ye YM, He TM, Li Y, Tang EH, Reitz TL, Jiang SP. Pd-promoted $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ /YSZ composite anodes for direct utilization of methane in SOFCs. *J Electrochem Soc* 2008;155(8):B811-7.
- [403] Neagu D, Irvine JTS. Structure and properties of $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ ceramics for use as anode materials in solid oxide fuel cells. *Chem Mater* 2010;22(17):5042-52.
- [404] Yashiro K, Kobayashi T, Han LQ, Kaimai A, Nigara Y, Kawada T, Mizusaki J, Kawamura J. Electrochemical properties of oxide anode materials for SOFC. In: Yokokawa H, Singhal SC, editors. *Solid oxide fuel cells VII (SOFC-VII)*; 2001, p. 678-83.

- [405] Horikiri F, Han LQ, Iizawa N, Sato K, Yashiro K, Kawada T, Mizusaki J. Electrical properties of Nb-doped SrTiO₃ ceramics with excess TiO₂ for SOFC anodes and interconnects. *J Electrochem Soc* 2008;155(1):B16-20.
- [406] Gross MD, Carver KM, Deighan MA, Schenkel A, Smith BM, Yee AZ. Redox stability of SrNb_xT_{11-x}O₃-YSZ for use in SOFC anodes. *J Electrochem Soc* 2009;156(4):B540-5.
- [407] Hui SQ, Petric A. Evaluation of yttrium-doped SrTiO₃ as an anode for solid oxide fuel cells. *J Eur Ceram Soc* 2002;22(9-10):1673-81.
- [408] Fagg DP, Abrantes JCC, Perez-Coll D, Nunez P, Kharton VV, Frade JR. The effect of cobalt oxide sintering aid on electronic transport in Ce_{0.80}Gd_{0.20}O_{2-δ} electrolyte. *Electrochim Acta* 2003;48(8):1023-9.
- [409] Cumming DJ, Kilner JA, Skinner S. Structural properties of Ce-doped strontium titanate for fuel cell applications. *J Mater Chem* 2011;21(13):5021-6.
- [410] Kurokawa H, Yang LM, Jacobson CP, De Jonghe LC, Visco SJ. Y-doped SrTiO₃ based sulfur tolerant anode for solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2007;164(2):510-8.
- [411] Hui SQ, Petric A. Conductivity and stability of SrVO₃ and mixed perovskites at low oxygen partial pressures. *Solid State Ionics* 2001;143(3-4):275-82.
- [412] Liu Q, Dong X, Xiao G, Zhao F, Chen F. A novel electrode material for symmetrical SOFCs. *Adv Mater* 2010;22(48):5478-81.

Κεφάλαιο 5^ο

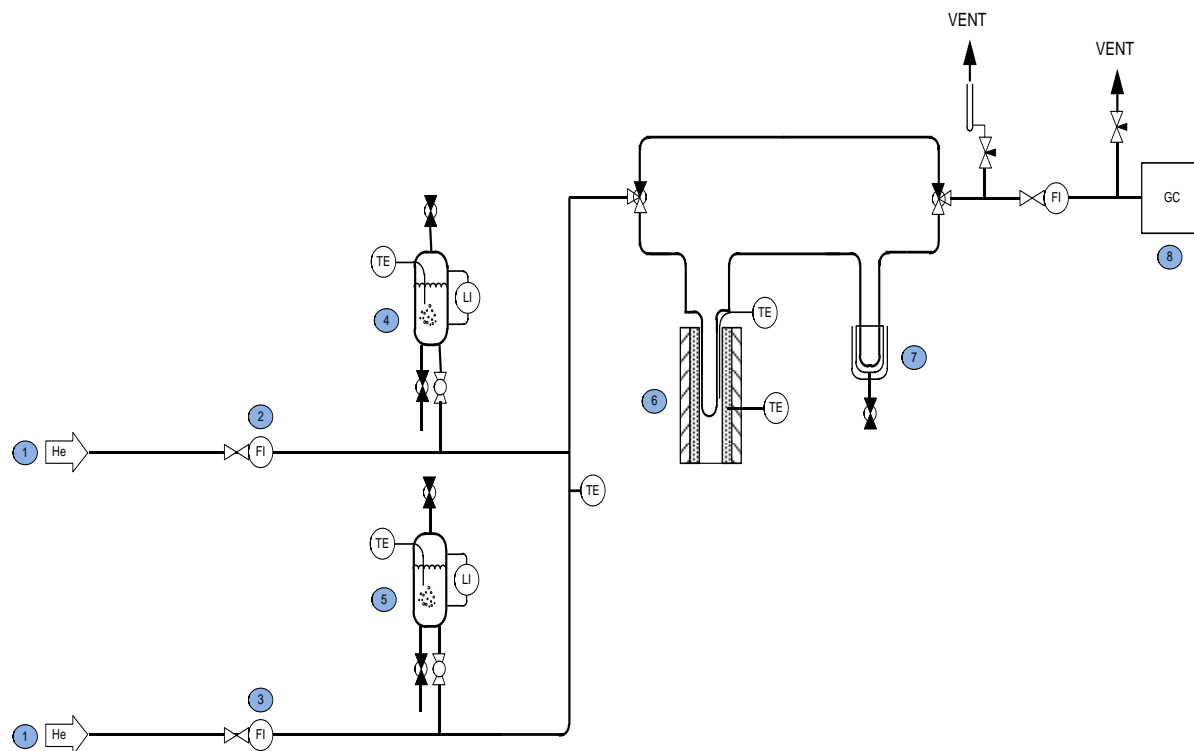
Πειραματικό μέρος

5.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο που ακολουθεί, αρχικά περιγράφεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή τόσο των καταλυτικών, όσο και των ηλεκτροχημικών μετρήσεων. Στη συνέχεια, αναλύονται οι αρχές λειτουργίας των οργάνων και του εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκαν για τις εν λόγω μετρήσεις. Τέλος, παρουσιάζονται οι μέθοδοι παρασκευής των καταλυτών, του ανοδικού ηλεκτροδίου-καταλύτη, του ηλεκτροδίου της καθόδου, καθώς επίσης και οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για το φυσικοχημικό και τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό τους.

5.2 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των καταλυτικών και των ηλεκτροχημικών πειραμάτων, απεικονίζεται στο Σχήμα 5.1 και αποτελείται από:



Σχήμα 5.1: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης διεξαγωγής των καταλυτικών και των ηλεκτροχημικών μετρήσεων.

Δομή συστήματος: 1. Γραμμές εισόδου: He, 2. Ροόμετρο: γραμμή τροφοδοσίας $i\text{-C}_8\text{H}_{18}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 3. Ροόμετρο: γραμμή τροφοδοσίας H_2O , 4. Κορεστής $i\text{-C}_8\text{H}_{18}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 5. Κορεστής H_2O , 6. Σύστημα θέρμανσης του αντιδραστήρα, 7. Συμπυκνωτής, 8. Αέριος χρωματογράφος

- το σύστημα τροφοδοσίας των υγρών αντιδρώντων,
- το σύστημα κορεσμού για την τροφοδοσία των υδρατμών και των ατμών στην περίπτωση των υγρών καυσίμων ($i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ ή $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),
- τον καταλυτικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης σχήματος U από quartz (εσωτερικής διαμέτρου 9.6 mm), για τη διεξαγωγή των πειραμάτων αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου και της αιθανόλης (SR) με H_2O ,
- τον αντιδραστήρα διπλού θαλάμου (ProboStat™)-κυψέλη καυσίμου της εταιρείας NorECs, για τη διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών μετρήσεων (μελέτες φαινομένων πόλωσης, φασματοσκοπία εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, μετρήσεις ηλεκτροχημικό

- αντιδραστήρα και μετρήσεις κυψέλης καυσίμου), κατά την τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου-αδρανούς, ισο-οκτανίου/H₂O/αδρανούς και αιθανόλης/H₂O/αδρανούς,
- το σύστημα θέρμανσης-ψύξης του εκάστοτε αντιδραστήρα, των κορεστών και των γραμμών τροφοδοσίας,
 - το σύστημα ανάλυσης των αερίων αντιδρώντων και προϊόντων και
 - το σύστημα των ηλεκτρικών μετρήσεων.

5.2.1 Σύστημα τροφοδοσίας των αντιδρώντων αερίων

Το σύστημα τροφοδοσίας των αντιδρώντων αερίων, αποτελούνταν από καθαρό He, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως φέρον αέριο, καθώς επίσης και καθαρό H₂ ή H₂ αραιωμένο σε αδρανές (He ή Ar), που χρησιμοποιήθηκε κυρίως ως τροφοδοσία, κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής των ηλεκτροχημικών μετρήσεων. Τα αέρια προμηθεύθηκαν από την Air Liquide Hellas και ήταν καθαρότητας 99.999%. Επιπλέον, το ισο-οκτάνιο και η αιθανόλη, ήταν υψηλής καθαρότητας (99.5%, Riedel-de Haen και 99.8%, Sigma Aldrich αντίστοιχα), κατάλληλα για αέρια χρωματογραφία. Το σύστημα ρύθμισης των αντιδρώντων, περιλάμβανε επίσης τα ροόμετρα ανάμιξης, τα οποία χρησιμοποιούνταν προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή ροή και σύσταση των αντιδρώντων αερίων. Επιπλέον, με τη βοήθεια μιας τριόδου βαλβίδας, τα αέρια τροφοδοσίας της εισόδου ή της ανόδου, για την περίπτωση του καταλυτικού και του ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα διπλού θαλάμου (Probostat™) αντίστοιχα, μπορούν είτε να παρακάμψουν τον αντιδραστήρα και να οδηγηθούν στη μονάδα ανάλυσης (αέριος χρωματογράφος) με σκοπό τον προσδιορισμό του εκάστοτε αντιδρώντος μίγματος, είτε να εισέλθουν στον αντιδραστήρα και στη συνέχεια στο σύστημα ανάλυσης για τον προσδιορισμό του μίγματος των προϊόντων. Αξίζει ακόμα να αναφερθεί ότι η τροφοδοσία της καθόδου, για την περίπτωση των ηλεκτροχημικών μετρήσεων, οδηγείται αποκλειστικά στον αντιδραστήρα, ενώ δε πραγματοποιείται ανάλυση της εξερχόμενης ροής της καθόδου, η οποία, μάλιστα, οδηγείται στον απαγωγό.

5.2.2 Σύστημα τροφοδοσίας υγρών αντιδρώντων-Κορεστές

Μια πρόσθετη διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την τροφοδοσία τόσο των υδρατμών (διπλά απεσταγμένο νερό), όσο και των υγρών καυσίμων (ισο-οκτάνιο ή αιθανόλη) στον καταλυτικό και ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα, είναι το σύστημα των κορεστών που αποτελούνταν από δύο δοχεία-κορεστές. Ο τύπος των κορεστών που χρησιμοποιήθηκε απεικονίζεται στο Σχήμα 5.2. Ο συγκεκριμένος κορεστής, είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα, ενώ η χωρητικότητά του υπολογίζεται περίπου στα 100 cm³. Στο πάνω

τμήμα του κορεστή, υπάρχει μια κατάλληλα διαμορφωμένη υποδοχή, από την οποία γίνεται η πλήρωσή του με την εκάστοτε υγρή τροφοδοσία (στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε H₂O, ισο-οκτάνιο και αιθανόλη). Επιπλέον, σε μία δεύτερη υποδοχή, τοποθετείται κατάλληλο θερμοστοιχείο του οποίου το άλλο άκρο συνδέεται με ψηφιακό θερμορυθμιστή. Κατά αυτό τον τρόπο, παρέχεται η δυνατότητα ελέγχου της θερμοκρασίας της υγρής τροφοδοσίας που υφίσταται εντός του κορεστή. Πιο συγκεκριμένα, η θερμοκρασία στην οποία διατηρείται ο κάθε κορεστής, η ροή του φέροντος αερίου που διαρρέει τον κορεστή, καθώς επίσης και οι ροές των υγρών τροφοδοσιών, υπολογίζονται, βάσει κατάλληλης εξίσωσης, από την τάση ατμών τους, με δεδομένη κάθε φορά την επιθυμητή αναλογία των μεταξύ τους μερικών πιέσεων, καθώς επίσης και τη συνολική ογκομετρική ροή εισόδου.

- Για την περίπτωση του ισο-οκτανίου, η εξίσωση προσδιορισμού της τάσης ατμών συναρτήσει της θερμοκρασίας, ήταν η εξής:

$$\log p(atm) = 4.45144 - 1657.71(t^{\circ}C + 273.160) \quad (5.1)$$

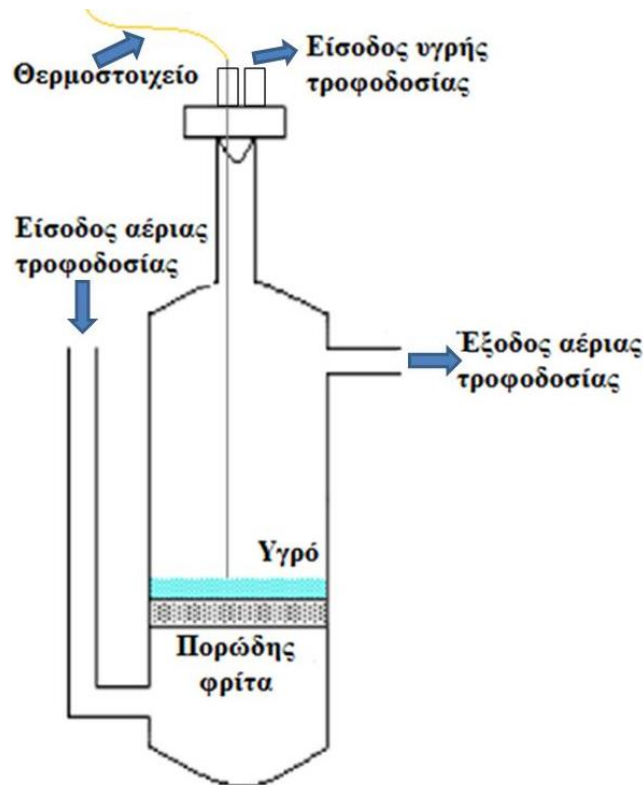
- Για την περίπτωση του νερού και της αιθανόλης, χρησιμοποιήθηκε η ακόλουθη εξίσωση προσδιορισμού της τάσης ατμών συναρτήσει της θερμοκρασίας:

$$\text{τάση ατμών} = \exp\left[C_1 + \left(\frac{C_2}{T}\right) + C_3 \times \ln(T) + C_4 \times T^{C_5}\right] \quad (5.2)$$

Οι σταθερές C_1 , C_2 , C_3 , C_4 και C_5 , προσδιορίζονται από αντίστοιχους πίνακες τάσης ατμών διαφόρων μη οργανικών και οργανικών ενώσεων. Η θερμοκρασία (T), είναι εκφρασμένη σε Κ και η τάση ατμών, σε Pa ($\times 9.869233E-06=atm$).

Όσον αφορά το φέρον αέριο, αυτό αρχικά εισέρχεται από τον πυθμένα του κορεστή και διαπερνά την πορώδη φρίτα. Στη συνέχεια, διαχέεται στην κύρια μάζα της εκάστοτε υγρής τροφοδοσίας και συμπαρασύρει τους ατμούς της σε ποσότητα που εξαρτάται από τη ροή του φέροντος αερίου και την αντίστοιχη τάση ατμών του υγρού στη δεδομένη θερμοκρασία, η οποία ελέγχεται με χρήση ζεύγους θερμοστοιχείου-θερμορυθμιστή και διατηρείται μέσω του θερμαντικού μανδύα που περιτυλίγει το δοχείο του κορεστή. Στη συνέχεια, οι ροές από τους κορεστές που περιλαμβάνουν το φέρον αέριο και τους ατμούς της υγρής τροφοδοσίας (H₂O, ισο-οκτάνιο, αιθανόλη), συναθροίζονται στην έξοδο των κορεστών και εισέρχονται στον

καταλυτικό/ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα ως μία συνολική ροή διαμέσου θερμαινόμενων σωληνώσεων, έτσι ώστε να αποφευχθεί η συμπύκνωση των ατμών της υγρής τροφοδοσίας πριν εισέλθει στον αντιδραστήρα. Αξίζει να σημειωθεί ότι μετά την έξοδο του αντιδραστήρα, βρίσκεται συνδεδεμένος ένας συμπυκνωτής, όπου κατακρατείται τυχόν ποσότητα της υγρής τροφοδοσίας που δεν έχει μετατραπεί σε αέρια προϊόντα.



Σχήμα 5.2: Κορεστής για την τροφοδοσία ατμών.

5.2.3 Σύστημα θέρμανσης

Για τον έλεγχο της θερμοκρασίας τόσο του καταλυτικού αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, όσο και του αντιδραστήρα διπλού θαλάμου ProboStat™ της εταιρείας NorECs, χρησιμοποιείται θερμορυθμιστής συνδεδεμένος με κατάλληλο θερμοστοιχείο (συνήθως τύπου K), ο οποίος, μέσω ενός μετασχηματιστή τάσης, ρυθμίζει τη θερμοκρασία στον αντιδραστήρα που βρίσκεται στο εσωτερικό του εκάστοτε χώρου ελεγχόμενης θερμοκρασίας (φούρνου). Το θερμοστοιχείο μετρά συνεχώς τη θερμοκρασία στον αντιδραστήρα και εμφανίζει την ένδειξη στην οθόνη του θερμορυθμιστή. Έτσι, ανάλογα με την επιθυμητή θερμοκρασία της αντίδρασης, ρυθμίζεται ο θερμορυθμιστής και καθορίζεται η διαφορά δυναμικού που εφαρμόζεται στα άκρα της αντίστασης του φούρνου. Ο κάθε φούρνος διαθέτει κυλινδρικό θάλαμο θέρμανσης, που ξεκινάει από το πάνω μέρος του φούρνου και έχει διάμετρο περίπου ίση με 7.5 cm. Επίσης,

πρέπει αναφερθεί, ότι είναι μονωμένος, έτσι ώστε η θερμοκρασία του αντιδραστήρα να ελέγχεται με ακρίβεια 1 °C. Η ίδια λογική, ακολουθείται και στις περιπτώσεις ελέγχου της θερμοκρασίας των κορεστών, καθώς επίσης και των σωληνώσεων πριν και μετά τον καταλυτικό/ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα.

5.2.4 Αναλυτικές συσκευές

Η ανάλυση των αερίων μιγμάτων (αντιδρώντων και προϊόντων) πραγματοποιήθηκε με on-line χρήση αερίου χρωματογράφου (HP 6890). Ο ποσοτικός προσδιορισμός του παραγόμενου άνθρακα και των υδρατμών, πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή στοιχειακών ισοζυγίων μάζας. Ο αέριος χρωματογράφος, ήταν συνδεδεμένος με ένα ροόμετρο φουσαλίδας, μέσω του οποίου ελέγχονταν, ανά τακτά χρονικά διαστήματα, εάν η ογκομετρική παροχή των αντιδρώντων και των προϊόντων παρέμενε σταθερή.

5.2.4.1 Αέρια χρωματογραφία

Η αέρια χρωματογραφία (Gas Chromatography, GC) είναι, γενικότερα, μία σχετικά απλή τεχνική, συγκρινόμενη με ανάλογες τεχνικές χημικής ανάλυσης και με τις μεγάλες δυνατότητες εφαρμογής που έχει, η οποία χρησιμοποιείται στην ανάλυση μιγμάτων διαφόρων πτητικών οργανικών ενώσεων. Συνοπτικά, ένας αέριος χρωματογράφος, αποτελείται από δύο τμήματα: (1) το φέρον αέριο και το κύριο μέρος του χρωματογράφου, όπου γίνεται ο διαχωρισμός και (2) το σύστημα ανίχνευσης, καταγραφής και αποτίμησης του σήματος.

Ως φέρον αέριο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάθε αέριο σε υπερκαθαρή κατάσταση, το οποίο μπορεί να διαχωριστεί στον ανιχνευτή από τα διάφορα συστατικά του μίγματος. Επίσης, πρέπει να είναι αδρανές και απαλλαγμένο από προσμίξεις. Το φέρον αέριο περιέχεται σε χαλύβδινους κυλίνδρους με μεγάλη πίεση και παρέχεται στη συσκευή με έναν ή περισσότερους ρυθμιστές πίεσης, που ρυθμίζουν τον ρυθμό ροής. Το δείγμα εισάγεται σ' ένα θερμαινόμενο θάλαμο όπου βρίσκεται η αρχή της στήλης. Το φέρον αέριο μεταφέρει τα συστατικά του δείγματος μέσα στη στήλη όπου διαχωρίζονται και το ένα μετά το άλλο διέρχονται από τον ανιχνευτή, ο οποίος στέλνει ένα σήμα στον καταγραφέα για κάθε ένωση που ανιχνεύει.

Το κύριο μέρος του χρωματογράφου είναι η στήλη, όπου και πραγματοποιείται ο διαχωρισμός των συστατικών του αναλυτή. Οι στήλες που χρησιμοποιούνται στη

χρωματογραφία, είναι συνήθως γυάλινες ή χαλύβδινες, ανάλογα με τα προς διαχωρισμό συστατικά. 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 σε ένα φούρνο όπου η θερμοκρασία ελέγχεται με ακρίβεια, ο οποίος δίνει αυστηρά επαναλήψιμες συνθήκες.

Το δεύτερο μέρος του χρωματογράφου, περιλαμβάνει τον ανιχνευτή, ο οποίος τοποθετείται στο τέλος της στήλης, μετράει διαφορές στη σύσταση του υλικού το οποίο εκλύεται από τη στήλη και δίνει τα ηλεκτρικά σήματα. Τα σήματα του ανιχνευτή, αφού ενισχυθούν καταγράφονται από το καταγραφικό σύστημα που είναι συνδεδεμένο με υπολογιστή, συναρτήσει του χρόνου. Η θερμοκρασία του ανιχνευτή, θα πρέπει να είναι υψηλότερη από τη θερμοκρασία της στήλης. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι τύποι ανιχνευτών, είναι οι: ιονισμού φλόγας (FID) και θερμικής αγωγιμότητας (TCD).

Οι περισσότερες οργανικές ενώσεις, όταν πυρολυθούν στη θερμοκρασία φλόγας υδρογόνου/αέρα, παράγουν ιόντα και ηλεκτρόνια, τα οποία άγουν τον ηλεκτρισμό μέσω της φλόγας. Μεταξύ του ακροφυσίου του καυστήρα και ενός ηλεκτροδίου-συλλέκτη πάνω ακριβώς από τη φλόγα, εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού. Ο FID ανιχνευτής, δεν αποκρίνεται καθόλου σε μη καύσιμα αέρια H_2O , CO_2 , SO_2 , NO_x . Οι ιδιότητες αυτές, καθιστούν τον FID ένα πολύ χρήσιμο γενικό ανιχνευτή για ανάλυση των περισσότερων οργανικών μιγμάτων, συμπεριλαμβανομένων και εκείνων που περιέχουν H_2O καθώς και οξείδια του αζώτου και του θείου. Ο ανιχνευτής FID, έχει μεγάλη ευαισθησία (10^{-13} g/s), μεγάλη γραμμική περιοχή (10^7) και χαμηλό θόρυβο [1, 2].

Ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD), βρίσκει πολλές εφαρμογές, ενώ βασίζεται, κατά κύριο λόγο, στις μεταβολές που προκαλεί η παρουσία χημικών ενώσεων στη θερμική αγωγιμότητα ενός ρεύματος αερίου. Ο TCD, αποτελείται από ένα μεταλλικό πλαίσιο, το οποίο περιέχει στις τέσσερις πλευρές του τέσσερις αντιστάσεις. Οι αντιστάσεις βρίσκονται μέσα σε κανάλια όπου περνά το φέρον αέριο. Τα κανάλια αυτά, είναι απόλυτα αντιστρεπτά, έτσι ώστε η ροή να μπορεί να αντιστραφεί 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

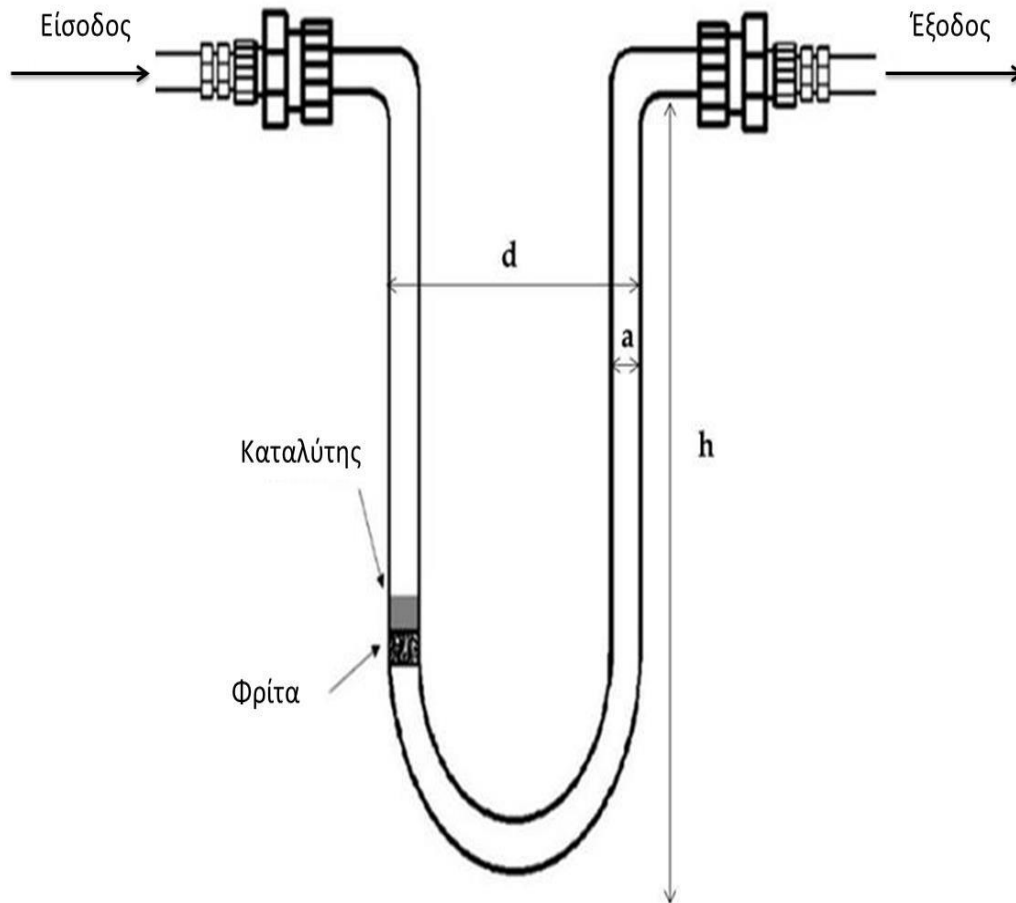
θερμικής αγωγιμότητας, με αποτέλεσμα η θερμοκρασία της αντίστασης, που ρέει το δείγμα, να αυξηθεί και να διαταραχθεί η ισορροπία της γέφυρας Wheatstone παράγοντας κάποιο δυναμικό, το οποίο μπορεί να μετρηθεί και να καταγραφεί.

Το σύστημα ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκε για της ανάγκες διεξαγωγής των συγκεκριμένων πειραμάτων, περιελάμβανε έναν on-line αέριο χρωματογράφο (HP 6890), εφοδιασμένο με δύο στήλες (Poraplot Q και Molecular Sieve 5A) σε διαμόρφωση σειράς bypass και δύο ανιχνευτές (θερμικής αγωγιμότητας και ιονισμού φλόγας). Ο ποσοτικός προσδιορισμός του ποσοστού των συστατικών γίνεται με βάση το συνολικό βάρος τους και σύμφωνα με το μέγεθος του ηλεκτρικού σήματος που προκύπτει με αριθμητική ολοκλήρωση της κορυφής σχήματος Λ για το κάθε συστατικό. Η απαραίτητη βαθμονόμηση, έγινε με χρήση δοκιμαστικού αερίου ή με χρήση πρότυπου μίγματος που περιέχει τα προς ανάλυση αέρια σε γνωστή αναλογία. Ο διαχωρισμός των H_2 , CH_4 , CO πραγματοποιούνταν σε χρωματογραφική στήλη Molecular Sieve 5A στήλη (10 ft x 1/8 in), ενώ τα αέρια CO_2 , H_2O , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_3H_6 , n-βουτάνιο, ισο-πεντάνιο, n-εξάνιο, και οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες (C_2 - C_6) διαχωρίζονταν στη χρωματογραφική στήλη Poraplot Q (10 ft x 1/8 in). Οι δύο στήλες ήταν συνδεδεμένες σε σειρά με δύο πνευματικές βαλβίδες αυτόματης δειγματοληψίας και βρίσκονταν τοποθετημένες σε θάλαμο ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας.

5.3 Περιγραφή αντιδραστήρων

5.3.1 Καταλυτικός αντιδραστήρας

Τα καταλυτικά πειράματα διεξήχθησαν σε αντιδραστήρα χαλαζία, τύπου "U", σταθερής κλίνης (Σχήμα 5.3), ύψους (h) 19 cm, πλάτους (d) 3 cm, εξωτερικής διαμέτρου (a) 1.2 cm, με διάμετρο και ύψος ογκομετρικής κλίνης 9.6 mm και 0.6 cm αντίστοιχα, ο οποίος εσωκλείεται σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών (Ενότητα 5.2.3). Πρέπει να αναφερθεί ότι μέσα στο φούρνο τοποθετείται το "ευθύγραμμο" τμήμα του αντιδραστήρα, ενώ τα δύο ελεύθερα "καμπύλα" άκρα του, βρίσκονται εκτός του φούρνου. Επίσης, το θερμοστοιχείο βρίσκεται πολύ κοντά στο σωλήνα του χαλαζία, στο ύψος της φρίτας, ώστε να μετριέται ακριβώς η θερμοκρασία λειτουργίας της καταλυτικής κλίνης. Η σύνδεση της εισόδου, καθώς επίσης και της εξόδου του αντιδραστήρα με τις υπόλοιπες γραμμές, πραγματοποιείται με χρήση συστήματος Ultra-Torr (Σχήμα 5.3), το οποίο αποτελείται από μια σειρά κατάλληλων fittings, εντός των οποίων εμπεριέχονται επίσης και τα σχετικά O-rings, με σκοπό να εξασφαλίζεται η στεγανότητα του αντιδραστήρα και να μην υπάρχουν διαρροές από και προς το θάλαμο του αντιδραστήρα.



Σχήμα 5.3: Φωτογραφία καταλυτικού αντιδραστήρα από χαλαζία και συστήματος Ultra-Torr.

5.3.2 Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας διπλού θαλάμου (ProboStat™)-κουφέλι καυσίμου

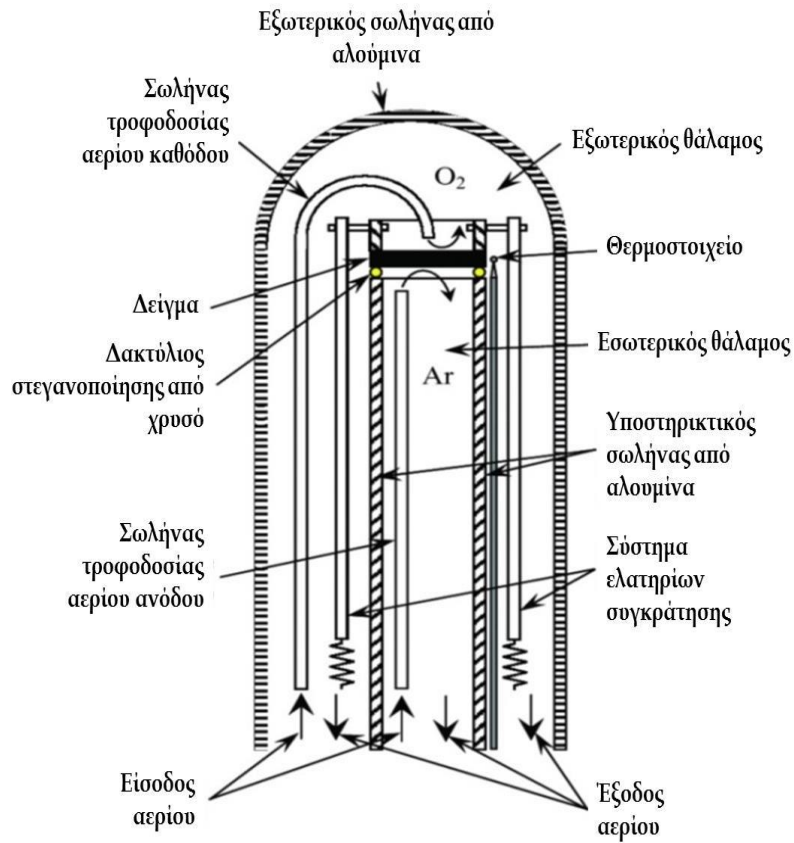
Στην παρούσα ενότητα, θα περιγραφεί η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών μετρήσεων (μελέτες φαινομένων πόλωσης, φασματοσκοπία εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, μετρήσεις ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα και μετρήσεις κυψέλης καυσίμου), κατά την τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, ισο-οκτανίου/ H_2O και

αιθανόλης/H₂O. Οι αντίστοιχες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα διπλού θαλάμου (Probostat™), της εταιρείας NorECs [3]. Πιο λεπτομερώς, η προαναφερθείσα διάταξη απεικονίζεται στο Σχήμα 5.7 και αποτελείται από:

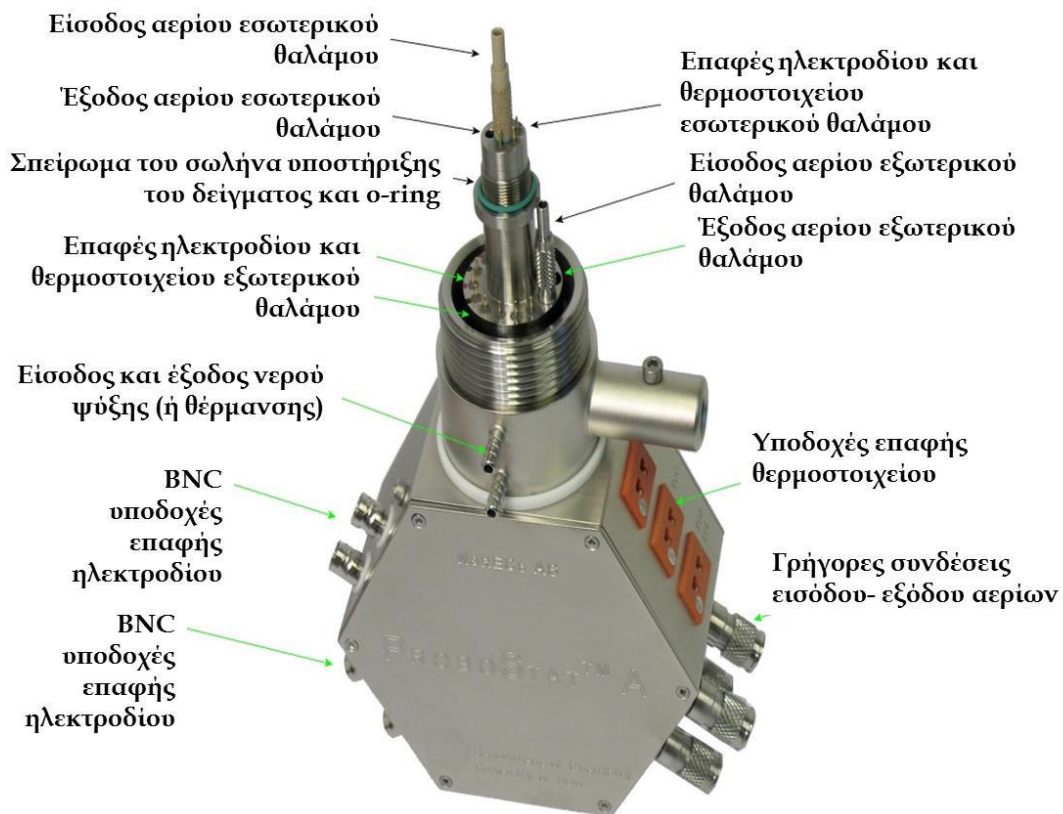
- ✓ τον ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα διπλού θαλάμου (Probostat™, Σχήμα 5.4) που αποτελείται από μία μεταλλική βάση στήριξης (Σχήμα 5.6), τον εσωτερικό και τον εξωτερικό κεραμικό θάλαμο των αερίων, τους σωλήνες εισόδου των αερίων, τα ηλεκτρόδια, το θερμοστοιχείο και το σύστημα εφαρμογής του δείγματος (Σχήμα 5.5).
- ✓ το φούρνο υψηλών θερμοκρασιών της εταιρείας Elite Thermal Systems Products, ο οποίος είναι συνδεδεμένος με κατάλληλο θερμορυθμιστή (όπως προαναφέρθηκε στην Ενότητα 5.2.3).



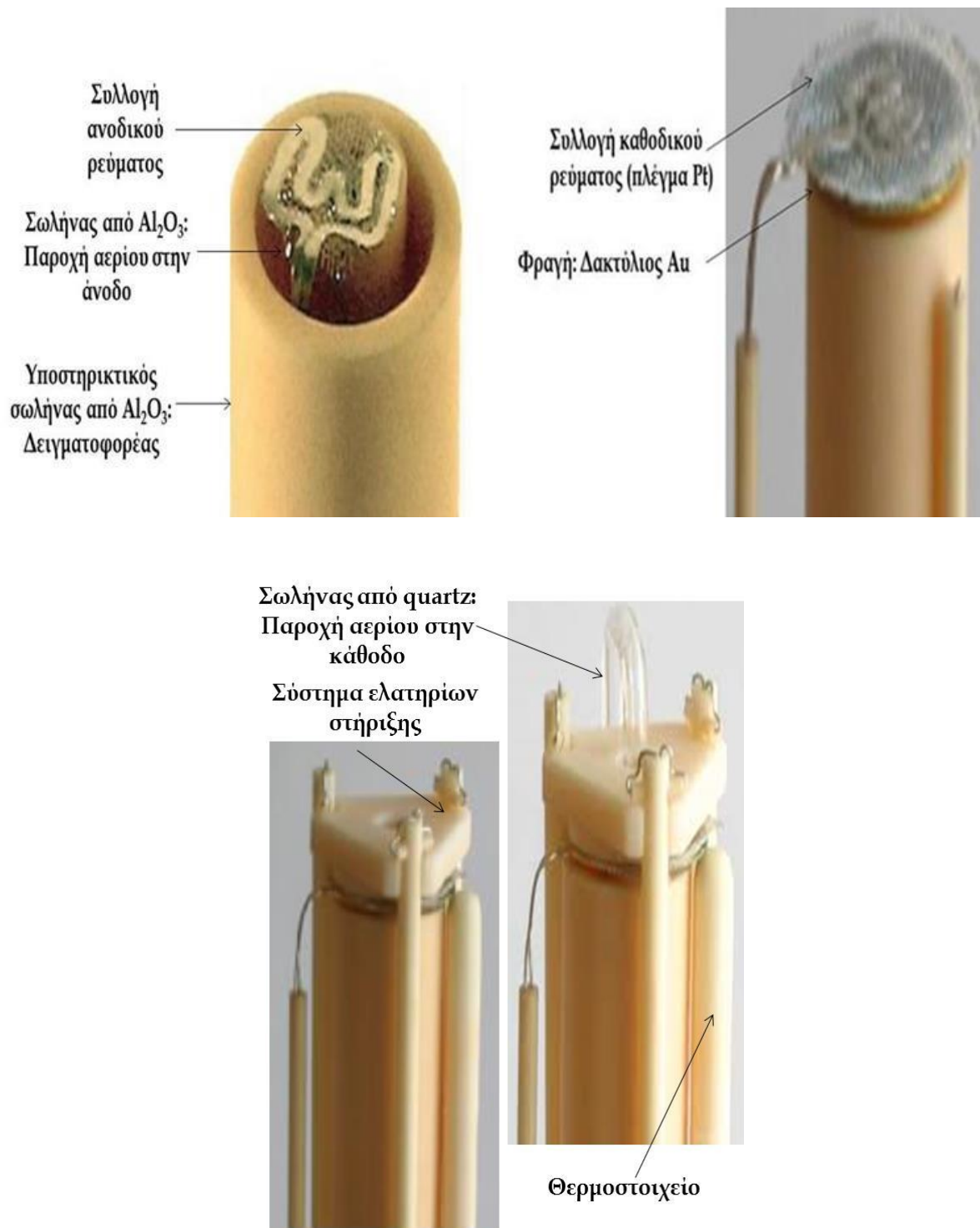
Σχήμα 5.4: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης διεξαγωγής των ηλεκτροχημικών πειραμάτων.



Σχήμα 5.5: Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας διπλού θαλάμου.



Σχήμα 5.6: Βάση στήριξης.



Σχήμα 5.7. Σύστημα εφαρμογής του δείγματος.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.7, κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής ενός ηλεκτροχημικού πειράματος, η προς μελέτη μοναδιαία κοψέλη τοποθετείται στο πάνω μέρος ενός εσωτερικού υποστηρικτικού σωλήνα από αλουμίνα, εξωτερικής διαμέτρου 24 mm. Με τη βοήθεια ενός εξωτερικού κλειστού σωλήνα αλουμίνας, εξωτερικής διαμέτρου 40 mm, σχηματίζονται δύο θάλαμοι, οι οποίοι διαχωρίζονται από τη μοναδιαία κοψέλη. Μεταξύ της μοναδιαίας

κυψέλης και του εσωτερικού σωλήνα αλουμίνας, τοποθετείται ένας δακτύλιος χρυσού πάχους 1 mm, ο οποίος χρησιμοποιείται για την επίτευξη της φραγής μεταξύ του εσωτερικού και εξωτερικού θαλάμου. Συγκεκριμένα, ικανοποιητική φραγή επιτυγχάνεται κατόπιν θέρμανσης του δακτυλίου χρυσού στους 1063 °C, θερμοκρασία στην οποία οριακά τήκεται (μαλακώνει) ο χρυσός. Επιπλέον, θα πρέπει να αναφερθεί ότι χρησιμοποιήθηκε σχετικά χαμηλός ρυθμός θέρμανσης (2 °C/min), προκειμένου να αποτραπεί η εμφάνιση ρωγμών στο στερεό ηλεκτρολύτη λόγω ενδεχόμενης “θερμικής καταπόνησης” κατά τη διαδικασία της θέρμανσης. Επίσης, η χρονική διάρκεια της διαδικασίας της φραγής ήταν 24 h, ενώ σε κάθε περίπτωση, μετά το πέρας του συγκεκριμένου προαναφερθέντος χρονικού διαστήματος, πραγματοποιούνταν έλεγχος διαρροών, με σκοπό να εξακριβωθεί η επίτευξη επιτυχούς φραγής. Στη συνέχεια, ακολουθούσε η πτώση της θερμοκρασίας, με ρυθμό θέρμανσης επίσης 2 °C/min, στην εκάστοτε επιθυμητή θερμοκρασία και τέλος, η διεξαγωγή των αντίστοιχων ηλεκτροχημικών πειραμάτων (θερμοκρασιακό εύρος 600-800 °C). Τόσο κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της ανόδου της θερμοκρασίας, όσο και κατά την ψύξη, η παρουσία μίας, σχετικά χαμηλής, ροής αδρανούς διαμέσου του εσωτερικού, καθώς επίσης και του εξωτερικού θαλάμου, ήταν ύψιστης σημασίας, καθότι συνέβαλλε σημαντικά στην ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας. Τα σύρματα Pt για την ηλεκτρική διασύνδεση των ηλεκτροδίων της κυψέλης με τον ηλεκτροχημικό εξοπλισμό, τα οποία επικαλύπτονται από σωλήνα αλουμίνας ώστε να μην αλληλεπιδρούν με το αντιδρών μίγμα, συνδέονται στις κατάλληλες υποδοχές της βάσης του αντιδραστήρα και στη συνέχεια, το άλλο (ελεύθερο) άκρο τους, εφαρμόζεται, κατά αντιστοιχία, στα ηλεκτρόδια της μοναδιαίας κυψέλης. Συγκεκριμένα, το ένα σύρμα εφαρμόζει στο κάτω μέρος της ανόδου μέσα στον εσωτερικό σωλήνα και το δεύτερο, στο επάνω μέρος της κυψέλης (κάθοδος), μεταξύ του σωλήνα υποστήριξης και του εξωτερικού θαλάμου. Επιπλέον, χρησιμοποιείται ένα σύστημα, σχετικά ανθεκτικών, ελατηρίων συγκράτησης, τα οποία συμβάλλουν αφενός, στη συγκράτηση του όλου συστήματος και αφετέρου, στη διατήρηση καλής επαφής μεταξύ των συρμάτων (συλλεκτών ρεύματος) Pt και των ηλεκτροδίων στην επιφάνεια της κυψέλης, καθώς επίσης και στην επίτευξη ικανοποιητικής φραγής μεταξύ των δύο θαλάμων.

5.4 Σύνθεση, φυσικοχημικός χαρακτηρισμός και αξιολόγηση των υλικών

5.4.1.1 Παρασκευή των υλικών

Μια σειρά από καταλύτες με βάση το Cu υποστηριγμένοι σε καθαρά οξειδία σπάνιων γαιών-REOs (CeO_2 , Sm_2O_3 , La_2O_3 , Gd_2O_3 , Pr_6O_{11} και Nd_2O_3), παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Σε δεύτερη φάση, παρασκευάστηκαν

επίσης δι-μεταλλικοί καταλύτες $\text{Cu}_{20-x}\text{Co}_x/\text{CeO}_2$ ($x=0, 5, 10, 15, 20\%$ κ.β.). Επιπλέον, για τις ανάγκες της διεξαγωγής των καταλυτικών πειραμάτων, παρασκευάστηκαν καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (Fe, Co, Ni, Cu) υποστηριγμένοι σε CeO_2 . Αρχικά πραγματοποιήθηκε η σύνθεση του υποστρώματος. Πιο συγκεκριμένα, σε ένα πρώτο στάδιο, οι κατάλληλες ποσότητες των αντίστοιχων πρόδρομων αλάτων των REOs (μέταλλα νιτρικών αλάτων καθαρότητας $> 99\%$ της Sigma Aldrich), αραιώθηκαν σε ένα γυάλινο ποτήρι ζέσεως χωρητικότητας 50 ml σε περίπου 25-30 mL διπλά απεσταγμένο νερό, και στη συνέχεια, το διάλυμα τοποθετήθηκε σε αναδευτήρα στους 125-150 °C και αναδεύτηκε στις 300-400 στροφές το λεπτό (rpm) για περίπου 2 h, μέχρι να εξατμιστεί όλη η ποσότητα του νερού. Τα δείγματα που προέκυψαν, ξηράθηκαν για 16 h στους 100 °C και έπειτα πυρώθηκαν στους 600 °C για 2 h με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/min.

Κατόπιν, πραγματοποιήθηκε ο υγρός εμποτισμός του υδατικού διαλύματος των αντίστοιχων πρόδρομων αλάτων (Sigma Aldrich) στο πυρωμένο υπόστρωμα, σε κατάλληλη κάθε φορά συγκέντρωση, ώστε να προκύψει η επιθυμητή φόρτιση σε ενεργή φάση (0-30% κ.β.). Το συγκεκριμένο εύρος των σχετικά υψηλών φορτίσεων, συνδέεται άμεσα με την υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα των υλικών που εφαρμόζονται ως άνοδοι σε εφαρμογές SOFCs άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες. Στη συνέχεια, τα προκύπτοντα αιωρήματα, τοποθετήθηκαν επίσης σε αναδευτήρα με θέρμανση, όπως ακριβώς προαναφέρθηκε σε προηγούμενο βήμα, με σκοπό να απομακρυνθεί επίσης η περίσσεια του νερού. Τέλος, τα δείγματα ξηράθηκαν, εκ νέου, για 16 h στους 100 °C και πυρώθηκαν στους 600 °C για 2 h.

5.4.1.2 Διαδικασία υπολογισμού των ποσοτήτων των πρόδρομων ενώσεων

Κατά τη διαδικασία της παρασκευής των υλικών, αρχικά πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός των ποσοτήτων των πρόδρομων νιτρικών ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των καταλυτών, με βάση τη σύσταση του καταλυτικού συστήματος που ήταν επιθυμητό να παρασκευαστεί κάθε φορά. Παρακάτω, παρατίθενται, ως παράδειγμα, τα αντίστοιχα στάδια υπολογισμού για τον καταλύτη 20% κ.β. $\text{Cu}/\text{Ce}_{0.25}\text{Sm}_{0.75}\text{O}_{1.625}$. Η ίδια ακριβώς διαδικασία υπολογισμού, ακολουθήθηκε και για όλες τις υπόλοιπες περιπτώσεις της σύνθεσης των καταλυτικών συστημάτων που εξετάστηκαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης διατριβής.

Παράδειγμα υπολογισμού για τον καταλύτη: 20% κ.β. $\text{Cu}/\text{Ce}_{0.25}\text{Sm}_{0.75}\text{O}_{1.625}$:

Το πρόδρομο άλας που χρησιμοποιήθηκε είναι το: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Τα ατομικά βάρη κάθε στοιχείου φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Χημικό Στοιχείο	Ατομικό Βάρος
Cu	63.546
N	14.0067
O	15.9994
H	1.00794

Με βάση τα ατομικά βάρη, υπολογίστηκε το μοριακό βάρος του πρόδρομου άλατος, το οποίο βρέθηκε ίσο με 241.60164 gr/mol. Στον υπό σύνθεση καταλύτη, τα ποσοστά του μετάλλου (Cu) και του υποστρώματος ($Ce_{0.25}Sm_{0.75}O_8$) είναι 20% και 80% αντίστοιχα. Επομένως, για τη σύνθεση για παράδειγμα 2 gr καταλύτη, οι ποσότητες Cu και $Ce_{0.25}Sm_{0.75}O_8$ υπολογίστηκαν ίσες με 0.4 και 1.6 gr αντίστοιχα.

Υπολογισμός του συντελεστή δ

Το υπόστρωμα του προς παρασκευή καταλύτη είναι της μορφής: $Ce_{0.25}Sm_{0.75}O_8$. Οπότε βάση της σχέσης: $xCeO_2 + ySm_2O_3 \rightarrow Ce_{0.25}Sm_{0.75}O_8$, προκύπτει το εξής σύστημα εξισώσεων:

$$\begin{cases} Ce: x=0.25 \\ Sm: 2y=0.75 \\ O: 2x+3y=\delta \end{cases}$$

Η επίλυση του παραπάνω συστήματος εξισώσεων δίνει: $x=0.25$ και $y=0.375$, οπότε το $\delta=2(x)+3(y)=2(0.25)+3(0.375) \rightarrow \delta=1.625$.

Υπολογισμός της ποσότητας του Ce και του Sm που περιέχονται σε 1 mol $Ce_{0.25}Sm_{0.75}O_{1.625}$

Χημικό Στοιχείο	Ατομικό Βάρος	gr	Μοριακό Βάρος
Ce	140.116	35.029	173.798025
Sm	150.36	112.77	
O	15.9994	25.999025	

$$Ce \text{ (gr)} = (0.25) * (140.116) = 35.029$$

$$Sm \text{ (gr)} = (0.75) * (150.36) = 112.77$$

$$O \text{ (gr)} = (1.625) * (15.9994) = 25.999025$$

Υπολογισμός της ποσότητας Ce και Sm που εμπεριέχονται σε 1.6 mol $Ce_{0.25}Sm_{0.75}O_{1.625}$

gr $Ce_{0.25}Sm_{0.75}O_8$	gr Ce	gr Sm
173.798025	35.029	112.77
1.6	0.32248	1.038171

Υπολογισμός της ποσότητας Cu που περιέχεται στο $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$

gr $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	gr Cu
241.60164	63.546
1.520798414	0.4

Υπολογισμός της ποσότητας των πρόδρομων αλάτων

Το μοριακό βάρος του $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ και του $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Μοριακά Βάρη	
$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	444.47
$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	434.22

Επομένως το μοριακό βάρος του $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ είναι ίσο με 444.47 ggr/mol, ενώ αντίστοιχα το ατομικό βάρος του Sm είναι 150.36 gr/mol. Επειδή 1.6 gr $Ce_{0.25}Sm_{0.75}O_{1.625}$ περιέχουν 1.038171 gr Sm, η ποσότητα του $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ θα είναι ίση με 3.068872618 gr/mol. Αντίστοιχα, η ποσότητα του $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ υπολογίζεται ίση με 0.999366938 gr/mol

gr $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	gr Sm
444.47	150.36
3.068872618	1.038171

gr $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	gr Ce
434.22	140.116
0.999366938	0.32248

5.4.1.3 Διαδικασία σύνθεσης των καταλυτών

Όπως προαναφέρθηκε (Ενότητα 5.4.1.1), μετά τον υπολογισμό των ποσοτήτων των πρόδρομων αλάτων, ακολουθεί η διαδικασία της σύνθεσης του καταλύτη που περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω:

- Αρχικά παρασκευάζεται το υπόστρωμα του καταλύτη. Για παράδειγμα, για τη σύνθεση του μικτού οξειδίου $Ce_{0.25}Sm_{0.75}O_{1.625}$, 0.999366938 gr πρόδρομου άλατος $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

και 3.068872618 gr πρόδρομου άλατος $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ διαλύονται, σε ένα γυάλινο ποτήρι ζέσεως χωρητικότητας 50 ml, σε περίπου 25-30 ml διπλά απεσταγμένου νερό. Στη συνέχεια, το ποτήρι τοποθετείται επάνω σε μία θερμαντική πλάκα σε θερμοκρασία 125-150 °C και με ανάδευση περίπου 500 rpm, μέχρι το διάλυμα να εξατμιστεί πλήρως, οπότε και απομένει ένα παχύρευστο υπόλειμμα.

- Στη συνέχεια, το ποτήρι τοποθετείται σε ξηραντήρα, ο οποίος βρίσκεται σε σταθερή θερμοκρασία, περίπου 100 °C, για 16 h προκειμένου να απομακρυνθεί όλη η υγρασία καθώς και τα διάφορα νιτρικά.
- Το επόμενο βήμα, περιλαμβάνει την πόρωση του υποστρώματος στους 600 °C για 2 h με ρυθμό 5 °C/min.



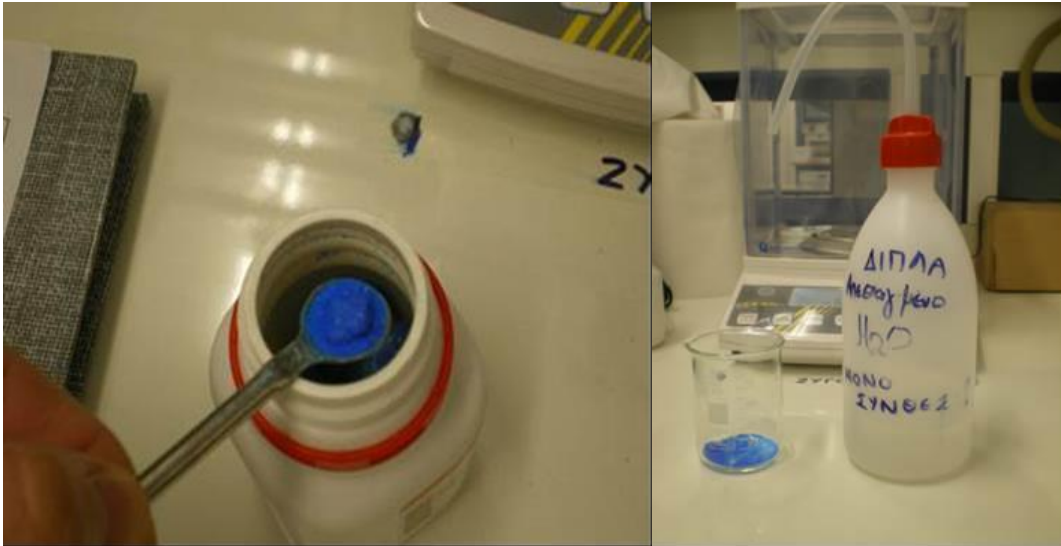
Σχήμα 5.8: Διαδικασία εξάτμισης σε θερμαντική πλάκα.



Σχήμα 5.9: Τελικό δείγμα έπειτα από πόρωση στους 600 °C.

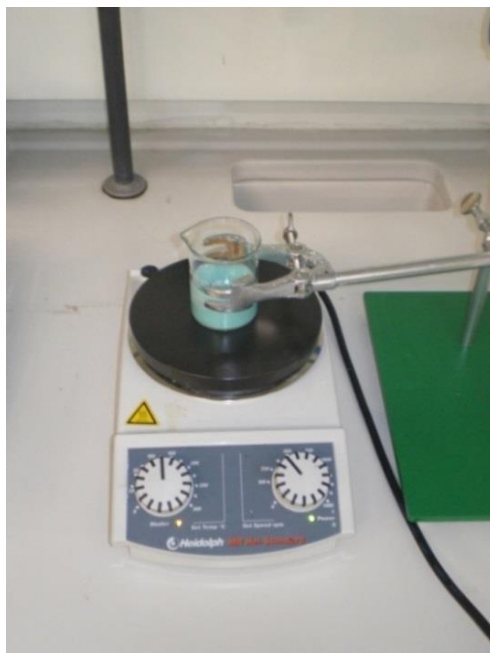
Κεφάλαιο 5^ο

- Μετά την πύρωση, πραγματοποιείται η διαδικασία του υγρού εμποτισμού του Cu στο πυρωμένο υπόστρωμα. Πιο συγκεκριμένα, η ποσότητα του Cu που έχει υπολογιστεί (1.520798414 gr), διαλύεται σε διπλά απεσταγμένο νερό και στη συνέχεια, εμποτίζεται στο πυρωμένο υπόστρωμα.



Σχήμα 5.10: Εμποτισμός Cu στο πυρωμένο υπόστρωμα.

- Το νέο μίγμα τοποθετείται πάλι στη θερμαντική πλάκα, στις ίδιες συνθήκες με αυτές που αναφέρθηκαν παραπάνω (θερμοκρασία 125-150 °C, ανάδευση 500 rpm για περίπου 3-4 h)



Σχήμα 5.11: Ανάδευση μίγματος μετάλλου (Cu)-υποστρώματος.

- Κατόπιν, το ποτήρι με το δείγμα τοποθετείται εκ νέου στον ξηραντήρα για 16 h.
- Τέλος, το υλικό που παρασκευάστηκε, το μίγμα δηλαδή που αποτελείται από το μέταλλο (Cu) και το υπόστρωμα ($\text{Ce}_{0.25}\text{Sm}_{0.75}\text{O}_{1.625}$), τοποθετείται στο φούρνο για πύρωση στους 600 °C, για 2 h, με ρυθμό 5 °C/min.

5.4.2 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των υλικών

Ο φυσικοχημικός και επιφανειακός χαρακτηρισμός των καταλυτών, πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της τεχνικής της ολικής ειδικής επιφάνειας (BET), της περίθλασης ακτίνων Χ (XRD), της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), της θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής H_2 (TPR) καθώς επίσης και της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ (XPS). Οι παραπάνω τεχνικές (εκτός των αναλύσεων XPS που πραγματοποιήθηκαν στο ΙΤΕ/ΕΙΧΥΜΗΘ και στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών), διεξήχθησαν στη Μονάδα Αναλυτικών Υπηρεσιών (MAY) του Ινστιτούτου Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (Ι.Δ.Ε.Π.) του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (Ε.Κ.Ε.Τ.Α.).

5.4.2.1 Μέτρηση της ολικής ειδικής επιφάνειας (BET)

Η ειδική επιφάνεια των παρασκευασθέντων καταλυτικών συστημάτων, προσδιορίστηκε βάση των ισοθέρμων προσρόφησης/εκρόφησης N_2 στους 77 K, σύμφωνα με τη μέθοδο ανάλυσης των πολλαπλών σημείων Brunauer-Emmett-Teller (BET), σε μια συσκευή φυσικής ρόφησης αζώτου τύπου Tristar 3000 της εταιρείας Micromeritics. Η ποσότητα του αερίου που ροφάται ή εκροφάται από τους πόρους του στερεού, μετράται σε διάφορες πιέσεις (P/P_0) οι οποίες κυμαίνονται από 0.001 και ελάχιστα μεγαλύτερες από τη μονάδα, όπου P_0 είναι η πίεση κορεσμού του αζώτου. Η ειδική επιφάνεια, προσδιορίστηκε με την μέθοδο BET σε σχετική πίεση μεταξύ 0.005 και 0.99. Ο συνολικός όγκος των πόρων, υπολογίστηκε με βάση τον όγκο του αζώτου στην υψηλότερη σχετική πίεση, ενώ η μέση διάμετρος των πόρων, προσδιορίστηκε βάση της μεθόδου Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Πριν από κάθε μέτρηση, τα δείγματα υποβλήθηκαν σε θερμική κατεργασία στους 250 °C (overnight) υπό κενό, με σκοπό να απομακρυνθεί οτιδήποτε είναι φυσικά ροφημένο στους πόρους. Η προετοιμασία των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε σε συσκευή τύπου VacPrep061 της εταιρείας Micromeritics.

Η προσρόφηση του αζώτου στους 77 K στηρίζεται στον προσδιορισμό των ισοθέρμων προσρόφησης - εκρόφησης του αζώτου, δηλαδή στον υπολογισμό του όγκου του αζώτου που

προσροφήθηκε ως συνάρτηση της σχετικής πίεσης. Τα πορώδη υλικά, ανάλογα με τη μορφή της ισόθερμης καμπύλης, έχουν ταξινομηθεί από τον Brunauer και τους συνεργάτες του [4] και το IUPAC (International Union of Pure and Applied Science) σε έξι κατηγορίες. Η μορφή της ισόθερμου, εξαρτάται από την πορώδη υφή του υλικού.

Όλα σχεδόν τα αέρια, μπορούν να απορροφηθούν στην επιφάνεια ενός στερεού. Με τη ρόφηση ολόένα και περισσότερων μορίων αερίου, σχηματίζεται μια λεπτή μονοστιβάδα που καλύπτει όλη την επιφάνεια των πόρων του στερεού. Η ειδική επιφάνεια ενός στερεού υλικού, μπορεί να μετρηθεί, όπως προαναφέρθηκε, με βάση τη θεωρία BET (Brunauer-Emmett-Teller). Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, είναι εφικτό να υπολογιστεί ο συνολικός αριθμός των μορίων του αερίου που απαιτείται για την κάλυψη μιας μονοστιβάδας. Η εξίσωση που περιγράφει αυτή τη θεωρία είναι η ακόλουθη [5]:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (5.3)$$

Η εξίσωση αυτή, συνδέει τον όγκο V του αερίου που χρησιμοποιείται για τη ρόφηση του αερίου (π.χ. N_2), με τη μερική πίεση P . Όπου P_0 , είναι η τάση ατμών στη θερμοκρασία του πειράματος, V_m , ο όγκος του αερίου που απαιτείται για μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας και C , μια σταθερά η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$C = \exp\left(\frac{Q_1 - Q_2}{RT}\right) \quad (5.4)$$

όπου Q_1 και Q_2 , είναι η θερμότητα προσρόφησης και η λανθάνουσα θερμότητα υγροποίησης του αερίου αντίστοιχα, R , η παγκόσμια σταθερά των αερίων και T , η απόλυτη θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος.

Από την εξίσωση (5.3) και από τη γραφική απεικόνιση του πρώτου όρου συναρτήσει του P/P_0 , προκύπτει μια ευθεία γραμμή της μορφής $Y = A + B * X$. Από την κλίση της γραμμής και από την τεταγμένη (για $X=0$), υπολογίζεται ο όγκος V_m . Η ειδική επιφάνεια του στερεού, μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση:

$$S = \frac{\sigma V_m N_A}{V_M m} \quad (5.5)$$

Στην Εξίσωση 5.5, V_M , είναι ο γραμμομοριακός όγκος των αερίων, m , η μάζα του δείγματος, N_A , ο αριθμός Avogadro και σ , η διατομή του μορίου του αερίου.

5.4.2.2 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)

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

Η κρυσταλλική δομή των καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν για τις ανάγκες της συγκεκριμένης Διπλωματικής Εργασίας, προσδιορίστηκε με βάση τη μέθοδο της περίθλασης των ακτίνων Χ (XRD) σε σκόνη σε ένα περιθλασίμετρο τύπου Siemens D 500 στα 40 kV και 30 mA με χρήση λυχνίας Cu ακτινοβολίας $K\alpha$ ($\lambda=0.154$ nm). Η καταγραφή των ακτινογραφημάτων πραγματοποιήθηκε στο φάσμα $2\theta=10-80^\circ$ με ρυθμό σάρωσης $0.04^\circ/2s$. Επιπλέον, για τον καθορισμό του μεγέθους των κρυσταλλιτών των διαφόρων φάσεων με βάση τις πιο έντονες κορυφές περίθλασης, χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Scherrer, η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (5.6)$$

όπου

D: το μέγεθος των κρυσταλλιτών (nm)

k: ένας σταθερός συντελεστής (=0.9)

λ : το μήκος κύματος της ακτινοβολίας (0.15406 nm)

B: το πλάτος κορυφής στο μισό του ύψους της (FWHM-Full Width at Half Maximum) (rad)

$\cos\theta$: το συνημίτονο της γωνίας περίθλασης

5.4.2.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία, αποτελεί μια μέθοδο χαρακτηρισμού υλικών, σύμφωνα με την οποία λαμβάνονται πληροφορίες σχετικά με την τοπογραφία της επιφάνειας, τη μορφολογία, τη σύσταση και τη δομή του δείγματος. Τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια, είναι

επιστημονικά όργανα που χρησιμοποιούν υψηλής ενέργειας ηλεκτρόνια για την παρατήρηση αντικειμένων σε πολύ μικρή κλίμακα.

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

Η μορφολογία των φρέσκων, καθώς επίσης και των γηρασμένων καταλυτών, εξετάστηκε με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) σε μικροσκόπιο τύπου JEOL 6300, το οποίο διαθέτει και σύστημα ανάλυσης της ενέργειας διασποράς ακτίνων-Χ (EDX, Oxford Σύνδεσμος ISIS-2000) για τον τοπικό στοιχειακό προσδιορισμό της σύστασης.

5.4.2.4 Θερμοπρογραμματιζόμενη αναγωγή H₂ (TPR)

Η μέθοδος της θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής υδρογόνου (Temperature Programmed Reduction), αποτελεί χρήσιμο εργαλείο για το χαρακτηρισμό των οξειδίων των μετάλλων και των μικτών οξειδίων των μετάλλων, καθώς επίσης και για τον προσδιορισμό της διασποράς τους στο υπόστρωμα. Συγκεκριμένα, παρέχει πληροφορίες για την οξειδωτική κατάσταση του μετάλλου, για την οξειδοαναγωγική του συμπεριφορά, για την παρουσία διαφόρων φάσεων στο υπόστρωμα, για τις πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους, καθώς επίσης και για τους παράγοντες που επηρεάζουν τη διασπορά του μετάλλου στην επιφάνεια του καταλύτη. Επίσης, μέσω της μεθόδου αυτής, είναι δυνατή και η ποσοτικοποίηση του H₂ (mmol H₂/g καταλύτη) που καταναλώνεται για την αναγωγή των στοιχείων, μέσω της ολοκλήρωσης της σχετικής καμπύλης [6].

Κατά τη μέθοδο αυτή, ένα μίγμα αντιδρώντος αερίου σε αδρανές αέριο (συνήθως H₂/He ή Ar), περνά από το δείγμα υπό σταθερή ροή, με ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας, σύμφωνα με ένα θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Αρχικά φορτώνεται ο αντιδραστήρας ροής από γαλαζία (quartz) με το δείγμα (~100 mg). Πριν τη διαδικασία της αναγωγής, το δείγμα υφίσταται προκατεργασία, για τον καθαρισμό και την απομάκρυνση της υγρασίας από την επιφάνειά του [7]. Στο στάδιο αυτό, το δείγμα θερμαίνεται υπό ροή 5%O₂/He, με σταθερό ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας (10°C/min), έως τους 600 °C, συνολικό ποσοστό ροής 50

cm³/min και χρόνο παραμονής 1 h. Στη συνέχεια, το δείγμα ψύχεται, σε θερμοκρασία δωματίου, υπό ροή He και ακολουθεί το στάδιο της αναγωγής, το οποίο πραγματοποιείται με μίγμα αερίων 5% H₂/He. Το δείγμα θερμαίνεται μέχρι τους 900 °C, με ρυθμό 10°C/min. Τα πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής (TPR), πραγματοποιήθηκαν σε ένα σύστημα ροής αερίου εξοπλισμένο με έναν τετραπολικό φασματογράφο μάζας Omnistar της εταιρίας Pfeiffer Vacuum. Η όλη διαδικασία της αναγωγής, παρακολουθείται on line μέσω κατάλληλου λογισμικού που είναι συνδεδεμένο με το φασματογράφο μάζας.

5.4.2.5 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ (XPS)

Ο χαρακτηρισμός και ο καθορισμός της οξειδωτικής κατάστασης και του σχετικού πληθυσμού των ειδών που απαρτίζουν την επιφάνεια ενός υλικού, μπορεί να πραγματοποιηθεί με χρήση φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ. Η μέθοδος αυτή, στηρίζεται στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο και έχει χρησιμοποιηθεί για το χαρακτηρισμό της επιφάνειας των φωτοκαταλυτών.

Η προσπίπτουσα ακτινοβολία στα άτομα του δείγματος, είναι μια δέσμη ακτίνων Χ, η οποία προκαλεί την εκπομπή των φωτοηλεκτρονίων που προέρχονται από τις εσωτερικές ηλεκτρονιακές στοιβάδες των ατόμων του φωτοκαταλύτη [8-10]. Τα ηλεκτρόνια αυτά, έχουν χαρακτηριστική ενέργεια σύνδεσης.

Η εξάρτηση μεταξύ της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων που εγκαταλείπουν τα άτομα του δείγματος, της ενέργειας ακτινοβολίας της δέσμης ακτίνων Χ και της ενέργειας σύνδεσης, περιγράφεται από μια σχέση, της μορφής:

$$E_k = h\nu - E_B - \Phi \quad (5.7)$$

όπου Φ , είναι το έργο εξόδου του φασματομέτρου.

Τα ηλεκτρόνια που συλλέγονται, μεταφέρονται σε έναν αναλυτή, όπου διαχωρίζονται, ανάλογα με την κινητική τους ενέργεια και στη συνέχεια, συγκεντρώνονται στον ανιχνευτή. Από την ανάλυση των ηλεκτρονίων, προκύπτει ένα φάσμα το οποίο περιλαμβάνει ένα σύνολο κορυφών σε χαρακτηριστικές κινητικές ενέργειες. Οι πληροφορίες σχετικά με την οξειδωτική και ηλεκτρονιακή κατάσταση των στοιχείων του δείγματος, δίνονται από την ενέργεια σύνδεσης των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων.

Η φασματοσκοπία XPS, επιτρέπει την ποιοτική ανάλυση της επιφάνειας ενός στερεού υλικού, π.χ. ενός καταλύτη, αλλά και την ποσοτική ανάλυση αυτής. Η ένταση της κορυφής ενός φωτοηλεκτρονικού φάσματος ακτινών X, εξαρτάται από τη συγκέντρωση του αντίστοιχου στερεού στην επιφάνειά του, βάθους μέχρι 40Å, την πιθανότητα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων από τις ηλεκτρονιακές στοιβάδες, την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων καθώς και από τον αριθμό και την ταχύτητα σαρώσεων του κάθε φάσματος [8-10]. Οι ποσοτικοί υπολογισμοί, απαιτούν τη σύγκριση των δεδομένων που προκύπτουν σε κάθε πειραματική μελέτη, με τα αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα [9], για όλα τα ηλεκτρονιακά επίπεδα των στοιχείων.

Τα κυριότερα τμήματα του φασματομέτρου, είναι το σύστημα αντλιών πολύ υψηλού κενού (Ultra High Vacuum-UHV), η πηγή ακτινοβολίας (ακτινών X), ο αναλυτής των κινητικών ενεργειών των ηλεκτρονίων (επιτρέποντας τη διέλευση ηλεκτρονίων με συγκεκριμένη ενέργεια κάθε φορά), το σύστημα ανίχνευσης, πολλαπλασιασμού και μέτρησης των ηλεκτρονίων με την αντίστοιχη κινητική ενέργεια και δύο θαλάμους. Από τους θαλάμους αυτούς, στους οποίους μπορεί να επιτευχθεί κενό της τάξης των 10^{-9} torr, ο ένας χρησιμοποιείται για την προετοιμασία του δείγματος και ο άλλος για την ανάλυση. Σε τόσο χαμηλή πίεση, η μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων στην αέρια φάση, είναι πολύ μεγαλύτερη από τις αποστάσεις μετακίνησης των σωματιδίων μέσα στη συσκευή. Για το λόγο αυτό, θεωρείται ότι τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται και κατευθύνονται προς τον ανιχνευτή, δε χάνουν ενέργεια σε συγκρούσεις με μόρια στην αέρια φάση, και κατά συνέπεια, τα φαινόμενα που παρατηρούνται, οφείλονται σε αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στα επιφανειακά στρώματα του δείγματος. Τα τελικά φάσματα φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X, καταγράφονται στην οθόνη ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή και από αυτά τα φάσματα, εξάγονται πληροφορίες και συμπεράσματα σχετικά με το είδος και την ποσότητα της προς μελέτη ένωσης.

Τα συγκεκριμένα ημιαγώγιμα πειράματα, διεξήχθησαν σε ένα σύστημα υπερ-υψηλού κενού (UHV), το οποίο προκύπτει από τη συνδεσμολογία μεταξύ των τμημάτων εισόδου του δείγματος, της προετοιμασίας του δείγματος καθώς επίσης και του θαλάμου ανάλυσης. Η πίεση βάσης-αναφοράς και στους δύο θαλάμους ήταν 1×10^{-9} mbar. Μία μη μονοχρωματική Al Kα γραμμή ακτινοβολίας 1486.6 eV και ένας αναλυτής ενέργειας των 97 eV, που προσδίδουν ένα πλήρες πλάτος στο μισό περίπου του μέγιστου (FWHM) των 1.7 eV για την Au 4f7/2 κορυφή, χρησιμοποιήθηκαν για όλες τις μετρήσεις XPS. Οι πυρήνες του

φασματικού επιπέδου XPS, αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας ένα εξάρτημα, το οποίο έχει την ικανότητα να αποσυνθέτει κάθε φάσμα σε μεμονωμένες μικτές κορυφές, τύπου Gaussian - Lorentzian, μετά από αφαίρεση του υποβάθρου Shirley. Η βαθμονόμηση της κλίμακας της κινητικής ενέργειας του αναλυτή, διεξήχθη σύμφωνα με το ASTM E - 902-88. Η κλίμακα της ενέργειας σύνδεσης (BE), βαθμονομήθηκε εκχωρώντας την κύρια κορυφή C1s ως 284.8 eV (τυχαίος άνθρακας). Τα δείγματα, βρίσκονταν σε μορφή σκόνης, ενώ συμπίεστηκαν σε σφαιρίδια πάχους 1 mm και διαμέτρου 1 cm, πριν εισαχθούν εντός της διάταξης του υψηλού κενού.

5.4.3 Πειράματα καταλυτικής ενεργότητας και σταθερότητας

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την αντίδραση της καταλυτικής ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου και της αιθανόλης (SR), απεικονίζεται στο Σχήμα 5.1. Τα αντιδρώντα και τα προϊόντα αναλύθηκαν σε έναν on-line αέριο χρωματογράφο (HP 6890). Η καταλυτική συμπεριφορά εκφράζεται μέσω της μετατροπής του ισο-οκτανίου ($X_{i-C_8H_{18}}$) ή της αιθανόλης (X_{EtOH}), της εκλεκτικότητας του προϊόντος (S_i), και της απόδοσης (Y_i), και ορίζονται ως ακολούθως:

$$X_{i-C_8H_{18}} (\%) = \frac{[i-C_8H_{18}]_{inlet} - [i-C_8H_{18}]_{outlet}}{[i-C_8H_{18}]_{inlet}} \times 100 \quad \text{ή} \quad X_{EtOH} (\%) = \frac{[EtOH]_{inlet} - [EtOH]_{outlet}}{[EtOH]_{inlet}} \times 100 \quad (5.8)$$

$$S_i = \frac{r_i}{\sum r_i} \quad (5.9)$$

$$Y_i = X_{i-C_8H_{18}} \cdot S_i \quad \text{ή} \quad Y_i = X_{EtOH} \cdot S_i \quad (5.10)$$

όπου r_i , είναι ο ρυθμός σχηματισμού του προϊόντος i , λαμβάνοντας υπόψη τα ακόλουθα σημαντικά προϊόντα: H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 και C_4^+ . Σε όλες τις περιπτώσεις, ο ρυθμός σχηματισμού r_i του προϊόντος i , υπολογίστηκε με βάση τη σχετική % v/v συγκέντρωση του ρεύματος εξόδου, σύμφωνα με την παρακάτω Εξίσωση:

$$r_i \left(\frac{mol}{s} \right) = \frac{\text{Συγκέντρωση} \left(\frac{\%v}{v} \right) \times F_T (cm^3/min)}{100 \cdot 60 \left(\frac{s}{min} \right) \times V_m \left(\frac{cm^3}{mol} \right)} \quad (5.11)$$

όπου F_T , είναι ο συνολικός ρυθμός ροής και V_m , είναι ο όγκος που καταλαμβάνει 1 mol αέριου προϊόντος σε 298K και 1 bar.

Κατά τη διάρκεια των συγκεκριμένων πειραμάτων, ένα μίγμα από ατμούς $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ ή EtOH και υδρατμούς, συγκεκριμένης αναλογίας $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ /ατμού ή αντίστοιχα EtOH /ατμού, τροφοδοτήθηκε στον αντιδραστήρα με τη βοήθεια φέροντος αερίου (He , 99.999% καθαρότητας, Air Liquide) διαμέσου των κορεστών που περιείχαν $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ (99.5% καθαρότητας, Riedel-de Haen) ή EtOH (99.8%, Sigma Aldrich) και διπλά απεσταγμένο νερό. Η ποσότητα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε πείραμα, ήταν 250 mg τα οποία αραιώνονταν με ίση ποσότητα quartz (συνολικός όγκος κλίνης $\sim 0.45 \text{ cm}^3$), κοκκομετρίας ίσης με την αντίστοιχη των καταλυτικών σωματιδίων. Η συνολική ογκομετρική ροή διατηρήθηκε σταθερή και ίση με $150 \text{ cm}^3/\text{min}$, αντιστοιχώντας σε τιμές W/F και $GHSV$ ίσες με $0.1 \text{ g}\cdot\text{s}/\text{cm}^3$ και 21000 h^{-1} , αντίστοιχα.

Η ωριαία χωρική ταχύτητα αερίου ($GHSV$), υπολογίζεται από το λόγο των εισαγόμενων στον αντιδραστήρα αντιδρώντων (συνολική ογκομετρική ροή εισόδου), προς τον όγκο του αντιδραστήρα (ή τον όγκο της καταλυτικής κλίνης). Από την Εξίσωση 5.12, για συνολική ογκομετρική ροή ίση με $150 \text{ cm}^3/\text{min}$ και διάμετρο και ύψος ογκομετρικής κλίνης 9.6 mm και 0.6 cm αντίστοιχα, προκύπτει η προαναφερθείσα τιμή (21000 h^{-1}) της ωριαίας χωρικής ταχύτητας, η οποία υποδεικνύει ότι ο αντιδραστήρας με τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά, μπορεί να επεξεργαστεί τροφοδοσία που ισοδυναμεί με 21000 φορές τον όγκο του (ή καλύτερα τον όγκο της εν λόγω καταλυτικής κλίνης), κάθε ώρα.

$$GHSV = \frac{\text{Ογκομετρικός Ρυθμός Ροής Τροφοδοσίας} \left(\frac{L}{h}\right)}{\text{Όγκος Καταλυτικής Κλίνης} (L)} \quad (5.12)$$

Επίσης, δεδομένου ότι η ποσότητα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε πείραμα ήταν 250 mg, προκύπτει η τιμή του λόγου W/F ίση με $0.1 \text{ g}\cdot\text{s} / \text{cm}^3$, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\frac{W}{F} = \frac{\text{Μάζα Καταλύτη} (g)}{\text{Ογκομετρικός Ρυθμός Ροής Τροφοδοσίας} (cm^3/s)} \quad (5.13)$$

Οι μερικές πιέσεις των τροφοδοσιών υπολογίστηκαν ίσες με 1.5 και 36 kPa, για την περίπτωση του $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ και του H_2O και 2 και 12 kPa, για την περίπτωση της EtOH και του H_2O , αντίστοιχα. Τα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας διεξήχθησαν σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 600 έως 800 °C και από 400 έως 800 °C, για την περίπτωση της ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου και της αιθανόλης, αντίστοιχα.

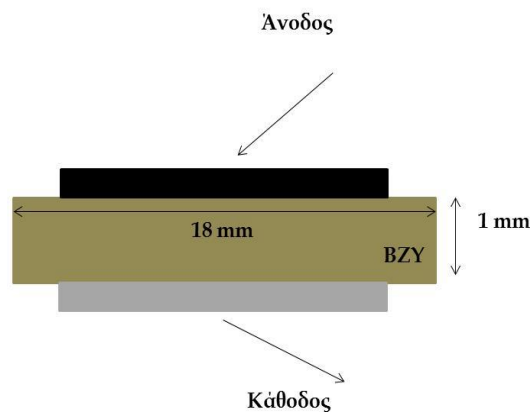
Επιπλέον, προκειμένου να εξεταστεί η ανθεκτικότητα των καταλυτικών συστημάτων που αναπτύχθηκαν, καθώς επίσης και ο αντίκτυπος του χρόνου παραμονής τους σε αντιδρών μίγμα κατά την αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης, πραγματοποιήθηκαν μελέτες σταθερότητας στους καταλύτες οι οποίοι επέδειξαν τη βέλτιστη συμπεριφορά κατά τη διάρκεια των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας. Συγκεκριμένα, για την περίπτωση στην οποία το μίγμα της τροφοδοσίας αποτελούνταν από $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ και H_2O , οι δοκιμές σταθερότητας πραγματοποιήθηκαν στους 600, 700 και 800 °C, για τους καταλύτες Cu/CeO₂ και Co/CeO₂ και στους 700 °C, για τη CeO₂. Από την άλλη, για τα πειράματα σταθερότητας τα οποία διεξήχθησαν σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης υποστηριγμένους σε CeO₂ με τροφοδοσία EtOH και H₂O, επιλέχτηκαν οι θερμοκρασίες 400, 600 και 800 °C. Σε κάθε περίπτωση, οι καταλύτες εκτέθηκαν σε μίγμα τροφοδοσίας για χρονική διάρκεια 24 h, ενώ οι τιμές της ποσότητας του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε πείραμα, της συνολικής ογκομετρικής ροής και των μερικών πιέσεων του $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ ή της EtOH και του H₂O, ήταν ίδιες με τις αντίστοιχες των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας. Κατά τη διάρκεια των συγκεκριμένων μετρήσεων, ο καταλύτης αρχικά υποβλήθηκε σε επεξεργασία με καθαρό He, μέχρι την εκάστοτε θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος σταθερότητας, προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν φυσιοροφημένα είδη και στη συνέχεια, το πρότυπο μίγμα τροφοδοσίας εισήχθη στον αντιδραστήρα, όπου και έλαβε χώρα η αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης.

5.5 Σύνθεση και ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των ηλεκτροδίων

5.5.1 Στερεός ηλεκτρολύτης

Για τις ανάγκες της διεξαγωγής των ηλεκτροχημικών πειραμάτων της παρούσας διδακτορικής διατριβής, χρησιμοποιήθηκε ως στερεός ηλεκτρολύτης ένας ενισχυμένος με Y₂O₃ περοβοκίτης Βαρίου-Ζιρκονίου ($\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta} + 1\% \text{Ni}$), υπό τη μορφή δισκίου πάχους 1 mm και διαμέτρου 18 mm, της εταιρείας NorECs, πάνω και εκατέρωθεν του οποίου εναποτέθηκαν τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.12. Η ύπαρξη Ni στο συγκεκριμένο περοβοκίτικο υλικό σε ποσοστό 5%, είναι υψίστης σημασίας, καθότι ευνοεί τη διεργασία της πυροσυσσωμάτωσης του υλικού, με απώτερο σκοπό, την επίτευξη ιδανικού πορώδους, διότι, όπως είναι γνωστό, στα εν λόγω πειράματα, η δομή του στερεού ηλεκτρολύτη θα πρέπει να χαρακτηρίζεται ως αρκετά συμπαγής. Από την άλλη μεριά, η επιλογή του συγκεκριμένου στερεού ηλεκτρολύτη, έγινε λαμβάνοντας υπόψη τόσο την ικανοποιητική χημική του σταθερότητα, όσο και την υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα (υψηλότερη των κεραμικών BaCeO₃) της κύριας μάζας του. Επιπλέον, το συγκεκριμένο

υλικό, παρουσιάζει εξαιρετική ανθεκτικότητα σε μίγματα που περιέχουν CO₂. Δυστυχώς όμως, οι δομικές ατέλειες των ορίων των κόκκων του αφενός ελαττώνουν την αγωγιμότητα των, πολυκρυσταλλικών, κεραμικών μεμβρανών του και αφετέρου αυξάνουν τη θραυστότητα του. Ωστόσο όμως, η υψηλή εμπέδηση των ορίων των κόκκων του υλικού αυτού, μπορεί να βελτιωθεί κατά τη μηχανική του ανάμιξη με κεραμικά BaCe_{1-x}Y_xO_{3a} (BCY), οδηγώντας σε συμβιβασμό μεταξύ των παραπάνω ιδιοτήτων. [11, 12]. Αρχικά, ο BZY ηλεκτρολύτης, πυρώθηκε στους 550 °C για 1 h, με απώτερο σκοπό να απομακρυνθεί η υγρασία, καθώς επίσης και οι οργανικές ενώσεις που ενδεχομένως να έχουν συσσωρευτεί στην επιφάνειά του και είναι πολύ πιθανό να οδηγήσουν σε σφάλματα κατά τη ζύγιση. Έπειτα, ζυγίστηκε και η αρχική του μάζα (πριν την εναπόθεση των ηλεκτροδίων), η οποία προσδιορίστηκε ίση με 1.621 g. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η εναπόθεση των ηλεκτροδίων, με τη βοήθεια των μεθόδων που περιγράφονται παρακάτω.



Σχήμα 5.12: Μοναδιαία κυψέλη.

5.5.2 Παρασκευή και εναπόθεση των ηλεκτροδίων

Ανοδικό ηλεκτρόδιο

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα (Κεφάλαια 8 και 9), ο καταλύτης Co/CeO₂ με φόρτιση 20% κ.β., εμφάνισε τη βέλτιστη συμπεριφορά, κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με υδρατμούς του ισο-οκτανίου και της αιθανόλης προς παραγωγή H₂, καθώς επίσης και τα βέλτιστα αποτελέσματα κατά τη διάρκεια των δοκιμών σταθερότητας. Συνεπώς στο Κεφάλαιο 10, που παρουσιάζονται οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις, χρησιμοποιήθηκε ο καταλύτης 20% κ.β. Co/CeO₂ ως ανοδικό ηλεκτρόδιο. Αρχικά, παρασκευάστηκε, ένα αιώρημα από τη σκόνη του καταλύτη με προσθήκη κατάλληλων ενώσεων που αφενός να δημιουργούν το επιθυμητό ιζώδες και αφετέρου, ένα κατάλληλο ομοιογενές αιώρημα. Η διαδικασία παρασκευής του συγκεκριμένου υλικού, περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω:

Στάδια παρασκευής

- Σε ένα ποτήρι ζέσεως (50 mL), προστίθεται ποσότητα Ethyl-cellulose (Sigma Aldrich) ίση με 1.251 g
- Στη συνέχεια, προστίθεται, με τη χρήση μιας πιπέτας, 5g Solvent (Diethylene glycol mono butyl ether, 99%, Alfa Aesar) και το μίγμα τοποθετείται σε θερμαντική πλάκα όπου αναδεύεται περίπου στους 70 °C, μέχρι να ομογενοποιηθεί πλήρως.
- Μετά την πλήρη ομογενοποίησή του, το προκύπτων μίγμα, τοποθετείται σε συσκευή κενού (vacuum), προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία.
- Σε ένα ποτήρι ζέσεως, προστίθενται 8 gr αρκετά ομογενοποιημένης σκόνης 20% κ.β. Co/CeO₂. Έπειτα, προστίθεται 0.2 g Tween 60 (Sigma Aldrich) και τέλος, 5 mL Μεθανόλης. Το παραγόμενο μίγμα αναδεύεται προκειμένου να ομογενοποιηθεί αρχικά ως ένα βαθμό και στη συνέχεια, τοποθετείται για χρονικό διάστημα 2-3 min σε συσκευή υπερήχων (ultrasonic), ενώ ταυτόχρονα συνεχίζει να αναδεύεται με χρήση πιπέτας, ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή ομογενοποίηση του.
- Σε ένα γουδί, το οποίο έχει καθαριστεί πολύ καλά με αέρα πριν από τη χρήση του, τοποθετείται ποσότητα του παραπάνω μίγματος ίση με 2 g. Επιπλέον, μέσα στο γουδί προστίθεται και το μίγμα 20% κ.β. Co/CeO₂ + Tween + Μεθανόλη. Το μίγμα αναδεύεται για χρονικό διάστημα ~ 3-4 min. Κατόπιν, το υλικό τοποθετείται σε θερμαντική πλάκα, ενώ εξακολουθεί να αναδεύεται, σε απαγωγό, μέχρι να εξατμιστεί η μεθανόλη.
- Αφού εξατμιστεί πλήρως η μεθανόλη, προστίθεται στο μίγμα σταδιακά, με χρήση μιας πιπέτας, μικρές ποσότητες Solvent, πάντα υπό ανάδευση, μέχρι να προκύψει μια ρευστή μορφή του μίγματος (αιώρημα).
- Το τελικό υλικό συλλέγεται προσεκτικά και ασφαρίζεται σε ένα γυάλινο μπουκαλάκι με πώμα.
- Τέλος, τοποθετείται στη συσκευή κενού για περίπου 15-20 min, οπότε και προκύπτει το τελικό υλικό υπό τη μορφή αιωρήματος.

Διαδικασία εναπόθεσης

Μετά την παρασκευή του αιωρήματος του καταλύτη, ακολούθησε η διαδικασία της εναπόθεσης του ανοδικού ηλεκτροδίου-καταλύτη στο στερεό ηλεκτρολύτη, με τη βοήθεια της μεθόδου “screen printing” [13].

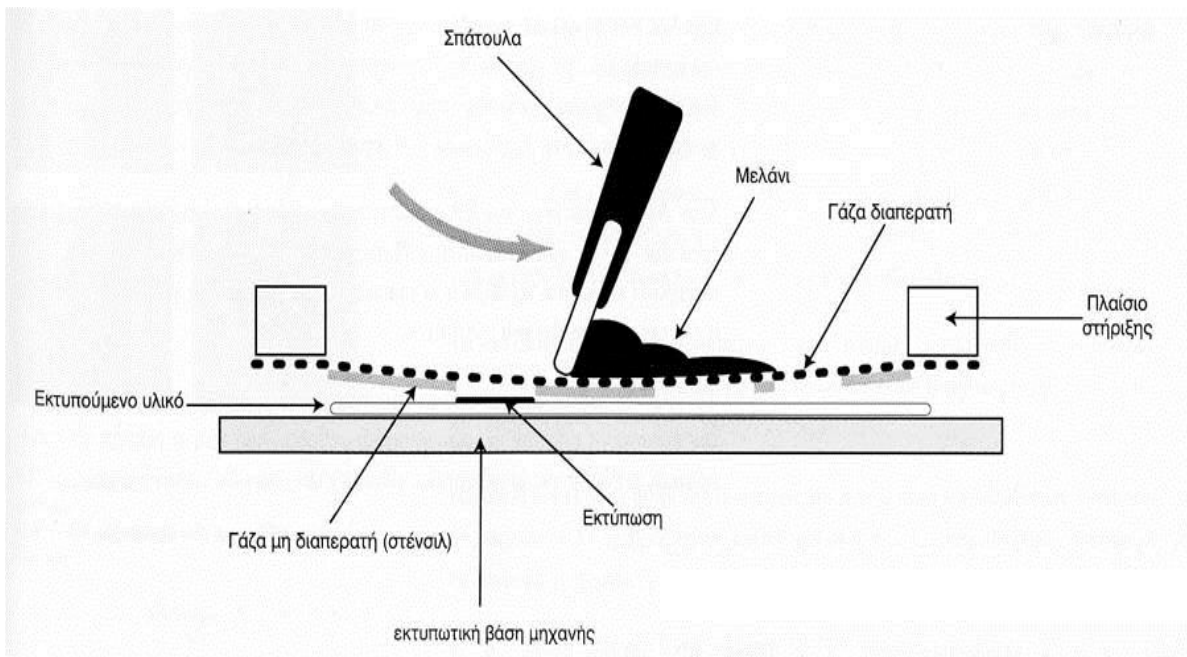
Η μέθοδος αυτή ονομάζεται και μέθοδος των διάτρητων προτύπων, γιατί το αντίτυπο παράγεται χάρη στη διαπερατότητα που παρουσιάζουν ορισμένα υλικά, τα οποία χρησιμοποιούνται για να κατασκευαστεί η εκτυπωτική πλάκα (τελάρο). Αυτή, λοιπόν, η επιφάνεια καθίσταται, μέσω μηχανικής διαδικασίας, διαπερατή ή μη στα επιθυμητά κάθε φορά σημεία, ανάλογα πάντα με το προς 'τύπωση θέματος.

Στη συνέχεια, επιχρίεται με το αιώρημα, με τη βοήθεια μιας σπάτουλας από λάστιχο. Το εκάστοτε θέμα, αποτυπώνεται, μέσω κατάλληλου κάθε φορά πλέγματος (mesh), στο αντίτυπο (υπόστρωμα), το οποίο στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι ο στερεός ηλεκτρολύτης, καθώς διαπερατά έχουν γίνει μόνο εκείνα τα σημεία του τελάρου που αντιστοιχούν στο θέμα που πρόκειται να τυπωθεί.

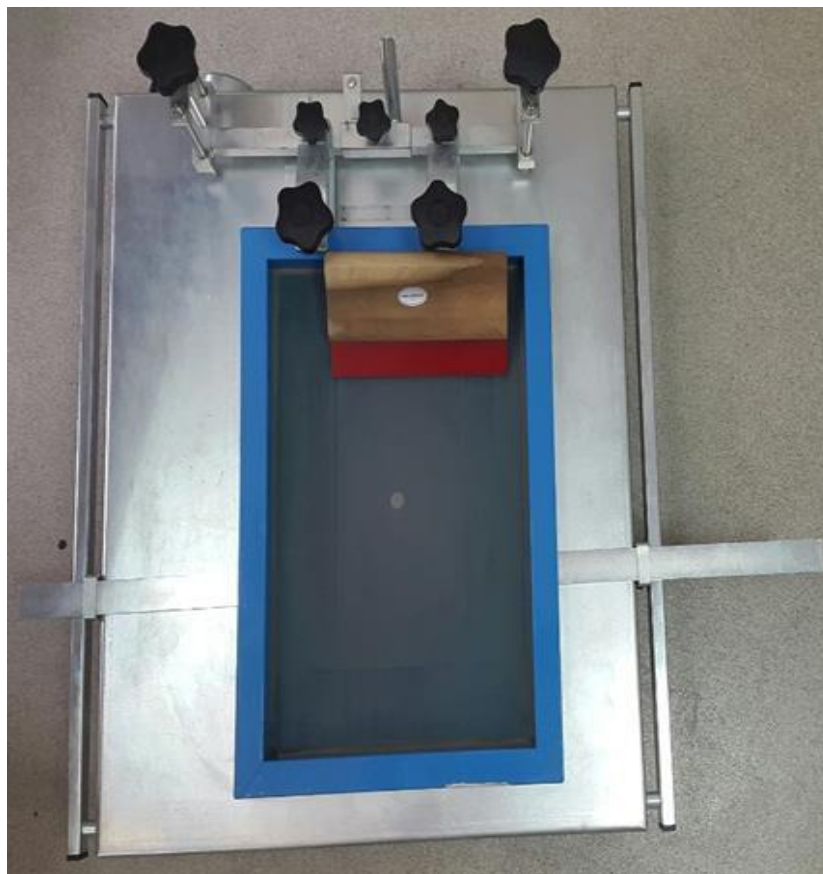
Η διαδικασία της εναπόθεσης με “screen printing”, αποτυπώνεται στο Σχήμα 5.13, ενώ τα κύρια εξαρτήματα της διάταξης, φαίνονται στο Σχήμα 5.14 και είναι τα εξής:

- *Η εκτυπωτική βάση.* Είναι η βάση πάνω στην οποία διενεργείται η διαδικασία της παραγωγής των αντιτύπων, μετά την προετοιμασία της εκτυπωτικής επιφάνειας.
- *Το πλαίσιο (τελάρο),* πάνω στο οποίο στηρίζεται η γάζα. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι το υλικό που χρησιμοποιείται για την κατασκευή του να είναι άκαμπτο στις πιέσεις που ασκούνται κατά τη διάρκεια της εκτυπωτικής διαδικασίας. Τα πλαίσια κατασκευάζονται σε διάφορα μεγέθη και πάχη, συνήθως από ξύλο, αλουμίνιο, ατσάλι, ή κράματα μαγνησίου. Επάνω στο πλαίσιο τεντώνεται ομοιόμορφα η γάζα.
- *Η γάζα (στένσιλ),* μπορεί να κατασκευαστεί από διάφορα υλικά, ανάλογα με τις εκτυπωτικές ανάγκες, γιατί το κάθε υλικό παρουσιάζει ιδιαίτερη συμπεριφορά. Παλαιότερα χρησιμοποιούνταν αποκλειστικά μετάξι (αυτός είναι και ο λόγος που η μέθοδος ονομάζεται μεταξοτυπία). Σήμερα, το μετάξι έχει αντικατασταθεί από συνθετικά υλικά που, λόγω της ελαστικότητάς τους, έχουν ιδιαίτερη αντοχή απέναντι στην τριβή που υφίστανται από τη σπάτουλα, η οποία επιχρίζει το αιώρημα. Επίσης είναι ανθεκτικά στα αιωρήματα και στους διαλύτες (συνήθως ακετόνη) οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την τελική διαδικασία του καθαρίσματος της οθόνης.
- *Η σπάτουλα,* αποτελεί το μέσο πίεσης της αιωρήματος για τη μεταφορά της, διαμέσου της διάτρητης επιφάνειας της οθόνης, στο εκτυπούμενο υλικό (υπόστρωμα). Αποτελείται από μια λαβή κατασκευασμένη από σκληρό ξύλο και μια λάμα από καουτσούκ.

- Το μελάνι. Το κύριο χαρακτηριστικό των μελανιών που χρησιμοποιούνται στη μεταξοτοπία, είναι ότι είναι αδιαφανή.



Σχήμα 5.13: Διαδικασία εναπόθεσης με “screen printing”.



Σχήμα 5.14: Τα κύρια εξαρτήματα της διάταξης “screen printing”.

Για τις ανάγκες των πειραμάτων της παρούσας εργασίας, ο καταλύτης εναποτέθηκε ως ανοδικό ηλεκτρόδιο στη μία πλευρά του στερεού ηλεκτρολύτη BZY. Μετά την εναπόθεση, ο ηλεκτρολύτης μαζί με το εναποτεθειμένο, πλέον, ηλεκτρόδιο, ζύγιζαν 1.6422 g, οπότε η μάζα του ανοδικού ηλεκτροδίου-καταλύτη που έχει εναποτεθεί, υπολογίστηκε περίπου ίση με 21.2 mg, ενώ καταλάμβανε επιφάνεια περίπου 1.1304 cm² (διάμετρος κυκλικού ηλεκτροδίου 12 mm). Τέλος, η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης πραγματοποιήθηκε στους 350 °C για 1 h και στη συνέχεια, στους 1100 °C για 3 h, με ρυθμό θέρμανσης 200 °C/h.

Αξίζει να αναφερθεί ότι συνήθως, η ενεργός καταλυτική επιφάνεια, είναι 30-3000 φορές μεγαλύτερη από τη φαινόμενη επιφάνεια του ηλεκτροδίου, δηλαδή την επιφάνεια του στερεού ηλεκτρολύτη πάνω στην οποία έχει εναποτεθεί το καταλυτικό φιλμ, ενώ μπορεί να ρυθμιστεί, μεταβάλλοντας τη θερμική κατεργασία εναπόθεσης του καταλύτη ή με την χρήση κατάλληλων ενώσεων για την διαμόρφωση πορώδους δομής (pore formers). Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η πύρωση του ηλεκτροδίου, τόσο μικρότερο είναι το πορώδες του ηλεκτροδίου-καταλύτη, εξαιτίας της εκτεταμένης πυροσυσσωμάτωσης που έχει συμβεί και επομένως, τόσο μικρότερη είναι και η ενεργός καταλυτική επιφάνεια. Επιπροσθέτως, η ίδια η θερμική κατεργασία, έχει επίσης σαν συνέπεια την ελάττωση και της τριεπιφάνειας ηλεκτρολύτη/ηλεκτροδίου/αέριας φάσης, στην οποία λαμβάνει χώρα η αντίδραση μεταφοράς φορτίου. Γενικότερα, η θερμοκρασία της πυροσυσσωμάτωσης επιλέγεται να είναι τουλάχιστον κατά 50 K υψηλότερη από τη μέγιστη θερμοκρασία στην οποία πρόκειται να διεξαχθούν οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις.

Καθοδικό ηλεκτρόδιο

Μετά την ψύξη, η μάζα του BZY ηλεκτρολύτη με το εναποτεθειμένο ανοδικό ηλεκτρόδιο, βρέθηκε ίση με 1.6408 g. Σε ένα δεύτερο στάδιο, στην κάθοδο του BZY δισκίου, εναποτέθηκε το πορώδες ηλεκτρόδιο μέτρησης από Ag (Alfa Aesar, 41823). Το μεταλλικό ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, ήταν διαθέσιμο σε μορφή πυκνόρρευστου αιωρήματος της αντίστοιχης οργανομεταλλικής ένωσης σε οργανικό διαλύτη (paste), για απευθείας χρήση. Η εναπόθεση του ηλεκτροδίου πραγματοποιήθηκε σε δυο στρώσεις με τη βοήθεια ενός πινέλου. Κατόπιν, ακολούθησε η, εκ νέου, πύρωση της κυψέλης, μαζί με τα εναποτεθειμένα ηλεκτρόδια της ανόδου, αλλά και και της καθόδου, στους 550 °C για 2 h και στους 850 °C για 1 h, με ρυθμό θέρμανσης 3 °C/min. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η διαδικασία της θερμικής κατεργασίας του ηλεκτροδίου εξαρτάται από τη φύση του εκάστοτε

οργανομεταλλικού αιωρήματος. Μετά την ψύξη, η τελική κυψέλη ζύγιζε 1.65 g. Επομένως, η μάζα του ηλεκτροδίου του Ag υπολογίστηκε ίση με 9.2 mg.

5.5.3 Ηλεκτροχημικές συσκευές

Για την εφαρμογή των διαφόρων ηλεκτροχημικών τεχνικών και την πραγματοποίηση των ηλεκτρικών μετρήσεων, χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες συσκευές:

- *Ηλεκτροχημικός σταθμός (Princeton Applied Research, MODEL VersaStat4)*, ο οποίος χρησιμοποιείται για την επιβολή των επιθυμητών διαφορών δυναμικού (ποτενσιοστατική λειτουργία) ή ρευμάτων (γαλβανοστατική λειτουργία) μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και μέτρησης. Επιπλέον, η συσκευή λειτουργεί ως μετρητικό ρεύματος και διαφοράς δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων, σε συνθήκες ανοικτού και κλειστού κυκλώματος. Επίσης, με το συγκεκριμένο όργανο, πραγματοποιήθηκε ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των ηλεκτροδίων, βάση της τεχνικής της Φασματοσκοπίας Εμπέδησης Σύνθετης Αντίστασης (Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)).
- *Διαφορικά πολύμετρα (Faithful MY64, UNI-T UT55)*, τα οποία χρησιμοποιούνται για τη συνεχή μέτρηση της διαφοράς δυναμικού σε συνθήκες ανοικτού ή κλειστού κυκλώματος, μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας - μέτρησης και εργασίας - αναφοράς.
- *Διαφορικό πολύμετρο (Tokin)* υψηλής ακρίβειας, για τη συνεχή μέτρηση της έντασης του ρεύματος που διαρρέει την κυψέλη, σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος.

5.5.4 Μετρήσεις σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος

Όπως προαναφέρθηκε (Ενότητα 5.3.2), ο αντιδραστήρας διπλού θαλάμου Probostat, έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα και θεωρείται ότι προσομοιάζει ικανοποιητικά έναν αντιδραστήρα συνεχούς ροής και πλήρους ανάμιξης.

Οι μετρήσεις της μετατροπής των αντιδρώντων και ο ρυθμός σχηματισμού των προϊόντων της αντίδρασης, υπολογίστηκαν με βάση τις ενδείξεις του αέριου χρωματογράφου.

Η μετατροπή για το κάθε αντιδρών i δίνεται από τη σχέση:

$$x(\%) = \frac{c_{in} - c_{out}}{c_{in}} \times 100 \quad (5.14)$$

όπου C_{in} , C_{out} , είναι 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:

$$r_i = -\frac{[i_{in}] \times F_{T,in} - [i_{out}] \times F_{T,out}}{100 \times 60 \times 24450} [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (5.15)$$

$$r_j = \frac{[j] \times F_{T,out}}{100 \times 60 \times 24450} [\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (5.16)$$

όπου $F_{T,in}$ και $F_{T,out}$, είναι η συνολική ογκομετρική παροχή στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα σε $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{s}$, ενώ τα $24450 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{mol}$ και $60\text{s}/\text{min}$, χρησιμοποιούνται για τη μετατροπή των μονάδων στο SI. Τα $[i_{in}]$, $[i_{out}]$ και $[j]$, αντιστοιχούν στις επί τοις εκατό ενδείξεις του χρωματογράφου για τα αντιδρώντα i , στην είσοδο και στην έξοδο του αντιδραστήρα και για τα προϊόντα j , στην έξοδο του αντιδραστήρα.

Για τον υπολογισμό του σχηματιζόμενου άνθρακα, χρησιμοποιήθηκε το ισοζύγιο των εισερχομένων και εξερχόμενων του αντιδραστήρα ενώσεων που περιέχουν άνθρακα. Η απόκλιση στο ισοζύγιο αυτό προσδιόριζε ποσοτικά και το ποσοστό του εναποθεμιμένου άνθρακα.

5.5.5 Ηλεκτροχημική άντληση πρωτονίων. Μετρήσεις σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος

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

Η μεθοδολογία και ο μηχανισμός της ηλεκτροχημικής άντλησης ιόντων έχει ως ακολούθως: Αν σε ένα ηλεκτροχημικό κελί (αντιδραστήρα) στερεού ηλεκτρολύτη εφαρμοστεί ένα σταθερό ρεύμα ή δυναμικό με χρήση ενός γαλβανοστάτη-ποτενσιοστάτη (G/P) ή ενός ηλεκτροχημικού σταθμού, μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας-καταλύτη και του ηλεκτροδίου

μέτρησης, προκαλείται μεταφορά ιόντων, στην περίπτωση του BZY ιόντα H^+ , προς την ενεργό καταλυτική επιφάνεια από το φορέα (BZY). Ο ρυθμός παροχής ιόντων δίνεται από το νόμο του Faraday με:

$$G = \frac{I}{n \cdot F} \quad (5.17)$$

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

Για την έναρξη των μετρήσεων έπρεπε η θερμοκρασία του αντιδραστήρα να σταθεροποιηθεί στην επιθυμητή θερμοκρασία. Όταν συνέβαινε αυτό και αφού σταθεροποιούνταν το σύστημα, επιβαλλόταν δυναμικό μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και μέτρησης, με τη βοήθεια ενός ηλεκτροχημικού σταθμού (Princeton Applied Research, MODEL VersaStat4) και παρατηρούνταν η μεταβολή των ρυθμών κατανάλωσης και παραγωγής των αντιδρώντων και των προϊόντων αντίστοιχα. Όταν οι ρυθμοί αυτοί σταθεροποιούνταν τότε το κύκλωμα άνοιγε και οι ρυθμοί κατανάλωσης και παραγωγής επανέρχονταν στις αρχικές τους τιμές. Η επιβολή του δυναμικού διαρκούσε τόσο χρόνο όσο απαιτούσε το σύστημα για να σταθεροποιηθεί.

5.5.6 Φασματοσκοπία εμπέδησης σύνθετης αντίστασης

Η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης σύνθετης αντίστασης (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) έχει αρχίσει να διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στις βασικές και εφαρμοσμένες επιστήμες των υλικών και της ηλεκτροχημείας [14, 15]. Γενικά, είναι μια μέθοδος χαρακτηρισμού της ηλεκτροχημικής απόδοσης των συστημάτων στα οποία η συνολική συμπεριφορά καθορίζεται από διάφορες φυσικοχημικές διεργασίες και αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου.

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

διέγερσης (γνωστό δυναμικό ή ρεύμα) στα ηλεκτρόδια και η παρατήρηση της απόκρισης (προκύπτον ρεύμα ή δυναμικό).

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

Όταν το κελί διεγείρεται ηλεκτρικά λαμβάνουν χώρα διεργασίες που οδηγούν στη συνολική ηλεκτρική απόκριση. Περιλαμβάνουν τη μεταφορά των ηλεκτρονίων μέσω των ηλεκτρικών αγωγών, τη μεταφορά των ηλεκτρονίων στις διεπιφάνειες ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη προς και από φορτισμένα ή αφόρτιστα ατομικά είδη που προέρχονται από τα υλικά του κελιού και από το ατμοσφαιρικό τους περιβάλλον (αντιδράσεις οξειδωσης ή αναγωγής) καθώς και τη ροή των φορτισμένων ατόμων μέσω του ηλεκτρολύτη.

Ο ρυθμός ροής των φορτισμένων σωματιδίων (ρεύματος) εξαρτάται από την ωμική αντίσταση των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη και από τους ρυθμούς των φυσικοχημικών διεργασιών και των αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη. Η ροή, μπορεί να εμποδίζεται περαιτέρω από δομικές ανωμαλίες σε κάθε όριο κόκκων (ιδίως αν υπάρχουν δευτερογενείς φάσεις σε αυτές τις περιοχές) και από σημειακές αστοχίες μέσα στην κύρια μάζα του κάθε υλικού.

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

$$Z(\omega) = V(t)/I(t) \quad (5.18)$$

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

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

Συγκεκριμένα, ένα μικρού μεγέθους μεταβαλλόμενο σήμα (10-30 mV), εφαρμόζεται σε ένα συνεχές δυναμικό [16]. Το βασικό πλεονέκτημα στην περίπτωση αυτή, είναι ότι η απόκριση του συστήματος είναι γραμμική συνάρτηση της εφαρμοζόμενης διακύμανσης και μπορεί πλήρως να περιγραφεί από τη σύνθετη αντίσταση Z του ηλεκτροχημικού συστήματος η οποία ορίζεται κατ' αντιστοιχία του νόμου του Ohm για συνεχή ηλεκτρικά σήματα ως εξής:

$$Z = \frac{V}{I} \quad (5.19)$$

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

$$Y = \frac{1}{Z} \quad (5.20)$$

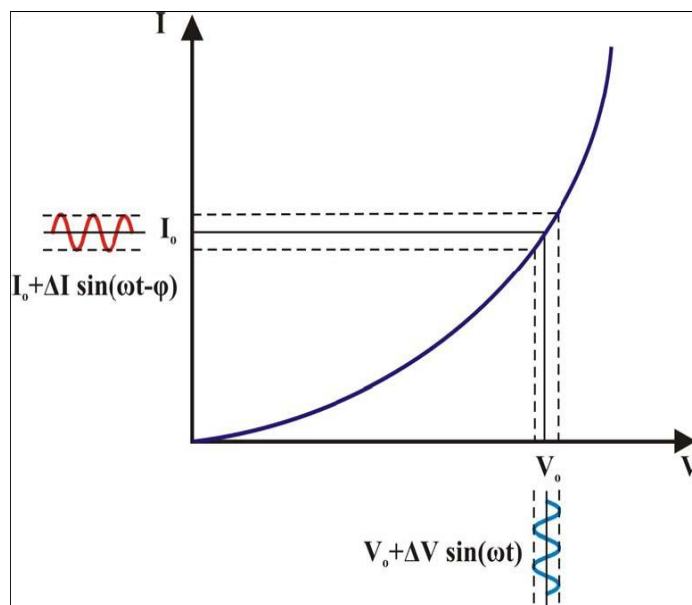
Στο Σχήμα 5.15, φαίνεται η περίπτωση που επί ενός συνεχούς δυναμικού πόλωσης που εφαρμόζεται σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα εφαρμόζεται μια ημιτονοειδής ταλάντωση οπότε το δυναμικό μεταβάλλεται σε συνάρτηση με το χρόνο t σύμφωνα με την εξίσωση:

$$V = V_0 + |\Delta I| \cdot \sin(\omega t) \quad (5.21)$$

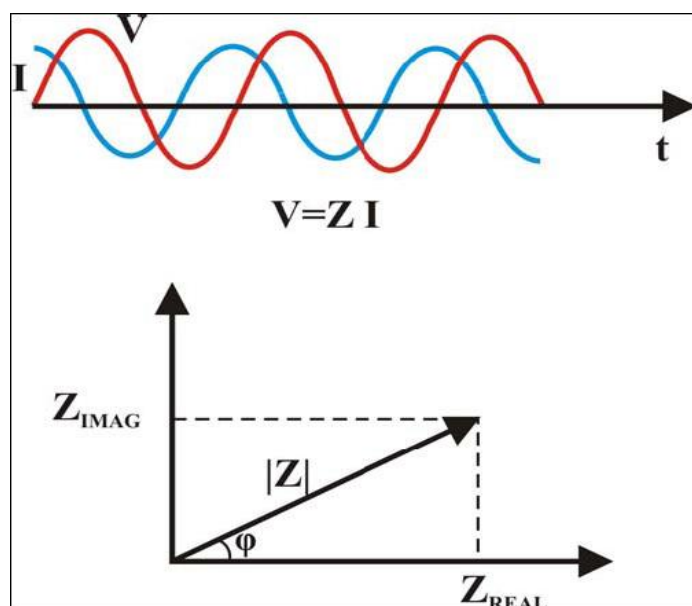
Το ρεύμα που αποτελεί την ανταπόκριση του συστήματος ακολουθεί μια αντίστοιχη σχέση:

$$I = I_0 + |\Delta I| \cdot \sin(\omega t + \varphi) \quad (5.22)$$

Δηλαδή και στην περίπτωση του ρεύματος εφαρμόζεται μια ημιτονοειδής ταλάντωση στη συνεχή τιμή του που αντιστοιχεί στη συνεχή τιμή του δυναμικού πόλωσης. Η ταλάντωση του ρεύματος ακολουθεί (ή προηγείται) αυτής του δυναμικού με διαφορά φάσης φ , όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.16. ΔV και ΔI είναι τα αντίστοιχα εύρη των ταλαντώσεων και το ω ισούται με $2\pi f$ όπου f είναι η συχνότητα σε Hertz. Γνωστών των V και I , η σύνθετη αντίσταση του συστήματος υπολογίζεται με βάση την Εξίσωση 5.19.



Σχήμα 5.15: Αρχή ανάλυσης ενός μη γραμμικού ηλεκτροχημικού συστήματος που βασίζεται στην εφαρμογή επί του συνεχούς δυναμικού πόλωσης ενός ημιτονοειδούς σήματος μικρού εύρους.



Σχήμα 5.16: Κυματομορφές εφαρμοζόμενου δυναμικού και προκύπτοντος ρεύματος. Ανάλυση σύνθετης αντίστασης σε πραγματική και φανταστική συνιστώσα.

Για την αναπαράσταση κυματομορφών V, I γίνεται χρήση του περιστρεφόμενου ανύσματος που έχει μέγεθος ίσο με το εύρος της ταλάντωσης [17, 18]. Επίσης για τη διευκόλυνση αριθμητικών υπολογισμών, οι κυματομορφές εκφράζονται με τη μορφή μιγαδικών αριθμών.

Σύμφωνα με αυτή την έκφραση, κάθε ένα από τα φυσικά μεγέθη V, I και Z θεωρείται σαν το άθροισμα δύο συνιστωσών, της πραγματικής και της φανταστικής συνιστώσας. Έτσι για τη σύνθετη αντίσταση (και αντίστοιχα για τα άλλα δύο μεγέθη) μπορεί να γραφεί:

$$Z = Z_{REAL} + j \cdot Z_{IMAG} \quad (5.23)$$

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

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.16 το μέγεθος $|Z|$ του διανύσματος της σύνθετης αντίστασης και η διαφορά φάσης, φ , προσδιορίζονται αντίστοιχα από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$|Z| = \sqrt{Z_{REAL}^2 + Z_{IMAG}^2} \quad (5.24)$$

$$\tan\varphi = \frac{Z_{IMAG}}{Z_{REAL}} \quad (5.25)$$

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

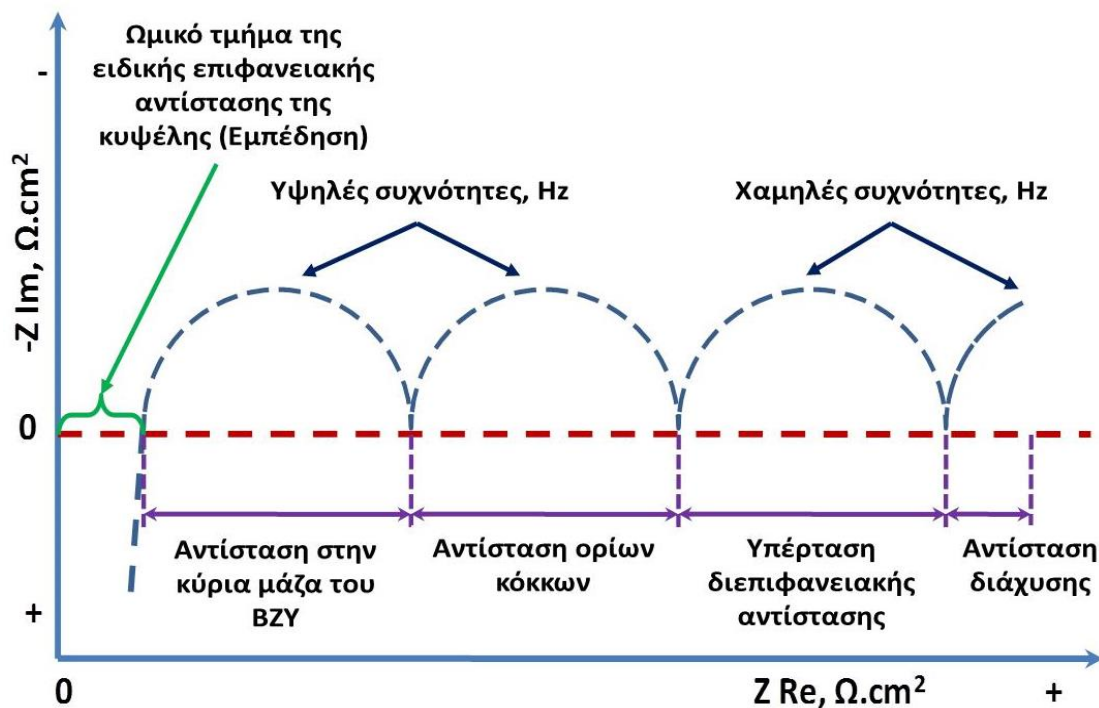
Οι τιμές της σύνθετης αντίστασης που έχουν υπολογιστεί για τις συχνότητες που επιλέχθηκαν, χρησιμοποιούνται συνήθως για τον προσδιορισμό ενός ηλεκτρικού κυκλώματος που έχει την ίδια ανταπόκριση με το ηλεκτροχημικό σύστημα. Το κύκλωμα, αυτό όπως αναφέρθηκε, αποκαλείται “ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα” και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

5.5.6.1 Πειραματική διαδικασία

Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης (AC impedance spectroscopy), πραγματοποιήθηκαν με χρήση του ηλεκτροχημικού σταθμού (Princeton Applied Research, MODEL VersaStat4). Το πλάτος της εφαρμοζόμενης διαταραχής, ήταν σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις ίσο με 30 mV, ώστε η απόκριση του συστήματος να είναι γραμμική και να μη διαταράσσεται (πολώνεται) η εξεταζόμενη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/στερεού ηλεκτρολύτη κατά τη μέτρηση. Η συχνότητα της επιβαλλόμενης διέγερσης (δυναμικού), κυμάνθηκε γενικά από 1MHz έως 0.01Hz. Η λήψη των δεδομένων και η ανάλυση των λαμβανομένων φασμάτων σύνθετης αντίστασης, έγινε με χρήση του λογισμικού πακέτου VersaStudio.

Το αποτέλεσμα που συνήθως αναμένεται να προκύψει από αυτού του είδους τις μετρήσεις, απεικονίζεται στη γενική του μορφή στο Σχήμα 5.17. Πιο συγκεκριμένα, είναι αναμενόμενο να προκύψουν τόξα τόσο σε υψηλές όσο και σε χαμηλές συχνότητες, ανάλογα με τη διαμόρφωση και τη γεωμετρία της κυψέλης, την ατμόσφαιρα που περιβάλλει την άνοδο και την κάθοδο της κυψέλης καθώς και τη θερμοκρασία διεξαγωγής των μετρήσεων. Γενικά, από την τομή του πρώτου τόξου στον άξονα του Z_{Im} στο σημείο μηδέν, προκύπτει η ολική ωμική αντίσταση του κελίου, η οποία συνήθως συνάδει με την τιμή της κλίσης του γραμμικού τμήματος των καμπυλών V-I, από όπου επίσης μπορεί να υπολογιστεί η συνολική ωμική αντίσταση. Ειδικότερα στην περίπτωση διεξαγωγής μετρήσεων σε χαμηλές θερμοκρασίες και σε ατμόσφαιρες όπου η ιοντική αγωγιμότητα του στερεού ηλεκτρολύτη είναι μικρή και συνεπώς η αντίστοιχη αντίσταση είναι πολύ μεγαλύτερη από τη διεπιφανειακή αντίσταση και την αντίσταση λόγω μεταφοράς μάζας, μπορεί να προκύψουν τόξα στην περιοχή των υψηλών συχνοτήτων που να αντιστοιχούν στην αντίσταση του στερεού ηλεκτρολύτη στην κύρια μάζα και στα όρια των κόκκων του υλικού. Από την εκτιμώμενη διάμετρο του εκάστου τόξου, μπορεί να προκύψει η τιμή της αντιστοιχής αντίστασης. Στην περίπτωση όμως κατά την οποία διεξάγονται οι μετρήσεις σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη είναι μεγάλη, τότε μπορεί να εμφανιστούν δύο τόξα σε σχετικά χαμηλότερες συχνότητες που να αντιστοιχούν στην υπέρταση της διεπιφανειακής αντίστασης και στην αντίσταση λόγω μεταφοράς μάζας, αντίστοιχα. Τα παραπάνω τόξα, όπως γίνεται κατανοητό, μεταβάλλονται, ως προς το μέγεθός τους και το σχήμα, ανάλογα με τις συνθήκες (θερμοκρασία, αντιδρώντα είδη) και τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως στερεός ηλεκτρολύτης και ηλεκτρόδια. Από τις παρατηρούμενες μεταβολές και δια τις απόπου απαγωγής, μπορούν να προκύψουν χρήσιμα συμπεράσματα για τα χημικά βήματα

και τις αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου καθώς και για τη μορφολογία και τη χημική σύσταση των χρησιμοποιούμενων υλικών, που επηρεάζουν την ηλεκτροχημική απόδοση της κυψέλης. Για παράδειγμα, η διεξαγωγή πειραμάτων φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης στην ίδια κυψέλη με χρήση πανομοιότυπης ατμόσφαιρας στην άνοδο (π.χ. 100% H₂) και χρήση είτε καθαρού οξυγόνου ή αέρα στην κάθοδο, μπορεί να δώσει πληροφορίες για τη συμβολή του καθοδικού ηλεκτροδίου στο συνολικό σύστημα, αφού οι οποιοσδήποτε αλλαγές στα τόξα και στο μέγεθός τους, θα οφείλονται στην αλλαγή ατμόσφαιρας στην κάθοδο.



Σχήμα 5.17: Τυπικό διάγραμμα της φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης.

Στη συνέχεια με χρήση κατάλληλου λογισμικού, είναι δυνατό να προσομοιωθούν οι καμπύλες με ένα τυπικό ηλεκτρικό κύκλωμα που αποτελείται από αντιστάσεις, πυκνωτές, πηνία κ.ά., τα οποία μπορούν να παρέχουν πληροφορίες για κάθε βήμα της διεργασίας.

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

Πρόκειται για πειράματα κατά τα οποία λαμβάνονται δεδομένα ρεύματος-υπέρτασης, σε διάφορες θερμοκρασίες και σε διάφορες συστάσεις του αντιδρώντος μίγματος και αφορούν στη μελέτη των φαινομένων πόλωσης του ηλεκτροδίου. Στα κελία στερεού ηλεκτρολύτη, είναι σημαντική η ακριβής μέτρηση του δυναμικού που αναπτύσσεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας.

Κατά τη λήψη των καμπύλων I-η (έντασης-υπέρτασης), το ηλεκτρικό πεδίο που εξαναγκάζει σε κίνηση τα ιόντα 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.

Πιο συγκεκριμένα, ο ηλεκτροχημικός σταθμός (ποτενσιοστάτης-γαλβανοστάτης), ρυθμίζεται σε ποτενσιοστατική λειτουργία και ξεκινώντας από το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (OCV), επιβάλλονται διαφορετικές τάσεις στο κελί, μέχρι μία μέγιστη τιμή δυναμικού (+ 2V). Η διαφορά ανάμεσα στο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος και την τάση που επιβάλλεται κάθε φορά μείον την ωμική πτώση τάσης, IR_s , ονομάζεται υπέρταση. Η διαδικασία αυτή, εφαρμόζεται τόσο για αρνητικές τιμές υπερτάσεων (καθοδική λειτουργία) όσο και για θετικές τιμές υπερτάσεων (ανοδική λειτουργία). Κάθε φορά που εφαρμόζεται διαφορετική υπέρταση, πρέπει πρώτα να αποκατασταθεί η ισορροπία του συστήματος και μετά καταγράφονται οι τιμές της έντασης του ρεύματος που διαρρέει την κυψέλη, με άλλα λόγια, οι μετρήσεις πραγματοποιούνται σε συνθήκες μόνιμης κατάστασης. Η ακολουθία των σημείων που αποτελούν την I-V καμπύλη του κελιού, λαμβάνονται με τη διαδοχική εφαρμογή υψηλότερων δυναμικών. Η ποτενσιοστατική μέθοδος, εξασφαλίζει σταθερό και ελεγχόμενο βήμα εφαρμοζόμενου δυναμικού (0.02 V/s), το οποίο και χρησιμοποιήθηκε για τη λήψη των καμπυλών I-V.

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

$$\eta = V_{WR} - V_{WR}^0 - I \cdot R_s \quad (5.26)$$

όπου

η : η καθαρή υπέρταση του κελιού σε V

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

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

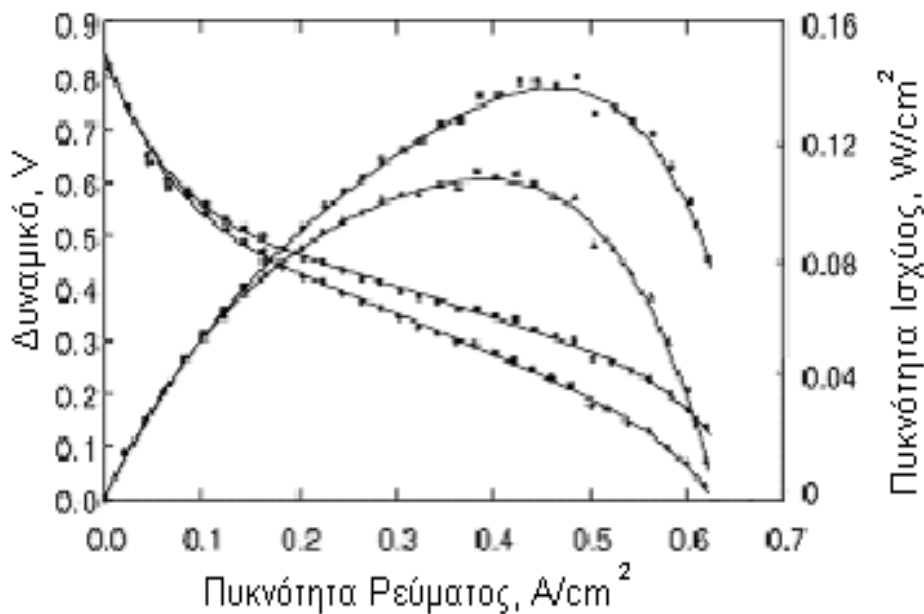
I: η ένταση του ρεύματος που διαρρέει το κελί σε A

R_s : η ωμική αντίσταση του κελιού σε Ω

Στη συνέχεια, κατασκευάζονται τα διαγράμματα I-η. Από τη μορφή των καμπύλων, μπορούν να βγουν συμπεράσματα για την κινητική και το μηχανισμό της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου και για το αν ο ρυθμός περιορίζεται από φαινόμενα μεταφοράς μάζας ή όχι και σε τι βαθμό. Από τις καμπύλες αυτές, και με τη βοήθεια των κατάλληλων εξισώσεων (Butler-Volmer και Tafel), είναι δυνατός ο προσδιορισμός των σπουδαιών ηλεκτροχημικών παραμέτρων α_a , α_c , I_0 και κατά συνέπεια, η διερεύνηση του μηχανισμού της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου. Όπου α_a και α_c , είναι οι φαινόμενοι ανοδικοί και καθοδικοί συντελεστές μεταφοράς φορτίου αντίστοιχα και I_0 , είναι το ρεύμα ανταλλαγής.

5.5.8 Μετρήσεις κυψέλης καυσίμου

Η απόδοση των κυψελών καυσίμου, καθορίζεται από το δυναμικό που μετράται στην έξοδο της κυψέλης, το οποίο δίνεται ως συνάρτηση της πυκνότητας του ηλεκτρικού ρεύματος ή της καμπύλης υπέρτασης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.18.



Σχήμα 5.18: Καμπύλες υπέρτασης και ισχύος για κυψέλη καυσίμου.

Κεφάλαιο 5^ο

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

$$E = E_o - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (5.27)$$

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

$$E_o = -\frac{\Delta G}{n \cdot F} \quad (5.28)$$

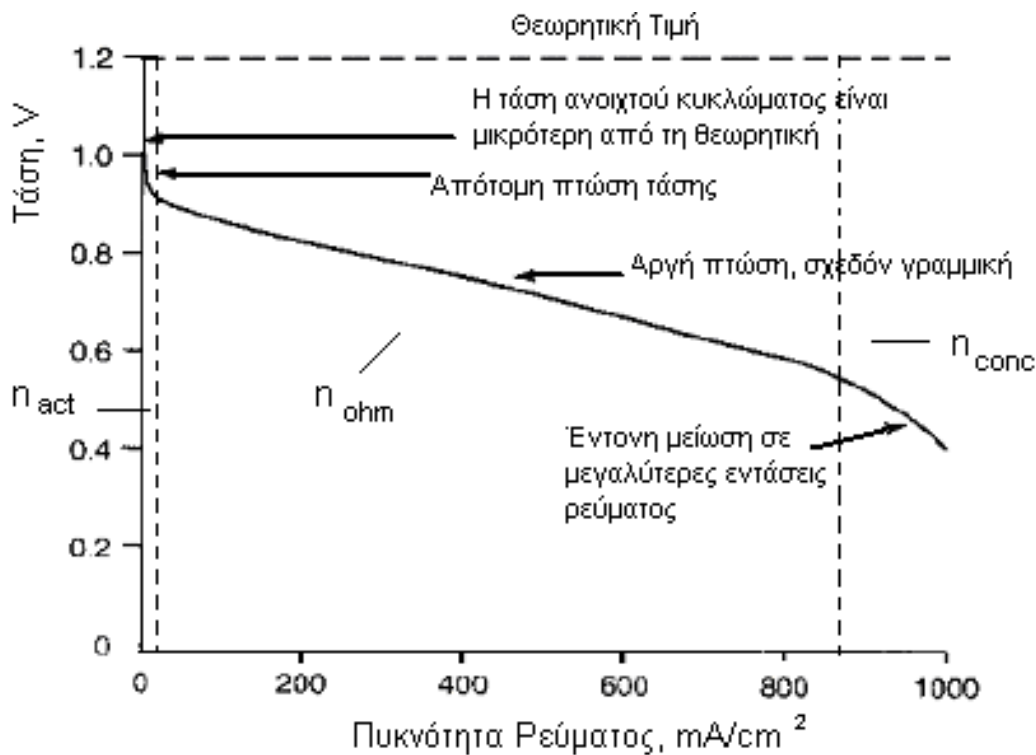
$$\text{και } \Delta G = \Delta G^o(T) + R \cdot T \cdot \ln \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \quad (5.29)$$

όπου $\Delta G^o(T)$, είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης για την περίπτωση που όλα τα είδη βρίσκονται σε πρότυπες συνθήκες, ενώ οι πιέσεις στο δεύτερο όρο της Εξίσωσης 5.30, αναφέρονται στις πραγματικές μερικές πιέσεις των ουσιών στις συνθήκες λειτουργίας της κυψέλης. Σε πειραματικές συνθήκες, ως καύσιμα στις κυψέλες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα μίγματα υδρογονανθράκων. Οι μερικές πιέσεις των προϊόντων, δεν μπορούν να μετρηθούν ή να ελεγχθούν και γι' αυτό ως δυναμικό της κυψέλης θεωρείται, κατά κύριο λόγο, το δυναμικό πρότυπης κατάστασης. Σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, το μετρούμενο δυναμικό ταυτίζεται με την ηλεκτρεγερτική δύναμη του Nerst.

Από το Σχήμα 5.19 προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Η τιμή του OCV είναι μικρότερη από τη θεωρητική τιμή, λόγω ίσως πιθανών διαρροών μεταξύ των θαλάμων της ανόδου και της καθόδου ή εξαιτίας του γεγονότος ότι ο στερεός ηλεκτρολύτης μπορεί να μην είναι 100% καθαρός ιοντικός αγωγός.
- Υπάρχει μια εκθετική απότομη μείωση του δυναμικού, για πολύ μικρές τιμές πυκνότητας ρεύματος, που αντιστοιχεί στην υπέρταση ενεργοποίησης, η οποία αποτυπώνει την ευκολία ή τη δυσκολία με την οποία πραγματοποιείται η αντίδραση μεταφοράς φορτίου στην τριεπιφάνεια στερεού ηλεκτρολύτη/ηλεκτροδίου/αέριας φάσης.

- Στη συνέχεια, το δυναμικό ελαττώνεται με πιο αργό ρυθμό και γραμμικά και αυτό το τμήμα αντιστοιχεί στις ωμικές απώλειες λόγω του ηλεκτρολύτη, των ηλεκτροδίων, των συρμάτων που χρησιμοποιούνται για τις ηλεκτρικές διασυνδέσεις καθώς και των διεπαφών μεταξύ των υλικών.
- Τέλος, σε ορισμένες περιπτώσεις, η πυκνότητα του ρεύματος αυξάνεται και το δυναμικό ελαττώνεται γρήγορα. Αυτή η περιοχή αντιστοιχεί στην υπέρταση συγκέντρωσης, η οποία αποτυπώνει τις απώλειες δυναμικού λόγω διάχυσης και μεταφοράς μάζας.



Σχήμα 5.19: Γραφική παράσταση δυναμικού/ρεύματος για κυψέλες κασσίμου [19].

Σε μία κυψέλη που λειτουργεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η μορφή του διαγράμματος δυναμικού/ρεύματος είναι διαφορετική, σε σχέση με αυτή του Σχήματος 5.19. Η αρχική πτώση του δυναμικού, είναι αρκετά μικρότερη. Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (OCV), είναι ίσο ή ελάχιστα μικρότερο από τη θεωρητική τιμή του δυναμικού. Η αρχική πτώση του OCV, είναι πολύ μικρή και το γράφημα είναι σχεδόν γραμμικό. Όπως και στις κυψέλες κασσίμου χαμηλής θερμοκρασίας, σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος το δυναμικό ελαττώνεται γρήγορα.

Για το σχεδιασμό των τυπικών καμπυλών της κυψέλης δυναμικού/πυκνότητας ρεύματος, πραγματοποιήθηκε λήψη όλων των σημείων των καμπυλών I-V, ξεκινώντας από το σημείο

που αντιστοιχεί στο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (καθορίζεται από την ελεύθερη ενέργεια της συνολικής αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στην κυψέλη), δηλαδή στην ουσία σε τιμή υπέρτασης (η) ίση με το 0, μέχρι και το σημείο που αντιστοιχεί στην τιμή 0 Volt, με βάση το προαναφερθέν βήμα σάρωσης (0.02 V/s). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων, είναι δυνατόν να αναπαρασταθούν γραφικά σε διαγράμματα δυναμικού/πυκνότητας ρεύματος, παρέχοντας πληροφορίες για τη συμπεριφορά της κυψέλης καυσίμου. Επιπλέον, παρατίθενται διαγράμματα πυκνότητας ισχύος/πυκνότητας ρεύματος, από τα οποία είναι δυνατό να διαπιστωθεί η μέγιστη απόδοση λειτουργίας του κελιού, για συγκεκριμένη τιμή δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος.

5.5.9 Ηλεκτροχημικά πειράματα

Κατά τη διάρκεια των ηλεκτροχημικών πειραμάτων που διεξήχθησαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή, χρησιμοποιήθηκε, ως στερεός ηλεκτρολύτης, ο περοβσκίτης BZY, ως ανοδικό ηλεκτρόδιο ο καταλύτης 20% κ.β. Co/CeO₂ και Ag ως ηλεκτρόδιο μέτρησης. Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν μελέτες φαινομένων πόλωσης, φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης και μετρήσεις κυψέλης καυσίμου, κατά την τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου-αδρανούς σε αναλογίες 5, 10, 20 και 100% H₂/Ar και σε ένα εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας 650–800 °C.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας (650–800 °C) στο ρυθμό σχηματισμού των κυριότερων παρατηρηθέντων προϊόντων, κατά την τροφοδοσία μιγμάτων ισο-οκτανίου/H₂O, σε αναλογία μερικών πιέσεων $P_{i-C_8H_{18}}$ και P_{H_2O} ίση με 0.75/12 kPa, καθώς επίσης και μιγμάτων αιθανόλης/H₂O, σε αναλογία μερικών πιέσεων P_{EtOH} και P_{H_2O} ίση με 1/6 kPa, με συνολική ογκομετρική ροή 50 cc/min και σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος. Επιπλέον, σε μία επόμενη φάση, εξετάστηκε η επίδραση της υπέρτασης στους ρυθμούς σχηματισμού των προϊόντων στη θερμοκρασία των 750 °C, σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος, και υπό άντληση πρωτονίων.

Επειτα, διερευνήθηκε η εξάρτηση του δυναμικού της κυψέλης και της πυκνότητας ισχύος, από την πυκνότητα ρεύματος, για την περίπτωση του κελιού Co/CeO₂/BZY/Ag, στις προαναφερθείσες συνθήκες θερμοκρασίας λειτουργίας και αναλογίας μερικών πιέσεων των τροφοδοσιών. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν μελέτες φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος και ίδιες με τις αντιστοιχές της προαναφερθείσας κυψέλης.

Βιβλιογραφία

- [1] Παπαδογιάννης ΙΝ, Σαμανίδου ΦΒ. Ενόργανη χημική ανάλυση Ι; 2001.
- [2] Kitson FG, Larsen BS, McEwen CN. Gas Chromatography and Mass Spectrometry. San Diego, California: Academic Press, Inc; 2000.
- [3] <http://www.norecs.com/index.php>.
- [4] Brunauer S, Iemmett PH, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. J Am Chem Soc 1938;60:309-19.
- [5] Βερόκιος ΞΕ. Κινητική χημικών αντιδράσεων και σχεδιασμός χημικών αντιδραστήρων, Πανεπιστήμιο Πατρών; 2002.
- [6] Bayraktar O, Kugler EL. Temperature-programmed reduction of metal-contaminated fluid catalytic cracking (FCC) catalysts. Appl Catal A General 2004;260(1):125-32.
- [7] Moulijn JA, van Leeuwen PWNM, van Santen RA. Catalysis: An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis. Amsterdam: Elsevier; 1993, p. 401.
- [8] Κορδούλης ΧΑ, Λοκουργιώτης ΑΣ. Καταλυτικές επιφάνειες. Ελληνικό Ανοιχτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα; 2003.
- [9] Briggs D, Seah MP. Practical Surface Analysis, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. 2nd ed. Chichester, England: John Wiley & Sons Ltd; 1996.
- [10] Ζαφειράτος Σ. Μελέτη υπέρλεπτων υμενίων χρυσού και νικελίου στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (1 0 0) της σταθεροποιημένης με ύττρια ζirkονίας με επιφανειακά ευαίσθητες τεχνικές, Διδακτορική διατριβή. Πανεπιστήμιο Πατρών; 2000.
- [11] Kreuer KD. Proton-conducting oxides. Annu Rev Mater Res 2003;33:333-59.
- [12] Kreuer K, Paddison S, Spohr E, Schuster M. Transport in proton conductors for fuel cell Applications: Simulations, Elementary Reactions and Phenomenology. Chem Rev 2004;104(10):4637-78.
- [13] <http://www.bizdim.gr/index.php/tehnologiaektyposeon/thebook/33-silkscreen>.
- [14] Bard AJ, Faulkner LR. Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications. New York: John Wiley & Sons Inc.; 2001.
- [15] Mac Donald JR. Impedance Spectroscopy. New York: John Wiley & Sons Inc; 1987.
- [16] Gabrielli C. Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis, Technical Report. University P. et M. Curie, Paris; 1990.
- [17] Pletcher D, Greef R, Peat R, Peter LM, Robinson J. Instrumental Methods in Electrochemistry. Chichester, England: Horwood Publishing; 1990.
- [18] EG@G Princeton Applied Research. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Application Note AC-1.

[19] Vayenas CG, Jaksic MM, Bebelis SI, Neophytides SG. The Electrochemical Activation of Catalytic Reactions. In: Bockris JO'M, Conway BE, White RE, editors. *Modern Aspects in Electrochemistry*, New York: Plenum Press; 1996, p. 57-202.

Κεφάλαιο 6^ο

Επιφανειακή και δομική τροποποίηση υποστηριγμένων καταλυτών Cu διαμέσου αλληλεπιδράσεων μετάλλου-μέταλλου και μετάλλου-υποστρώματος¹

6.1 Εισαγωγή

Πρόσφατα, οι καταλύτες που βασίζονται σε χαλκό, έχουν προσελκύσει σημαντικό ενδιαφέρον, λόγω της ικανοποιητικής καταλυτικής συμπεριφοράς τους, για διάφορες ενεργειακές και περιβαλλοντικές εφαρμογές και του χαμηλού κόστους τους [1, 2]. Συγκεκριμένα, οι εν λόγω καταλύτες, έχουν κερδίσει σημαντικό έδαφος στο χώρο της ετερογενούς κατάλυσης ως εναλλακτικές λύσεις των καταλυτών που βασίζονται σε ευγενή μέταλλα, για ορισμένες σημαντικές εφαρμογές όπως είναι, μεταξύ άλλων, η οξείδωση των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) [3], η αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (WGS) [4], η χαμηλής θερμοκρασίας οξείδωση του CO [5, 6], η επιλεκτική οξείδωση του CO παρουσία περίσσειας H₂ (PROX) [7], η οξείδωση της αιθάλης [8], η αναμόρφωση με ατμό των υδρογονανθράκων [9], η υδρογόνωση του CO₂ για περαιτέρω σύνθεση μεθανόλης [10].

¹ Michalis Konsolakis, Zisis Ioakeimidis, *Applied Surface Science* 320 (2014) 244-255

Επιπλέον, οι καταλύτες που βασίζονται σε Cu, έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στο πεδίο της ηλεκτρο-κατάλυσης, ως εναλλακτικές λύσεις για τις καθιερωμένες ανόδους Ni/YSZ, λόγω της ενισχυμένης ηλεκτρονιακής τους αγωγιμότητας, της ηλεκτροχημικής τους ενεργότητας και της αντοχής τους στο σχηματισμό κωκ (άνθρακα) [1, 2]. Ωστόσο, ο Cu εμφανίζει χαμηλή δραστηριότητα, όσον αφορά τη διάσπαση του δεσμού C-H, ενώ παρουσιάζει μέτρια ηλεκτροχημική συμπεριφορά σε εφαρμογές κυψελών καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες [9, 11]. Το τελευταίο χαρακτηριστικό, καθιστά αναγκαία την τροποποίηση του τοπικού περιβάλλοντος των διαφόρων ειδών χαλκού, με σκοπό την παρασκευή ενεργών και σταθερών ηλεκτρο-καταλυτικών συστημάτων.

Λόγω του μεγάλου εύρους εφαρμογής των καταλυτών που βασίζονται σε Cu, είναι μείζονος σημασίας ζήτημα, η απόκτηση μιας ολοκληρωμένης εικόνας σχετικά με τη θεμελιώδη κατανόηση του τοπικού περιβάλλοντος των διαφόρων ενεργών ειδών του Cu, χαρακτηριστικό που διέπει, σε μεγάλο βαθμό, την καταλυτική τους απόδοση. Για το σκοπό αυτό, σημαντικές ερευνητικές προσπάθειες έχουν επικεντρωθεί στην τροποποίηση των ηλεκτρονιακών και των δομικών ιδιοτήτων των ειδών Cu, μέσω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος ή/και μετάλλου-μετάλλου, όπως περιγράφεται λεπτομερώς στο συγκεκριμένο κεφάλαιο.

6.2.1 Καταλύτες Cu υποστηριγμένοι σε φορείς διαφορετικών οξειδίων (αλληλεπιδράσεις μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος)

Έχει ευρέως αναγνωριστεί ότι οι ιδιότητες των υποστηριγμένων οξειδίων των μετάλλων, είναι πολύ διαφορετικές, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες των καθαρών οξειδίων, εξαιτίας των ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ μετάλλου-φορέα [12-16]. Υπό αυτή την προοπτική, είναι απαραίτητη η κατανόηση της τοπικής δομής των υποστηριγμένων ενεργών ειδών, καθώς επίσης και των παραμέτρων που επηρεάζουν αυτή τη δομή [17].

Διάφορα υλικά όπως ζεόλιθοι, αλούμινα, τιτάνια, περοβσκίτες και δημητρία, έχουν χρησιμοποιηθεί ως φορείς [18-24]. Μεταξύ αυτών, τα οξείδια που βασίζονται σε δημητρία, συγκεντρώνουν ολοένα και αυξανόμενο ενδιαφέρον, λόγω των μοναδικών φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων, οι οποίες αποδίδονται, κυρίως, στην υψηλή ικανότητα αποθήκευσης-απελευθέρωσης του οξυγόνου μέσω των οξειδοαναγωγικών κύκλων Ce^{4+}/Ce^{3+} [25]. Από αυτή την άποψη, έχει εξακριβωθεί ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ Cu-δημητρίας, παρέχουν

Επιφανειακή και δομική τροποποίηση υποστηριγμένων καταλυτών Cu διαμέσου αλληλεπιδράσεων μετάλλου-μετάλλου και μετάλλου-υποστρώματος μια συνεργιστική επίδραση, που οδηγεί σε ενισχυμένη συμπεριφορά αναγωγισιμότητας, καθώς επίσης και σε ενισχυμένη καταλυτική συμπεριφορά [26-35].

Επιπλέον, οι όξινες-βασικές ιδιότητες των εν λόγω φορέων, κατέχουν σημαντικό ρόλο σε πολλές καταλυτικές διεργασίες. Για παράδειγμα, ο Cu που υποστηρίζεται σε ορισμένα βασικά υποστρώματα, όπως La_2O_3 , είναι πολύ δραστικός για την αντίδραση αφυδρογόνωσης των αλκοολών σε αλδεΐδες [36]. Η υψηλή ενεργότητα των καταλυτών Cu/ La_2O_3 , αποδίδεται στη συνεργιστική δράση μεταξύ του La_2O_3 και του Cu. Ομοίως, οι καταλύτες Cu/ La_2O_3 , παρουσιάζουν υψηλή καταλυτική δραστηριότητα για την αντίδραση μετατροπής της γλυκερίνης σε μονοακετίνη, γεγονός που αποδίδεται τόσο στις δομικές, όσο και στις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των καταλυτών Cu/ La_2O_3 [37].

6.2.2 Καταλύτες Cu υποστηριγμένοι σε δομικά τροποποιημένους φορείς (αλληλεπιδράσεις μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος)

Εκτός από τη χρήση των διαφορετικών υλικών υποστήριξης, τα οποία συμβάλλουν στο όλο εγχείρημα της προσαρμογής-ρύθμισης των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος, η τροποποίηση του ίδιου του υποστρώματος, μέσω της προσθήκης κατάλληλων σταθεροποιητών/προωθητών, αναμένεται επίσης να επηρεάσει και μάλιστα σε αρκετά μεγάλο βαθμό, την επιφανειακή δομή των διεσπαρμένων ειδών. Ως εκ τούτου, η τακτική της δομικής προώθησης έχει ευρέως υιοθετηθεί, με απώτερο σκοπό την τροποποίηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των καταλυτών που βασίζονται σε Cu. Ορισμένα στοιχεία από την ομάδα των σπάνιων γαιών, με ιοντική ακτίνα και ηλεκτραρνητικότητα παρόμοια με τα αντίστοιχα των κατιόντων του δημητρίου, συχνά θεωρούνται ως οι πιο κατάλληλοι τροποποιητές των επιφανειακών και των οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων της δημητρίας. Η ενίσχυση (doping) του CeO_2 με διαφορετικά κατιόντα μετάλλων, μπορεί να επηρεάσει τις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες του μητρικού οξειδίου, καθώς επίσης και την καταλυτική συμπεριφορά, όσον αφορά διάφορες εφαρμογές, όπως η αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (WGS) [38], η οξείδωση των υδρογονανθράκων [39], η αναμόρφωση με ατμό [40], η εκλεκτική οξείδωση του CO [41], η οξείδωση των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) [3], κλπ.

Ωστόσο, ο προσδιορισμός της επιφανειακής δομής των υποστηριγμένων επιφανειακών ειδών, αποτελεί δύσκολο έργο, εξαιτίας των διαφορετικών αλληλεπιδρώντων ειδών, στερεών διαλυμάτων και χημικών καταστάσεων που μπορούν να συνυπάρξουν σε πολύπλοκα

καταλυτικά συστήματα [2, 42-46]. Υπό το πρίσμα αυτό, η παρούσα μελέτη στοχεύει στη συγκριτική διερεύνηση των επιπτώσεων των καθαρών (CeO_2 , La_2O_3 , Sm_2O_3) ή των μικτών οξειδίων ($\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_8$), στις δομικές, επιφανειακές και οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των καταλυτών που βασίζονται σε Cu. Επιπροσθέτως, γίνεται εμφανής η αποτελεσματικότητα της τροποποίησης του τοπικού περιβάλλοντος των διαφόρων ειδών Cu, μέσω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος.

6.2.3 Δι-μεταλλικοί καταλύτες που βασίζονται σε Cu (αλληλεπιδράσεις μεταξύ μετάλλου-μετάλλου)

Διάφορα δι-μεταλλικά υλικά, χρησιμοποιούνται ευρέως στον τομέα της ετερογενούς κατάλυσης, δεδομένου ότι τα υλικά αυτά, παρουσιάζουν συχνά δομικές, ηλεκτρονιακές και χημικές ιδιότητες, οι οποίες είναι εντελώς διαφορετικές από τις αντίστοιχες των καθαρών μετάλλων [47, 48]. Αυτό το χαρακτηριστικό, παρέχει την ευκαιρία για περαιτέρω σύνθεση νέων δι-μεταλλικών καταλυτών με βελτιωμένες ιδιότητες και εκτεταμένη γκάμα εφαρμογών [49-52]. Οι δι-μεταλλικοί καταλύτες που βασίζονται σε Cu, έχουν εφαρμοστεί ευρέως, τόσο στον τομέα της κατάλυσης, όσο και της ηλεκτρο-κατάλυσης, δεδομένου ότι προσφέρουν εξαιρετικές ηλεκτρο-καταλυτικές ιδιότητες με σχετικά χαμηλό κόστος. Σήμερα, οι δι-μεταλλικοί καταλύτες που βασίζονται σε Cu, έχουν χρησιμοποιηθεί σε διάφορες εφαρμογές συμπεριλαμβανομένων, μεταξύ άλλων, της οξείδωσης του μεθανίου [53], της καταλυτικής αναγωγής του NO [54], της υδρογόνωσης του μονοξειδίου του άνθρακα [55], της αφυδρογόνωσης της κυκλοεξανόλης [56], της άμεση χρήσης των υδρογονανθράκων σε κυψέλες καυσίμου [57, 58], κλπ.

Επιπλέον, από τη θεμελιώδη άποψη, οι δι-μεταλλικοί καταλύτες έχουν αποκτήσει σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον, λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους, σε σύγκριση με τα μονο-μεταλλικά συστήματα [59-74]. Σε γενικές γραμμές, ο σχηματισμός ετεροατομικών δεσμών μέσω των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-μετάλλου, οδηγεί σε αλλαγές στη γεωμετρία και το ηλεκτρονιακό περιβάλλον της μεταλλικής επιφάνειας, η οποία, με τη σειρά της, οδηγεί σε σημαντικές τροποποιήσεις της δραστηριότητας των ενεργών κέντρων [49].

Με βάση τις ανωτέρω απόψεις, η παρούσα μελέτη στοχεύει να ρίξει φως στις επιφανειακές και δομικές τροποποιήσεις των καταλυτών που βασίζονται σε Cu, οι οποίες είναι δυνατό να προκληθούν μέσω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος ή μετάλλου-μετάλλου. Πιο συγκεκριμένα, οι φυσικοχημικές ιδιότητες των καταλυτών που βασίζονται σε

Επιφανειακή και δομική τροποποίηση υποστηριγμένων καταλυτών Cu διαμέσου αλληλεπιδράσεων μετάλλου-μετάλλου και μετάλλου-υποστρώματος

Cu, επιχειρείται να μεταβληθούν με τη χρήση: (i) οξειδίων σπανίων γαιών (REOs: CeO_2 , La_2O_3 , Sm_2O_3), ή (ii) μικτών οξειδίων που βασίζονται σε δημήτριο ($\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_8$), ως υλικά υποστήριξης του Cu και (iii) ενός δεύτερου μετάλλου (Co), σε στενή εγγύτητα με το Cu (δι-μεταλλικοί καταλύτες Cu-Co/ CeO_2). Πραγματοποιήθηκε μια εκτενής μελέτη χαρακτηρισμού, που περιλαμβάνει τις τεχνικές BET, XRD, TPR και XPS, προκειμένου να αποκαλύψει τις επιπτώσεις των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος ή μετάλλου-μετάλλου, στις φυσικοχημικές ιδιότητες των καταλυτών που βασίζονται σε Cu.

6.3 Πειραματικό μέρος

6.3.1 Σύνθεση των υλικών

6.3.1.1 Καταλύτες Cu υποστηριγμένοι σε REOs (CeO_2 , La_2O_3 , Sm_2O_3)

Μια σειρά από καταλύτες Cu/REOs, παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού, χρησιμοποιώντας, ως πρόδρομες ενώσεις, τα αντίστοιχα νιτρικά άλατα των μετάλλων (καθαρότητας > 99%, Sigma Aldrich). Πιο συγκεκριμένα, οι κατάλληλες ποσότητες των αντίστοιχων πρόδρομων αλάτων των REOs, αραιώθηκαν αρχικά σε διπλά απεσταγμένο νερό και στη συνέχεια το μίγμα θερμάνθηκε με ανάδευση σε θερμαντική πλάκα μέχρι να εξατμιστεί το νερό. Τα δείγματα που προέκυψαν, ξηράνθηκαν για 16 h στους 100 °C και έπειτα πυρώθηκαν στους 600 °C για 2 h, με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/min. Κατόπιν, πραγματοποιήθηκε ο υγρός εμποτισμός των πυρωμένων υποστρωμάτων στο υδατικό διάλυμα του πρόδρομου άλατος $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, προκειμένου να προκύψει ποσοστό φόρτισης σε Cu 20% κ.β. Στη συνέχεια, τα προκύπτοντα αιωρήματα, θερμάνθηκαν με ανάδευση, με σκοπό να απομακρυνθεί η περίσσεια του νερού. Τέλος, τα δείγματα, ξηράνθηκαν, εκ νέου, στους 100 °C για 16 h και πυρώθηκαν στους 600 °C για 2 h.

6.3.1.2 Καταλύτες Cu υποστηριγμένοι σε CeO_2 ενισχυμένοι με Sm_2O_3 (SDC)

Πραγματοποιήθηκε επίσης σύνθεση υποστρωμάτων CeO_2 ενισχυμένου με Sm_2O_3 (Sm-doped ceria (SDC)), με αραιώση κατάλληλων ποσοτήτων των νιτρικών αλάτων $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ σε διπλά απεσταγμένο νερό, με σκοπό το σχηματισμό μικτών οξειδίων $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_8$ με διαφορετική ατομική αναλογία ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ και 1). Αρχικά, το σύνολο του εκάστοτε περιεχομένου, υποβλήθηκε σε θέρμανση μέχρι να εξατμιστεί το νερό. Κατόπιν, οι προκύπτουσες σκόνες, ξηράνθηκαν στους 100 °C και πυρώθηκαν στους 600 °C για 2 h. Τέλος, τα μικτά υποστρώματα $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_8$ εμποτίστηκαν σε υδατικό διάλυμα $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ώστε να προκύψει ποσοστό φόρτισης σε Cu 20% κ.β. Τα προκύπτοντα αιωρήματα, ξηράνθηκαν, κατά τη διάρκεια της νύχτας, στους 100°C, και πυρώθηκαν στους 600°C για 2 h.

6.3.1.3 Δι-μεταλλικοί καταλύτες Cu-Co/CeO₂

Για την παρασκευή των δι-μεταλλικών καταλυτών Cu-Co/CeO₂, αρχικά το πυρωμένο υπόστρωμα του CeO₂, εμποτίστηκε ταυτόχρονα σε υδατικό διάλυμα Cu(NO₃)₂·3H₂O και Co(NO₃)₂·3H₂O (Sigma Aldrich) σε κατάλληλη κάθε φορά συγκέντρωση, ώστε να προκύψουν καταλύτες Cu_{20-y}Co_y/CeO₂ με διαφορετικό κατά βάρος περιεχόμενο (y=0, 5, 10, 15, 20% κ.β.). Τα δείγματα, τελικά, ξηράνθηκαν στους 100 °C για 16 h και στη συνέχεια, πυρώθηκαν στους 600°C για 2 h.

Για όλα τα δείγματα που παρείχθησαν, το συνολικό ποσοστό φόρτισης του μετάλλου (Cu και/ή Co), διατηρήθηκε σταθερό και ίσο με 20% κ.β., που αντιστοιχεί, σε ατομική βάση, σε ένα εύρος ατομικής αναλογίας 18-22%, εξαρτώμενη από τη διαδικασία της σύνθεσης του εκάστοτε καταλύτη. Το συγκεκριμένο εύρος του σχετικά υψηλού περιεχομένου σε μέταλλο, υπαγορεύεται από τις απαιτήσεις για (i) υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα των υλικών που εφαρμόζονται ως άνοδοι σε κυψελές καυσίμου τύπου SOFC, η οποία παρέχεται κυρίως από τη μεταλλική φάση [1, 9], και (ii) επαρκή καταλυτική δραστηριότητα σε διάφορες εφαρμογές, όπως είναι η οξείδωση των πτητικών οργανικών ενώσεων [3], η οξείδωση του CO [5], η υδρογόνωση του CO [55], κλπ, η οποία επιτυγχάνεται, με τη σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε μέταλλο. Επιπλέον, σε διάφορες μελέτες σχετικά με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των καταλυτών Cu/CeO₂, έχει αποδειχθεί ότι για περιεκτικότητα 5-20 at.% σε Cu, ο χαλκός εντοπίζεται κυρίως στην επιφάνεια, υπό τη μορφή μικρών συμπλεγμάτων, τα οποία είναι, γενικότερα, πιο εύκολο να αναχθούν. Ωστόσο, μόνο για αρκετά υψηλές φορτίσεις σε Cu (> 40 at.%), ο χαλκός είναι παρόν, κυρίως, ως μεγαλύτερα σωματίδια CuO, τα οποία όμως δεν αλληλεπιδρούν έντονα με το υπόστρωμα.

6.4 Αποτελέσματα και συζήτηση

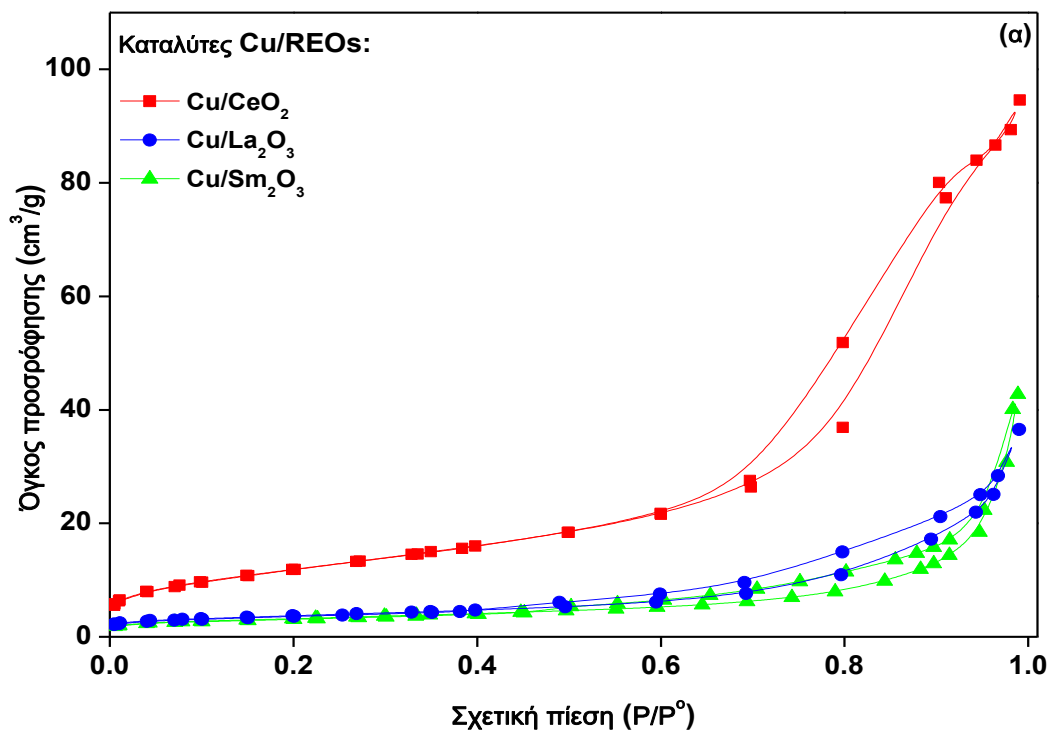
6.4.1 Χαρακτηρισμός υφής και μορφολογίας (BET, SEM/EDX)

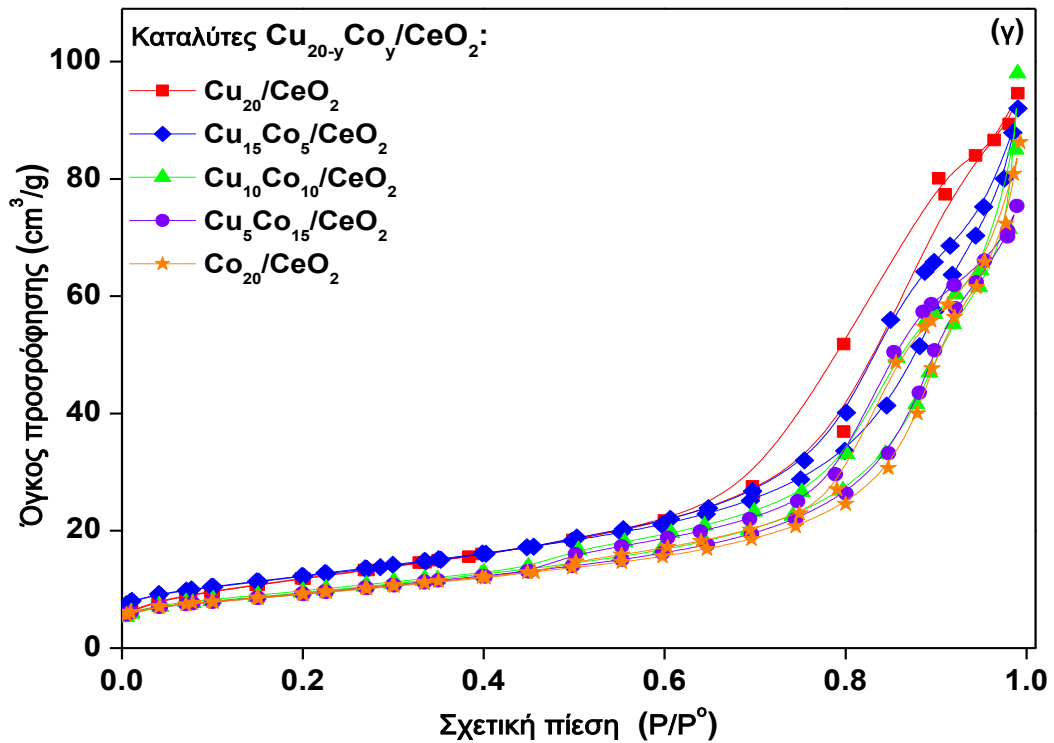
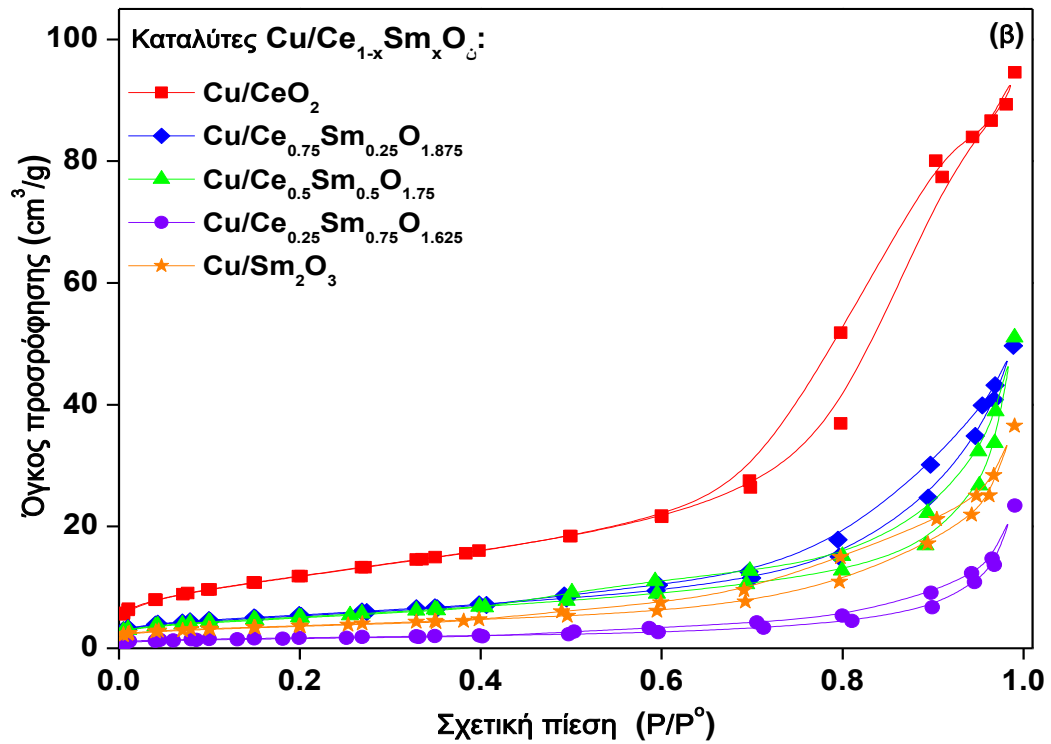
Το Σχήμα 6.1, απεικονίζει τις ισοθέρμους προσρόφησης/εκρόφησης N₂ για τους καταλύτες Cu/REOs (α), Cu/Ce_{1-x}Sm_xO₈ (β) και Cu_{20-y}Co_y/CeO₂ (γ). Ο Πίνακας 6.1, συνοψίζει τα χαρακτηριστικά υφής όλων των καταλυτών, από άποψη ειδικής επιφάνειας BET, συνολικού όγκου πόρων και μέσης διαμέτρου πόρων. Όλα τα δείγματα εμφανίζουν ισόθερμο τύπου IV, σύμφωνα με την κατάταξη της IUPAC, η οποία είναι χαρακτηριστική της μεσοπορώδους δομής (Σχήμα 6.1). Συγκεκριμένα, οι καταλύτες Cu/CeO₂, κατέχουν τις υψηλότερες τιμές ειδικής επιφάνειας BET (44.63 m²/g) και όγκου πόρων (0.15 cm³/g), σε σύγκριση με τις αντίστοιχες των καταλυτών Cu/Ce_{1-x}Sm_xO₈ και Cu_{20-y}Co_y/CeO₂. Το γεγονός αυτό,

Επιφανειακή και δομική τροποποίηση υποστηριγμένων καταλυτών Cu διαμέσου αλληλεπιδράσεων μετάλλου-μετάλλου και μετάλλου-υποστρώματος

καταδεικνύει την αρνητική επίδραση της τροποποίησης του υποστρώματος, μέσω της χρήσης του Sm (καταλύτες Cu/SDC) και της υποκατάστασης της φάσης του Cu με Co (Cu-Co δι-μεταλλικοί καταλύτες), στα χαρακτηριστικά υφής. Ειδικότερα, η αρνητική επίδραση της χρήσης του Sm, είναι σχεδόν ανάλογη της φόρτισής του, ενώ η αντίστοιχη του Co είναι, γενικότερα, πιο ήπια. Αυτές οι διαφορές στην ειδική επιφάνεια BET και τον όγκο των πόρων, μπορεί να γίνουν κατανοητές λαμβάνοντας υπόψη τα χαρακτηριστικά υφής των μητρικών οξειδίων, καθώς επίσης και το διαφορετικό μέγεθος των κρυσταλλιτών των διαφορετικών φάσεων που σχηματίζονται λόγω της συνύπαρξης του Sm ή του Co, όπως αναλύεται και ακολούθως (Ενότητα 6.4.2).

Η ομοιογένεια των παρασκευασθέντων υλικών, ερευνήθηκε διεξοδικά, μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, σε συνδυασμό με την ανάλυση EDX, για τον τοπικό προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης. Το Σχήμα 6.2, απεικονίζει κάποιες αντιπροσωπευτικές εικόνες του καταλύτη Cu/CeO₂ μαζί με την αντίστοιχη στοιχειακή ανάλυση. Τα αποτελέσματα, αποκάλυψαν ότι το μέγεθος των σωματιδίων του φρέσκου καταλύτη κυμαίνεται από 2 έως 30 μm, με την πλειοψηφία των περισσότερων σωματιδίων να έχουν μέγεθος μεταξύ 2 και 10 μm. Επιπλέον, η στοιχειακή ανάλυση, έδειξε μία ομοιόμορφη κατανομή των στοιχείων Cu και Ce, αποδεικνύοντας ικανοποιητική αλληλεπίδραση μεταξύ Cu-Ce.



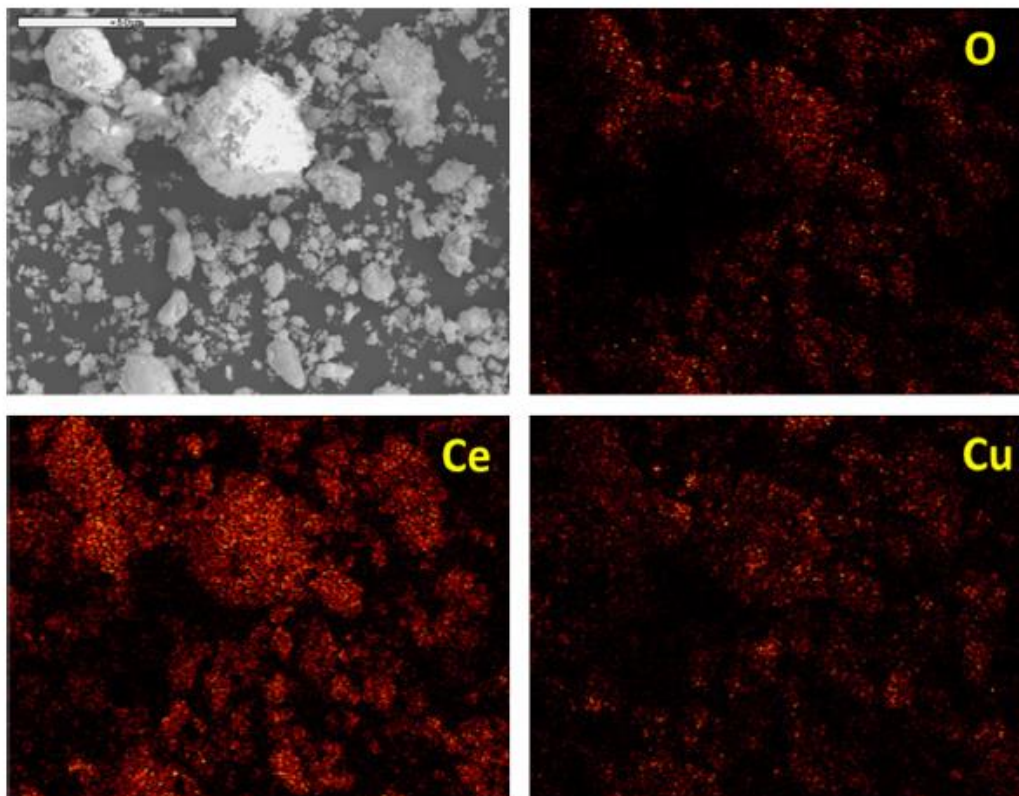


Σχήμα 6.1: Ισόθερμοι προσρόφησης-εκρόφησης N_2 των καταλυτών Cu/REOs (α), $\text{Cu}/\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_\delta$ (β) και $\text{Cu}_{20-y}\text{Co}_y/\text{CeO}_2$ (γ).

Επιφανειακή και δομική τροποποίηση υποστηριγμένων καταλυτών Cu διαμέσου αλληλεπιδράσεων μετάλλου-μετάλλου και μετάλλου-υποστρώματος

Πίνακας 6.1: Χαρακτηριστικά υφής των καταλυτών Cu/REOs, Cu/Ce_{1-x}Sm_xO_δ και Cu_{20-y}Co_y/CeO₂.

Δείγμα	Ειδική Επιφάνεια (m ² /g)	Συνολικός όγκος πόρων (cm ³ /g)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)
Καταλύτες Cu/REOs			
Cu/CeO ₂	44.63	0.15	10.05
Cu/Sm ₂ O ₃	13.26	0.06	11.81
Cu/La ₂ O ₃	11.26	0.06	17.70
Καταλύτες Cu/Ce_{1-x}Sm_xO_δ			
Cu/CeO ₂	44.63	0.15	10.05
Cu/Ce _{0.75} Sm _{0.25} O _{1.875}	19.74	0.08	11.37
Cu/Ce _{0.5} Sm _{0.5} O _{1.75}	18.72	0.08	12.67
Cu/Ce _{0.25} Sm _{0.75} O _{1.625}	6.13	0.04	15.97
Cu/Sm ₂ O ₃	13.26	0.06	11.81
Καταλύτες Cu_{20-y}Co_y/CeO₂			
Cu/CeO ₂	44.63	0.15	10.05
Cu ₁₅ Co ₅ /CeO ₂	44.54	0.14	11.82
Cu ₁₀ Co ₁₀ /CeO ₂	34.43	0.13	13.28
Cu ₅ Co ₁₅ /CeO ₂	33.85	0.11	11.05
Co/CeO ₂	33.36	0.13	13.91



Σχήμα 6.2: Εικόνα SEM και αντίστοιχη στοιχειακή ανάλυση του καταλύτη Cu/CeO₂.

6.4.2 Δομικός χαρακτηρισμός (XRD)

Το Σχήμα 6.3, παρουσιάζει τα φάσματα XRD των καταλυτών Cu/REOs (α), Cu/Ce_{1-x}Sm_xO_δ (β) και Cu_{20-y}Co_y/CeO₂ (γ). Ο Πίνακας 6.2, συνοψίζει τις φάσεις που ανιχνεύθηκαν για κάθε

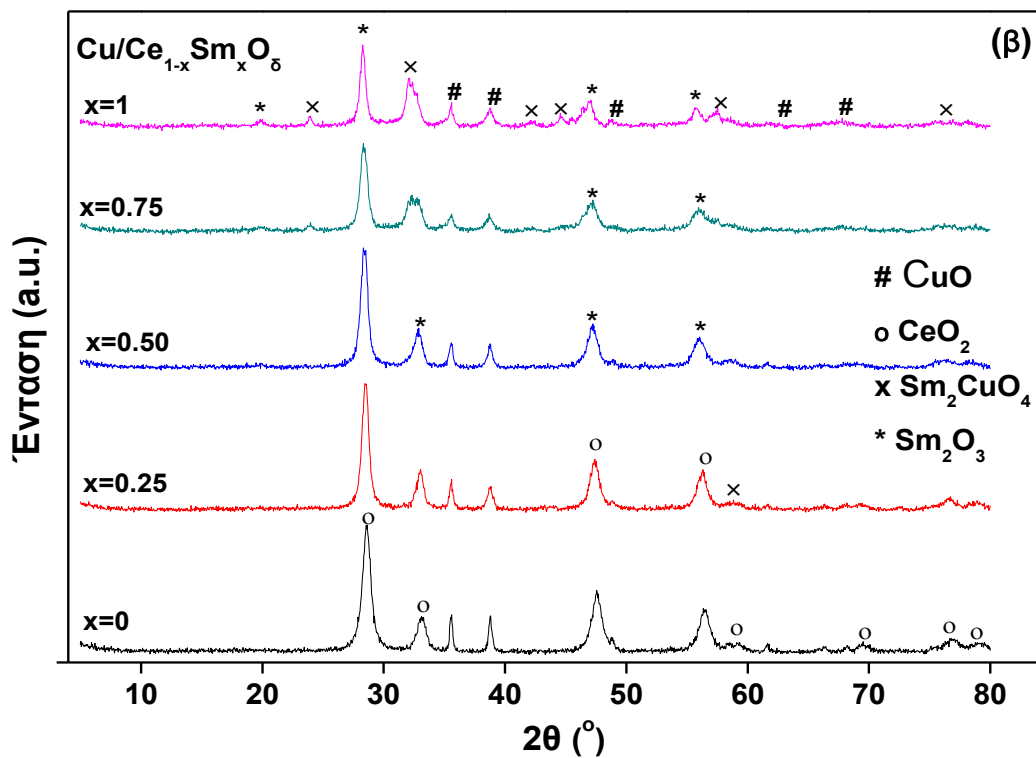
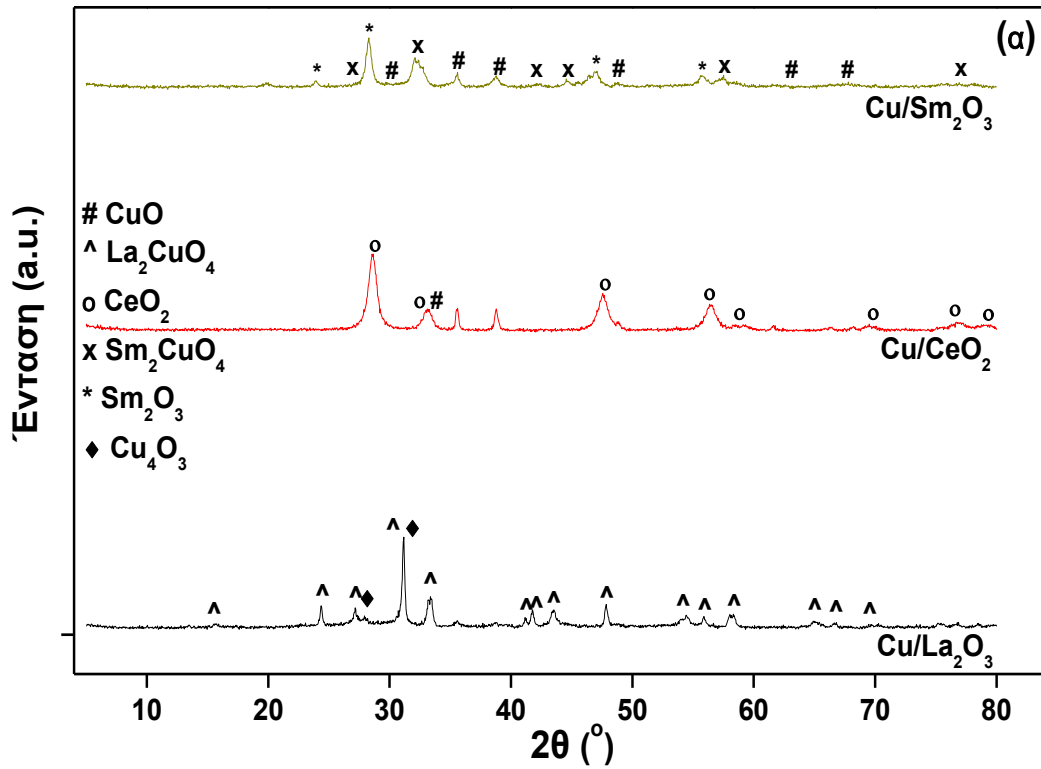
δείγμα, καθώς επίσης και το κατά προσέγγιση μέγεθος των κρυσταλλιτών, το οποίο προδιορίζεται με βάση την ανάλυση Scherrer. Παρά το γεγονός ότι το μέγεθος των κρυσταλλιτών δεν είναι δυνατό να εκτιμηθεί με μεγάλη ακρίβεια με την ανάλυση Scherrer, ωστόσο όμως, μπορεί να προκύψει μια ποιοτική εκτίμηση της επίδρασης του υποστρώματος (SDC) και της ενεργού φάσης (Cu-Co) της σύνθεσης σχετικά με τα δομικά χαρακτηριστικά.

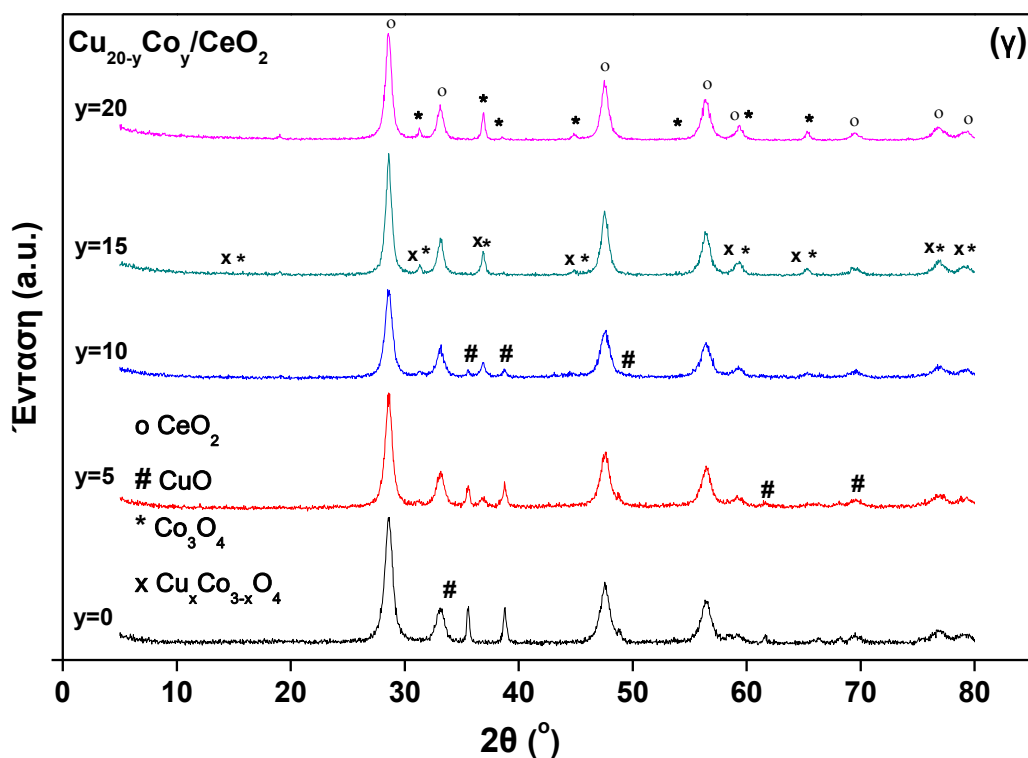
Όσον αφορά τους καταλύτες Cu/REOs, (Σχήμα 6.3.α), ο χαλκός κρυσταλλώνεται στην αντίστοιχη μονοκλινική δομή CuO-tenorite, με το μέγεθος των κρυσταλλιτών των καταλυτών να εξαρτάται από τη φύση του υποστρώματος, δηλαδή: $\text{La}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2 > \text{Sm}_2\text{O}_3$. Αξίζει ακόμη να σημειωθεί ότι το μέγεθος του CuO ακολούθησε την ίδια τάση με το μέγεθος των REOs, υποδηλώνοντας μια στενή αλληλεπίδραση του Cu με το φορέα του οξειδίου. Όσον αφορά την κρυστάλλωση των REOs φορέων, η Δημητρία και η Σαμάρια κρυσταλλώνονται στην αντίστοιχη κυβική δομή ως καθαρά οξείδια, δηλαδή ως CeO_2 και Sm_2O_3 αντίστοιχα. Επιπλέον, στους καταλύτες Cu/ Sm_2O_3 και Cu/ La_2O_3 , είναι πιθανό να έλαβε χώρα μια ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ Cu και του οξειδίου των λανθανιδών, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μικτών φάσεων Ln_2CuO_4 (Ln: La, Sm).

Αναφορικά με τα δείγματα Cu/ $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_8$ (Σχήμα 6.3.β), η δομή CuO-tenorite εντοπίστηκε σε όλα τα δείγματα, ενώ η δομή CeO_2 -cerianite, ήταν παρούσα στα δείγματα που περιείχαν Ce. Στα δείγματα που περιείχαν Sm, εντοπίστηκε η κυβική φάση Sm_2O_3 . Επιπλέον, η τετραγωνική φάση Sm_2CuO_4 , εντοπίστηκε κυρίως στα πλούσια σε Sm δείγματα με $x \geq 0.75$. Τα ευρήματα αυτά, είναι σε συμφωνία με το διάγραμμα φάσης του $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ [75, 76]. Αξίζει να σημειωθεί, ότι μόνο στο δείγμα Cu/ $\text{Ce}_{0.25}\text{Sm}_{0.75}\text{O}_{1.625}$ ανιχνεύθηκαν όλες οι προαναφερθείσες φάσεις, δηλαδή, CeO_2 -cerianite, CuO-tenorite, κυβική Sm_2O_3 και τετραγωνική Sm_2CuO_4 . Το γεγονός αυτό, πιθανώς να καθορίζει ένα λιγότερο αποτελεσματικό στοίβαγμα (packing) των διαφορετικών φάσεων, που, με τη σειρά του, μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της ειδικής επιφάνειας BET, όπως παρατηρείται και από την αντίστοιχη ανάλυση ποροσιμετρίας N_2 (Πίνακας 6.1). Ως εκ τούτου, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η ποσότητα του Sm που προστίθεται, σε συνδυασμό με το μέγεθος των κρυσταλλιτών των διαφορετικών φάσεων σε κάθε δείγμα, προσδιορίζουν τα χαρακτηριστικά υφής των καταλυτών.

Το Σχήμα 6.4, απεικονίζει τα μεγέθη των κρυσταλλιτών των διαφόρων φάσεων XRD που ανιχνεύθηκαν στα δείγματα Cu/ $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_8$, ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε Sm (x).

Επιφανειακή και δομική τροποποίηση υποστηριγμένων καταλυτών Cu διαμέσου αλληλεπιδράσεων μετάλλου-μετάλλου και μετάλλου-υποστρώματος





Σχήμα 6.3: Φάσματα XRD των καταλυτών Cu/REOs (α), Cu/Ce_{1-x}Sm_xO₈ (β) και Cu_{20-y}Co_y/CeO₂ (γ).

Το μέγεθος των κρυσταλλιτών των φάσεων του CeO₂ και Sm₂O₃, παρουσιάζει ανοδική πορεία, με αύξηση της περιεκτικότητας σε Sm, ενώ η αντίθετη τάση παρατηρείται για τη CuO φάση. Το τελευταίο χαρακτηριστικό, θα μπορούσε, ενδεχομένως, να αποδοθεί στην ισχυρή αλληλεπίδραση του Cu με τα REOs, η οποία, με τη σειρά της, οδηγεί σε σταδιακή ανακατασκευή της υπάρχουσας φάσης ή/και σε σχηματισμό μιας νέας φάσης (π.χ., Sm₂CuO₄). Επιπλέον, η αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών των CeO₂ και Sm₂O₃, εκτός από το σχηματισμό της Sm₂CuO₄ φάσης, μπορεί να θεωρηθεί υπεύθυνη για την αποδόμηση των χαρακτηριστικών υψών, κυρίως σε υψηλές φορτίσεις σε Sm, όπως άλλωστε παρατηρείται και στα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2.

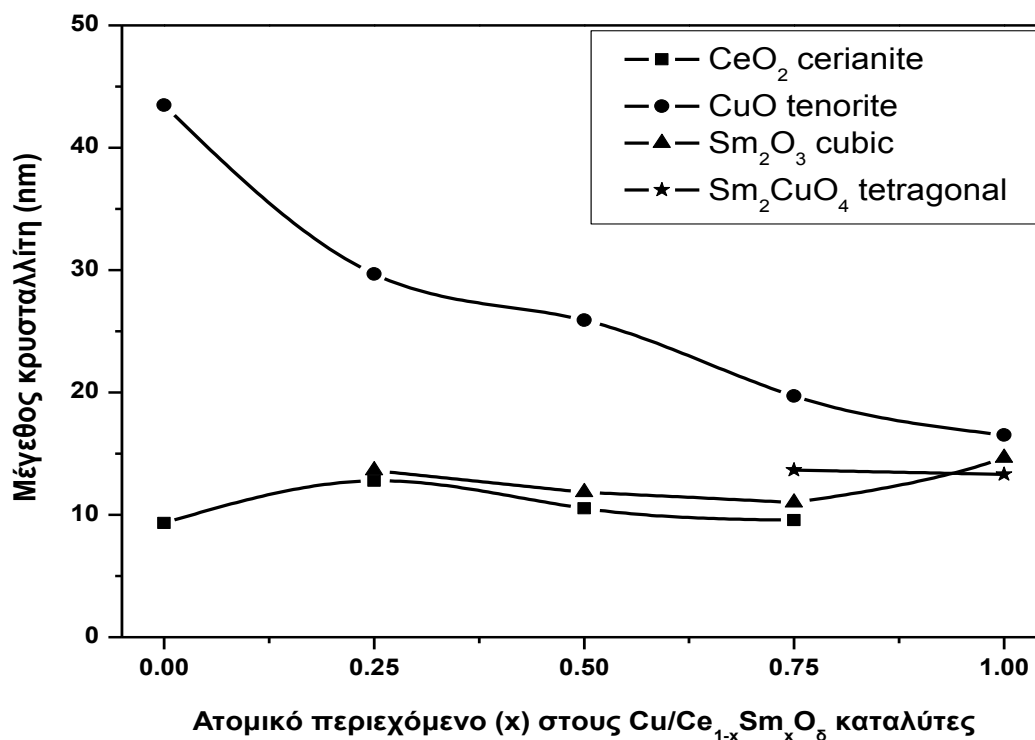
Για τους δι-μεταλλικούς καταλύτες Cu_{20-y}Co_y/CeO₂ (Σχήμα 6.3.γ), η δομή CeO₂-cerianite βρέθηκε σε όλα τα δείγματα, ενώ η κυβική δομή του Co₃O₄, ανιχνεύτηκε στους καταλύτες που περιέχουν Co. Η δομή CuO-tenorite, βρέθηκε μόνο στα πλούσια σε Cu δείγματα (y<10), ενώ στα δι-μεταλλικά δείγματα με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε Co (y=15), ανιχνεύτηκε μόνο ο σχηματισμός της δομής του σπινελίου Cu_xCo_{3-x}O₄ [55, 77]. Σε ενδιάμεσες φορτίσεις (y=5, 10), είναι εμφανής ο σχηματισμός και των δύο φάσεων (CuO, Cu_xCo_{3-x}O₄). Λαμβάνοντας υπόψη ότι το Cu²⁺ έχει το ίδιο φορτίο ιόντος και παρόμοια ιοντική διάμετρο

Επιφανειακή και δομική τροποποίηση υποστηριγμένων καταλυτών Cu διαμέσου αλληλεπιδράσεων μετάλλου-μετάλλου και μετάλλου-υποστρώματος με το Co^{2+} (73 και 74.5 pm, αντίστοιχα), είναι πιθανό ότι το Cu^{2+} ενσωματώνει την κυβική δομή του Co_3O_4 , σχηματίζοντας έτσι τη δομή του σπινελίου $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ [78].

Πίνακας 6.2: Κρυσταλλικές φάσεις που ανιχνεύτηκαν και τα αντίστοιχα μεγέθη των κρυσταλλιτών τους, στους καταλύτες Cu/REOs, Cu/ $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_8$ και $\text{Cu}_{20-y}\text{Co}_y/\text{CeO}_2$.

Δείγμα	Φάση	Μέγεθος κρυσταλλίτη (nm)
Cu/REOs		
Cu/CeO ₂	CuO tenorite	43.49
	CeO ₂ cerianite	9.32
Cu/Sm ₂ O ₃	CuO tenorite	16.52
	Sm ₂ O ₃ cubic	14.64
	Sm ₂ CuO ₄ tetragonal	13.30
Cu/La ₂ O ₃	CuO tenorite	47.11
	La ₂ CuO ₄ Orthorhombic	38.63
	Cu ₄ O ₃ tetragonal	8.70
Καταλύτες Cu/Ce _{1-x} Sm _x O ₈		
Cu/CeO ₂	CeO ₂ cerianite	9.32
	CuO tenorite	43.49
Cu/Ce _{0.75} Sm _{0.25} O _{1.875}	CeO ₂ cerianite	12.79
	CuO tenorite	27.69
	Sm ₂ O ₃ cubic	13.62
Cu/Ce _{0.5} Sm _{0.5} O _{1.75}	CeO ₂ cerianite	10.54
	CuO tenorite	25.92
	Sm ₂ O ₃ cubic	11.83
Cu/Ce _{0.25} Sm _{0.75} O _{1.625}	CeO ₂ cerianite	9.55
	CuO tenorite	19.72
	Sm ₂ O ₃ cubic	11.00
	Sm ₂ CuO ₄ tetragonal	13.66
Cu/Sm ₂ O ₃	CuO tenorite	16.52
	Sm ₂ O ₃ cubic	14.64
	Sm ₂ CuO ₄ tetragonal	13.30
Καταλύτες Cu _{20-y} Co _y /CeO ₂		
Cu/CeO ₂	CeO ₂ cerianite	9.32
	CuO tenorite	43.49
Cu ₁₅ Co ₅ /CeO ₂	CeO ₂ cerianite	10.84
	CuO tenorite	45.12
	Cu _x Co _{3-x} O ₄ cubic	9.59
	Co ₃ O ₄ cubic	13.50
Cu ₁₀ Co ₁₀ /CeO ₂	CeO ₂ cerianite	11.16
	CuO tenorite	47.33
	Cu _x Co _{3-x} O ₄ cubic	25.51
	Co ₃ O ₄ cubic	20.00
Cu ₅ Co ₁₅ /CeO ₂	CeO ₂ cerianite	14.41
	Cu _x Co _{3-x} O ₄ cubic	30.00
	Co ₃ O ₄ cubic	59.33
Co/CeO ₂	CeO ₂ cerianite	12.85
	Co ₃ O ₄ cubic	33.57

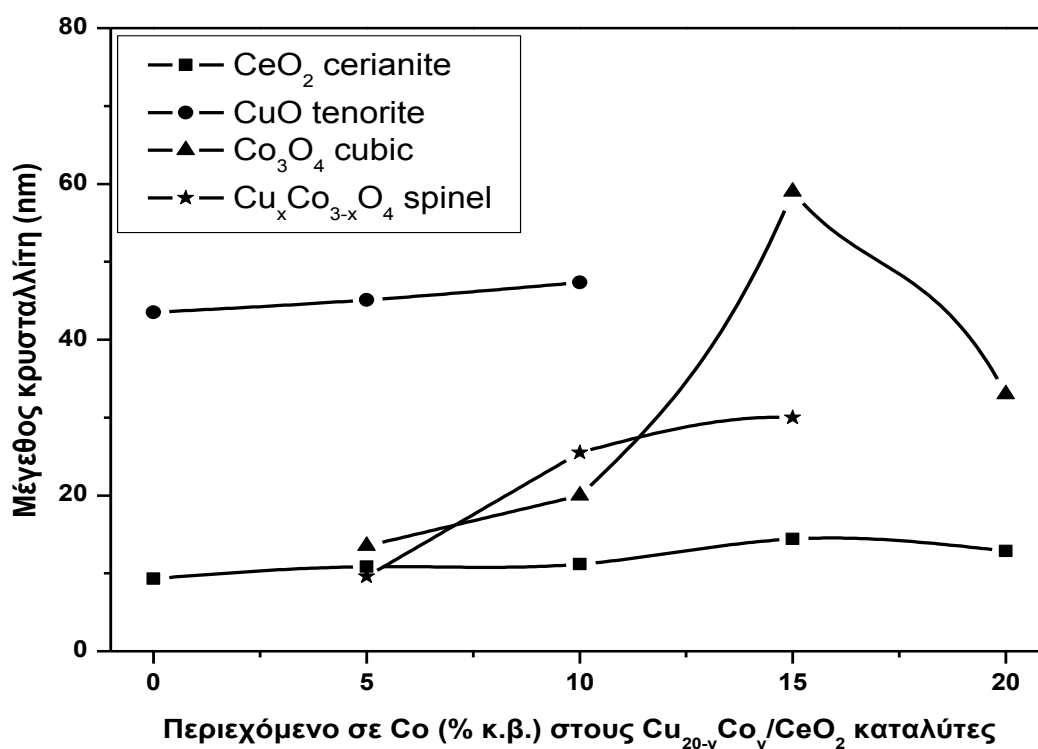
Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι στο δι-μεταλλικό καταλύτη με τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε Cu ($\text{Cu}_5\text{Co}_{15}/\text{CeO}_2$), παρατηρήθηκαν μόνο οι κορυφές περίθλασης που αντιστοιχούν στη δομή του σπινελίου ($\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$), ενώ δεν ανιχνεύτηκαν κορυφές που να αποδίδονται στο CuO. Αυτή ακριβώς η διαπίστωση, υποδηλώνει ότι σε αναλογία βάρους Cu/Co ίση με 1/3, τα Cu^{2+} θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν πλήρως τα Co^{2+} στην κυβική δομή, Co_3O_4 [78].



Σχήμα 6.4: Μέγεθος κρυσταλλιτών των διαφόρων φάσεων XRD ως συνάρτηση του ατομικού περιεχομένου (x) στους καταλύτες $\text{Cu}/\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_8$.

Το Σχήμα 6.5, απεικονίζει το μέγεθος των κρυσταλλιτών των διαφόρων φάσεων που ανιχνεύτηκαν μέσω της ανάλυσης XRD, ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε Co των δειγμάτων $\text{Cu}_{20-y}\text{Co}_y/\text{CeO}_2$. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών του CeO_2 και του CuO , αυξάνονται ελαφρώς με αύξηση της περιεκτικότητας σε Co. Αντιθέτως, μια σημαντική αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ παρατηρείται με αύξηση της φόρτισης σε Co. Θα πρέπει, επίσης, να τονιστεί ότι το μέγεθος των κρυσταλλιτών της φάσης Co_3O_4 , λαμβάνει τη μέγιστη τιμή του για την περίπτωση του δείγματος $\text{Cu}_5\text{Co}_{15}/\text{CeO}_2$, στο οποίο έχει γίνει πλήρης ενσωμάτωση των Cu^{2+} στη δομή του Co_3O_4 . Ωστόσο, στο μονομεταλλικό δείγμα Co/CeO_2 , παρατηρήθηκε η χαμηλότερη τιμή μεγέθους κρυσταλλιτών του Co_3O_4 , σε σύγκριση με την αντίστοιχη του δείγματος $\text{Cu}_5\text{Co}_{15}/\text{CeO}_2$. Το τελευταίο στοιχείο,

Επιφανειακή και δομική τροποποίηση υποστηριγμένων καταλυτών Cu διαμέσου αλληλεπιδράσεων μετάλλου-μετάλλου και μετάλλου-υποστρώματος μπορεί να αποδοθεί στην απουσία ενσωμάτωσης ιόντων Cu στην κυβική δομή του Co_3O_4 , η οποία, με τη σειρά της, παρεμποδίζει την περαιτέρω επέκτασή του.



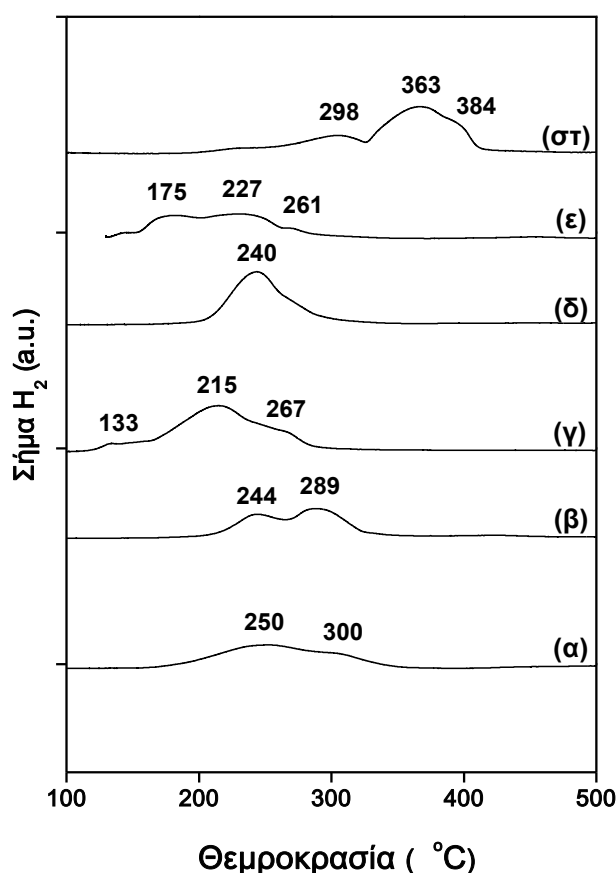
Σχήμα 6.5: Μέγεθος κρυσταλλιτών των διαφόρων φάσεων XRD ως συνάρτηση του περιεχομένου σε Co (y) στους καταλύτες $\text{Cu}_{20-y}\text{Co}_y/\text{CeO}_2$.

6.4.3 Μελέτες αναγωγισιμότητας (H_2 -TPR)

Μελέτες θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής H_2 (TPR), διεξήχθησαν προκειμένου να αποσαφηνιστεί η επίδραση της σύνθεσης του υποστρώματος (REOs ή SDC) ή της ενεργού φάσης (Cu ή/και Co), στις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των καταλυτών Cu. Το Σχήμα 6.6, απεικονίζει τα προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής των επιλεγμένων δειγμάτων, από άποψη κατανάλωσης υδρογόνου, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Ο Πίνακας 6.3, συνοψίζει τα TPR χαρακτηριστικά όλων των δειγμάτων, που περιλαμβάνουν τη θερμοκρασία των κορυφών H_2 -TPR, σε συνδυασμό με την ποσότητα του H_2 που καταναλώνεται έως τους 500 °C. Για λόγους σύγκρισης, τα χαρακτηριστικά των καθαρών CeO_2 και CuO, περιλαμβάνονται επίσης στον Πίνακα 6.3.

Από την εξέταση, αρχικά, της συμπεριφοράς αναγωγής του καθαρού CeO_2 , προέκυψαν δύο χαρακτηριστικές κορυφές (Πίνακας 6.3), μία κορυφή γύρω στους 500 °C, που αντιστοιχεί στην αναγωγή της επιφάνειας του οξυγόνου και μία κορυφή περίπου στους 770 °C, που

σχετίζεται με την αναγωγή του οξυγόνου της κύριας μάζας του CeO_2 . Από την άλλη πλευρά, το οξείδιο του Cu εμφανίζει μία κύρια κορυφή περίπου στους $385\text{ }^\circ\text{C}$, που σχετίζεται με την πλήρη αναγωγή του CuO σε μεταλλικό Cu . Το τελευταίο χαρακτηριστικό, είναι σε συμφωνία με την ποσότητα του H_2 που καταναλώνεται στο δείγμα CuO (11.9 mmol/g), το οποίο είναι πολύ κοντά στο αντίστοιχο που απαιτείται για την πλήρη αναγωγή του CuO (12.5 mmol/g).



Σχήμα 6.6: TPR προφίλ των μονο-μεταλλικών ή των δι-μεταλλικών καταλυτών που βασίζονται σε Cu : (α) $\text{Cu/La}_2\text{O}_3$, (β) $\text{Cu/Sm}_2\text{O}_3$, (γ) Cu/CeO_2 , (δ) $\text{Cu/Ce}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_6$, (ε) $\text{Co}_{10}\text{Co}_{10}/\text{CeO}_2$ και (στ) Co/CeO_2 .

Το αναγωγικό προφίλ του δείγματος Cu/CeO_2 , αποτελείται από μία κύρια κορυφή στους $215\text{ }^\circ\text{C}$, μαζί με δύο δευτερεύουσες κορυφές στους $133\text{ }^\circ\text{C}$ και $267\text{ }^\circ\text{C}$. Αυτές οι κορυφές μπορεί να αποδοθούν κυρίως στην αναγωγή του επιφανειακού οξυγόνου της δημητρίας, μαζί με την αναγωγή των ειδών του οξειδίου του Cu [3, 9]. Η κορυφή χαμηλής θερμοκρασίας στους $133\text{ }^\circ\text{C}$, μπορεί να αποδοθεί στην αναγωγή των ειδών Cu που είναι στενά συνδεδεμένα με το CeO_2 , ενώ οι κορυφές υψηλής θερμοκρασίας, στα είδη Cu που δεν συνδέονται έντονα με τη δημητρία [42]. Είναι προφανές ότι η αναγωγική ικανότητα των ιόντων χαλκού, ενισχύεται, κυρίως, με την ενσωμάτωση του Cu στο CeO_2 , δεδομένου ότι η θερμοκρασία των TPR

Επιφανειακή και δομική τροποποίηση υποστηριγμένων καταλυτών Cu διαμέσου αλληλεπιδράσεων μετάλλου-μετάλλου και μετάλλου-υποστρώματος κορυφών στον καταλύτη Cu/CeO₂, είναι χαμηλότερη, από την αντίστοιχη στο οξείδιο CuO αναφοράς (Πίνακας 6.3).

Πίνακας 6.3: TPR χαρακτηριστικά από άποψη θερμοκρασίας αναγωγής και κατανάλωσης H₂ μέχρι τους 500 °C των καταλυτών CuO, CeO₂, Cu/REOs, Cu/Ce_{1-x}Sm_xO_δ και Cu_{20-y}Co_y/CeO₂. Η θερμοκρασία των κύριων κορυφών συμβολίζεται με κανονικούς χαρακτήρες απλού κειμένου, ενώ οι αντίστοιχες βοηθητικές (δευτερεύουσες TPR κορυφές), με πλάγιους χαρακτήρες.

Δείγμα	Θερμοκρασία κορυφών H ₂ -TPR (°C)	Κατανάλωση H ₂ (mmol/g)
CeO ₂	500, 770	0.2
CuO	385	11.9
Καταλύτες Cu/REOs		
Cu/CeO ₂	133, 215, 267	4.3
Cu/Sm ₂ O ₃	244, 289	2.5
Cu/La ₂ O ₃	250, 300	2.9
Καταλύτες Cu/Ce_{1-x}Sm_xO_δ		
Cu/CeO ₂	133, 215, 267	4.3
Cu/Ce _{0.75} Sm _{0.25} O _{1.875}	227	3.8
Cu/Ce _{0.5} Sm _{0.5} O _{1.75}	240	3.3
Cu/Ce _{0.25} Sm _{0.75} O _{1.625}	268	2.8
Cu/Sm ₂ O ₃	244, 289	2.5
Καταλύτες Cu_{20-y}Co_y/CeO₂		
Cu/CeO ₂	133, 215, 267	4.3
Cu ₁₅ Co ₅ /CeO ₂	148, 208, 263	4.0
Cu ₁₀ Co ₁₀ /CeO ₂	140, 175, 227, 261	3.8
Cu ₅ Co ₁₅ /CeO ₂	137, 179, 242, 299	3.4
Co/CeO ₂	227, 298, 363, 384	4.9

Τα TPR προφίλ των καταλυτών Cu/Sm₂O₃ και Cu/La₂O₃, μπορούν, ομοίως, να αποδοθούν στην υπέρθεση των κορυφών αναγωγής που σχετίζονται με το Cu και τα αντίστοιχα REOs. Ωστόσο, η χαμηλότερη αναγωγική ικανότητα του Sm₂O₃ και του La₂O₃ [79, 80], σε σύγκριση με το CeO₂ [81, 82], οδηγεί σε μια μετατόπιση των TPR κορυφών προς υψηλότερες θερμοκρασίες. Με βάση τη θερμοκρασία των TPR κορυφών (Πίνακας 6.3), προκύπτει η ακόλουθη σειρά αναγωγικής ικανότητας: Cu/CeO₂ > Cu/Sm₂O₃ > Cu/La₂O₃, η οποία καταδεικνύει την αναβαθμισμένη αναγωγική ικανότητα των καταλυτών που βασίζονται σε δημητρία.

Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι το ποσό του H₂ που καταναλώνεται στην περίπτωση των δειγμάτων Cu/Sm₂O₃ (2.5 mmol/g) και Cu/La₂O₃ (2.9 mmol/g), είναι πολύ κοντά στο αντίστοιχο που απαιτείται για την πλήρη αναγωγή του CuO σε μεταλλικό Cu⁰ (~2.5 mmol/g), με βάση την ονομαστική περιεκτικότητα σε Cu (20% κ.β.). Παρ' όλ' αυτά, η ποσότητα του H₂ που απαιτείται για την αναγωγή του καταλύτη Cu/CeO₂, είναι πολύ

υψηλότερη (4.3 mmol/g), υποδεικνύοντας ότι η αναγωγή του επιφανειακού οξυγόνου της δημητριάς, η οποία διευκολύνεται παρουσία των ειδών Cu [3], είναι ένα ζήτημα το οποίο θα πρέπει επίσης να εξεταστεί περαιτέρω.

Όσον αφορά την αναγωγική ικανότητα των καταλυτών Cu/Ce_{1-x}Sm_xO_δ, είναι προφανές ότι η ενσωμάτωση του Sm στη δημητρία, οδηγεί σε μια προοδευτική αύξηση της θερμοκρασίας των TPR κορυφών (Σχήμα 6.6, Πίνακας 6.3). Συγκεκριμένα, η αύξηση της περιεκτικότητας σε Sm στα σύνθετα υλικά Cu/Ce_{1-x}Sm_xO_δ, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας των κύριων TPR κορυφών από τους 215 °C για τον καταλύτη Cu/CeO₂, σε 227, 240, 268 και 289 °C, για τους καταλύτες Cu/Ce_{1-x}Sm_xO_δ, με x=0.25, 0.5, 0.75 και 1.0, αντίστοιχα. Κατά παρόμοιο τρόπο, η ποσότητα του H₂ που καταναλώνεται, ακολουθεί ακριβώς την ίδια τάση, δηλαδή, μειώνεται αναλογικά, καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε Sm (Πίνακας 6.3). Τα ευρήματα αυτά, καταδεικνύουν την αρνητική επίδραση της προσθήκης του Sm στην αναγωγική ικανότητα των καταλυτών.

Για τους δι-μεταλλικούς καταλύτες (Cu_{20-y}Co_y/CeO₂), προέκυψαν κάποια περισσότερο περίπλοκα προφίλ αναγωγής, τα οποία, ωστόσο, είναι παρόμοια με τα αντίστοιχα του καταλύτη Cu/CeO₂ (Σχήμα 6.6). Το γεγονός αυτό, επαληθεύεται και από τη σύγκριση των TPR κορυφών των δυαδικών μεταλλικών οξειδίων με τις αντίστοιχες κορυφές του καταλύτη Cu/CeO₂ (Πίνακας 6.3). Από την άλλη μεριά, δεν καταγράφηκαν κάποιες κορυφές αναγωγής σε θερμοκρασίες κάτω των 300 °C για το μονο-μεταλλικό δείγμα Co/CeO₂, γεγονός που συνεπάγεται την πιο δύσκολη αναγωγή των ειδών Co, σε σύγκριση με τα είδη Cu. Το αναγωγικό προφίλ του δείγματος Co/CeO₂, χαρακτηρίζεται κυρίως από αρκετές επικαλυπτόμενες κορυφές στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 300 και 400 °C, οι οποίες είναι δυνατό να αποδοθούν στην αναγωγή του επιφανειακού οξυγόνου, καθώς επίσης και στη σταδιακή αναγωγή των οξειδίων του Co σε μεταλλικό κοβάλτιο [83].

Η ομοιότητα των TPR προφίλ των δειγμάτων Cu-Co/CeO₂ και του Cu/CeO₂, μπορεί να αποδοθεί στη διευκόλυνση της αναγωγής των ειδών Co παρουσία Cu. Αυτή η υποβοηθούμενη από το Cu ευκολότερη αναγωγιμότητα των δι-μεταλλικών καταλυτών, σε σύγκριση με τους καταλύτες Co/CeO₂, αποκαλύπτει μια ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ χαλκού και κοβαλτίου. Αυτό, βρίσκεται σε συμφωνία και με τα αποτελέσματα XRD, τα οποία καταδεικνύουν το σχηματισμό της δομής του σπινελίου Cu_xCo_{3-x}O₄, σε βάρος των μητρικών οξειδίων (CuO και Co₃O₄), στους δι-μεταλλικούς καταλύτες. Οι σχετικές μελέτες

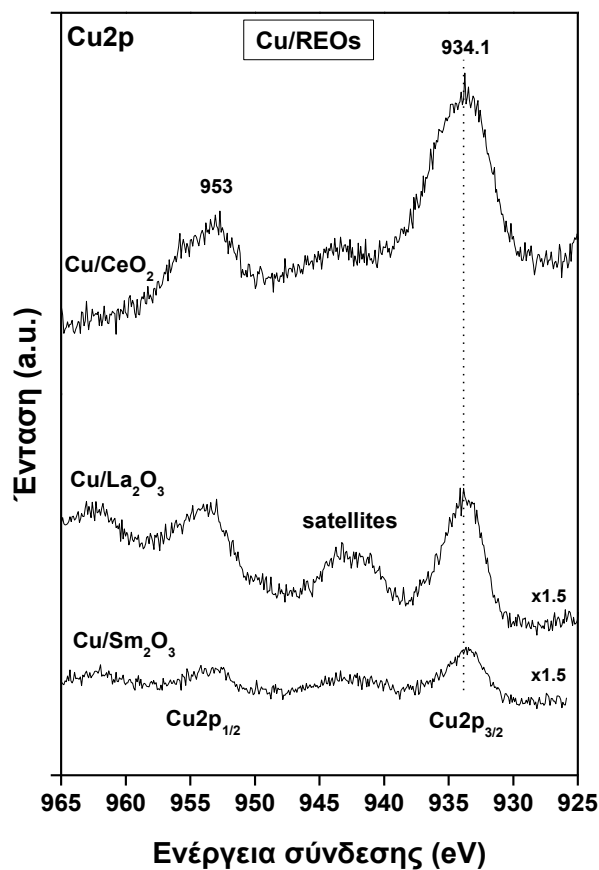
Επιφανειακή και δομική τροποποίηση υποστηριγμένων καταλυτών Cu διαμέσου αλληλεπιδράσεων μετάλλου-μετάλλου και μετάλλου-υποστρώματος της βιβλιογραφίας σχετικά με τα δυαδικά συστήματα Cu-Co, επιβεβαιώνουν την ευκολότερη αναγωγή τους, σε σχέση με τα οξείδια Co_3O_4 και CuO (π.χ., [55, 84]).

6.4.4 Επιφανειακή ανάλυση (XPS)

Για την απόκτηση επιπλέον πληροφοριών σχετικά με την οξειδωτική κατάσταση των στοιχείων και την επιφανειακή σύστασή τους, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις XPS στους καταλύτες Cu/REOs, Cu/ $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_\delta$ και $\text{Cu}_{20-y}\text{Co}_y/\text{CeO}_2$.

6.4.4.1 Καταλύτες Cu/REOs

Το Σχήμα 6.7, παρουσιάζει τα φάσματα XPS στην περιοχή $\text{Cu}2p$ για τους καταλύτες Cu/REOs, ενώ ο Πίνακας 6.4, παραθέτει τις κυριότερες ενέργειες σύνδεσης (BE) των μεταλλικών ειδών ($\text{Cu}2p$ και $\text{Co}2p$), σε όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν.



Σχήμα 6.7: $\text{Cu}2p$ φάσματα XPS των καταλυτών Cu/REOs.

Όλα τα φάσματα των δειγμάτων Cu/REOs, χαρακτηρίζονται από δύο κύριες κορυφές $\text{Cu}2p_{1/2}$ στα 953 eV και $\text{Cu}2p_{3/2}$ στα 934.1 eV, μαζί με κάποιες κορυφές “δορυφόρους” περίπου στα 944.0 eV, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές των ειδών Cu^{2+} στη φάση του CuO

[75, 85-88]. Αυτή η διορθωμένη κατάσταση του Cu, βρίσκεται σε συμφωνία με τα φάσματα XRD (Σχήμα 6.3 και Πίνακας 6.2) και τα αποτελέσματα TPR (Σχήμα 6.6 και Πίνακας 6.3), τα οποία υποδηλώνουν ότι ο χαλκός εμφανίζεται με τη μορφή CuO στους καταλύτες Cu/REOs. Ως εκ τούτου, λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα που προέκυψαν, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι τα είδη Cu στους “φρέσκους” καταλύτες, είναι παρόντα κυρίως ως είδη CuO (Cu²⁺), ανεξάρτητα από την οντότητα του υποστρώματος (CeO₂, Sm₂O₃, La₂O₃).

Σχετικά με την παραπάνω απόδοση των κορυφών Cu2p, θα πρέπει να σημειωθεί ο βαθμός δυσκολίας όσον αφορά το σαφή προσδιορισμό της οξειδωτικής κατάστασης του Cu, βάσει της ανάλυσης XPS. Επιπλέον, η ποσοτική ανάλυση των οξειδωτικών καταστάσεων του Cu, μπορεί να παρεμποδίζεται από διάφορα φαινόμενα αυτο-αναγωγής, που προκαλούνται από τις ακτίνες X [3, 7, 86]. Συνήθως, η διάκριση των οξειδωτικών καταστάσεων του Cu, γίνεται επί τη βάση της ακριβούς θέσης της Cu2p κορυφής, λαμβάνοντας επιπλέον υπόψη τα φάσματα Auger Cu LVV. Η σύγκριση των τιμών ενεργειών σύνδεσης (BE) της Cu2p περιοχής και των παραμέτρων Auger στα διαγράμματα Wagner, μπορεί να παράσχει την απαραίτητη πληροφορία για περαιτέρω διάκριση των διαφορετικών οξειδωτικών καταστάσεων του Cu.

Πίνακας 6.4: XPS ενέργειες σύνδεσης (BE) των Cu2p and Co2p στους καταλύτες Cu/REOs, Cu/Ce_{1-x}Sm_xO₈ και Cu_{1-y}Co_y/CeO₂ και ατομική αναλογία Ce³⁺/(Ce³⁺+Ce⁴⁺).

Δείγμα	Cu2p (eV)	Co2p (eV)	Ce ³⁺ /(Ce ³⁺ +Ce ⁴⁺) ^a
Καταλύτες Cu/REOs			
Cu/CeO ₂	934.1	-	14
Cu/Sm ₂ O ₃	934.1	-	-
Cu/La ₂ O ₃	934.1	-	-
Καταλύτες Cu/Ce_{1-x}Sm_xO₈			
Cu/CeO ₂	934.1	-	14
Cu/Ce _{0.75} Sm _{0.25} O ₈	934.1	-	11
Cu/Ce _{0.5} Sm _{0.5} O ₈	934.1 ^β (932.2) ^γ	-	20
Cu/Ce _{0.25} Sm _{0.75} O ₈	932.2	-	-
Cu/Sm ₂ O ₃	933.6	-	-
Καταλύτες Cu_{20-y}Co_y/CeO₂			
Cu/CeO ₂	934.1	-	14
Cu ₁₅ Co ₅ /CeO ₂	934.1 (932.2)	780.6 (778.3)	28
Cu ₁₀ Co ₁₀ /CeO ₂	934.1 (933.2)	780.6 (778.3)	27
Cu ₅ Co ₁₅ /CeO ₂	934.1 (933.2)	780.6 (778.3)	24
Co/CeO ₂	-	780.6	14

^a υπολογίζονται από την ολοκλήρωση των κορυφών Ce³⁺ και Ce⁴⁺

^β κύριες κορυφές

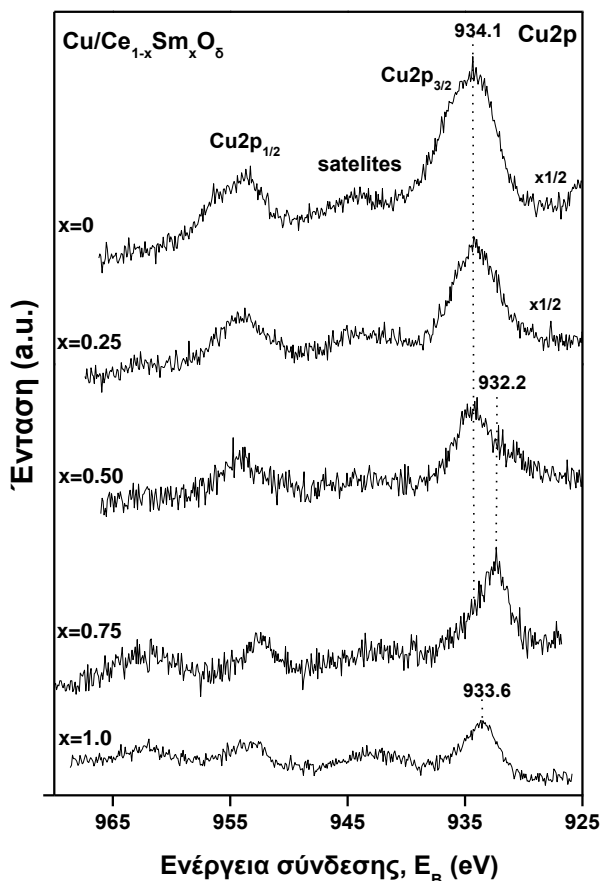
^γ δευτερεύουσες κορυφές

Ωστόσο, η εγγενής δυσκολία στην αναγνώριση των ειδών Cu, με βάση τη θέση της Cu2p κορυφής και της παράμετρου Auger, έχει τεκμηριωθεί, αρκετά καλά, στη σχετική βιβλιογραφία [89]. Υπό το πρίσμα αυτό, έχει αποδειχθεί ότι οι δύο πειραματικές διαδικασίες μπορούν να οδηγήσουν σε παραπλανητικά αποτελέσματα, δεδομένου ότι τόσο οι Cu2p κορυφές, όσο και οι παράμετροι Auger, επηρεάζονται σημαντικά από τη διασπορά του χαλκού [90]. Είναι προφανές, ότι απαιτούνται επιπλέον μελέτες χαρακτηρισμού (π.χ., AES, EPR), για την περαιτέρω διασαφήνιση της επίδραση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μετάλλου-μετάλλου και/ή μετάλλου-υποστρώματος στις οξειδωτικές καταστάσεις του Cu.

6.4.4.2 Καταλύτες Cu/Ce_{1-x}Sm_xO₈

Το Σχήμα 6.8, απεικονίζει τα φάσματα XPS της Cu2p περιοχής των καταλυτικών συστημάτων Cu/Ce_{1-x}Sm_xO₈. Όταν αυξάνεται το μοριακό περιεχόμενο του Sm από 0 (Cu/CeO₂) έως 0.25 (Cu/Ce_{0.75}Sm_{0.25}O₈), η ένταση της Cu2p_{3/2} κορυφής, μειώνεται ελαφρώς, ενώ δεν παρατηρείται κάποια μετατόπιση, γεγονός που υποδηλώνει μη σημαντικές τροποποιήσεις της επιφανειακής κατάστασης του Cu. Σε ατομική αναλογία Ce/Sm ίση με 1.0 (x=0.5), τόσο η κορυφή στα 934.1 eV όσο και οι κορυφές “δορυφόροι” (shake-up satellites), φαίνεται να εξασθενούν, γεγονός που υποδηλώνει μικρότερη συνεισφορά των ειδών Cu²⁺ στη συνολική ένταση [75, 85-88]. Επιπλέον, είναι φανερό η παρουσία μίας δευτερεύουσας κορυφής στα 932.2 eV. Σύμφωνα με σχετικές μελέτες της βιβλιογραφίας, η εμφάνιση Cu2p κορυφών σε χαμηλότερες ενέργειες σύνδεσης (BE), περίπου στα 932-933 eV, συνοδευόμενη από την εξασθένηση των κορυφών “δορυφόρων”, αποτελεί χαρακτηριστικό των ανηγμένων ειδών χαλκού, κυρίως του Cu₂O [8, 75, 85, 86].

Με περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε Sm (x=0.75), η κορυφή των 934.1 eV (Cu²⁺) και οι δορυφορικές κορυφές, μειώνονται σημαντικά, ενώ η ένταση της κορυφής στα 932.2 eV (Cu⁺) αυξάνεται. Αυτά τα ευρήματα, δείχνουν ότι η πλειονότητα των ειδών Cu βρίσκεται σε μία περισσότερο αναγωγική κατάσταση στους πλούσιους σε Sm καταλύτες (x=0.75). Από την άλλη μεριά, το φάσμα του δείγματος Cu/Sm₂O₃ (x=1), χαρακτηρίζεται από μια κορυφή περίπου στα 933.6 eV και μία κορυφή “δορυφόρο” περίπου στα 943 eV, υποδεικνύοντας την παρουσία κυρίως της φάσης του CuO. Συνοψίζοντας, οι υψηλές φορτίσεις σε σαμάριο (x ≥ 0.5) στους καταλύτες Cu/Ce_{1-x}Sm_xO₈, οδηγούν σε περισσότερο αναγωγικά είδη, σε σύγκριση με τα πλούσια σε CeO₂ υποστρώματα (x ≤ 0.5), στα οποία ο Cu υφίσταται, κατά κύριο λόγο, ως CuO (Cu²⁺). Το τελευταίο, μπορεί να αποδοθεί πιθανώς στο σχηματισμό της Sm₂CuO₄ φάσης, στα πλούσια σε Sm οξείδια (Πίνακας 6.2 και Σχήμα 6.3).

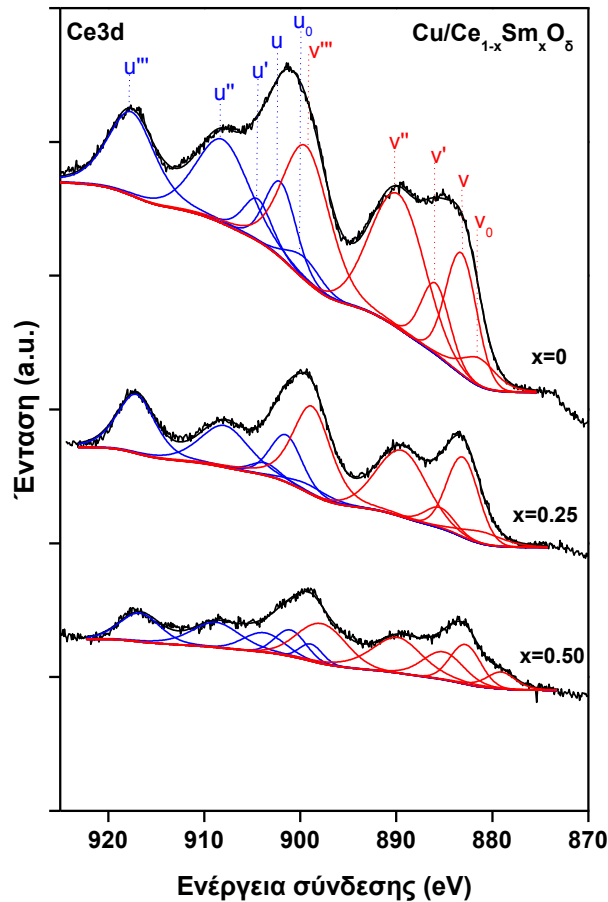


Σχήμα 6.8: Cu2p φάσματα XPS των καταλυτών Cu/Ce_{1-x}Sm_xO_δ.

Τα αντίστοιχα Ce3d φάσματα των δειγμάτων Cu/Ce_{1-x}Sm_xO_δ, φαίνονται στο Σχήμα 6.9. Δέκα κορυφές φωτοηλεκτρονίων, που σχετίζονται με τις καταστάσεις Ce3d_{5/2} (ν) και Ce3d_{3/2} (u), αποκαλύπτονται από την αποσυνέλιξη των αντίστοιχων φασμάτων, με χρήση μεικτών μοντέλων Gaussian-Lorentzian (functions) [91]. Οι κορυφές στα 883.2 (ν), 889.8 (ν'), 899.5 (ν''), 902.1 (u), 908.5 (u'') και 917,3 eV (u'''), έχουν αντιστοιχηθεί στο Ce⁴⁺, ενώ εκείνες στα 886.2 (ν'), 904.7 (u'), 881.2 (ν₀) και 900 eV (u₀), στο Ce³⁺ [92]. Λαμβάνοντας υπόψη τις ολοκληρωμένες περιοχές των XPS κορυφών των επιφανειακών ειδών Ce³⁺ και Ce⁴⁺, η συγκέντρωση του Ce³⁺, μπορεί να προσδιοριστεί από το λόγο Ce³⁺/(Ce³⁺+Ce⁴⁺) [91]. Συγκεκριμένα, για τα δείγματα Cu/CeO₂, Cu/Ce_{0.75}Sm_{0.25}O_δ και Cu/Ce_{0.5}Sm_{0.5}O_δ, τα σχετικά ποσοστά έχουν υπολογιστεί σε 14%, 11% και 20%, αντίστοιχα (Πίνακας 6.4).

Θα πρέπει ακόμη να ληφθεί υπόψη η απουσία επιφανειακού δημητρίου στο δείγμα Cu/Ce_{0.25}Sm_{0.75}O_δ, γεγονός που υποδηλώνει τον απεμπλουτισμό της επιφάνειας σε δημήτριο στα δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε Sm. Η υψηλότερη συγκέντρωση των ειδών Ce³⁺ (20%) στο δείγμα Cu/Ce_{0.5}Sm_{0.5}O_δ, μπορεί να αποδοθεί στην συνεργιστική αλληλεπίδραση

Επιφανειακή και δομική τροποποίηση υποστηριγμένων καταλυτών Cu διαμέσου αλληλεπιδράσεων μετάλλου-μετάλλου και μετάλλου-υποστρώματος μεταξύ του χαλκού και της δημητριάς, που με τη σειρά της οδηγεί στη διευκόλυνση των κύκλων οξειδοαναγωγής μεταξύ $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ και $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ [6]. Αυτό, βρίσκεται σε συμφωνία με τη συνύπαρξη του $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ στο δείγμα $\text{Cu}/\text{Ce}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_8$, σε σύγκριση με τον καταλύτη Cu/CeO_2 , στον οποίο ο Cu είναι, κατά κύριο λόγο, παρών ως Cu^{2+} (Σχήμα 6.8).

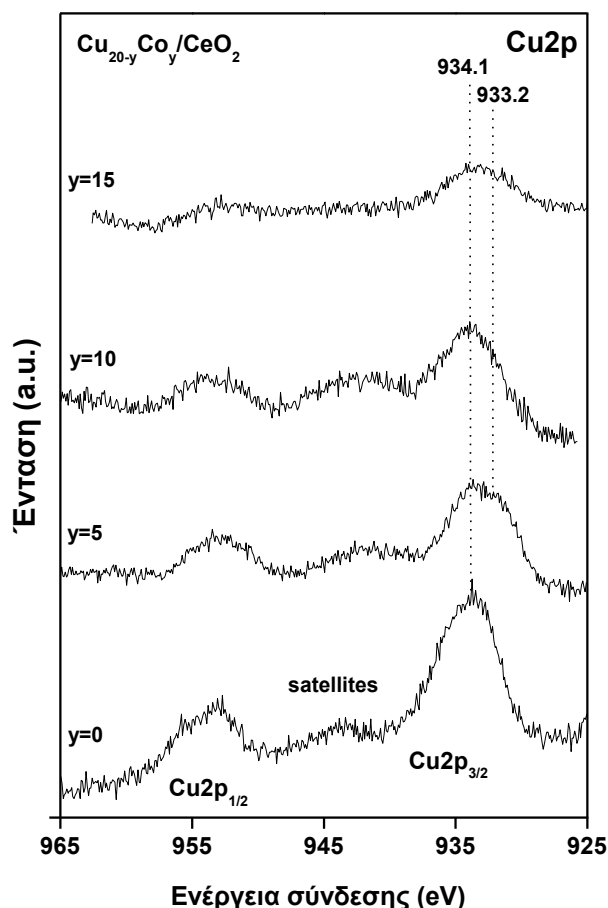


Σχήμα 6.9: $\text{Ce}3d$ φάσματα XPS των καταλυτών $\text{Cu}/\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_8$. Δεν έχει ανιχνευτεί ποσότητα επιφανειακής δημητριάς στα δείγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε Sm ($x=0.75$).

6.4.4.3 Καταλύτες $\text{Cu}_{20-y}\text{Co}_y/\text{CeO}_2$

Το Σχήμα 6.10, απεικονίζει τα φάσματα XPS στην $\text{Cu}2p$ περιοχή των καταλυτικών συστημάτων $\text{Cu}_{20-y}\text{Co}_y/\text{CeO}_2$. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ο μονο-μεταλλικός καταλύτης Cu/CeO_2 , χαρακτηρίζεται από μια κορυφή στα 934.1 eV μαζί με μια κορυφή “δορυφόρο” περίπου στα 944.0 eV, οι οποίες είναι τυπικές των ειδών Cu^{2+} . Με αύξηση της περιεκτικότητας σε Co σε 5 και 10% κ.β., η ένταση της κορυφής των 934.1 eV μειώνεται, ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται μία ελαφρά διεύρυνση της κορυφής προς την πλευρά χαμηλής ενέργειας, η οποία οφείλεται στην ύπαρξη μιας δευτερεύουσας κορυφής περίπου στα 933.2 eV.

Για το δι-μεταλλικό δείγμα με την υψηλότερη φόρτιση σε Co ($\text{Cu}_5\text{Co}_{15}/\text{CeO}_2$), η κορυφή με ενέργεια σύνδεσης BE (941.2 eV), καθώς επίσης και η κορυφή “δορυφόρος” είναι ιδιαίτερα εξασθενημένες, ενώ η κορυφή χαμηλής έντασης στα περίπου 933.2 eV, φαίνεται να κερδίζει σε ένταση. Μπορεί επομένως να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι κατά την αύξηση της κατά βάρος αναλογίας σε Co, η κορυφή υψηλής ενέργειας σύνδεσης (934.1 eV) μαζί με τη κορυφή “δορυφόρο” εξασθενούν, ενώ η κορυφή χαμηλής ενέργειας στα 932.2 eV γίνεται πιο έντονη.



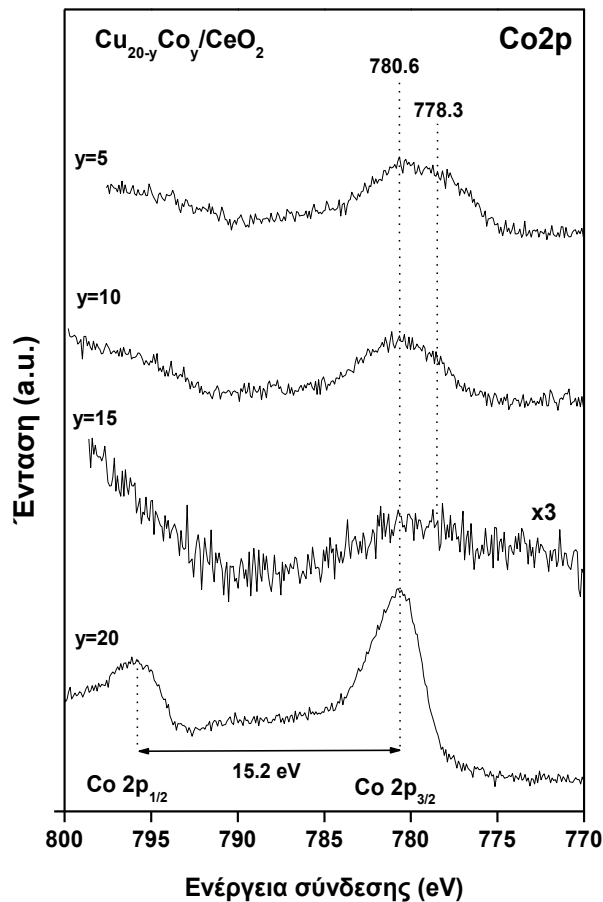
Σχήμα 6.10: $\text{Cu}2p$ φάσματα XPS των καταλυτών $\text{Cu}_{20-y}\text{Co}_y/\text{CeO}_2$.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι η παρουσία των κορυφών στη ζώνη 932-933 eV, σε συνδυασμό με την απουσία έντονων κορυφών “δορυφόρων”, χαρακτηρίζουν τα περισσότερα αναγωγικά είδη χαλκού, κυρίως το Cu_2O [75, 85, 86], η συνύπαρξη των φάσεων Cu_2O και CuO , μπορεί να εξαχθεί. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση του δείγματος $\text{Cu}_5\text{Co}_{15}/\text{CeO}_2$, η κορυφή χαμηλής ενέργειας σύνδεσης (BE) (933.2 eV) επικρατεί, γεγονός που σημαίνει ότι τα είδη Cu εμφανίζονται κυρίως υπό τη μορφή Cu^+ . Αυτά τα στοιχεία, βρίσκονται σε συμφωνία με την απουσία του CuO στα φάσματα XRD του δείγματος $\text{Cu}_5\text{Co}_{15}/\text{CeO}_2$ (Σχήμα 6.3). Επιπλέον, η εμφάνιση της δομής του σπινελίου $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$, ως τη μόνη φάση Cu στο δείγμα

Επιφανειακή και δομική τροποποίηση υποστηριγμένων καταλυτών Cu διαμέσου αλληλεπιδράσεων μετάλλου-μετάλλου και μετάλλου-υποστρώματος

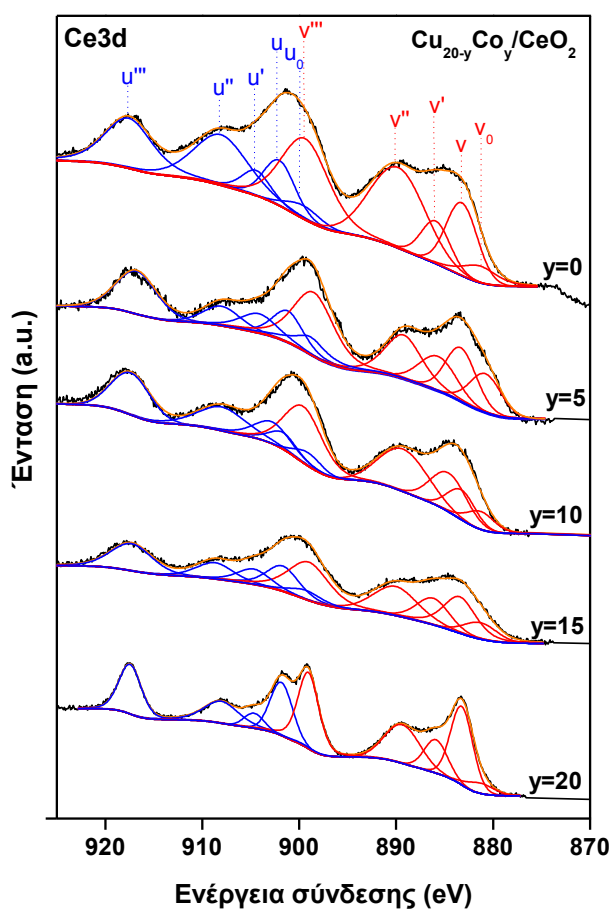
$\text{Cu}_5\text{Co}_{15}/\text{CeO}_2$, πιθανώς υποδεικνύει τη σταθεροποίηση των ειδών Cu^+ , μέσω της αλληλεπίδρασης μεταξύ Cu και Co. Το τελευταίο, επαληθεύεται, περαιτέρω, με βάση τα $\text{Co}2p$ φάσματα XPS, που παρουσιάζονται στη συνέχεια. Επιπλέον, τα αποτελέσματα TPR, δείχνουν μείωση της κατανάλωσης H_2 , με αύξηση της περιεκτικότητας σε Co (Πίνακας 6.3), η οποία συμπίπτει με την αναγωγική κατάσταση των ειδών του Cu στις δι-μεταλλικές φάσεις.

Τα αντίστοιχα φάσματα $\text{Co}2p$ για τους καταλύτες $\text{Ce}_{20-y}\text{-Co}_y/\text{CeO}_2$, φαίνονται στο Σχήμα 6.11. Το φάσμα του μονο-μεταλλικού καταλύτη Co/CeO_2 , χαρακτηρίζεται από την κορυφή $\text{Co}2p_{3/2}$ στα 780.6 eV, η οποία συνοδεύεται από “δορυφορικές” κορυφές χαμηλής έντασης (satellite peaks). Σύμφωνα με σχετικές μελέτες της βιβλιογραφίας, η διάκριση μεταξύ Co^{2+} και Co^{3+} , μπορεί να βασιστεί στην παρουσία ή την απουσία “δορυφορικών” κορυφών (satellites) [93]. Πιο συγκεκριμένα, σε αντίθεση με τα είδη Co^{2+} , τα είδη Co^{3+} , βρίσκονται σε κατάσταση χαμηλού spin (low spin state). Κατά αυτό τον τρόπο, δεν παρατηρείται μεταφορά ενέργειας σε ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο, γεγονός το οποίο, με τη σειρά του, έχει ως αποτέλεσμα την απουσία κορυφών “δορυφόρων” [93-95].



Σχήμα 6.11: $\text{Co}2p$ φάσματα XPS των καταλυτών $\text{Cu}_{20-y}\text{Co}_y/\text{CeO}_2$.

Κατά συνέπεια, η κορυφή στα 780.6 eV για τον καταλύτη Co/CeO₂, υποδεικνύει το σχηματισμό ειδών Co³⁺ στη Co₃O₄ φάση. Αυτή η απόδοση, είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα XRD, που αποκαλύπτουν τον σχηματισμό της φάσης Co₃O₄ στο δείγμα Co/CeO₂ (Πίνακας 6.2). Αντιστρόφως, μια διεύρυνση της κύριας κορυφής στα 780.6 eV, στην πλευρά χαμηλής ενέργειας, παρατηρείται στους δι-μεταλλικούς καταλύτες, καταδεικνύοντας τη συνεισφορά στη συνολική ένταση της κορυφής, μιας κορυφής χαμηλής ενέργειας, περίπου στα 778.3 eV (Σχήμα 6.10). Η εμφάνιση αυτής της κορυφής, υποδεικνύει το σχηματισμό μεταλλικού Co, στα δι-μεταλλικά δείγματα, σε αντίθεση με τα μονομεταλλικά δείγματα Co/CeO₂ [96].



Σχήμα 6.12: Ce3d φάσματα XPS των καταλυτών Cu_{20-y}Co_y/CeO₂.

Τα Ce3d φάσματα των καταλυτών Cu_{20-y}-Co_y/CeO₂, αποτυπώνονται στο Σχήμα 6.12. Όπως προαναφέρθηκε, κατά την ανάλυση του Σχήματος 6.9, δέκα κορυφές φωτοηλεκτρονίων που σχετίζονται με τις καταστάσεις Ce3d_{5/2} (v) και Ce3d_{3/2} (u) αποκαλύπτονται από την αποσυνέλιξη των σχετικών φασμάτων. Με τη χρήση μεικτών μοντέλων Gaussian-Lorentzian για τη μοντελοποίηση αυτών των κορυφών, η συγκέντρωση των ειδών του Ce³⁺

Επιφανειακή και δομική τροποποίηση υποστηριγμένων καταλυτών Cu διαμέσου αλληλεπιδράσεων μετάλλου-μετάλλου και μετάλλου-υποστρώματος προσδιορίστηκε από την αναλογία $Ce^{3+}/(Ce^{3+}+Ce^{4+})$ [91]. Ως εκ τούτου, υπολογίστηκαν τα ακόλουθα ποσοστά 28%, 27% και 24% για τα δι-μεταλλικά δείγματα $Cu_{15}Co_5/CeO_2$, $Cu_{10}Co_{10}/CeO_2$ και Cu_5Co_{15}/CeO_2 , αντίστοιχα. Αντίθετα, η αντίστοιχη % αναλογία των ειδών Ce^{3+} , στους μονο-μεταλλικούς καταλύτες Cu/CeO_2 και Co/CeO_2 , βρέθηκε κατά πολύ χαμηλότερη, συγκεκριμένα 14%. Αναμφίβολα, αυτά τα αποτελέσματα καταδεικνύουν την υψηλή συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνου στην επιφάνεια (surface oxygen vacancies) των δι-μεταλλικών καταλυτών [97]. Αυτό το στοιχείο, έχει μεγάλη σημασία, δεδομένου ότι η ευεργετική επίδραση των κενών θέσεων οξυγόνου σε μια ευρεία ποικιλία καταλυτικών εφαρμογών, όπως είναι η οξείδωση του CO [6], η αντίδραση WGS [4], η εκλεκτική καταλυτική αναγωγή (SCR) των NO_x [14], η εκλεκτική οξείδωση του CO [98-100], κλπ, έχει αποδειχθεί.

Πίνακας 6.5: Ατομικές συγκεντρώσεις (at%) στην κύρια μάζα και στην επιφάνεια των καταλυτών $Cu/Ce_{1-x}Sm_xO_δ$ και $Cu_{20-y}Co_y/CeO_2$.

Δείγμα	XPS ^a					Bulk ^β				
	Cu	Co	Ce	Sm	O	Cu	Co	Ce	Sm	O
	Καταλύτες $Cu/Ce_{1-x}Sm_xO_δ$									
Cu/CeO_2	8.2	-	34	-	57.8	18.4	-	27.2	-	54.4
$Cu/Ce_{0.75}Sm_{0.25}O_δ$	4.9	-	18.2	20.5	56.4	19.1	-	21.1	7.0	52.8
$Cu/Ce_{0.5}Sm_{0.5}O_δ$	5.8	-	15.8	24.8	53.6	19.8	-	14.6	14.6	51.0
$Cu/Ce_{0.25}Sm_{0.75}O_δ$	3.2	-	-	35.9	60.9	20.7	-	7.6	22.6	49.1
Cu/Sm_2O_3	7.6	-	-	36.1	56.3	21.5	-	-	31.4	47.1
	Καταλύτες $Cu_{20-y}Co_y/CeO_2$									
Cu/CeO_2	8.2	-	34	-	57.8	18.4	-	27.2	-	54.4
$Cu_{15}Co_5/CeO_2$	11.8	3.7	28.8	-	55.7	13.8	4.9	27.1	-	54.2
$Cu_{10}Co_{10}/CeO_2$	8.4	3.0	31.1	-	57.5	9.1	9.9	27.0	-	54.0
Cu_5Co_{15}/CeO_2	5.2	1.0	34.5	-	59.3	4.6	14.7	26.9	-	53.8
Co/CeO_2	0	11.0	25.5	-	63.5	-	19.6	26.8	-	53.6

^a ατομικές συγκεντρώσεις που υπολογίστηκαν από τα XPS φάσματα

^β ατομικές συγκεντρώσεις που έχουν υπολογιστεί από την ονομαστική σύσταση των καταλυτών

6.4.5 Επιφανειακή σύσταση προερχόμενη από την ανάλυση XPS

Στον Πίνακα 6.5, παρουσιάζεται η επιφανειακή σύσταση, σε αντιπαράθεση με την ονομαστική σύσταση των δειγμάτων $Cu/Ce_{1-x}Sm_xO_δ$ και $Cu_{20-y}Co_y/CeO_2$. Σε όλες τις περιπτώσεις, η επιφανειακή ατομική περιεκτικότητα των μεταλλικών φάσεων (Cu και/ή Co) είναι σημαντικά χαμηλότερη, σε σύγκριση με την ονομαστική. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στη χαμηλή ειδική επιφάνεια BET των καταλυτών (Πίνακας 6.1), καθώς επίσης και στη συσσώματωση των μεταλλικών φάσεων κατά τη διάρκεια της πύρωσης. Επιπλέον, όσον αφορά την κατανομή του Ce και του Sm στην επιφάνεια των καταλυτών $Cu/Ce_{1-x}Sm_xO_δ$, είναι προφανές ότι η επιφανειακή αναλογία Ce/Sm είναι πάντα χαμηλότερη από την

αντίστοιχη ονομαστική (Πίνακας 6.5), γεγονός που υποδηλώνει μία ένδοια της επιφάνειας του καταλύτη σε δημητρία. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση του δείγματος $\text{Cu}/\text{Ce}_{0.25}\text{Sm}_{0.75}\text{O}_8$ με την υψηλή περιεκτικότητα σε Sm, η επιφανειακή συγκέντρωση σε Sm είναι πολύ μεγαλύτερη από την αναμενόμενη, ενώ απουσιάζει εντελώς η δημητρία από την εξωτερική επιφάνεια. Η ισχυρή αλληλεπίδραση του Cu με το Sm_2O_3 , που επίσης επαληθεύεται και μέσω της ανάλυσης XRD (Σχήμα 6.3), μπορεί να θεωρηθεί υπεύθυνη για την ύπαρξη μεγάλης ποσότητας Sm, σε βάρος του Ce, στην επιφάνεια του καταλύτη. Ένα παρόμοιο φαινόμενο, έχει παρατηρηθεί στους καταλύτες Pd/CeO₂-Sm₂O₃ [91, 101], όπου το Pd συνδέεται στενά με το Sm_2O_3 ενώ και τα δύο ενοπίζονται διεσπαρμένα στην επιφάνεια του CeO₂.

Προς την ίδια κατεύθυνση, η επιφανειακή αναλογία Co/Cu στους δι-μεταλλικούς καταλύτες, είναι πάντα χαμηλότερη από την αντίστοιχη της κύριας μάζας, γεγονός που υποδηλώνει τον εμπλουτισμό της επιφάνειας του καταλύτη σε είδη χαλκού (Πίνακας 6.5). Είναι επίσης ενδιαφέρον ότι στο δείγμα $\text{Cu}_5\text{Co}_{15}/\text{CeO}_2$ με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε Co, ο απεμπλουτισμός της επιφάνειας του καταλύτη σε κοβάλτιο, είναι πιο έντονος. Το τελευταίο στοιχείο, μπορεί να αποδοθεί στη χαμηλότερη επιφανειακή ενέργεια του χαλκού, σε σύγκριση με το κοβάλτιο, η οποία, με τη σειρά της, έχει ως αποτέλεσμα τον επιλεκτικό εντοπισμό των ειδών χαλκού στην εξωτερική επιφάνεια [55]. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι στο δι-μεταλλικό καταλύτη με τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε Cu ($\text{Cu}_5\text{Co}_{15}/\text{CeO}_2$), παρατηρήθηκαν μόνο οι κορυφές περιθλασης της δομής του σπινελίου ($\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$) (Πίνακας 6.2), ενώ δεν εντοπίστηκαν κορυφές που να αντιστοιχούν στο CuO. Αυτό το χαρακτηριστικό, μαζί με την πολύ χαμηλή επιφανειακή συγκέντρωση του Co στο δείγμα $\text{Cu}_5\text{Co}_{15}/\text{CeO}_2$ (1.0%, Πίνακας 6.5), δείχνουν ότι η ενσωμάτωση του Cu^{2+} στο Co_3O_4 , παρεμποδίζει τον εντοπισμό ειδών Co επί της εξωτερικής επιφάνειας της δομής του σπινελίου $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$.

Βασιζόμενοι στις παραπάνω διαπιστώσεις, είναι προφανές ότι οι φυσικοχημικές ιδιότητες των καταλυτών που βασίζονται σε Cu, είναι δυνατό να επηρεαστούν σημαντικά από τη φύση του υποστρώματος ή τη σύνθεση της ενεργού φάσης. Ειδικότερα, αποκαλύπτεται ξεκάθαρα ότι η ενσωμάτωση του Sm στο πλέγμα του CeO₂, έχει αρνητικές συνέπειες στην αναγωγική ικανότητα του καταλύτη, γεγονός που οδηγεί ωστόσο σε περισσότερο αναγωγικά είδη Cu, σε σύγκριση με τους καταλύτες Cu/REOs. Επιπλέον, παρατηρείται βελτιωμένη αναγωγική ικανότητα των δι-μεταλλικών καταλυτών Cu-Co/CeO₂, σε σύγκριση με το μονο-

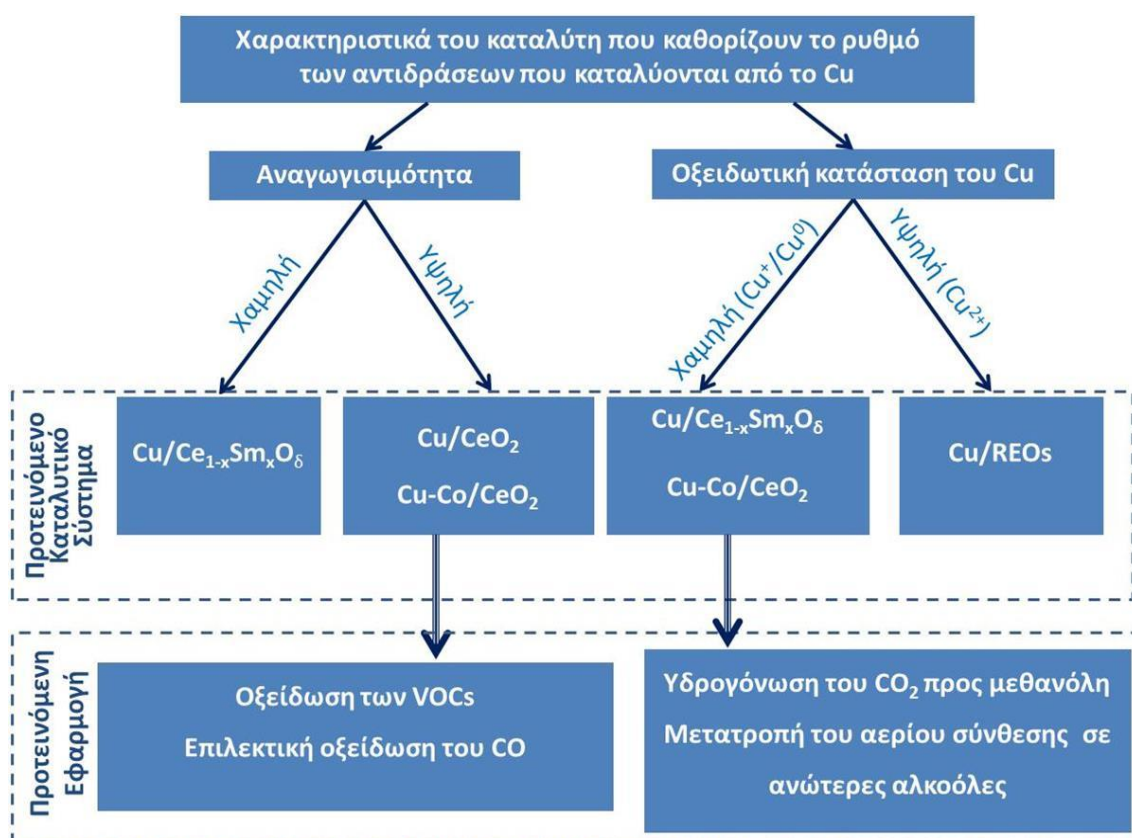
Επιφανειακή και δομική τροποποίηση υποστηριγμένων καταλυτών Cu διαμέσου αλληλεπιδράσεων μετάλλου-μετάλλου και μετάλλου-υποστρώματος μεταλλικό Co/CeO₂, η οποία συνοδεύεται από το σχηματισμό της δομής του σπινελίου Cu_xCo_{3-x}O₄. Επιπροσθέτως, πρέπει να αναφερθεί ότι ανιχνεύτηκαν κάποιες πιο αναγωγικές μεταλλικές οντότητες στους δι-μεταλλικούς καταλύτες, σε σύγκριση με τους αντίστοιχους μονο-μεταλλικούς καταλύτες. Οι παρατηρήσεις αυτές, υποδηλώνουν σαφώς μία συνεργιστική δράση μεταξύ Cu και Co προς την κατεύθυνση της ευκολότερης αναγωγικής ικανότητας.

Ως εκ τούτου, ανάλογα με το μηχανισμό των αντιδράσεων που καταλύονται από το Cu, θα πρέπει να αναμένεται μία διαφορετική επίδραση στην καταλυτική απόδοση, κατά τη μεταβολή της επιφανειακής χημείας του Cu, διαμέσου των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-υποστρώματος ή μετάλλου-μετάλλου. Για παράδειγμα, είναι γενικά αποδεκτό ότι η αντίδραση της οξείδωσης των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) λαμβάνει χώρα σύμφωνα με ένα μηχανισμό οξειδοαναγωγής τύπου Mars-van Krevelen, ο οποίος περιλαμβάνει την προσρόφηση και τη μετέπειτα οξείδωση των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) από τα πλεγματικά/επιφανειακά είδη οξυγόνου [3]. Σε αυτό το πλαίσιο, έχει μελετηθεί εκτενώς στη βιβλιογραφία ο συσχετισμός μεταξύ της ικανότητας οξείδωσης των καταλυτών και της αναγωγικής τους συμπεριφοράς [3]. Λαμβάνοντας, επομένως, υπόψη το σχετικό μηχανισμό για την οξείδωση των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs), σε συνδυασμό με την επιβλαβή επίδραση της προσθήκης του Sm στην αναγωγισιμότητα του Cu/Ce_{1-x}Sm_xO₈ (Σχήμα 6.6 και Πίνακας 6.3), η υποβαθμισμένη ικανότητα οξείδωσης των καταλυτών που έχουν ενισχυθεί με Sm (Cu/Ce_{1-x}Sm_xO₈), σε σύγκριση με τους καταλύτες Cu/CeO₂, μπορεί να ερμηνευθεί κατά τρόπο συνεπή.

Στο πλαίσιο αυτό, ο σχηματισμός ανώτερων αλκοολών μέσω της μετατροπής του αερίου σύνθεσης, έχει, εν μέρει, αποδοθεί στη μερική αναγωγή των μεταλλικών θέσεων [102]. Κατά συνέπεια, μία δραστική μεταβολή του ρυθμού υδρογόνωσης, καθώς επίσης και της εκλεκτικότητας του μονοξειδίου του άνθρακα, παρατηρήθηκε μετά την προσθήκη Cu στους καταλύτες Co/Al₂O₃, η οποία και αποδίδεται στις ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ Cu και Co, που, με τη σειρά τους, οδηγούν σε περισσότερο αναγωγικά είδη Co και ακολούθως, σε μία σημαντική ενίσχυση της αναγωγισιμότητας του καταλύτη [55].

Συνεπώς, με βάση τα αποτελέσματα που ελήφθησαν, είναι δυνατό να ακολουθηθεί μια συγκεκριμένη προσέγγιση, με απώτερο σκοπό την τροποποίηση του ρυθμού των αντιδράσεων που καταλύονται από το Cu. Το Σχήμα 6.13, απεικονίζει σχηματικά ένα

απλοποιημένο μοντέλο το οποίο μπορεί να προβλέψει την προωθητική δράση (τροποποίηση του υποστρώματος ή της ενεργού φάσης), που θα πρέπει να ακολουθηθεί, για τον έλεγχο των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των καταλυτών που βασίζονται σε Cu, και κατά συνέπεια, της καταλυτικής τους συμπεριφοράς. Για παράδειγμα, όταν η αναγωγική ικανότητα του καταλύτη είναι ο καθοριστικός παράγοντας του ρυθμού της αντίδρασης (π.χ. οξείδωση των πτητικών οργανικών ενώσεων), θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν ο μονο-μεταλλικός (Cu/CeO₂) ή οι δι-μεταλλικοί (Cu-Co/CeO₂) καταλύτες, αντί του Cu/Ce_{1-x}Sm_xO_δ. Από την άλλη μεριά, όταν η κατάσταση οξείδωσης των ενεργών θέσεων καθορίζει, σε μεγάλο βαθμό, το συνολικό δίκτυο της αντίδρασης (π.χ., υδρογόνωση του CO₂ προς μεθανόλη [10]), τότε η δι-μεταλλική προσέγγιση ή τα μικτά οξείδια που βασίζονται σε CeO₂, μπορεί να είναι η πιο κατάλληλη προσέγγιση.



Σχήμα 6.13: Σχηματική απεικόνιση του απλουστευμένου μοντέλου που προτείνεται για την πρόβλεψη της απόκρισης των αντιδράσεων που καταλύονται από το Cu ανάλογα με την προωθητική δράση που ακολουθείται (τροποποίηση του υποστρώματος ή της ενεργού φάσης).

6.5 Συμπεράσματα

Στην παρούσα μελέτη, διερευνήθηκε διεξοδικά η σκοπιμότητα της ρύθμισης των επιφανειακών, καθώς επίσης και των δομικών χαρακτηριστικών των καταλυτών που

Επιφανειακή και δομική τροποποίηση υποστηριγμένων καταλυτών Cu διαμέσου αλληλεπιδράσεων μετάλλου-μετάλλου και μετάλλου-υποστρώματος

βασίζονται σε Cu, μέσω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος ή μετάλλου-μετάλλου. Στο πλαίσιο αυτό, παρασκευάστηκαν τρεις σειρές καταλυτών, δηλαδή, Cu/REOs, Cu/Ce_{1-x}Sm_xO_δ και Cu_{20-y}Co_y/CeO₂, με σκοπό την απόκτηση επιπλέον γνώσεων σχετικά με τον αντίκτυπο της σύνθεσης του υποστρώματος και της ενεργού φάσης, στις φυσικοχημικές ιδιότητες των καταλυτών που έχουν υποστηριχτεί σε Cu. Οι μελέτες χαρακτηρισμού, αποκάλυψαν διάφορες σημαντικές πτυχές που σχετίζονται με την επιφανειακή/δομική τροποποίηση του τοπικού περιβάλλοντος του Cu μέσω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος ή μετάλλου-μετάλλου, οι οποίες είναι δυνατό να συνοψιστούν ως εξής:

(1) Για τους καταλύτες Cu/REOs (CeO₂, La₂O₃, Sm₂O₃), ο χαλκός κρυσταλλώνεται στη μονοκλινική δομή, ενώ τα REOs κρυσταλλώνονται, ως επί το πλείστον, στην κυβική δομή, ως καθαρά οξειδία. Επιπλέον, οι καταλύτες Cu/CeO₂, κατέχουν την υψηλότερη αναγωγική ικανότητα μεταξύ των καταλυτών Cu/REOs.

(2) Για τους καταλύτες Cu/Ce_{1-x}Sm_xO_δ, εξήχθησαν σημαντικές τροποποιήσεις, όσον αφορά την επιφανειακή δομή του Cu, κατά την αύξηση της ατομικής αναλογίας Sm/Ce. Στην περίπτωση των πλούσιων σε CeO₂ υποστρωμάτων, ο Cu εμφανίστηκε κυρίως ως CuO, ενώ περισσότερο αναγωγικά είδη χαλκού ελήφθησαν στα πλούσια σε Sm υποστρώματα. Με αύξηση της περιεκτικότητας σε Sm, προέκυψε μια σημαντική υποβάθμιση της επιφάνειας του καταλύτη σε δημητρία, ενώ αποκαλήφθηκε επίσης ο σχηματισμός της φάσης Sm₂CuO₄. Και οι δύο αυτοί παράγοντες, θα μπορούσαν να θεωρηθούν υπεύθυνοι για την κατώτερη αναγωγιμότητα των δειγμάτων που έχουν ενισχυθεί με Sm, σε σύγκριση με το δείγμα Cu/CeO₂.

(3) Για τα δι-μεταλλικά δείγματα Cu_{20-y}Co_y/CeO₂, προέκυψαν αρκετά διαφορετικές επιφανειακές και δομικές ιδιότητες, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μονο-μεταλλικά. Στους μονο-μεταλλικούς καταλύτες, εντοπίστηκαν οι δομές των κρυσταλλιτών Co₃O₄ και CuO, ενώ στους δι-μεταλλικούς καταλύτες, εντοπίστηκε η δομή του σπινελίου Cu_xCo_{3-x}O₄, υποδηλώνοντας ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ Cu και Co. Όλοι οι δι-μεταλλικοί καταλύτες, κατέχουν αναβαθμισμένη αναγωγιμότητα, σε σύγκριση με τον καταλύτη Co/CeO₂, γεγονός που καταδεικνύει μια συνεργιστική δράση μεταξύ Cu και Co, προς την κατεύθυνση της ευκολότερης αναγωγικής ικανότητας. Επιπλέον, η ανάλυση XPS, έδειξε ότι στους μονο-μεταλλικούς καταλύτες Cu/CeO₂ και Co/CeO₂, το μέταλλο μετάπτωσης

βρίσκεται σε υψηλή βαθμίδα οξειδωσης (Cu^{2+} , Co^{3+}), ενώ στους δι-μεταλλικούς καταλύτες, παρατηρείται μία συνόπαρξη των οξειδωμένων μεταλλικών ειδών με τα περισσότερα ανηγμένα είδη (Cu^+ , Co^0).

Τα παραπάνω συμπεράσματα, καταδεικνύουν σαφώς ότι τόσο οι επιφανειακές, όσο και οι δομικές ιδιότητες του καταλύτη που βασίζεται σε Cu, μπορεί να ρυθμιστούν αποτελεσματικά υιοθετώντας την προσέγγιση είτε της ενίσχυσης του υποστρώματος (support doping) ή της χρήσης δι-μεταλλικών φάσεων-καταλυτών. Οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος και/ή μετάλλου-μέταλλου, μπορεί να συνυπολογιστούν για τις προκείμενες τροποποιήσεις. Λαμβάνοντας υπόψη τον κρίσιμο ρόλο του τοπικού περιβάλλοντος των ενεργών θέσεων στη δραστηριότητα και την εκλεκτικότητα, η γνώση που έχει αποκτηθεί, σε ατομικό επίπεδο, αναμένεται να οδηγήσει στη βελτιστοποίηση, ή ακόμη, στην ανάπτυξη νέων καταλυτικών υλικών με τις επιθυμητές φυσικοχημικές ιδιότητες. Συμπερασματικά, η προτεινόμενη προσέγγιση των σύνθετων καταλυτικών συστημάτων, μπορεί να παρέχει χρήσιμες πληροφορίες, ως προς τη θεμελιώδη κατανόηση των αντιδράσεων που καταλύονται από το Cu, ανοίγοντας το δρόμο για επιτυχή αποτελέσματα σε πραγματικές βιομηχανικές εφαρμογές.

Βιβλιογραφία

- [1] Gorte RJ, Vohs JM. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. *J Catal* 2003;216(1-2):477-86.
- [2] Lin D, Xiaojiang Y, Yi C. Interactions among supported copper-based catalyst components and their effects on performance: a review. *Chin J Catal* 2013;34:851-64.
- [3] Konsolakis M, Carabineiro SAC, Tavares PB, Figueiredo JL. Redox properties and VOC oxidation activity of Cu catalysts supported on $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_\delta$ mixed oxides. *J Hazard Mater* 2013;261:512-21.
- [4] Wang X, Rodriguez JA, Hanson JC, Gamarra D, Martínez-Arias A, Fernández-García M. In situ studies of the active sites for the water gas shift reaction over Cu-CeO₂ catalysts: Complex interaction between metallic copper and oxygen vacancies of ceria. *J Phys Chem B* 2006;110(1):428-34.
- [5] Luo MF, Ma JM, Lu JQ, Song YP, Wang YJ. High-surface area CuO-CeO₂ catalysts prepared by a surfactant-templated method for low-temperature CO oxidation. *J Catal* 2007;246(1):52-9.

- [6] Wang SY, Li N, Luo LF, Huang WX, Pu ZY, Wang YJ, et al. Probing different effects of surface MO_y and M^{n+} species ($M=Cu, Ni, Co, Fe$) for $xMO_y/Ce_{0.9}M_{0.1-x}O_{2-\delta}$ catalysts in CO oxidation. *Appl Catal B Environ* 2013;144:325-32.
- [7] Li X, Quek XY, Michel Ligthart DAJ, Guo M, Zhang Y, Li C, et al. CO-PROX reactions on copper cerium oxide catalysts prepared by melt infiltration. *Appl Catal B Environ* 2012;123-124:424-32.
- [8] Rao KN, Venkataswamy P, Reddy BM. Structural characterization and catalytic evaluation of supported copper-ceria catalysts for soot oxidation. *Ind Eng Chem Res* 2011;50(21):11960-9.
- [9] Al-Musa A, Al-Saleh M, Ioakeimidis ZC, Ouzounidou M, Yentekakis IV, Konsolakis M, et al. Hydrogen production by iso-octane steam reforming over Cu catalysts supported on rare earth oxides (REOs). *Int J Hydrogen Energy* 2014;39(3):1350-63.
- [10] Wang W, Wang S, Ma X, Gong J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chem Soc Rev* 2011;40(7):3703-27.
- [11] Lu XC, Zhu JH. Cu(Pd)-impregnated $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ anodes for direct utilization of methane in SOFC. *Solid State Ionics* 2007;178(25-26):1467-75.
- [12] Boehm HP, Knoezinger H. Nature and estimation of functional groups on solid surfaces. In: Anderson JR, Boudart M, editors. *Catalysis: Science and Technology*, West Berlin: Springer-Verlag; 1983, p. 39-207.
- [13] Yermakov YI, Kuznetsov BN, Zakharov VA. *Catalysis by Supported Complexes*. Amsterdam: Elsevier; 1981.
- [14] Delmon B, Houalla M. In: Delmon B, Jacobs PA, Grange P, Poncelet G, editors. *Preparation of Catalysts II*, Amsterdam: Elsevier; 1976, p. 447.
- [15] Xie YC, Tang YQ. Spontaneous monolayer dispersion of oxides and salts onto surfaces of supports: applications to heterogeneous catalysis. *Adv Catal* 1990;37:1-43.
- [16] Knözinger H, Taglauer E. Toward supported oxide catalysts via solid-solid wetting. In: Spivey JJ, Agarwal SK, editors. *Catalysis (A Specialist Periodical Report)*, London: The Royal Society of Chemistry; 1993, p. 1.
- [17] Liu Z, Amiridis MD, Chen Y. Characterization of CuO supported on Tetragonal ZrO_2 Catalysts for N_2O decomposition to N_2 . *J Phys Chem B* 2005;109(3):1251-5.
- [18] Metkar PS, Balakotaiah V, Harold MP. Experimental and kinetic modeling study of NO oxidation: Comparison of Fe and Cu-zeolite catalysts. *Catal Today* 2012;184(1):115-28.
- [19] Olsson L, Sjövall H, Blint RJ. Detailed kinetic modeling of NO_x adsorption and NO oxidation over Cu-ZSM-5. *Appl Catal B Environ* 2009;87(3-4):200-10.

- [20] Čapek L, Vradman L, Sazama P, Herskowitz M, Wichterlová B, Zukerman R, et al. Kinetic experiments and modeling of NO oxidation and SCR of NO_x with decane over Cu- and Fe-MFI catalysts. *Appl Catal B Environ* 2007;70(1-4):53-7.
- [21] López-Suárez FE, Bueno-López A, Illán-Gómez MJ. Cu/Al₂O₃ catalysts for soot oxidation: Copper loading effect. *Appl Catal B Environ* 2008;84(3-4):651-8.
- [22] Suárez S, Jung SM, Avila P, Grange P, Blanco J. Influence of NH₃ and NO oxidation on the SCR reaction mechanism on copper/nickel and vanadium oxide catalysts supported on alumina and titania. *Catal Today* 2002;75(1-4):331-8.
- [23] López-Suárez FE, Bueno-López A, Illán-Gómez MJ, Adamski A, Ura B, Trawczynski J. Copper catalysts for soot oxidation: Alumina versus perovskite supports. *Environ Sci Technol* 2008;42(20):7670-5.
- [24] Guerrero S, Águila G, Araya P. Lean NO adsorption on copper catalysts supported on ceria and promoted with sodium. *Catal Commun* 2012;28:183-90.
- [25] Trovarelli A. *Catalysis by Ceria and Related Materials*. London: Imperial College Press; 2002.
- [26] Jia AP, Hu GS, Meng L, Xie YL, Lu JQ, Luo MF. CO oxidation over CuO/Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ} and Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ} catalysts: Synergetic effects and kinetic study. *J Catal* 2012;289:199-209.
- [27] Lin F, Wu X, Weng D. Effect of barium loading on CuO_x-CeO₂ catalysts: NO_x storage capacity, NO oxidation ability and soot oxidation activity. *Catal Today* 2011;175(1):124-32.
- [28] Martínez-Arias A, Fernández-García M, Soria J, Conesa JC. Spectroscopic study of a Cu/CeO₂ catalyst subjected to redox treatments in carbon monoxide and oxygen. *J Catal* 1999;182(2):367-77.
- [29] Martínez-Arias A, Hungría AB, Fernández-García M, Conesa JC, Munuera G. Interfacial redox processes under CO/O₂ in a nanoceria-supported copper oxide catalyst. *J Phys Chem B* 2004;108(46):17983-91.
- [30] Martínez-Arias A, Gamarra D, Fernández-García M, Wang XQ, Hanson JC, Rodriguez JA. Comparative study on redox properties of nanosized CeO₂ and CuO/CeO₂ under CO/O₂. *J Catal* 2006;240(1):1-7.
- [31] Martínez-Arias A, Gamarra D, Fernández-García M, Hornés A, Bera P, Koppány Z, et al. Redox-catalytic correlations in oxidised copper-ceria CO-PROX catalysts. *Catal Today* 2009;143(3-4):211-7.
- [32] Jia AP, Jiang SY, Lu JQ, Luo MF. Study of catalytic activity at the CuO-CeO₂ interface for CO oxidation. *J Phys Chem C* 2010;114(49):21605-10.

- [33] Pu ZY, Liu XS, Jia AP, Xie YL, Lu JQ, Luo MF. Enhanced activity for CO oxidation over Pr- and Cu-doped CeO₂ catalysts: Effect of oxygen vacancies. *J Phys Chem C* 2008;112(38):15045-51.
- [34] Martínez-Arias A, Fernández-García M, Gálvez O, Coronado JM, Anderson JA, Conesa JC, et al. Comparative study on redox properties and catalytic behavior for CO oxidation of CuO/CeO₂ and CuO/ZrCeO₄ catalysts. *J Catal* 2000;195(1):207-16.
- [35] Matsumoto T, Nishiguchi T, Kanai H, Utani K, Matsumura Y, Imamura S. Steam reforming of dimethyl ether over H-mordenite-Cu/CeO₂ catalysts. *Appl Catal A General* 2004;276(1-2):267-73.
- [36] Shi R, Wang F, Tana, Li Y, Huang X, Shen W. A highly efficient Cu/La₂O₃ catalyst for transfer dehydrogenation of primary aliphatic alcohols. *Green Chem* 2010;12(1):108-13.
- [37] Zhang J, He D. Surface properties of Cu/La₂O₃ and its catalytic performance in the synthesis of glycerol carbonate and monoacetin from glycerol and carbon dioxide. *J Colloid Interface Sci* 2014;419:31-8.
- [38] She Y, Zheng Q, Li L, Zhan Y, Chen C, Zheng Y, et al. Rare earth oxide modified CuO/CeO₂ catalysts for the water-gas shift reaction. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34(21):8929-36.
- [39] Palmqvist AEC, Johansson EM, Järås SG, Muhammed M. Total oxidation of methane over doped nanophase cerium oxides. *Catal Lett* 1998;56(1):69-75.
- [40] Papavasiliou J, Avgouropoulos G, Ioannides T. Effect of dopants on the performance of CuO-CeO₂ catalysts in methanol steam reforming. *Appl Catal B Environ* 2007;69(3-4):226-34.
- [41] Ilieva L, Pantaleo G, Ivanov I, Zanella R, Venezia AM, Andreeva D. A comparative study of differently prepared rare earths-modified ceria-supported gold catalysts for preferential oxidation of CO. *Internat J Hydrogen Energy* 2009;34(15):6505-15.
- [42] Chianelli RR, Daage M, Ledoux MJ. Fundamental Studies of Transition-Metal Sulfide Catalytic Materials. *Adv Catal* 1994;40:177-232.
- [43] Wachs IE. Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts. *Catal Today* 1996;27(3-4):437-55.
- [44] Vuurman MA, Wachs IE. In situ Raman spectroscopy of alumina-supported metal oxide catalysts. *J Phys Chem* 1992;96(12):5008-16.
- [45] Liu Z, Chen Y. Spectroscopic studies on tetragonal ZrO₂-supported MoO₃ and NiO-MoO₃ systems. *J Catal* 1998;177(2):314-24.
- [46] Chen Y, Dong L, Jin YS, Xu B, Ji W. Studies on supported metal oxide-oxide support interactions (an incorporation model). In: Hightower JW, Delgass WN, Igllesia E, Bell AT,

editors. *Studies in Surface Science and Catalysis*, New York: ElsevierScience; 1996, p. 1293-302.

[47] Guzzi L, Boskovic G, Kiss E. Bimetallic cobalt based catalysts. *Catal Rev - Sci Eng* 2010;52(2):133-203.

[48] Sinfelt JH. *Bimetallic Catalysts: Discoveries, Concepts and Applications*. New York: John Wiley and Sons; 1983.

[49] Yu W, Porosoff MD, Chen JG. Review of Pt-based bimetallic catalysis: From model surfaces to supported catalysts. *Chem Rev* 2012;112(11):5780-817.

[50] Bartholomew CH, Farrauto RJ. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons; 2006.

[51] Stamenkovic VR, Fowler B, Mun BS, Wang G, Ross PN, Lucas CA, et al. Improved oxygen reduction activity on Pt₃Ni(111) via increased surface site availability. *Science* 2007;315(5811):493-7.

[52] Zhang J, Sasaki K, Sutter E, Adzic RR. Stabilization of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using gold clusters. *Science* 2007;315(5809):220-2.

[53] Hornés A, Bera P, Fernández-García M, Guerrero-Ruiz A, Martínez-Arias A. Catalytic and redox properties of bimetallic Cu-Ni systems combined with CeO₂ or Gd-doped CeO₂ for methane oxidation and decomposition. *Appl Catal B Environ* 2012;111-112:96-105.

[54] Lv Y, Liu L, Zhang H, Yao X, Gao F, Yao K, et al. Investigation of surface synergetic oxygen vacancy in CuO-CoO binary metal oxides supported on γ -Al₂O₃ for NO removal by CO. *J Colloid Interface Sci* 2013;390(1):158-69.

[55] Wang J, Chernavskii PA, Khodakov AY, Wang Y. Structure and catalytic performance of alumina-supported copper-cobalt catalysts for carbon monoxide hydrogenation. *J Catal* 2012;286:51-61.

[56] Cesar DV, Pérez CA, Salim VMM, Schmal M. Stability and selectivity of bimetallic Cu-Co/SiO₂ catalysts for cyclohexanol dehydrogenation. *Appl Catal A General* 1999;176(2):205-12.

[57] Lee SI, Vohs JM, Gorte RJ. A study of SOFC anodes based on Cu-Ni and Cu-Co bimetallics in CeO₂-YSZ. *J Electrochem Soc* 2004;151(9):A1319-A23.

[58] Kim H, Lu C, Worrell WL, Vohs JM, Gorte RJ. Cu-Ni cermet anodes for direct oxidation of methane in solid-oxide fuel cells. *J Electrochem Soc* 2002;149(3):A247-A50.

[59] Campbell CT. Bimetallic surface chemistry. *Annu Rev Phys Chem* 1990;41(1):775-837.

[60] Rodriguez JA. Physical and chemical properties of bimetallic surfaces. *Surf Sci Rep* 1996;24(7-8):223-87.

- [61] Madey TE, Nien CH, Pelhos K, Kolodziej JJ, Abdelrehim IM, Tao HS. Faceting induced by ultrathin metal films: structure, electronic properties and reactivity. *Surf Sci* 1999;438(1-3):191-206.
- [62] Chen JG, Menning CA, Zellner MB. Monolayer bimetallic surfaces: Experimental and theoretical studies of trends in electronic and chemical properties. *Surf Sci Rep* 2008;63(5):201-54.
- [63] Goodman DW. Chemistry on monolayer metallic films. *Ultramicroscopy* 1990;34(1-2):1-9.
- [64] Greeley J, Mavrikakis M. Alloy catalysts designed from first principles. *Nat Mater* 2004;3(11):810-5.
- [65] Hammer B, Morikawa Y, Nørskov JK. CO chemisorption at metal surfaces and overlayers. *Phys Rev Lett* 1996;76(12):2141-4.
- [66] Hansgen DA, Vlachos DG, Chen JG. Using first principles to predict bimetallic catalysts for the ammonia decomposition reaction. *Nat Chem* 2010;2(6):484-9.
- [67] Hwu HH, Eng Jr J, Chen JG. Ni/Pt(111) bimetallic surfaces: Unique chemistry at monolayer Ni coverage. *J Am Chem Soc* 2002;124(4):702-9.
- [68] Kitchin JR, Nørskov JK, Barteau MA, Chen JG. Role of strain and ligand effects in the modification of the electronic and chemical properties of bimetallic surfaces. *Phys Rev Lett* 2004;93(15):156801-4.
- [69] Murillo LE, Goda AM, Chen JG. Selective hydrogenation of the C=O bond in acrolein through the architecture of bimetallic surface structures. *J Am Chem Soc* 2007;129(22):7101-5.
- [70] Neurock M, Van Santen RA. First principles analysis of C-H bond formation in ethylene hydrogenation. *J Phys Chem B* 2000;104(47):11127-45.
- [71] Pallassana V, Neurock M, Hansen LB, Hammer B, Nørskov JK. Theoretical analysis of hydrogen chemisorption on Pd(111), Re(0001) and Pd_{ML}/Re(0001), Re_{ML}/Pd(111) pseudomorphic overlayers. *Phys Rev B - Condens Matter* 1999;60(8):6146-54.
- [72] Rodriguez JA, Goodman DW. Surface science studies of the electronic and chemical properties of bimetallic systems. *J Phys Chem* 1991;95(11):4196-206.
- [73] Rodriguez JA, Goodman DW. The nature of the metal-metal bond in bimetallic surfaces. *Science* 1992;257(5072):897-903.
- [74] Saliccioli M, Yu W, Barteau MA, Chen JG, Vlachos DG. Differentiation of O-H and C-H bond scission mechanisms of ethylene glycol on Pt and Ni/Pt using theory and isotopic labeling experiments. *J Am Chem Soc* 2011;133(20):7996-8004.

- [75] Kundakovic L, Flytzani-Stephanopoulos M. Reduction characteristics of copper oxide in cerium and zirconium oxide systems. *Appl Catal A General* 1998;171(1):13-29.
- [76] Takeda H, Okuno M, Ohgaki M, Yamashita K, Matsumoto T. Crystal growth and structure analysis of $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. *J Mater Res* 2000;15(9):1905-10.
- [77] Cesar DV, Pérez CA, Schmal M, Salim VMM. Quantitative XPS analysis of silica-supported Cu-Co oxides. *Appl Surf Sci* 2000;157(3):159-66.
- [78] Li D, Liu X, Zhang Q, Wang Y, Wan H. Cobalt and copper composite oxides as efficient catalysts for preferential oxidation of CO in H_2 -Rich stream. *Catal Lett* 2009;127(3-4):377-85.
- [79] Xingquan L, Yongnian Y, Jiayu Z. Temperature-programmed reduction and desorption studies of praseodymium promoted platinum/alumina catalysts. *Appl Catal* 1991;71(1):167-84.
- [80] Haneda M, Kintaichi Y, Hamada H. Surface reactivity of prerduced rare earth oxides with nitric oxide: New approach for NO decomposition. *Phys Chem Chem Phys* 2002;4(13):3146-51.
- [81] Caputo T, Lisi L, Pirone R, Russo G. On the role of redox properties of CuO/CeO_2 catalysts in the preferential oxidation of CO in H_2 -rich gases. *Appl Catal A General* 2008;348(1):42-53.
- [82] Carabineiro SAC, Bastos SST, Órfão JJM, Pereira MFR, Delgado JJ, Figueiredo JL. Exotemplated ceria catalysts with gold for CO oxidation. *Appl Catal A General* 2010;381(1-2):150-60.
- [83] Gawade P, Bayram B, Alexander AMC, Ozkan US. Preferential oxidation of CO (PROX) over $\text{CoO}_x/\text{CeO}_2$ in hydrogen-rich streams: Effect of cobalt loading. *Appl Catal B Environ* 2012;128:21-30.
- [84] Varghese S, Cutrufello MG, Rombi E, Cannas C, Monaci R, Ferino I. CO oxidation and preferential oxidation of CO in the presence of hydrogen over SBA-15-templated $\text{CuO}-\text{Co}_3\text{O}_4$ catalysts. *Appl Catal A General* 2012;443-444:161-70.
- [85] Liu W, Flytzani-Stephanopoulos M. Total Oxidation of Carbon-Monoxide and Methane over Transition Metal Fluorite Oxide Composite Catalysts. II. Catalyst Characterization and Reaction-Kinetics. *J Catal* 1995;153(2):317-32.
- [86] Ayastuy JL, Gurbani A, González-Marcos MP, Gutiérrez-Ortiz MA. Selective CO oxidation in H_2 streams on $\text{CuO}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ catalysts: Correlation between activity and low temperature reducibility. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37(2):1993-2006.
- [87] Lamonier C, Bennani A, D'Huysser A, Aboukais A, Wrobel G. Evidence for different copper species in precursors of copper-cerium oxide catalysts for hydrogenation reactions:

An X-ray diffraction, EPR and X-ray photoelectron spectroscopy study. *J Chem Soc - Faraday Trans* 1996;92(1):131-6.

[88] Mai H, Zhang D, Shi L, Yan T, Li H. Highly active $Ce_{1-x}Cu_xO_2$ nanocomposite catalysts for the low temperature oxidation of CO. *Appl Surf Sci* 2011;257(17):7551-9.

[89] Giménez-Mañogil J, Bueno-López A, García-García A. Preparation, characterisation and testing of $CuO/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ catalysts for NO oxidation to NO_2 and mild temperature diesel soot combustion. *Appl Catal B Environ* 2014;152-153:99-107.

[90] Espinós JP, Morales J, Barranco A, Caballero A, Holgado JP, González-Elipe AR. Interface effects for Cu, CuO, and Cu_2O deposited on SiO_2 and ZrO_2 . XPS determination of the valence state of copper in Cu/ SiO_2 and Cu/ ZrO_2 catalysts. *J Phys Chem B* 2002;106(27):6921-9.

[91] Siokou A, Ntais S, Dracopoulos V, Papaefthimiou S, Leftheriotis G, Yianoulis P. Substrate related structural, electronic and electrochemical properties of evaporated CeO_x ion storage layers. *Thin Solid Films* 2006;514(1-2):87-96.

[92] Zhang F, Wang P, Koberstein J, Khalid S, Chan SW. Cerium oxidation state in ceria nanoparticles studied with X-ray photoelectron spectroscopy and absorption near edge spectroscopy. *Surf Sci* 2004;563(1-3):74-82.

[93] Gómez LE, Boix AV, Miró EE. Co/ ZrO_2 , Co/ CeO_2 and MnCoCe structured catalysts for $CoPrO_x$. *Catal Today* 2013;216:246-53.

[94] Liotta LF, Di Carlo G, Pantaleo G, Venezia AM, Deganello G. Co_3O_4/CeO_2 composite oxides for methane emissions abatement: Relationship between $Co_3O_4-CeO_2$ interaction and catalytic activity. *Appl Catal B Environ* 2006;66(3-4):217-27.

[95] Pietrogiacomi D, Campa MC, Tuti S, Indovina V. $CoO_x/sulphated-ZrO_2$ and $CoSO_4/ZrO_2$ as catalysts for the abatement of NO with C_3H_6 in the presence of excess O_2 . *Appl Catal B Environ* 2003;41(3):301-12.

[96] Bechara R, Balloy D, Vanhove D. Catalytic properties of Co/ Al_2O_3 system for hydrocarbon synthesis. *Appl Catal A General* 2001;207(1-2):343-53.

[97] Wei Y, Liu J, Zhao Z, Duan A, Jiang G. The catalysts of three-dimensionally ordered macroporous $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ -supported gold nanoparticles for soot combustion: The metal-support interaction. *J Catal* 2012;287:13-29.

[98] Zhua P, Liu M, Zhou R. Effect of interaction between CuO and CeO_2 on the performance of CuO- CeO_2 catalysts for selective oxidation of CO in H_2 -rich streams. *Indian J Chem - Sect A* 2012;51(11):1529-37.

[99] Li J, Han Y, Zhu Y, Zhou R. Purification of hydrogen from carbon monoxide for fuel cell application over modified mesoporous CuO-CeO₂ catalysts. *Appl Catal B Environ* 2011;108-109:72-80.

[100] Li J, Zhu P, Zuo S, Huang Q, Zhou R. Influence of Mn doping on the performance of CuO-CeO₂ catalysts for selective oxidation of CO in hydrogen-rich streams. *Appl Catal A General* 2010;381(1-2):261-6.

[101] Gómez-Sainero LM, Baker RT, Metcalfe IS, Sahibzada M, Concepción P, López-Nieto JM. Investigation of Sm₂O₃-CeO₂-supported palladium catalysts for the reforming of methanol: The role of the support. *Appl Catal A General* 2005;294(2):177-87.

[102] Sheffer GR, Jacobson RA, King TS. Chemical nature of alkali-promoted copper-cobalt-chromium oxide higher alcohol catalysts. *J Catal* 1989;116(1):95-107.

Κεφάλαιο 7^ο

Παραγωγή υδρογόνου μέσω ατμο- αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου σε καταλύτες Cu υποστηριγμένους σε καθαρά οξειδία σπάνιων γαιών (REOs)¹

7.1 Εισαγωγή

Οι κυψέλες καυσίμου έχουν αναδειχθεί ως μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για καθαρή και αποδοτική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, σε αντίθεση με τις συμβατικές θερμικές μηχανές [1, 2]. Ωστόσο, το υψηλό κόστος κατασκευής και η μη ευελιξία στην επιλογή του καυσίμου τροφοδοσίας, παρεμποδίζουν την ευρεία χρήση και την εμπορευματοποίηση τους [3, 4]. Επιπροσθέτως, αν και το υδρογόνο (H₂), θεωρείται ότι είναι το ιδανικό καύσιμο για τις κυψέλες καυσίμου, η έλλειψη των σχετικών υποδομών, σε συνδυασμό με την περιορισμένη διαθεσιμότητά του, αποτελούν τα κυριότερα εμπόδια για τη χρήση των κυψελών καυσίμου με τροφοδοσία H₂ σε ευρεία κλίμακα [3, 5, 6]. Επιπλέον, η αποθήκευση του υδρογόνου, αποτελεί ένα ακόμα εμπόδιο, όσον αφορά στο ζήτημα της ταχείας εμπορευματοποίησης. Η αποθήκευση του συμπιεσμένου υδρογόνου, απαιτεί δοχεία-δεξαμενές υψηλής πίεσης, ενώ αντίστοιχα, η αποθήκευση υγρού υδρογόνου, είναι μία διαδικασία ενεργοβόρα και σχετικά ευπαθής σε απώλειες, που ενδεχομένως προέρχονται από την εξάτμιση. Κατά παρόμοιο τρόπο, τα διάφορα υδρίδια μετάλλων, καθώς και οι νανοσωλήνες άνθρακα, εμφανίζουν επίσης σχετικά χαμηλή χωρητικότητα αποθήκευσης και βρίσκονται σε πρώιμο στάδιο ανάπτυξης [7].

¹ A. Al-Musa, M. Al-Saleh, Z.C. Ioakeimidis, M. Ouzounidou, I.V. Yentekakis, M. Konsolakis, G.E. Marnellos, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 1350-1363

Από την άλλη μεριά, για τα ορυκτά καύσιμα υπάρχει ήδη μια ευρέως διαδεδομένη υποδομή. Ως εκ τούτου, η αναμόρφωση των εμπορικών και υψηλής ενεργειακής πυκνότητας υγρών καυσίμων υδρογονανθράκων προς παραγωγή υδρογόνου, αποτελεί μια εναλλακτική προσέγγιση για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε υψηλές αποδόσεις και με περιβαλλοντικά φιλικό τρόπο [3, 8]. Η εν λόγω αναμόρφωση, είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί είτε *ex situ* ή ιδανικά εσωτερικά σε κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC). Τα πλεονεκτήματα της χρήσης των υγρών υδρογονανθράκων για φορητούς, κινητούς και σταθερούς επεξεργαστές καυσίμων, έχουν αναλυθεί εκτενώς από τους Ahmed και Krumpelt [9]. Επιπλέον, μελέτες προσομοίωσης σχετικά με τη χρήση των διαφόρων υδρογονανθράκων (μεθάνιο, προπάνιο, οκτάνιο και μεθανόλη) ως καύσιμα, έχουν αποκαλύψει ότι, από την άποψη του υδρογόνου που παράγεται ανά μονάδα βάρους καυσίμου και νερού, η αναμόρφωση με υδρατμούς (H_2O) των υγρών υδρογονανθράκων, όπως το ισο-οκτάνιο, εντάσσεται μεταξύ των πιο αποτελεσματικών εναλλακτικών λύσεων [10].

Η παραγωγή υδρογόνου από υγρούς υδρογονάνθρακες, είναι δυνατόν να επιτευχθεί μέσω της αναμόρφωσης με υδρατμούς (SR), της αυτόθερμης αναμόρφωσης (ATR), και της μερικής οξειδωσης (POX) [3, 11]. Μεταξύ αυτών, η αναμόρφωση με H_2O , είναι μία ενδόθερμη διεργασία, που οδηγεί, ωστόσο, σε υψηλότερες αποδόσεις προς H_2 , σε σύγκριση με άλλες μεθόδους. Στο πλαίσιο αυτό, οι καταλύτες με βάση το νικέλιο, είναι μακράν οι πιο κοινά χρησιμοποιούμενοι καταλύτες για την αναμόρφωση των υγρών υδρογονανθράκων, οι οποίοι όμως εμφανίζουν προβλήματα έντονης πυροσυσσωμάτωσης και εναποθέσεων άνθρακα, όταν εκτίθενται σε μίγματα υδρογονανθράκων [12]. Οι καταλύτες ευγενών μετάλλων, έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί ευρέως για την αντίδραση της αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων (SR), σημειώνοντας ικανοποιητική δραστηριότητα [13, 14]. Παρ' όλ' αυτά όμως, η εκτεταμένη εφαρμογή των ευγενών μετάλλων δεν είναι πρακτική, λόγω του υψηλού κόστους τους. Έτσι, πρόσφατες ερευνητικές προσπάθειες έχουν επικεντρωθεί στην ανάπτυξη χαμηλού κόστους και εξαιρετικά δραστικών καταλυτών για την αναμόρφωση (SR) των υδρογονανθράκων. Ενδεικτικά, διάφορα καρβίδια μετάλλων μετάπτωσης, όπως το Mo_2C , είναι εφικτό να αποτελέσουν πολλά υποσχόμενες εναλλακτικές λύσεις για την αναμόρφωση (SR) των υγρών υδρογονανθράκων [15]. Κατά παρόμοιο τρόπο, οι δι-μεταλλικοί καταλύτες που αποτελούνται από κοβάλτιο και κάποιο ευγενές μέταλλο σε υπόστρωμα μικτού οξειδίου δημητρίου-ζιρκονίου (CeO_2-ZrO_2), επιδεικνύουν ικανοποιητική δραστηριότητα, κατά την αντίδραση της αναμόρφωσης [16].

Παραγωγή υδρογόνου μέσω ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου σε καταλύτες Cu υποστηριγμένους σε καθαρά οξείδια σπάνιων γαιών (REOs)

Οι κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFCs), αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για την άμεση μετατροπή της ενέργειας των συμβατικών καυσίμων υδρογονανθράκων, όπως το φυσικό αέριο, η βενζίνη, το ντίζελ, και η κηροζίνη [6, 8, 17-21]. Στην πραγματικότητα, η βενζίνη και το ντίζελ, είναι ιδανικά καύσιμα για εφαρμογές SOFCs, λόγω της υψηλής ογκομετρικής και βαρομετρικής ενεργειακής τους πυκνότητας. Ωστόσο όμως, θα πρέπει να αναπτυχθούν ηλεκτρο-καταλύτες/ανοδικά ηλεκτρόδια υψηλής απόδοσης, όσον αφορά την επεξεργασία του καυσίμου, με επαρκή καταλυτική ενεργότητα κατά την αντίδραση της αναμόρφωσης, αντοχή και ανθεκτικότητα σε εναποθέσεις άνθρακα. Περαιτέρω, από ηλεκτροχημικής άποψης, οι ηλεκτρο-καταλύτες αυτοί, θα πρέπει να επιδεικνύουν επαρκή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, ηλεκτρο-καταλυτική ενεργότητα, οξειδο-αναγωγική σταθερότητα, καθώς και χημική και θερμική συμβατότητα με το στερεό ηλεκτρολύτη και τα υπόλοιπα υλικά των κυψελών [22].

Τα κεραμομεταλλικά μίγματα Ni, είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά για ανοδικά ηλεκτρόδια σε εφαρμογές SOFCs, τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, ικανοποιητική θερμική σταθερότητα και καταλυτική ενεργότητα, κατά τις αντιδράσεις αναμόρφωσης με υδρατμούς [3, 6, 23, 24]. Παρ' όλ' αυτά, τα συγκεκριμένα υλικά, ευνοούν τις εναποθέσεις άνθρακα, ενώ ταυτόχρονα εμφανίζουν ταχεία απενεργοποίηση, όταν εκτίθενται σε μίγματα καυσίμων υδρογονανθράκων [23-27]. Έτσι, αρκετά εναλλακτικά υλικά που παρουσιάζουν μικτή ιοντική-ηλεκτρονική αγωγιμότητα, όπως οι περοβοκίτες, έχουν αναπτυχθεί, για την απευθείας χρήση ελαφρών ή υγρών υδρογονανθράκων. Παρά το γεγονός ότι έχει παρατηρηθεί κάποια βελτίωση, όσον αφορά την ανοχή στις εναποθέσεις άνθρακα, για την περίπτωση των ελαφρύτερων υδρογονανθράκων, δε συμβαίνει το ίδιο με τους βαρύτερους υγρούς υδρογονάνθρακες, όπως είναι για παράδειγμα η βενζίνη. Εκτός από τη χαμηλή ανοχή τους σε εναποθέσεις άνθρακα, διάφορες άλλες πτυχές που σχετίζονται με τη χαμηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, την αργή ηλεκτρο-κινητική της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου, καθώς επίσης και την περιορισμένη οξειδο-αναγωγική σταθερότητα, εμποδίζουν την πρακτική εφαρμογή των βαρέων υγρών υδρογονανθράκων σε SOFCs με χρήση περοβοκιτών ως ανοδικά ηλεκτρόδια [28].

Πρόσφατα, οι καταλύτες με βάση το χαλκό (Cu), έχουν προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον, τόσο στο πεδίο της ετερογενούς κατάλυσης, όσο και της ηλεκτρο-κατάλυσης, λόγω της υψηλής ηλεκτρονιακής τους αγωγιμότητας, της ηλεκτροχημικής ενεργότητας, καθώς και της

επαρκούς αντοχής τους στο σχηματισμό άνθρακα (κωκ) [17, 29-30]. Έχει επίσης αποδειχθεί ότι οι καταλύτες Cu που έχουν υποστηριχτεί σε οξειδοαναγωγικά υποστρώματα, όπως π.χ. η CeO_2 , εμφανίζουν αυξημένη αντίσταση στις εναποθέσεις άνθρακα, λόγω της υψηλής κινητικότητας του οξυγόνου του υποστρώματος [31]. Οι καταλυτικοί φορείς με αυξημένη ικανότητα αποθήκευσης του οξυγόνου, όπως είναι τα διάφορα οξείδια που βασίζονται σε Δημητρία (Ceria), έχουν προσελκύσει ιδιαίτερη προσοχή, ως πιθανοί φορείς για την αναμόρφωση υγρών καυσίμων [32]. Η αυξημένη αυτή κινητικότητα του οξυγόνου στο υπόστρωμα, μπορεί να διευκολύνει την οξείδωση των επιφανειακών ειδών άνθρακα, ενισχύοντας, με αυτό τον τρόπο, την επίδοση της αντίδρασης της αναμόρφωσης των υγρών καυσίμων υδρογονανθράκων, από άποψη ενεργότητας και σταθερότητας [33-34].

Με βάση τα παραπάνω, στο συγκεκριμένο Κεφάλαιο, διερευνάται η καταλυτική ατμο-αναμόρφωση του ισο-οκτανίου, το οποίο αποτελεί ένα υποκατάστατο της βενζίνης, σε καταλύτες Cu υποστηριγμένους σε καθαρά οξείδια σπάνιων γαιών (REOs), με σκοπό να βρεθεί ένας ενεργός και σταθερός καταλύτης που θα χρησιμοποιηθεί, σε μία επόμενη φάση, ως ανοδικό ηλεκτρόδιο σε εφαρμογές SOFC άμεσης τροφοδοσίας υδρογονανθράκων. Διάφορες παράμετροι που αφορούν την επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας, του λόγου τροφοδοσίας $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$, της φόρτισης σε Cu, καθώς επίσης και της φύσης του φορέα ($\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_8$, Ln: Sm, Pr, Nd, La, Gd) στην καταλυτική απόδοση και εκλεκτικότητα προς παραγωγή H_2 , εξετάστηκαν διεξοδικά. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε μία εκτεταμένη μελέτη χαρακτηρισμού (BET, SEM/EDX XRD, TPR, XPS), προκειμένου να εξεταστεί περαιτέρω η σχέση μεταξύ των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των καταλυτών και της επίδοσής τους κατά την αντίδραση της αναμόρφωσης.

7.2 Παρασκευή υλικών και μέθοδοι χαρακτηρισμού

7.2.1 Σύνθεση των υλικών

Μια σειρά από καταλύτες Cu υποστηριγμένοι σε καθαρά οξείδια σπάνιων γαιών-REOs (CeO_2 , Sm_2O_3 , La_2O_3 , Gd_2O_3 , Pr_6O_{11} και Nd_2O_3), παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Αρχικά, οι κατάλληλες ποσότητες των αντίστοιχων πρόδρομων αλάτων των REOs (μέταλλα νιτρικών αλάτων καθαρότητας > 99% της Sigma Aldrich), αραιώθηκαν σε διπλά απεσταγμένο νερό και στη συνέχεια, όλο το περιεχόμενο θερμάνθηκε με ανάδευση σε θερμαντική πλάκα μέχρι να εξατμιστεί το νερό. Τα δείγματα που προέκυψαν, ξηράνθηκαν για 16 h στους 100 °C και έπειτα πυρώθηκαν στους 600 °C για 2 h με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/min.

Παραγωγή υδρογόνου μέσω ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου σε καταλύτες Cu υποστηριγμένους σε καθαρά οξειδία σπάνιων γαιών (REOs)

Κατόπιν, πραγματοποιήθηκε ο υγρός εμποτισμός του υδατικού διαλύματος του πρόδρομου άλατος $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) στο πυρωμένο υπόστρωμα σε κατάλληλη κάθε φορά συγκέντρωση, ώστε να προκύψει η επιθυμητή φόρτιση σε Cu (15, 20, 25% κ.β.). Το συγκεκριμένο εύρος των σχετικά υψηλών φορτίσεων, συνδέεται άμεσα με την υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα των υλικών που εφαρμόζονται ως άνοδοι, σε εφαρμογές SOFCs άμεσης τροφοδοσίας υδρογονανθράκων. Στη συνέχεια, τα προκύπτοντα αιωρήματα, θερμάνθηκαν με ανάδευση, με σκοπό να απομακρυνθεί η περίσσεια του νερού. Τέλος, τα δείγματα ξηράνθηκαν εκ νέου για 16 h στους 100 ° C και πυρώθηκαν στους 600 °C για 2 h. Επιπλέον, μια μικρή ποσότητα του καταλύτη Cu/CeO₂, πυρώθηκε περαιτέρω στους 800 °C για 2 h, προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης στη διαδικασία της αναμόρφωσης. Το δείγμα αυτό, συμβολίζεται, στη συνέχεια, ως Cu/CeO₂ (800).

7.2.2 Μελέτες χαρακτηρισμού

7.2.2.1 Χαρακτηρισμός υφής (ανάλυση BET)

Η ειδική επιφάνεια των παρασκευασθέντων καταλυτικών συστημάτων, προσδιορίστηκε με βάση τις ισοθέρμους προσρόφησης/εκρόφησης του N₂ στους 77 K με τη βοήθεια της μεθόδου ανάλυσης των πολλαπλών σημείων Brunauer-Emmett-Teller (BET) σε μία συσκευή ροής Tristar Micromeritics 3000. Η ειδική επιφάνεια, προσδιορίστηκε από τη μέθοδο BET σε σχετική πίεση μεταξύ 0.005 και 0.99. Ο συνολικός όγκος των πόρων, υπολογίστηκε με βάση τον όγκο του αζώτου στην υψηλότερη σχετική πίεση, ενώ η μέση διάμετρος των πόρων, προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Τα δείγματα απασερώθηκαν στους 250 °C, κατά τη διάρκεια της νύχτας, πριν από κάθε μέτρηση.

7.2.2.2 Χαρακτηρισμός δομής (ανάλυση XRD)

Η κρυσταλλική δομή των καταλυτών σε μορφή σκόνης, προσδιορίστηκε με βάση τη μέθοδο της περίθλασης των ακτίνων X (XRD), σε ένα περιθλασίμετρο τύπου Siemens D 500 στα 40 kV και 30 mA με χρήση λυχνίας Cu ακτινοβολίας K α ($\lambda=0.154\text{nm}$). Η καταγραφή των ακτινογραφημάτων, πραγματοποιήθηκε στο φάσμα $2\theta=10-80^\circ$ με ρυθμό σάρωσης $0.04^\circ/2s$. Η Εξίσωση Scherrer, χρησιμοποιήθηκε για τον καθορισμό του μέγεθους των κρυσταλλιτών των διαφόρων φάσεων με βάση τις πιο έντονες κορυφές περίθλασης.

7.2.2.3 Μορφολογικός χαρακτηρισμός (SEM)

Η μορφολογία των φρέσκων, καθώς επίσης και των γηρασμένων καταλυτών, εξετάστηκε με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) σε μικροσκόπιο τύπου JEOL

6300, το οποίο διαθέτει και σύστημα ανάλυσης της ενέργειας διασποράς ακτινών-Χ (EDX Oxford Σύνδεσμος ISIS-2000) για τον τοπικό προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης.

7.2.2.4 Χαρακτηρισμός οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων (H_2 -TPR)

Τα πειράματα της θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής H_2 (TPR), πραγματοποιήθηκαν σε ένα σύστημα ροής αερίου εξοπλισμένο με ένα τετραπολικό φασματογράφο μάζας (Omnistar, Balzers). Σε ένα τυπικό πείραμα TPR, περίπου 100 mg δείγματος τοποθετούνται σε ένα μικροαντιδραστήρα ροής από χαλαζία και θερμαίνονται στους 900 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min που πραγματοποιείται με μίγμα αερίων 5% H_2/He και συνολική ροή 50 cm^3/min . Τα δείγματα, υποβάλλονται σε προεκατεργασία στους 600 °C για 1 h υπό ροή 5% O_2/He και στη συνέχεια, ψύχονται σε θερμοκρασία δωματίου, πριν από την έναρξη της διαδικασίας απόκτησης των TPR φασμάτων.

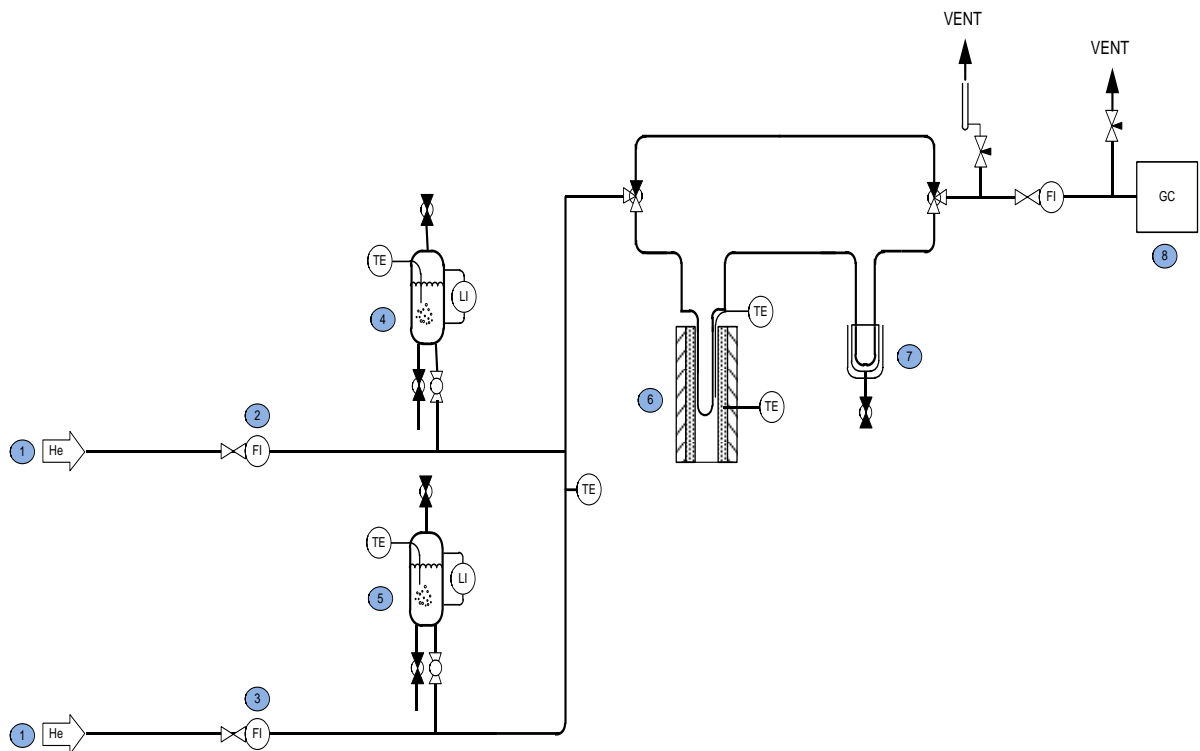
7.2.2.5 Επιφανειακός χαρακτηρισμός (XPS)

Τα συγκεκριμένα πειράματα, διεξήχθησαν σε ένα σύστημα υπερ-υψηλού κενού (UHV), το οποίο προκύπτει από τη συνδεσμολογία μεταξύ των τμημάτων εισόδου του δείγματος, της προετοιμασίας του δείγματος καθώς και του θαλάμου ανάλυσης. Η πίεση βάσης-αναφοράς και στους δύο θαλάμους, ήταν 1×10^{-9} mbar. Μία μη μονοχρωματική $Al K_{\alpha}$ γραμμή ακτινοβολίας 1486.6 eV και ένας αναλυτής ενέργειας των 97 eV, που προσδίδουν ένα πλήρες πλάτος στο μισό περίπου του μέγιστου (FWHM) των 1.7 eV για την $Au 4f_{7/2}$ κορυφή, χρησιμοποιήθηκαν για όλες τις μετρήσεις XPS. Οι πυρήνες του φασματικού επιπέδου XPS, αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας ένα εξάρτημα, το οποίο μπορεί να αποσυνθέσει κάθε φάσμα σε μεμονωμένες μικτές κορυφές, τύπου Gaussian-Lorentzian, μετά από αφαίρεση του υποβάθρου Shirley. Η βαθμονόμηση της κλίμακας της κινητικής ενέργειας του αναλυτή, διεξήχθη σύμφωνα με το ASTM E-902-88. Η κλίμακα της ενέργειας σύνδεσης (BE), βαθμονομήθηκε εκχωρώντας την κύρια κορυφή $C1s$ ως 284.8 eV. Τα δείγματα βρίσκονταν σε μορφή σκόνης, ενώ συμπιέστηκαν σε δισκία πάχους 1 mm και διαμέτρου 1 cm, πριν εισαχθούν εντός της διάταξης του υψηλού κενού.

7.3 Μετρήσεις καταλυτικής ενεργότητας

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την αντίδραση ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου (SR), απεικονίζεται στο Σχήμα 7.1. και αποτελείται από (α) το σύστημα τροφοδοσίας των υγρών αντιδρώντων, (β) τον καταλυτικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης σχήματος U από quartz (εσωτερικής διαμέτρου 9.6 mm), (γ) το σύστημα θέρμανσης του

Παραγωγή υδρογόνου μέσω ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου σε καταλύτες Cu υποστηριγμένους σε καθαρά οξείδια σπάνιων γαιών (REOs) αντιδραστήρα, των κορεστών και των γραμμών τροφοδοσίας, και (δ) το σύστημα ανάλυσης των αερίων αντιδρώντων και προϊόντων.



Σχήμα 7.1: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης. Γραμμή τροφοδοσίας He (1), Ροόμετρα μάζας για τη ροή του He (2)-(3), Κορεστής $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ (4), Κορεστής H_2O (5), Σύστημα θέρμανσης αντιδραστήρα (6), Συμπυκνωτής (7), Σύστημα ανάλυσης αερίων (8).

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, ένα μίγμα από ατμούς $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ και υδρατμούς, συγκεκριμένης αναλογίας $\text{H}_2\text{O}/i\text{-C}_8\text{H}_{18}$, τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα, με τη βοήθεια φέροντος αερίου (He, 99.999% καθαρότητας, Air Liquide), διαμέσου των κορεστών που περιείχαν υγρό $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ (99.5% καθαρότητας, Riedel-de Haen) και διπλά απεσταγμένο νερό. Η ποσότητα του καταλύτη που χρησιμοποιείται σε κάθε πείραμα, είναι 250 mg, τα οποία αραιώνονται με ίση ποσότητα quartz (συνολικός όγκος κλίνης $\sim 0.45 \text{ cm}^3$) κοκκομετρίας ίσης με την αντίστοιχη των καταλυτικών σωματιδίων. Η συνολική ογκομετρική ροή διατηρείται σταθερή και ίση με $150 \text{ cm}^3/\text{min}$, αντιστοιχώντας σε τιμές W/F και GHSV ίσες με 0.1 g.s/cm^3 και 21000 h^{-1} , αντίστοιχα.

Τα αντιδρώντα και τα προϊόντα, αναλύθηκαν σε έναν on-line αέριο χρωματογράφο (HP 6890), ο οποίος είναι εφοδιασμένος με δύο στήλες (Poraplot Q και Molecular Sieve 5A) σε διαμόρφωση σειράς (bypass) και δύο ανιχνευτές (thermal conductivity και flame ionization).

Κεφάλαιο 7ο

Ο διαχωρισμός των H₂, CH₄, και CO, πραγματοποιούνταν σε χρωματογραφική στήλη Molecular Sieve 5A (10 ft x 1/8 in), ενώ τα αέρια CO₂, H₂O, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, C₃H₆, n-βουτάνιο, ισο-πεντάνιο, n-εξάνιο, και οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες (C₂-C₆), διαχωρίζονταν στη χρωματογραφική στήλη Poraplot Q (10 ft x 1/8 in).

Η καταλυτική απόδοση εκφράζεται μέσω της μετατροπής του ισο-οκτανίου (X_{i-C₈H₁₈}), της εκλεκτικότητας του προϊόντος (S_i) και της απόδοσης (Y_i) τα οποία ορίζονται ως ακολούθως:

$$X_{i-C_8H_{18}} (\%) = \frac{[i-C_8H_{18}]_{inlet} - [i-C_8H_{18}]_{outlet}}{[i-C_8H_{18}]_{inlet}} \times 100 \quad (7.1)$$

$$S_i = \frac{r_i}{\sum r_i} \quad (7.2)$$

$$Y_i = X_{i-C_8H_{18}} \cdot S_i \quad (7.3)$$

όπου r_i, είναι ο ρυθμός σχηματισμού του προϊόντος i, λαμβάνοντας υπόψη τις ακόλουθες σημαντικές οντότητες στο ρεύμα των προϊόντων: H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₃H₆ και C₄⁺. Σε όλες τις περιπτώσεις, ο ρυθμός σχηματισμού r_i του προϊόντος i, υπολογίστηκε με βάση τη σχετική % v/v συγκέντρωση του ρεύματος εξόδου, σύμφωνα με την παρακάτω Εξίσωση:

$$r_i (\text{mol/s}) = \frac{\text{Concentration}(\%v/v) \cdot F_T (\text{cm}^3/\text{min})}{100 \cdot 60 (\text{s/min}) \cdot v_m (\text{cm}^3/\text{mol})} \quad (7.4)$$

όπου F_T, είναι ο συνολικός ρυθμός εκροής και V_m, είναι ο όγκος που καταλαμβάνει 1 mol αέριου προϊόντος σε 298K και 1 bar.

7.4 Θερμοδυναμική ανάλυση

Ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και των πιθανών προϊόντων της αντίδρασης σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας, πραγματοποιείται βάση της μεθόδου της ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, G. Για ένα ιδανικό σύστημα, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs δίνεται από τη σχέση:

$$G^t = \sum_{i=1}^N n_i \overline{G}_i = \sum_{i=1}^N n_i \overline{\mu}_i = \sum_{i=1}^N n_i G_i^o + RT \sum_{i=1}^N n_i \ln \frac{\phi_i y_i P}{P_i^o} \quad (7.5)$$

Παραγωγή υδρογόνου μέσω ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου σε καταλύτες Cu υποστηριγμένους σε καθαρά οξειδία σπάνιων γαιών (REOs) όπου T , είναι η θερμοκρασία, R , είναι η σταθερά των ιδανικών αερίων, P , είναι η συνολική πίεση και n_i , μ_i , ϕ_i , y_i , και P_i , είναι οι αριθμοί των mole, τα χημικά δυναμικά, οι συντελεστές πιητικότητας, τα μοριακά κλάσματα, και οι μερικές πιέσεις, αντιστοίχως, του συστατικού i . Οι παύλες, δηλώνουν τις μέσες τιμές. Η G_i , τίθεται ίση με το μηδέν, κατά την αρχική κατάσταση για όλα τα συστατικά. Η παρουσία ενός αδρανούς αερίου (He), ερμηνεύεται από τη σχέση $\sum P_i < P$. Οι ελάχιστες τιμές για τα G και G_i , υπολογίζονται με τη μέθοδο των απροσδιόριστων πολλαπλασιαστών Lagrange [35]. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν εντός της θερμοκρασιακής περιοχής 600-800 °C, για ατμοσφαιρική πίεση και συγκεντρώσεις εισόδου i -C₈H₁₈ και H₂O 1.5 και 36%, αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας το λογισμικό Aspen Plus (Aspen Technology, Inc, USA). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο στερεός άνθρακας, δεν ελήφθη υπόψη στους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς.

7.5 Αποτελέσματα και συζήτηση

7.5.1 Μελέτες χαρακτηρισμού

7.5.1.1 Μελέτες χαρακτηρισμού υφής (ανάλυση BET)

Στον Πίνακα 7.1, παρουσιάζονται τα μορφολογικά χαρακτηριστικά (ειδική επιφάνεια BET, συνολικός όγκος πόρων, μέση διάμετρος πόρων) όλων των υπό εξέταση καταλυτών, συμπεριλαμβανομένου και του καταλύτη Cu/CeO₂ (800), όπως αυτά προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο BET. Είναι εμφανής η ανωτερότητα των καταλυτών Cu/CeO₂, από άποψη ειδικής επιφάνειας BET (44.6 m²/g) και συνολικού όγκου πόρων (0.15 cm³/g).

Οι υπόλοιποι καταλύτες που έχουν υποστηριχτεί σε REOs, παρουσίασαν σημαντικά χαμηλότερες τιμές ειδικής επιφάνειας BET, καθώς και συνολικού όγκου πόρων, ακολουθώντας την εξής σειρά: Cu/CeO₂ > Cu/Gd₂O₃ > Cu/Pr₆O₁₁ > Cu/Sm₂O₃ > Cu/La₂O₃ > Cu/Nd₂O₃. Όσον αφορά την επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης, από τη σύγκριση των δειγμάτων Cu/CeO₂ και Cu/CeO₂ (800), είναι προφανές ότι η πύρωση στους 800 °C οδηγεί σε μέτριου βαθμού τροποποιήσεις των χαρακτηριστικών υφής. Πιο συγκεκριμένα, η ειδική επιφάνεια BET και ο συνολικός όγκος των πόρων, μειώθηκαν από 44.6 m²/gr και 0.15 cm³/gr σε 24.5 m²/gr και 0.11 cm³/gr, αντίστοιχα.

Επιπλέον, η προσθήκη Cu στο υπόστρωμα της CeO₂, είχε δυσμενή επίδραση στα χαρακτηριστικά υφής, η οποία επιδεινώνεται περαιτέρω με αύξηση της φόρτισης σε Cu (Πίνακας 7.1). Ωστόσο, αυτή η τάση δεν είναι σαφής για την περίπτωση των 20 και 25% κ.β. Cu/CeO₂ δειγμάτων. Αυτό μπορεί, ενδεχομένως, να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη τη

διαφορά στα μεγέθη των κρυσταλλιτών του CuO και CeO₂, όπως προκύπτει από τα φάσματα XRD (Πίνακας 7.2). Το μέγεθος του CuO, είναι περίπου πέντε φορές υψηλότερο από το αντίστοιχο του CeO₂, υποδηλώνοντας κάποιο διαχωρισμό των ειδών χαλκού, με ταυτόχρονο σχηματισμό μεγάλων σωματιδίων CuO πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη.

Υπό αυτές τις συνθήκες, θα περίμενε κανείς μία σημαντική μείωση της ειδικής επιφάνειας, για την περίπτωση της χαμηλής φόρτισης σε Cu, λόγω κάποιας ενδεχόμενης “έμφραξης” των πόρων του υποστρώματος από τον εμποτισθέντα Cu. Ωστόσο, η μείωση αυτή, δεν είναι μονότονη, δεδομένου ότι πάνω από ένα ορισμένο ποσοστό φόρτισης σε Cu, ο σχηματισμός μεγάλων σωματιδίων CuO, παρεμποδίζει την περαιτέρω διασπορά των ειδών Cu και κατά συνέπεια, οποιαδήποτε περαιτέρω μείωση της ειδικής επιφάνειας BET [36].

Πίνακας 7.1: Χαρακτηριστικά υφής των καταλυτών Cu/REOs.

Δείγμα	Ειδική επιφάνεια (m ² /gr)	Συνολικός όγκος πόρων (cm ³ /gr)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)
CeO ₂	71.5	0.27	15.4
15% κ.β. Cu/CeO ₂	51.6	0.17	13.2
20% κ.β. Cu/CeO ₂	44.6	0.15	13.1
20% κ.β. Cu/CeO ₂ (800)	24.5	0.11	18.0
25% κ.β. Cu/CeO ₂	44.9	0.14	12.4
20% κ.β. Cu/La ₂ O ₃	11.3	0.06	23.5
20% κ.β. Cu/Pr ₆ O ₁₁	15.0	0.08	22.7
20% κ.β. Cu/Nd ₂ O ₃	6.5	0.03	16.3
20% κ.β. Cu/Sm ₂ O ₃	13.3	0.06	17.0
20% κ.β. Cu/Gd ₂ O ₃	20.9	0.10	19.8

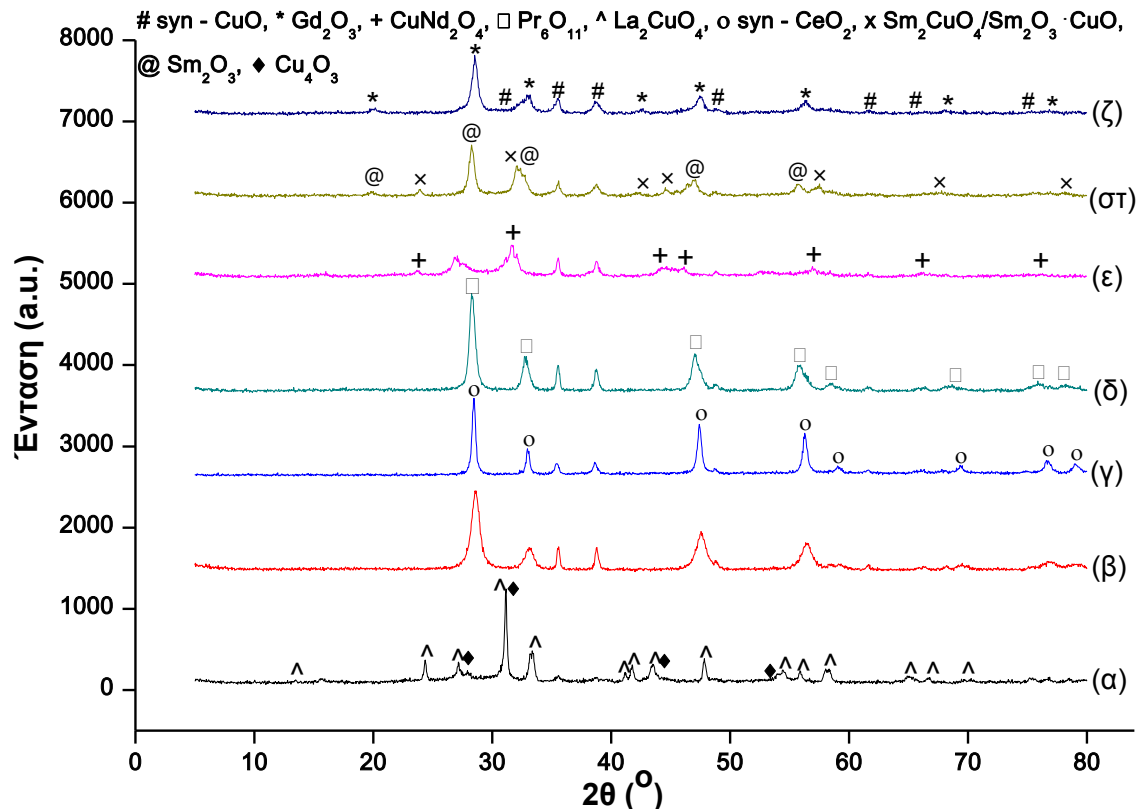
7.5.1.2 Μελέτες χαρακτηρισμού δομής (ανάλυση XRD)

Το Σχήμα 7.2, παρουσιάζει τα φάσματα XRD των καταλυτών Cu/REOs που έχουν πυρωθεί στους 600 °C, καθώς επίσης και του δείγματος Cu/CeO₂ (800). Ο Πίνακας 7.2, απεικονίζει τις φάσεις που ανιχνεύθηκαν για κάθε δείγμα, τις παραμέτρους πλέγματός τους, καθώς επίσης και το κατά προσέγγιση μέγεθος των κρυσταλλιτών, το οποίο προσδιορίζεται με βάση την ανάλυση Scherrer. Παρ’ όλο που το μέγεθος των κρυσταλλιτών δεν είναι δυνατό να εκτιμηθεί με μεγάλη ακρίβεια με την ανάλυση Scherrer, ωστόσο όμως, μπορεί να ληφθεί μια σχετική εικόνα σχετικά με την επίδραση του υποστρώματος στα δομικά χαρακτηριστικά.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.2, ο Cu κρυσταλλώθηκε στη μονοκλινική δομή CuO-tenorite σε όλους τους καταλύτες Cu/REOs. Ωστόσο, το μέγεθος των κρυσταλλιτών των καταλυτών, εξαρτάται από τη φύση του υποστρώματος, βάση της ακόλουθης σειράς: La₂O₃ > CeO₂ > Pr₆O₁₁ > Nd₂O₃ > Sm₂O₃ > Gd₂O₃. Σε γενικές γραμμές, το μέγεθος του CuO, ακολούθησε την

Παραγωγή υδρογόνου μέσω ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου σε καταλύτες Cu υποστηριγμένους σε καθαρά οξείδια σπάνιων γαιών (REOs)

ίδια τάση με το μέγεθος των στοιχείων των σπάνιων γαιών, υποδηλώνοντας μια στενή αλληλεπίδραση του Cu με το φορέα του οξειδίου. Η πύρωση του καταλύτη Cu/CeO₂ στους 800 °C, αυξάνει τα μεγέθη των κρυσταλλιτών των CuO και ιδιαίτερα των CeO₂, γεγονός που συνεπάγεται έντονη πυροσυσσωμάτωση, κατά την αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης. Το τελευταίο, βρίσκεται σε συμφωνία και με τη χαμηλή ειδική επιφάνεια του καταλύτη Cu/CeO₂ (800), όπως απεικονίζεται στον Πίνακα 7.1.



Σχήμα 7.2: Φάσματα XRD καταλυτών α) Cu/La₂O₃, β) Cu/CeO₂, γ) Cu/CeO₂ (800), δ) Cu/Pr₆O₁₁, ε) Cu/Nd₂O₃, σ) Cu/Sm₂O₃ και ζ) Cu/Gd₂O₃.

Οι REOs φορείς Διμητρία, Πρασεοδύμια, Γαδολίνια, και Σαμάρια, κρυσταλλώνονται στην αναμενόμενη κυβική δομή ως καθαρά οξείδια, δηλαδή, ως CeO₂, Pr₆O₁₁, Gd₂O₃ και Sm₂O₃, αντίστοιχα. Στους Cu/REOs καταλύτες με χαμηλή ειδική επιφάνεια, πιθανώς να έλαβε χώρα μια ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ του Cu και του φορέα του οξειδίου, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μικτών φάσεων Ln₂CuO₄ (Ln: Nd, La, Sm), με το μέγεθος των κρυσταλλιτών τους να ακολουθεί την ίδια σειρά με το μέγεθος του αντίστοιχου στοιχείου της σπάνιας γαίας. Είναι, ακόμη, ενδιαφέρον ότι στην περίπτωση των καταλυτών που έχουν υποστηριχτεί σε Νεοδύμια και Λάνθανα, οι κρυσταλλικές δομές των αντίστοιχων καθαρών οξειδίων (bare oxides), απουσιάζουν εντελώς από τα φάσματα XRD.

Πίνακας 7.2: XRD χαρακτηριστικά των καταλυτών Cu/REOs.

Δείγματα	Φάση	Μέγεθος Κρυσταλλίτη (nm)	Πλέγμα	Πλεγματικές Παράμετροι
Cu/La ₂ O ₃	CuO	47.11	Μονοκλινές	a=0.468830 nm, b=0.342290 nm, c=0.513190 nm, β=99.506°
	La ₂ CuO ₄	38.63	Ορθορομβικό	a=0.535560 nm, b=0.540110 nm, c=1.314900 nm, β=90°
	Cu ₄ O ₃	8.70	Τετραγωνικό	a=0.583700 nm, b=0.583700 nm, c=0.993200 nm, β=90°
Cu/CeO ₂	CuO	43.49	Μονοκλινές	a=0.468830 nm, b=0.342290 nm, c=0.513190 nm, β=99.506°
	CeO ₂	9.32	Κυβικό	a=0.541134 nm; β=90°
Cu/CeO ₂ (800)	CuO	45.29	Μονοκλινές	a=0.468830 nm; b=0.342290 nm; c=0.513190 nm; β=99.506°
	CeO ₂	18.71	Κυβικό	a=0.541134 nm, β=90°
Cu/Pr ₆ O ₁₁	CuO	38.37	Μονοκλινές	a=0.468830 nm, b=0.342290 nm, c=0.513190 nm, β=99.506°
	Pr ₆ O ₁₁	13.40	Κυβικό	a=0.546950 nm, β=90°
Cu/Nd ₂ O ₃	CuO	33.47	Μονοκλινές	a=0.468830 nm, b =0.342290 nm, c=0.513190 nm, β=99.506°
	Nd ₂ CuO ₄	21.55	Τετραγωνικό	a=0.394366 nm, b=0.394366 nm, c=1.216930 nm, β=90°
Cu/Sm ₂ O ₃	CuO	16.52	Μονοκλινές	a=0.468830 nm, b=0.342290 nm, c=0.513190 nm, β=99.506°
	Sm ₂ O ₃	14.64	Κυβικό	a=1.093060 nm, β=90°
	Sm ₂ CuO ₄	13.30	Τετραγωνικό	a=0.390500 nm, b=0.390500 nm, c=1.193800 nm, β=90°
Cu/Gd ₂ O ₃	CuO	15.11	Μονοκλινές	a=0.468830 nm, b=0.342290 nm, c=0.513190, β=99.506°
	Gd ₂ O ₃	12.77	Κυβικό	a=1.081300 nm, β=90°

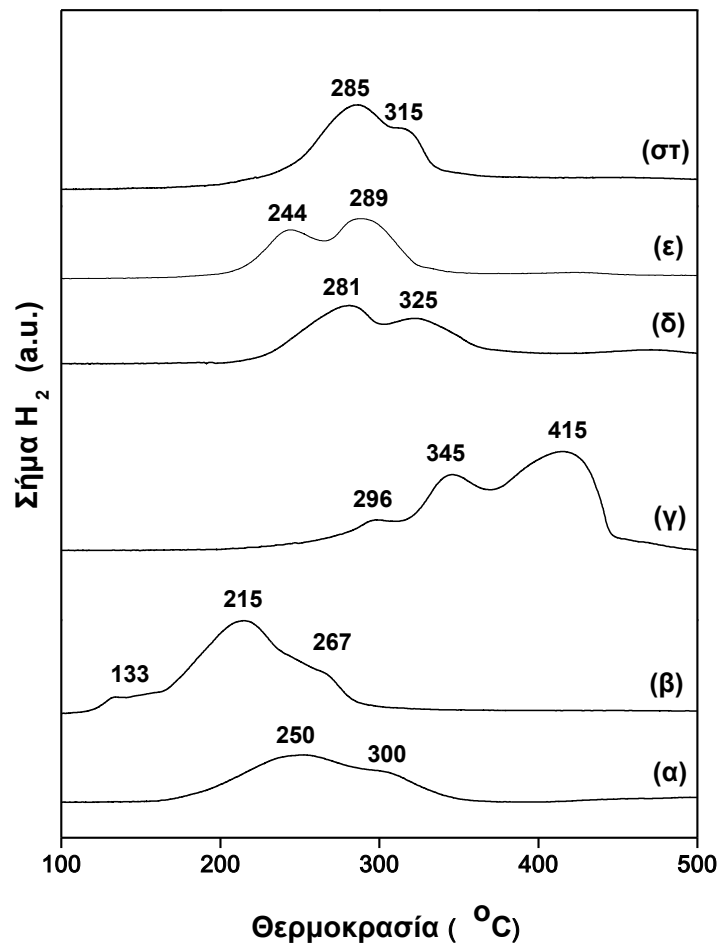
7.5.1.3 Μελέτες θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής H₂ (ανάλυση TPR)

Πραγματοποιήθηκαν επίσης μελέτες θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής H₂ (TPR), με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης του είδους του υποστρώματος στην αναγωγική ικανότητα των καταλυτών Cu/REOs.

Το Σχήμα 7.3, απεικονίζει τα θερμο-αναγωγικά προφίλ των καταλυτών Cu υποστηριγμένων σε REOs από άποψη ανάκτησης υδρογόνου, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Οι μέγιστες θερμοκρασίες στις οποίες παρατηρείται η μέγιστη κατανάλωση H₂, καθώς επίσης και το συνολικό ποσό του υδρογόνου που καταναλώθηκε μέχρι τους 500 °C, παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.3. Το οξειδίο του Cu, εμφανίζει δύο αναγωγικές κορυφές σε θερμοκρασία 300 °C, που αντιστοιχούν στην αναγωγή του CuO και του Cu₂O σε μεταλλικό Cu [37]. Η παρουσία των δύο αναγωγικών σημάτων αναγωγής, μπορεί επίσης, μερικές φορές, να αποδοθεί στη σταδιακή αναγωγή του οξειδίου του χαλκού (Cu²⁺→Cu⁺→Cu⁰) [38] ή στην παρουσία ειδών Cu με διαφορετική αναγωγική ικανότητα [39]. Σε αντίθεση, τα καθαρά REOs οξείδια,

Παραγωγή υδρογόνου μέσω ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου σε καταλύτες Cu υποστηριγμένους σε καθαρά οξείδια σπάνιων γαιών (REOs)

χαρακτηρίζονται από χαμηλότερη αναγωγική ικανότητα και από αναγωγικές κορυφές που αντιστοιχούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Για παράδειγμα, τα οξείδια του Pr, Sm, και La, παρουσιάζουν TPR προφίλ με μέγιστα ποσοστά αναγωγής στις θερμοκρασίες των 500, 750, και 800 °C, αντίστοιχα [40, 41], ενώ η CeO_2 [42, 43], χαρακτηρίζεται από δύο αναγωγικές κορυφές στις θερμοκρασίες των 550 και 800 °C. Η κορυφή χαμηλής θερμοκρασίας, σχετίζεται με την αναγωγή του επιφανειακού κελύφους της δημητρίας, ενώ η κορυφή υψηλής θερμοκρασίας, αντιστοιχεί στην αναγωγή του οξυγόνου της κύριας μάζας της CeO_2 και στο σχηματισμό χαμηλότερων οξειδίων του δημητρίου [43]. Ωστόσο, η ενσωμάτωση του μετάλλου στο CeO_2 , διευκολύνει την αναγωγή του επιφανειακού οξυγόνου, μετατοπίζοντας τις TPR κορυφές σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [43].



Σχήμα 7.3: TPR προφίλ καταλυτών Cu υποστηριγμένων σε La_2O_3 (α), CeO_2 (β), Pr_6O_{11} (γ), Nd_2O_3 (δ), Sm_2O_3 , (ε), και Gd_2O_3 (στ).

Με βάση τα παραπάνω, οι επικαλυπτόμενες κορυφές που παρατηρούνται στους καταλύτες Cu/ CeO_2 , αποδίδονται κυρίως στην αναγωγή του επιφανειακού οξυγόνου του

υποστρώματος, καθώς επίσης και στην αναγωγή των ειδών του οξειδίου του Cu. Στο πλαίσιο αυτό, η κορυφή χαμηλής θερμοκρασίας που βρίσκεται στους 133 °C, αποδίδεται στην αναγωγή των ειδών Cu που σχετίζονται με τη CeO₂, ενώ οι επικαλυπτόμενες κορυφές στους 215 και 267 °C, αποδίδονται στα είδη Cu που δε συνδέονται στενά με τη CeO₂ [44]. Ωστόσο, η ποσότητα του H₂ που καταναλώνεται στην περίπτωση των Cu/CeO₂ καταλυτών (4.3 mmol/g, Πίνακας 7.3), έχει υπερβεί κατά πολύ τη θεωρητική ποσότητα που απαιτείται για την αναγωγή των ειδών CuO σε Cu⁰ (~2.5 mmol/g) υποδεικνύοντας, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [29], ότι η κατανάλωση του H₂ προχώρησε, επίσης, μέσω της απομάκρυνσης του αναγωγίμου οξυγόνου στην επιφάνεια της δημητριάς.

Κατά παρόμοιο τρόπο, τα TPR προφίλ των καταλυτών Cu/REOs, θα πρέπει να αποδοθούν στην υπέρθεση των αναγωγικών κορυφών Cu, καθώς επίσης και των REOs σχετιζόμενων αναγωγικών κορυφών. Παρ' όλ' αυτά, η αντικατάσταση του CeO₂, ως υπόστρωμα, με άλλους φορείς οξειδίων σπάνιων γαιών, οδηγεί σε μετατόπιση των TPR κορυφών προς υψηλότερες θερμοκρασίες. Αυτά τα αποτελέσματα, καταδεικνύουν ότι ο καταλύτης Cu/CeO₂, έχει ανώτερη αναγωγική ικανότητα, σε σύγκριση με άλλους καταλύτες που έχουν υποστηριχτεί σε REOs. Με βάση τη θερμοκρασία στην οποία παρατηρήθηκε η μέγιστη κατανάλωση H₂ (T_{max}), προέκυψε η ακόλουθη σειρά αναγωγικής ικανότητας για τους Cu/REO καταλύτες: CeO₂ > La₂O₃ > Nd₂O₃ ≈ Gd₂O₃ ≈ Sm₂O₃ > Pr₆O₁₁. Θα πρέπει ωστόσο να σημειωθεί ότι δεν παρατηρήθηκε κάποια συσχέτιση μεταξύ της θερμοκρασίας αναγωγής και του ποσού του H₂ που καταναλώθηκε σε κάθε περίπτωση (Πίνακας 7.3).

Πίνακας 7.3: TPR χαρακτηριστικά της θερμοκρασίας αναγωγής και της κατανάλωσης H₂ μέχρι τους 500°C, των καταλυτών Cu/REOs.

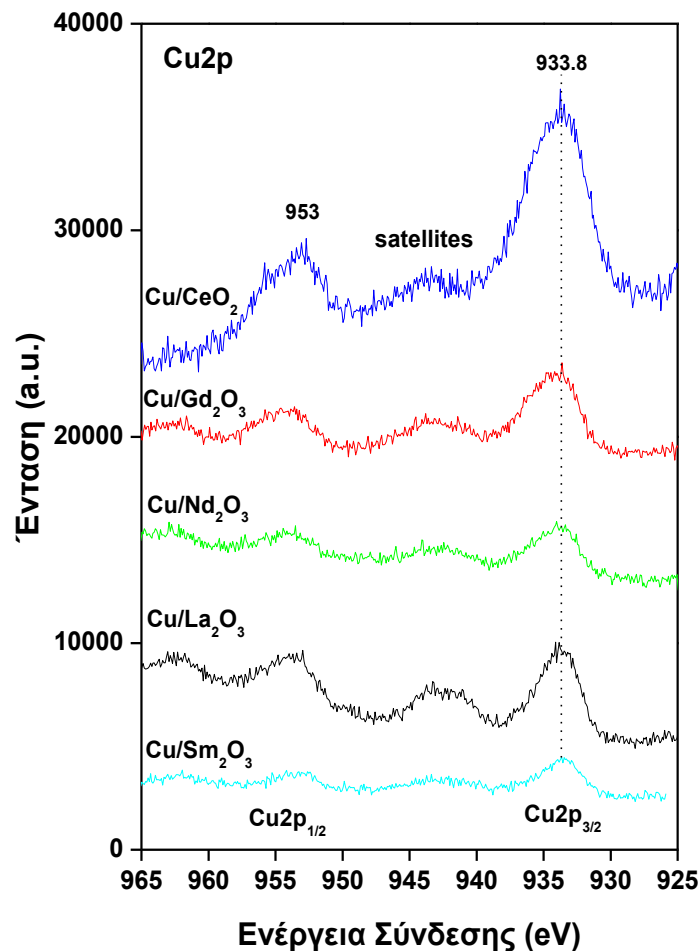
Καταλύτης	Θερμοκρασία κορυφών TPR-H ₂ (°C)			Κατανάλωση H ₂ (mmol/g)
Cu/La ₂ O ₃	-	250	300	2.9
Cu/CeO ₂	133	215	267	4.3
Cu/Pr ₆ O ₁₁	296	345	415	6.7
Cu/Nd ₂ O ₃	-	281	325	2.5
Cu/Sm ₂ O ₃	-	244	289	2.5
Cu/Gd ₂ O ₃	-	285	315	3.2

7.5.1.4 Μελέτες επιφανειακού χαρακτηρισμού (ανάλυση XPS)

Οι XPS μετρήσεις, διεξήχθησαν στους καταλύτες Cu/REOs με σκοπό τη λήψη πληροφοριών σχετικά με τις χημικές καταστάσεις των στοιχείων. Το Σχήμα 7.4, απεικονίζει τα φάσματα

Παραγωγή υδρογόνου μέσω ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου σε καταλύτες Cu υποστηριγμένους σε καθαρά οξείδια σπάνιων γαιών (REOs)

XPS της Cu2p περιοχής για τους Cu/REOs καταλύτες. Το φάσμα του καταλύτη Cu/Pr₆O₁₁, δε συμπεριλαμβάνεται, λόγω της επικάλυψης των Cu2p και Pr3d κορυφών. Όλα τα φάσματα, χαρακτηρίζονται από δύο κύριες κορυφές Cu2p_{1/2} στα 953 eV και Cu2p_{3/2} στα 933.8, καθώς και κάποιες δορυφορικές κορυφές (satellites) στο εύρος 942.2–944.9 eV, οι οποίες μπορούν να αποδοθούν σε πλήρως οξειδωμέν είδη Cu²⁺ [45-48]. Σύμφωνα με σχετικές μελέτες της βιβλιογραφίας, η ύπαρξη κύριων κορυφών Cu2p_{3/2} ενέργειας σύνδεσης (BE) περίπου στα 933–934.2 eV, σε συνδυασμό με την εμφάνιση των δορυφορικών κορυφών, μπορούν να αποδοθούν στη φάση CuO [45-48]. Έτσι, λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα από τις XPS αναλύσεις, η πλειοψηφία των ειδών Cu στους “φρέσκους” καταλύτες Cu/REOs, εμφανίζεται με τη μορφή ειδών Cu²⁺, ανεξάρτητα από τη φύση του υποστρώματος. Αυτή η παρατήρηση, βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με την απουσία των ειδών Cu⁺ σε προ-οξειδωμένα Cu/CeO₂ [49-51]. Η διοθενής κατάσταση του Cu, είναι επίσης σε συμφωνία με τα αποτελέσματα από τα φάσματα XRD, που υποδεικνύουν ότι ο χαλκός στους καταλύτες Cu/REOs υφίσταται είτε ως καθαρό οξείδιο (CuO) ή ως Ln₂CuO₄.



Σχήμα 7.4: Φάσματα XPS των καταλυτών 20% κ.β. Cu/REOs.

Η σύσταση της επιφάνειας των καταλυτών Cu/REOs, όπως προέκυψε από την ανάλυση XPS, παρουσιάζεται στον Πίνακα 7.4. Οι ατομικές ονομαστικές συγκεντρώσεις, συμπεριλαμβάνονται επίσης στον εν λόγω πίνακα για λόγους σύγκρισης. Η σύγκριση των τιμών που προέκυψαν από την ανάλυση XPS, καθώς και των ονομαστικών τιμών για τον Cu, αποκαλύπτουν μια σημαντική μείωση των επιφανειακών ειδών Cu για όλα τα δείγματα. Αυτό το γεγονός, αποδίδεται, κατά κύριο λόγο, στην υψηλή φόρτιση σε Cu (20% κ.β.), καθώς επίσης και στην επακόλουθη πυροσυσσωμάτωση των σωματιδίων Cu, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της σύνθεσης των καταλυτικών συστημάτων. Η ατομική συγκέντρωση (at%) του επιφανειακού Cu, κυμαίνεται από 7.5 έως 11.2%, σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις των δειγμάτων. Ωστόσο, πολύ χαμηλότερες ατομικές συγκεντρώσεις (2.77 at%,) βρέθηκαν στην περίπτωση των Cu/Pr₆O₁₁ καταλυτών. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε πιθανό εμπλουτισμό της επιφάνειας του καταλύτη με οξείδιο του πρασεοδυμίου Cu/Pr₆O₁₁, όπως άλλωστε καταδεικνύεται και από το υψηλότερο ποσοστό του Pr και του O στην εξωτερική επιφάνεια, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στην κύρια μάζα του καταλύτη.

Πίνακας 7.4: Ατομικές συγκεντρώσεις των συστατικών των καταλυτών 20% κ.β. Cu/REOs στην επιφάνεια (XPS) και στην κύρια μάζα (θεωρητικοί υπολογισμοί) του καταλύτη.

Δείγμα	XPS			Bulk		
	Cu	Λανθανίδες	O	Cu	Λανθανίδες	O
Cu/La ₂ O ₃	11.21	22.42	66.37	16.95	26.44	56.61
Cu/CeO ₂	8.16	34.01	57.83	15.55	22.97	61.48
Cu/Nd ₂ O ₃	7.52	31.35	61.13	17.31	26.15	56.54
Cu/Pr ₆ O ₁₁	2.77	34.60	62.63	16.05	23.96	59.98
Cu/Sm ₂ O ₃	7.58	36.1	56.32	17.72	25.83	56.46
Cu/Gd ₂ O ₃	8.34	32.05	59.61	18.16	25.47	56.37

7.5.2 Μελέτες καταλυτικής ενεργότητας

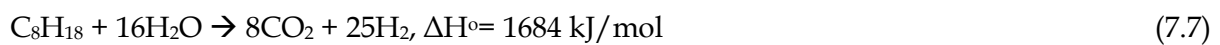
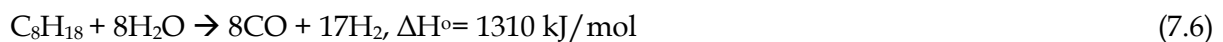
7.5.2.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση των προϊόντων αναμόρφωσης

Η αναμόρφωση του ισο-οκτανίου με H₂O, είναι μια πολύπλοκη διεργασία που περιλαμβάνει πολλές επιφανειακές αντιδράσεις, καθώς επίσης και κάποιες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην αέρια φάση, όπως είναι η πυρόλυση, η οξείδωση, η αναμόρφωση, η μεθανίωση και η αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό [52]. Σύμφωνα με το Savage [53], η παραγωγή του υδρογόνου, πραγματοποιείται μέσα από πολλαπλές αντιδράσεις πυρόλυσης, συμπεριλαμβανομένης της ομολυτικής διάσπασης του δεσμού C-C, του ανασυνδυασμού των ριζών, της κατάτμησης, του ισομερισμού, και της αφυδρογόνωσης. Η κατανομή των προϊόντων, καθορίζεται από την ισχύ των δεσμών O-H και C-C στις ενώσεις των αντιδρώντων και των ενδιάμεσων χημικών ειδών. Μια εναλλακτική προσέγγιση για την

Παραγωγή υδρογόνου μέσω ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου σε καταλύτες Cu υποστηριγμένους σε καθαρά οξείδια σπάνιων γαιών (REOs)

παραγωγή H₂ μέσω της ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου, προτάθηκε από τον Korasz και την ερευνητική του ομάδα [54], σύμφωνα με την οποία το ισο-οκτάνιο, διασπάται, αρχικά, μέσω της θερμόλυσης, σε ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες, οι οποίοι, στη συνέχεια, αναμορφώνονται από τους υδρατμούς στην επιφάνεια του καταλύτη. Στο πλαίσιο αυτό, έχει προταθεί το ακόλουθο απλοποιημένο σχήμα αντιδράσεων, που περιλαμβάνει τις αντιδράσεις αναμόρφωσης/διάσπασης, καθώς επίσης και κάποια δευτερεύοντα χημικά βήματα που αφορούν τα διάφορα ενδιάμεσα προϊόντα [13].

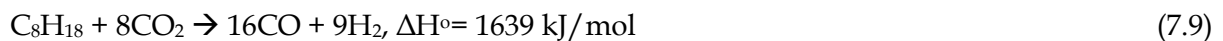
Αναμόρφωση με H₂O - Steam reforming:



Πυρόλυση:



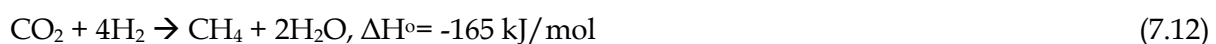
Ξηρή αναμόρφωση:



Αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό:



Αντίδραση μεθανίωσης:



Αντίδραση Boudouard:



Αεριοποίηση άνθρακα - Carbon gasification:



Το Σχήμα 7.5.A, απεικονίζει την επίδραση της θερμοκρασίας (600-800 °C), στους ρυθμούς σχηματισμού των κυριότερων προϊόντων, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης αναμόρφωσης

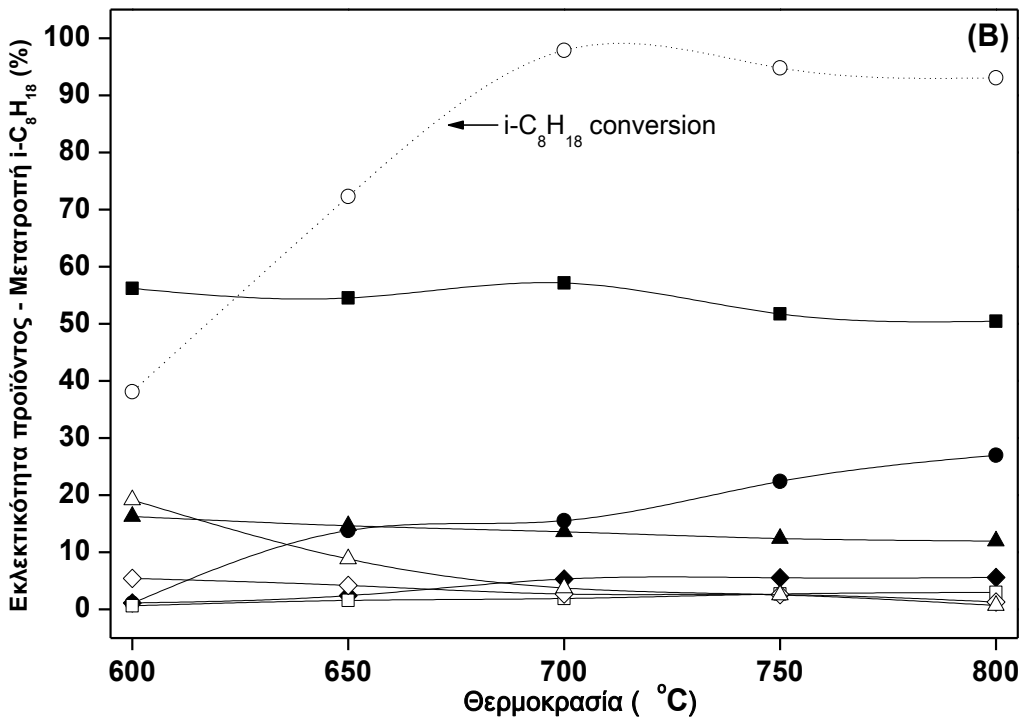
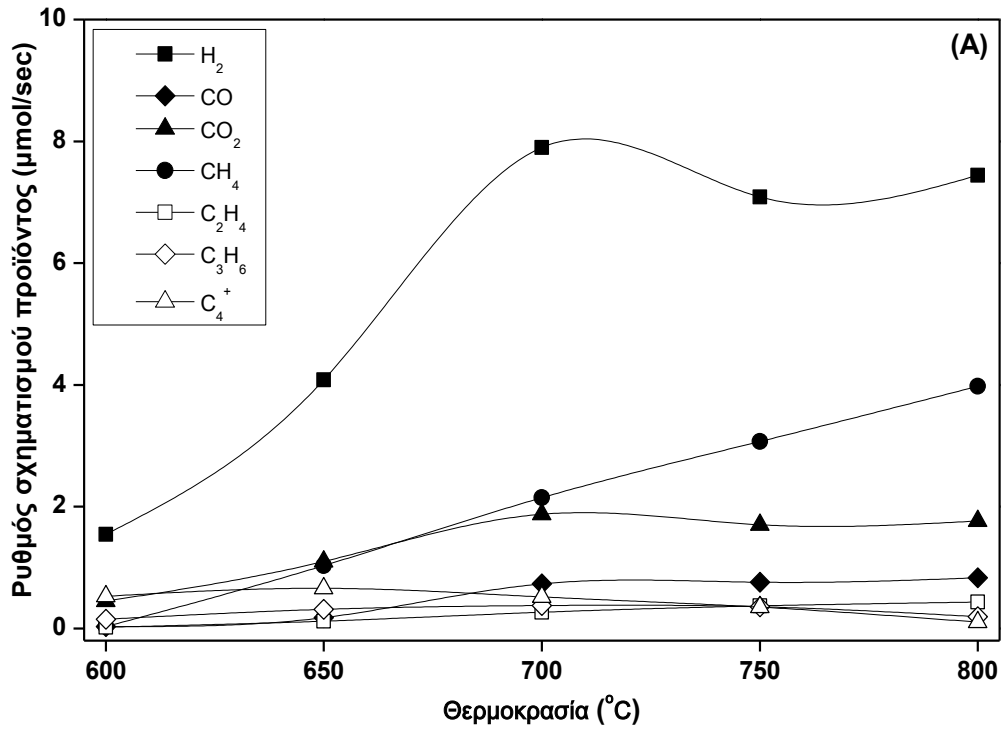
του $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ με H_2O σε καταλύτες Cu/CeO_2 για ογκομετρική παροχή τροφοδοσίας $150 \text{ cm}^3/\text{min}$ και λόγο τροφοδοσίας $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ ίσο με 3. Τα αντίστοιχα αποτελέσματα που αφορούν την επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα των προϊόντων, καθώς επίσης και τη μετατροπή του $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$, απεικονίζονται στο Σχήμα 7.5.B, ενώ τα σχετικά αποτελέσματα σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας, στην ίδια αναλογία $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$, φαίνονται στο Σχήμα 7.5.Γ. Αξίζει να τονιστεί ότι αν και υπάρχει μια ικανοποιητική συμφωνία μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των θεωρητικών υπολογισμών για τα περισσότερα από τα προϊόντα (Σχήμα 7.5), δεν ισχύει όμως το ίδιο και για την περίπτωση του H_2 και του CH_4 . Η εκλεκτικότητα του H_2 που προέκυψε από τα πειραματικά δεδομένα, είναι πάντα χαμηλότερη από την αντίστοιχη προβλεπόμενη θερμοδυναμική, ενώ το αντίθετο ισχύει για το CH_4 . Οι αντιφάσεις αυτές, μπορούν να αποδοθούν στον αποκλεισμό του σχηματισμού στερεού άνθρακα και/ή στις παράλληλες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην πραγματικότητα.

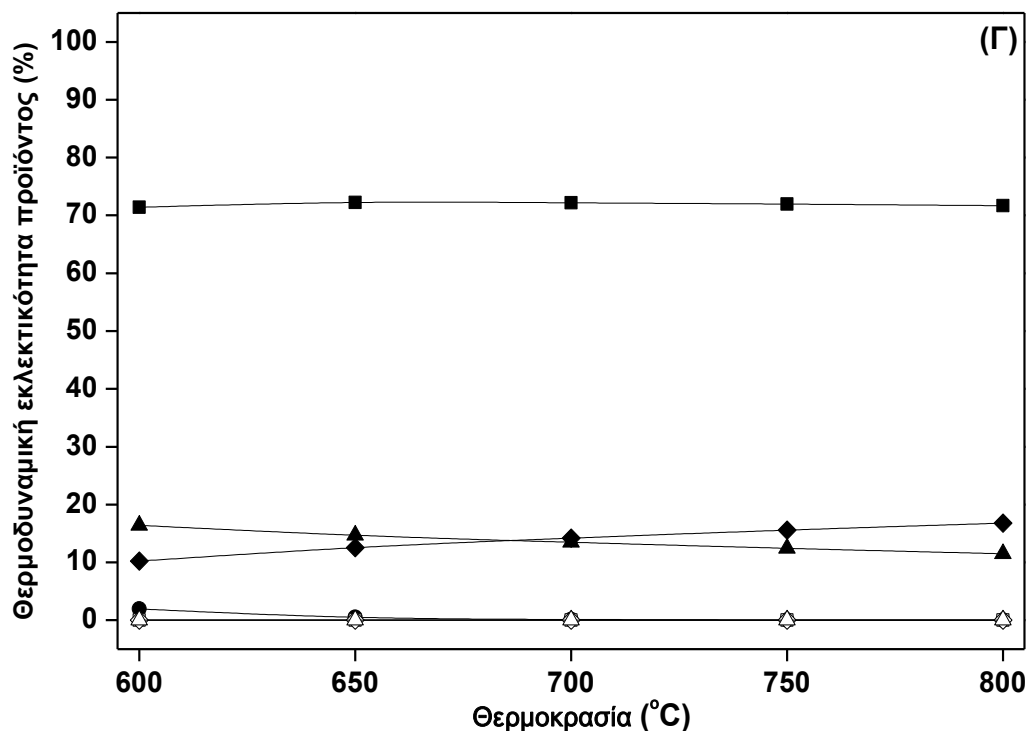
Τα προϊόντα που προκύπτουν από την αντίδραση αναμόρφωσης του $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ με ατμό, αποτελούνται κυρίως από H_2 , CO , CO_2 και CH_4 . Μικρότερες ποσότητες ακόρεστων υδρογονανθράκων ($\text{C}_2\text{-C}_6$), καθώς επίσης και ίχνη n -βουτανίου, iso -πεντανίου, και n -εξανίου, τα οποία προέρχονται, κατά βάση, από τη θερμική και καταλυτική διάσπαση του $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$, παρατηρήθηκαν επίσης σε θερμοκρασίες έως και $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Όπως παρατηρείται, τα ποσοστά σχηματισμού των κυριότερων προϊόντων, αυξάνονται, σχεδόν γραμμικά, μέχρι τη θερμοκρασία των $700 \text{ }^\circ\text{C}$, όπου και επιτυγχάνεται η πλήρης μετατροπή του $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ευνουούνται σημαντικά οι αντιδράσεις μεθανίωσης μεταξύ των ανθρακούχων ειδών (C , CO , CO_2) και του H_2 , με αποτέλεσμα τη μείωση των ρυθμών παραγωγής των CO_2 και H_2 και μια σχετική αύξηση του ποσοστού σχηματισμού του CH_4 . Θα πρέπει ωστόσο να σημειωθεί ότι ο ρυθμός παραγωγής του CO , παραμένει, σχεδόν, σταθερός σε υψηλές θερμοκρασίες, καταδεικνύοντας μια πιθανή ισορροπία μεταξύ του ρυθμού παραγωγής CO [αντιδράσεις (7.6), (7.9) και (7.15)] και κατανάλωσης CO [αντιδράσεις (7.10), (7.11) και (7.14)].

Από την άλλη, η παρατηρούμενη κατανομή των προϊόντων (Σχ. 7.5.B), βρίσκεται σε συμφωνία με την αντίστοιχη που προκύπτει κατά την ατμο-αναμόρφωση του iso -οκτανίου σε ένα δι-μεταλλικό καταλύτη υποστηριγμένο σε Al_2O_3 , ο οποίος έχει αναπτυχθεί από την InnovaTec [55]. Αξίζει επίσης να σημειωθεί, ότι η σχετική κατανομή των σημαντικότερων προϊόντων (H_2 , CH_4 , CO και CO_2), οφείλεται τόσο στις αντιδράσεις της αναμόρφωσης των

Παραγωγή υδρογόνου μέσω ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου σε καταλύτες Cu υποστηριγμένους σε καθαρά οξείδια σπάνιων γαιών (REOs)

υφισταμένων υδρογονανθράκων, όσο και στις αντιδράσεις της μεθανίωσης και της μετατόπισης του CO με ατμό.





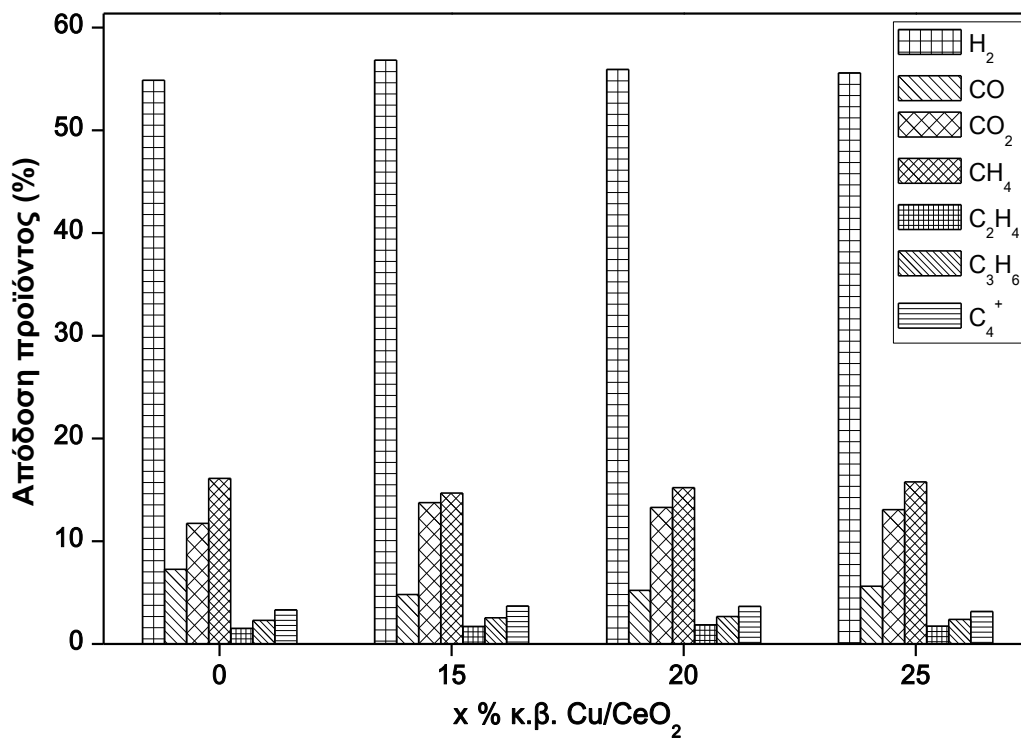
Σχήμα 7.5: Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό παραγωγής των προϊόντων (A) και στην εκλεκτικότητα (B) σε καταλύτες Cu/CeO₂ καθώς και σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας (Γ). Συνθήκες αντίδρασης: P_{i-C₈H₁₈}=1.5 kPa, P_{H₂O}=36 kPa, m_{cat}=250 mg, F_T=150 cm³/min.

7.5.2.2 Επίδραση της φόρτισης σε Cu

Το Σχήμα 7.6, παρουσιάζει την επίδραση της φόρτισης σε Cu στις αποδόσεις των κυριότερων προϊόντων σε θερμοκρασία 700 °C και σε αναλογία τροφοδοσίας H₂O/C ίση με 3/1. Είναι προφανές ότι τόσο οι απόλυτες αποδόσεις, όσο και η κατανομή των κυριότερων προϊόντων είναι ανεξάρτητες της φόρτισης σε μέταλλο, υποδεικνύοντας μη σημαντική επίδραση του Cu στην καταλυτική απόδοση προς παραγωγή H₂. Στις περιπτώσεις στις οποίες η φόρτιση σε Cu είναι 15% κ.β. και 20% κ.β., τα αποτελέσματα είναι σχεδόν ταυτόσημα, ενώ για την περίπτωση της 25% κ.β. φόρτισης σε Cu, η απόδοση προς H₂, μειώνεται κατά περίπου 7%. Είναι ακόμη ενδιαφέρον ότι η καθαρή CeO₂, επέδειξε εφάμιλλη καταλυτική συμπεριφορά, κατά την αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης, με εκείνη των υποστηριγμένων καταλυτών Cu/CeO₂, γεγονός που υποδεικνύει ότι η CeO₂ διαδραματίζει βασικό ρόλο στην όλη διαδικασία. Στο πλαίσιο αυτό, η βελτιωμένη καταλυτική συμπεριφορά κατά την αναμόρφωση των καταλυτών Ni/Al₂O₃ υποστηριγμένων σε CeO₂, σε σύγκριση με τους καταλύτες που δεν έχουν υποστηριχτεί σε CeO₂, αποδίδεται κυρίως στην εγγενή δραστηριότητα της CeO₂, η οποία είναι υπεύθυνη για το σχηματισμό πρόσθετων ποσοτήτων H₂ [56]. Θα πρέπει ωστόσο να σημειωθεί ότι, αν και η απόδοση σε H₂ της καθαρής CeO₂ είναι

Παραγωγή υδρογόνου μέσω ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου σε καταλύτες Cu υποστηριγμένους σε καθαρά οξείδια σπάνιων γαιών (REOs)

συγκρίσιμη με την αντίστοιχη των υποστηριγμένων σε CeO_2 καταλυτών, η συνολική κατανομή των προϊόντων είναι διαφορετική. Πιο συγκεκριμένα, το CO και το CH_4 ευνοούνται σημαντικά, σε βάρος του CO_2 , στην περίπτωση της καθαρής CeO_2 , σε αντίθεση πάντα με τους καταλύτες Cu/ CeO_2 . Επιπλέον, λαμβάνοντας υπόψη ότι ο καταλύτης που θα χρησιμοποιηθεί περαιτέρω ως ανοδικό ηλεκτρόδιο για εφαρμογές σε SOFCs άμεσης τροφοδοσίας με μίγματα $i\text{-C}_8\text{H}_{18}/\text{H}_2\text{O}$, θα πρέπει να διαθέτει, εκτός από υψηλές αποδόσεις προς παραγωγή H_2 , υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, η οποία παρέχεται κυρίως από την ενσωματωμένη φάση του Cu, επιλέχθηκε για τις υπόλοιπες πειραματικές μετρήσεις να υιοθετηθεί ποσοστό φόρτισης σε Cu ίσο με 20% [57].

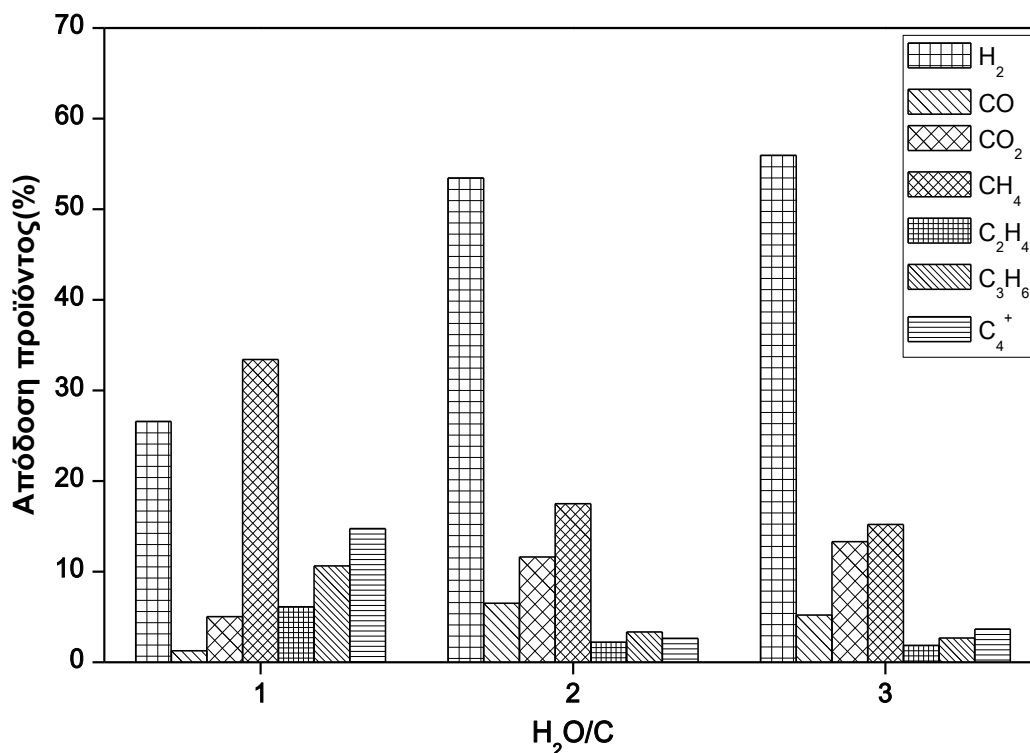


Σχήμα 7.6: Επίδρασης της φόρτισης σε Cu στην απόδοση των κυριότερων προϊόντων. Συνθήκες αντίδρασης: $T=700\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}}=1.5\text{ kPa}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}=36\text{ kPa}$, $m_{\text{cat}}=250\text{ mg}$, $F_1=150\text{ cm}^3/\text{min}$.

7.5.2.3 Επίδραση του λόγου τροφοδοσίας $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$

Το Σχήμα 7.7, παρουσιάζει την επίδραση του λόγου $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ (1-3) στις αποδόσεις των κυριότερων προϊόντων. Είναι εμφανές ότι σε συνθήκες περίσσειας H_2O ($\text{H}_2\text{O}/\text{C}=2$ ή 3), η απόδοση σε H_2 είναι σημαντικά υψηλότερη, σε σύγκριση με το στοιχειομετρικό μίγμα ($\text{H}_2\text{O}/\text{C}=1$), όπου ευνοείται σημαντικά η απόδοση προς CH_4 και ανώτερους υδρογονάνθρακες ($\text{C}_2\text{-C}_4^+$). Η συμπεριφορά αυτή, υποδηλώνει πως σε στοιχειομετρικές συνθήκες, ευνοείται ο σχηματισμός των προϊόντων της θερμικής και καταλυτικής πυρόλυσης,

λόγω του ότι περιορίζεται σημαντικά η ποσότητα του H₂O που είναι διαθέσιμη για περαιτέρω αντιδράσεις αναμόρφωσης-αεριοποίησης [9]. Τα καλύτερα αποτελέσματα, όσον αφορά την απόδοση προς παραγωγή H₂, επιτεύχθηκαν για λόγο H₂O/C ίσο με 3/1, ο οποίος, εν συνεχεία, χρησιμοποιήθηκε στις υπόλοιπες μετρήσεις όλων των καταλυτών Cu/REOs [13].



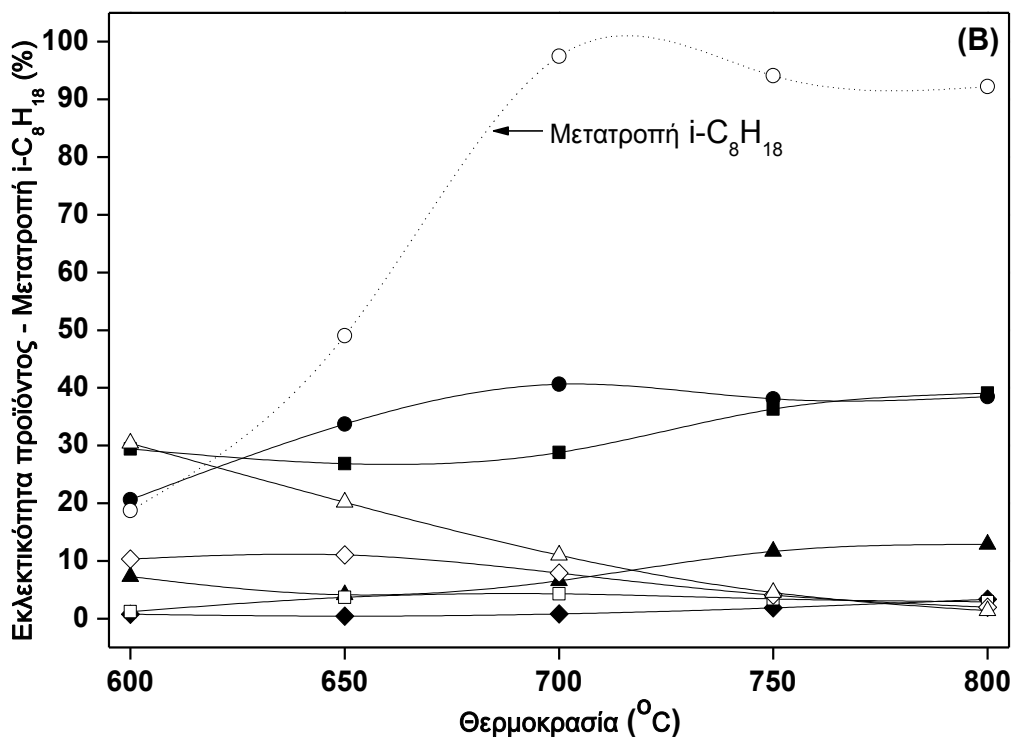
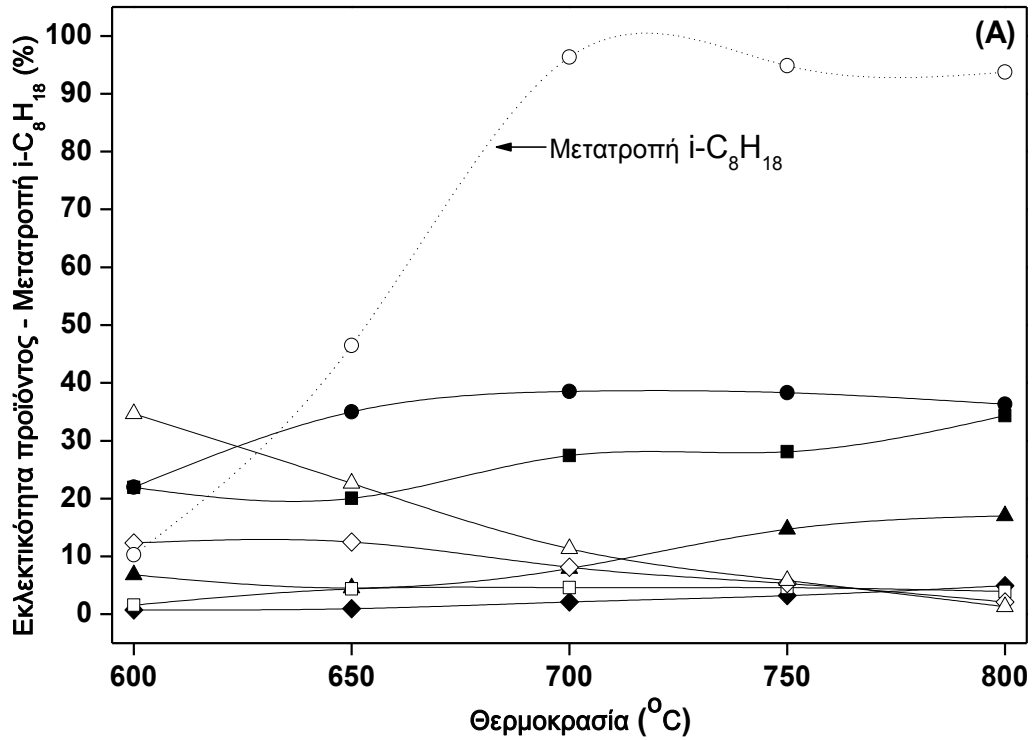
Σχήμα 7.7: Επίδραση του λόγου τροφοδοσίας H₂O/C στις αποδόσεις των κυριότερων προϊόντων. Συνθήκες αντίδρασης: T=700 °C, P_{i-C₈H₁₈}=1.5 kPa, P_{H₂O}=12, 24, 36 kPa, m_{cat}=250 mg, F_T=150 cm³/min.

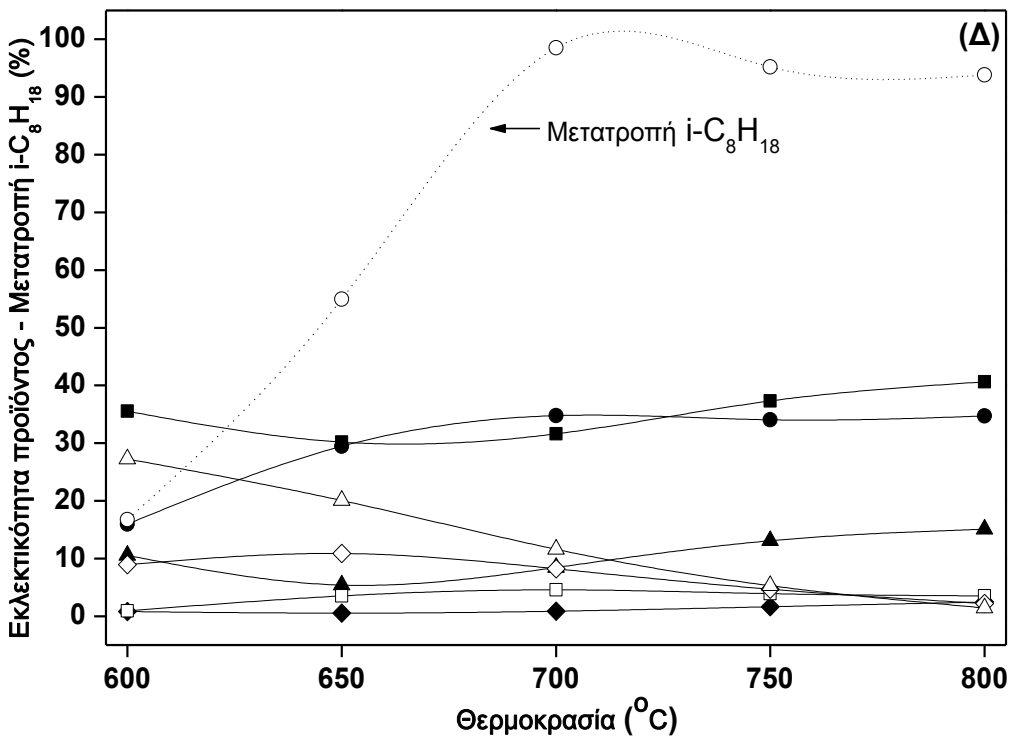
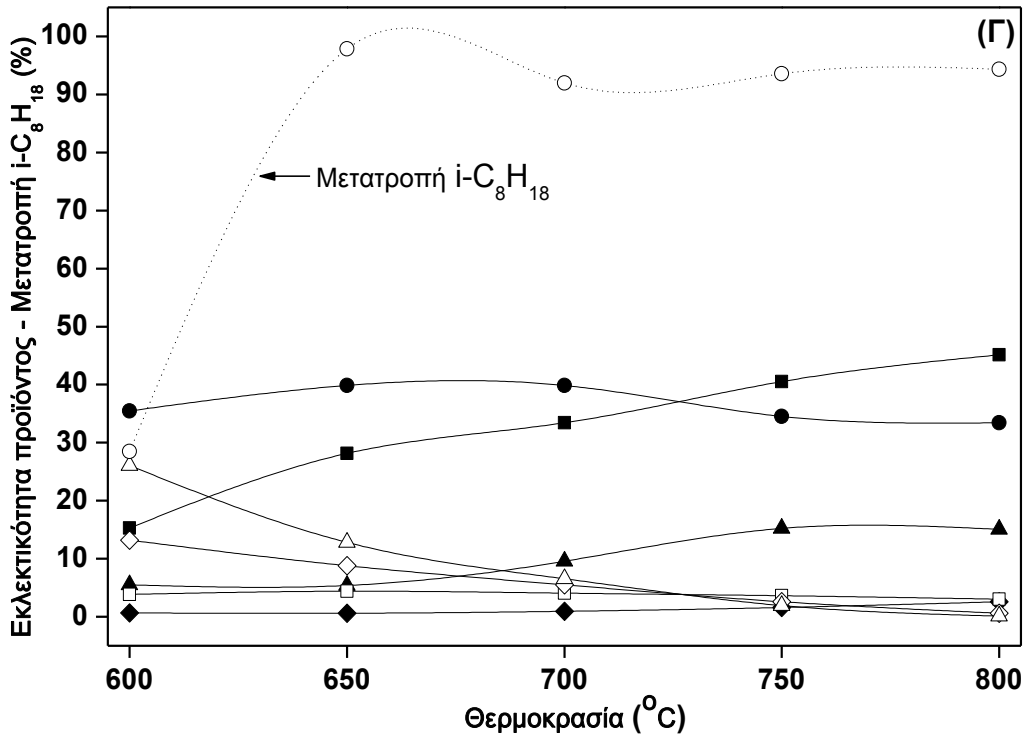
7.5.2.4 Επίδραση του φορέα (REOs)

Το Σχήμα 7.8, απεικονίζει την επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα των προϊόντων, καθώς επίσης και στη μετατροπή του i-C₈H₁₈ σε καταλύτες Cu υποστηριγμένους στα υπόλοιπα REOs που εξετάστηκαν, πιο συγκεκριμένα σε La₂O₃ (A), Pr₆O₁₁ (B), Nd₂O₃ (Γ), Sm₂O₃ (Δ) και Gd₂O₃ (E). Συγκρίνοντας αυτά τα αποτελέσματα με τα αντίστοιχα που πρέκυψαν από τους υποστηριγμένους καταλύτες σε CeO₂ (Σχήμα 7.5.A), είναι προφανές ότι την καλύτερη συμπεριφορά επέδειξε ο καταλύτης Cu/CeO₂, ο οποίος εμφάνισε αποδόσεις προς H₂ κατά 20-30 ποσοστιαίες μονάδες υψηλότερες, σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες, σε ολόκληρο το θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε. Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις, η απόδοση προς CH₄ και ανώτερους υδρογονάνθρακες, είναι σημαντικά υψηλότερη, σε βάρος της απόδοσης της αναμόρφωσης. Η ανωτερότητα του καταλύτη

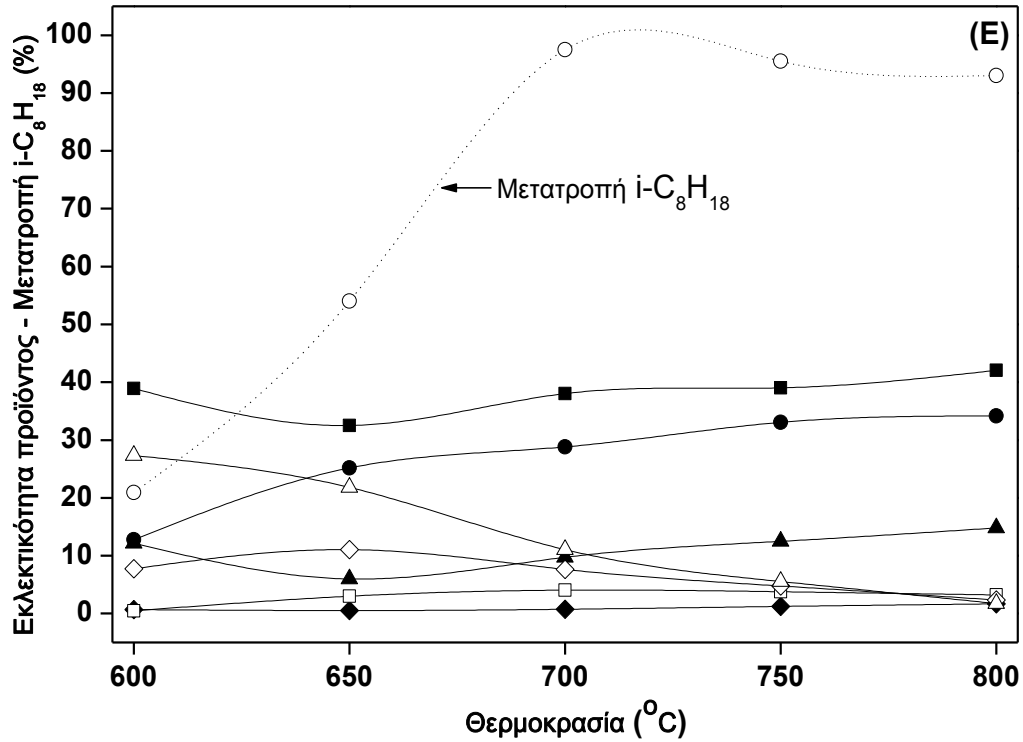
Παραγωγή υδρογόνου μέσω ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου σε καταλύτες Cu υποστηριγμένους σε καθαρά οξειδία σπάνιων γαιών (REOs)

Cu/CeO₂, είναι περισσότερο εμφανής στο Σχήμα 7.9, όπου αποτυπώνονται οι αποδόσεις των προϊόντων στους 700 °C, για όλους τους καταλύτες Cu/REOs. Τη χειρότερη συμπεριφορά, όσον αφορά την παραγωγή H₂, επέδειξε ο καταλύτης Cu/La₂O₃, ενώ η σειρά κατάταξης των διαφορετικών υποστρωμάτων ήταν η εξής: CeO₂ >> Nd₂O₃ > Gd₂O₃ > Sm₂O₃ ≈ Pr₆O₁₁ ≈ La₂O₃.

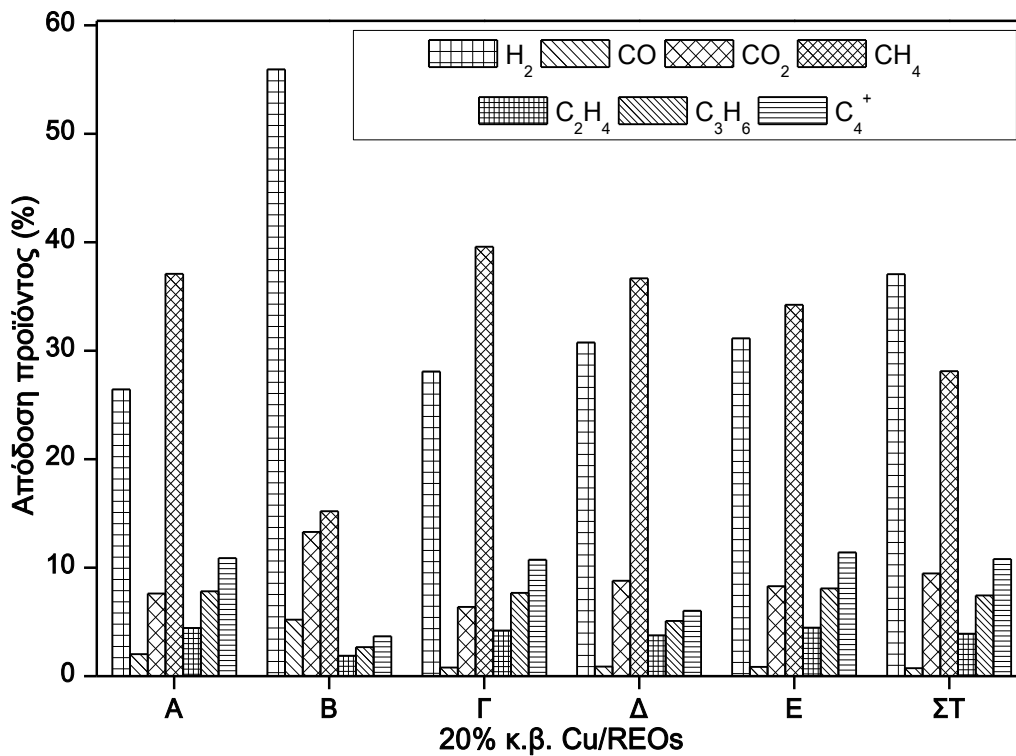




Παραγωγή υδρογόνου μέσω ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου σε καταλύτες Cu υποστηριγμένους σε καθαρά οξείδια σπάνιων γαιών (REOs)



Σχήμα 7.8: Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα των προϊόντων και στη μετατροπή του $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ σε καταλύτες Cu υποστηριγμένους σε: La_2O_3 (A), Pr_6O_{11} (B), Nd_2O_3 (Γ), Sm_2O_3 (Δ) και Gd_2O_3 (E). Συνθήκες αντίδρασης: $T=700\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}}=1.5\text{ kPa}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}=36\text{ kPa}$, $m_{\text{cat}}=250\text{ mg}$, $F_T=150\text{ cm}^3/\text{min}$.



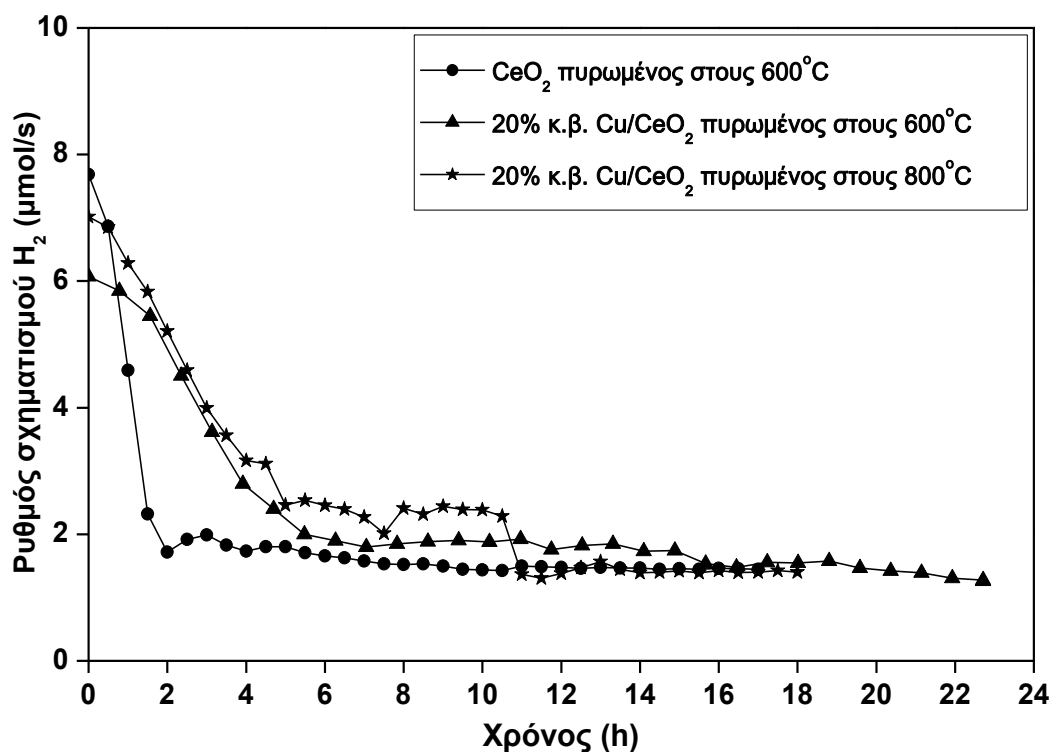
Σχήμα 7.9: Επίδραση της φύσης του φορέα: La_2O_3 (A), CeO_2 (B), Pr_6O_{11} (Γ), Nd_2O_3 (Δ), Sm_2O_3 (E), και Gd_2O_3 (ΣΤ) στις αποδόσεις των προϊόντων. Συνθήκες αντίδρασης: $T=700\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}}=1.5\text{ kPa}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}=36\text{ kPa}$, $m_{\text{cat}}=250\text{ mg}$, $F_T=150\text{ cm}^3/\text{min}$.

Η ανωτερότητα του καταλύτη Cu/CeO₂, μπορεί να αποδοθεί στις εξαιρετικές οξειδοαναγωγικές του ιδιότητες και κατ' επέκταση, στην αυξημένη κινητικότητα του οξυγόνου, η οποία αφενός παρεμποδίζει το σχηματισμό άνθρακα και αφετέρου, ενεργοποιεί το H₂O προς σχηματισμό υδροξυλομάδων, οδηγώντας σε υψηλές αποδόσεις προς H₂, μέσω των αντιδράσεων αναμόρφωσης-αεριοποίησης [58, 59]. Η εξήγηση αυτή, βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των μετρήσεων TPR (Σχήμα 7.3), όπου αναδεικνύεται η ανώτερη αναγωγική ικανότητα των καταλυτών Cu/CeO₂, σε σύγκριση με όλους τους άλλους καταλύτες Cu/REOs. Εκτός από την αυξημένη αναγωγική ικανότητα, η μεγάλη ειδική επιφάνεια BET (Πίνακας 7.1), συμβάλλει επίσης στην καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά των καταλυτών Cu/CeO₂. Τέλος, λαμβάνοντας υπόψη ότι το είδος του υποστρώματος δεν επηρεάζει σημαντικά την οξειδωτική κατάσταση του Cu (Σχήμα 7.4), θα μπορούσε να ειπωθεί ότι αυτή η παράμετρος δε θεωρείται εξίσου ζωτικής σημασίας για την αντίδραση της αναμόρφωσης με υδρατμούς.

7.5.2.5 Πειράματα σταθερότητας

Προκειμένου να εξεταστεί η ανθεκτικότητα των καταλυτικών συστημάτων που αναπτύχθηκαν, καθώς επίσης και ο αντίκτοπος του χρόνου παραμονής των καταλυτών σε μίγμα τροφοδοσίας κατά την αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης, πραγματοποιήθηκαν μελέτες σταθερότητας στους καταλύτες Cu/CeO₂, οι οποίοι επέδειξαν τη βέλτιστη συμπεριφορά κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ενεργότητας. Τα αντίστοιχα αποτελέσματα που προέκυψαν από την καθαρή CeO₂, καθώς επίσης και από τον καταλύτη Cu/CeO₂ (800), συμπεριλαμβάνονται επίσης προκειμένου να διερευνηθεί ο ρόλος του Cu και της CeO₂, καθώς επίσης και η επίδραση της θερμοκρασίας πύρωσης. Το Σχήμα 7.10, απεικονίζει το ρυθμό παραγωγής του H₂ στους 700 °C, συναρτήσεως του χρόνου παραμονής σε αντιδρών μίγμα, σε σταθερή αναλογία τροφοδοσίας H₂O/C ίση με 3. Κατά τη διάρκεια των συγκεκριμένων πειραμάτων, ο καταλύτης αρχικά υποβάλλεται σε επεξεργασία με καθαρό He, μέχρι τη θερμοκρασία των 700 °C. Στη συνέχεια, το πρότυπο μίγμα τροφοδοσίας εισάγεται στον αντιδραστήρα. Είναι προφανές ότι ο ρυθμός σχηματισμού του H₂ στους καταλύτες Cu/CeO₂ που έχουν πυρωθεί είτε στους 600 είτε στους 800 °C, ακολουθεί μία σχεδόν πανομοιότυπη τάση. Πιο συγκεκριμένα, και οι δύο ρυθμοί σχηματισμού, μειώνονται συνεχώς, κατά τη διάρκεια των πρώτων 7 h, ενώ στη συνέχεια, σταθεροποιούνται σε πολύ χαμηλές τιμές. Ως εκ τούτου, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η πύρωση του καταλύτη στους 800 °C, δεν επιφέρει κάποια σημαντική μεταβολή, όσον αφορά την απόδοση των πειραμάτων σταθερότητας, σε σύγκριση με την αντίστοιχη του καταλύτη που έχει πυρωθεί

Παραγωγή υδρογόνου μέσω ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου σε καταλύτες Cu υποστηριγμένους σε καθαρά οξείδια σπάνιων γαιών (REOs) στους 600 °C. Ωστόσο, μια αξιοσημείωτη διαφορά παρατηρείται μεταξύ των προφίλ σταθερότητας της καθαρής CeO₂ και των καταλυτών Cu/CeO₂. Παρά το γεγονός ότι και τα δύο αυτά δείγματα παρουσίασαν αρχικά τον ίδιο ρυθμό παραγωγής H₂, σε συμφωνία πάντα με τη συμπεριφορά τους κατά τη διάρκεια των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας (Σχήμα 7.6), η απενεργοποίηση της καθαρής CeO₂, είναι πολύ πιο σοβαρή, σε σύγκριση με τους καταλύτες Cu/CeO₂.

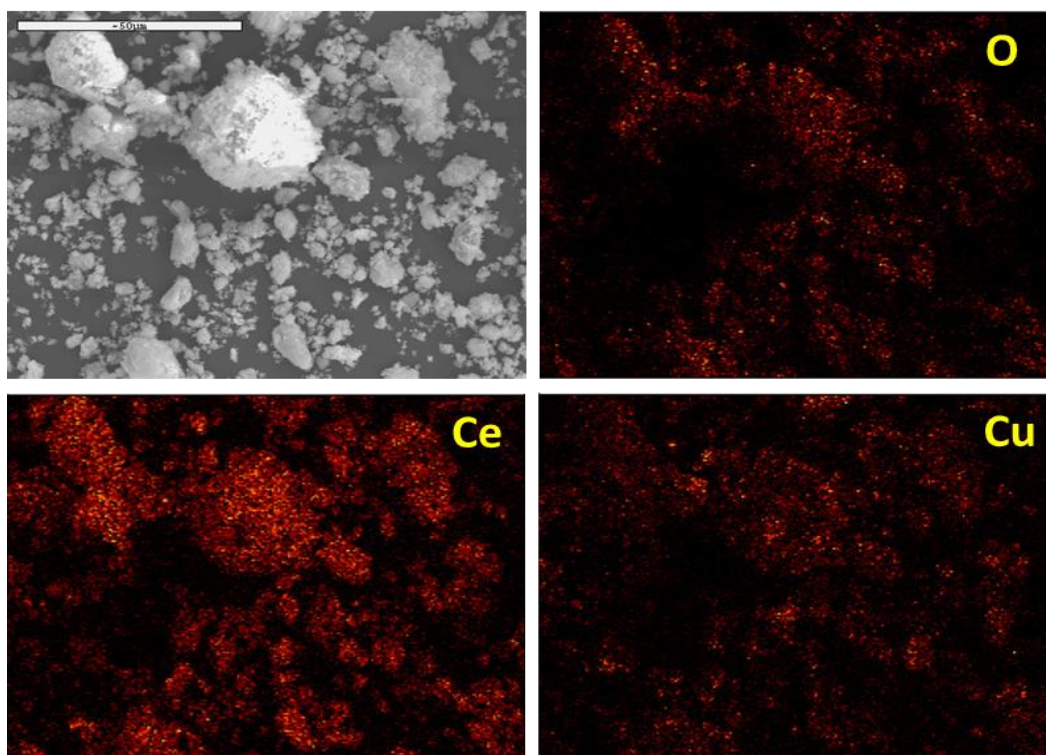


Σχήμα 7.10: Πειράματα σταθερότητας στους 700 °C για τους καταλύτες CeO₂, Cu/CeO₂ και Cu/CeO₂ (800). Συνθήκες αντίδρασης: P_{i-C₈H₁₈}=1.5 kPa, P_{H₂O}=36 kPa, m_{cat}=250 mg, F_T=150 cm³/min.

Ο ρυθμός σχηματισμού του H₂ στην περίπτωση της καθαρής CeO₂, υποβαθμίζεται απότομα, κατά τις πρώτες 2 h, και στη συνέχεια, παραμένει σταθερός, σε πολύ χαμηλά όμως επίπεδα. Αντιθέτως, οι καταλύτες Cu/CeO₂, είναι πιο ανθεκτικοί στην απενεργοποίηση, ενώ πλησιάζουν τη συμπεριφορά της καθαρής CeO₂, μετά από περίπου 6 ώρες έκθεσής τους σε αντιδρών μίγμα. Τα ευρήματα αυτά, καταδεικνύουν με σαφήνεια το βασικό ρόλο του Cu ή/και της διεπιφάνειας Cu-Δημητρίας στην παρατηρούμενη απενεργοποίηση. Κατά παρόμοιο τρόπο, έχει αποδειχθεί ότι οι καταλύτες Cu που υποστηρίζονται σε οξειδοαναγωγικούς φορείς, όπως η καθαρή CeO₂, εμφανίζουν αυξημένη αντοχή στις εναποθέσεις άνθρακα, λόγω της αυξημένης κινητικότητας του οξυγόνου στο υπόστρωμα της CeO₂ [32].

7.5.2.6 Ανάλυση της μορφολογίας των “φρέσκων” και “ξηρασμένων” δειγμάτων (ανάλυση SEM/EDAX)

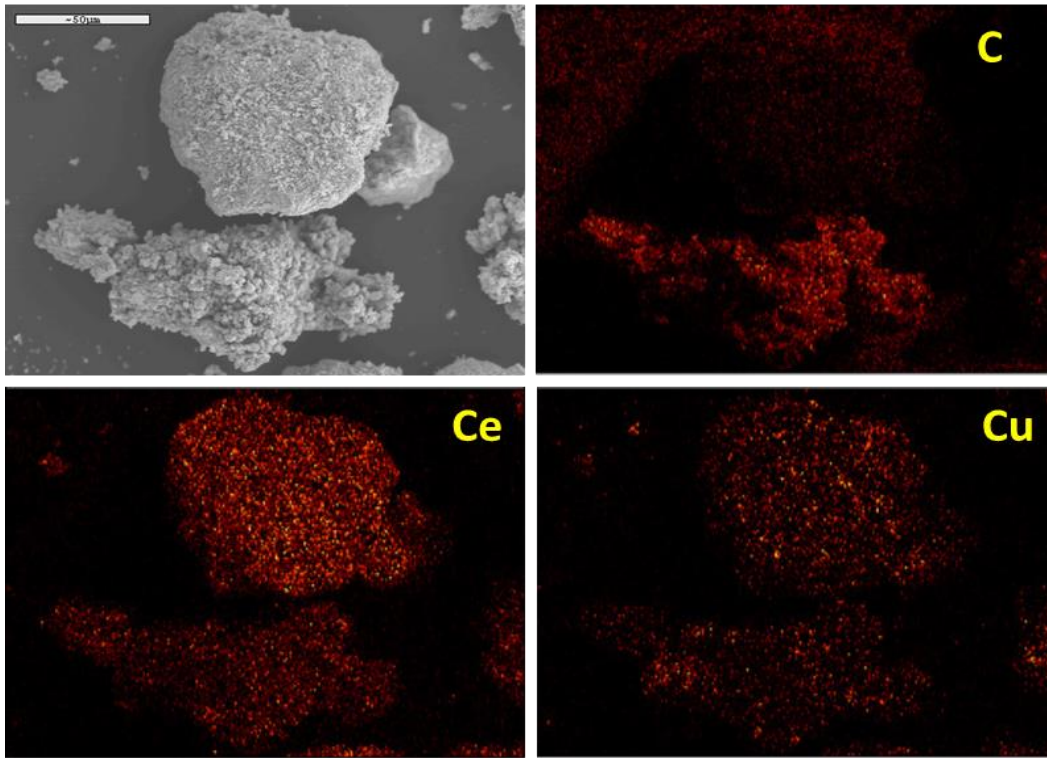
Το Σχήμα 7.11, δείχνει μία φωτογραφία SEM του “φρέσκου” καταλύτη Cu/CeO₂, καθώς επίσης και την αντίστοιχη στοιχειακή ανάλυση. Παρά το γεγονός ότι το μέγεθος των παρατηρούμενων σωματιδίων κυμαίνεται μεταξύ 2 μm και 25 μm, ωστόσο όμως, τα περισσότερα σωματίδια έχουν μέγεθος μικρότερο από 10 μm. Επιπλέον, η στοιχειακή ανάλυση έδειξε μια ομοιόμορφη κατανομή, όσον αφορά τα είδη Cu και Ce.



Σχήμα 7.11: Φωτογραφία SEM και στοιχειακή ανάλυση του καθαρού (φρέσκου) Cu/CeO₂ καταλύτη (x 1000 μεγέθυνση).

Το Σχήμα 7.12, δείχνει την αντίστοιχη φωτογραφία SEM, καθώς επίσης και τη στοιχειακή ανάλυση του καταλύτη Cu/CeO₂ που έχει εκτεθεί σε συνθήκες αντίδρασης στους 700 °C για 24 h. Η αξιοσημείωτη αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων (περίπου 100 μm) που παρατηρείται, υποδηλώνει εκτεταμένη πυρροσσωμάτωση των σωματιδίων του καταλύτη, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Από την άλλη πλευρά, από την ανάλυση EDX, προκύπτει μία σημαντική ποσότητα άνθρακα (τα δεδομένα δεν παρουσιάζονται για λόγους συντομίας), γεγονός που σημαίνει ότι ο σχηματισμός, καθώς επίσης και η εναπόθεση άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη, είναι αρκετά εμφανή, ακόμη και στην περίπτωση της περίσσειας H₂O (για μίγμα τροφοδοσίας H₂O/C=3). Ενδιαφέρον επίσης παρουσιάζει το γεγονός ότι η

Παραγωγή υδρογόνου μέσω ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου σε καταλύτες Cu υποστηριγμένους σε καθαρά οξείδια σπάνιων γαιών (REOs) αντίστοιχη στοιχειακή ανάλυση, έδειξε ότι ο σχηματισμός του άνθρακα εννοείται σε περιοχές που η ποσότητα του Ce είναι αναλογικά μικρότερη. Αυτό μπορεί να σχετίζεται με την υψηλή κινητικότητα του οξυγόνου στη CeO_2 , η οποία εννοεί την οξείδωση του εναποτεθειμένου άνθρακα [31].



Σχήμα 7.12: Φωτογραφία SEM και στοιχειακή ανάλυση του Cu/CeO_2 καταλύτη (μεγέθυνση $\times 600$) εκτεθειμένου για 24 ώρες σε αντιδρών μίγμα. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{i-\text{C}_8\text{H}_{18}}=1.5$ kPa, $P_{\text{H}_2\text{O}}=36$ kPa, $T=700$ °C.

7.6 Συμπεράσματα

Στο συγκεκριμένο Κεφάλαιο 7, ερευνήθηκε διεξοδικά η αναμόρφωση με ατμό του ισο-οκτανίου σε καταλύτες Cu υποστηριγμένους σε οξείδια σπάνιων γαιών (La_2O_3 , CeO_2 , Sm_2O_3 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Gd_2O_3), με σκοπό να βρεθεί ένας ενεργός και ταυτόχρονα σταθερός καταλύτης, με απώτερο στόχο τη χρήση του σε εφαρμογές SOFCs άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες. Τα αποτελέσματα αποκάλυψαν ότι η καλύτερη συμπεριφορά επιτεύχθηκε για την περίπτωση των καταλυτών που έχουν υποστηριχτεί σε CeO_2 , οι οποίοι επέδειξαν απόδοση προς παραγωγή H_2 περίπου 55% στους 700 °C και για λόγο τροφοδοσίας $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ ίσο με 3. Η ανωτερότητα των καταλυτών Cu/CeO_2 , μπορεί να αποδοθεί τόσο στη μεγάλη ειδική τους επιφάνεια BET (44.6 m^2/g), όσο και στις εξαιρετικές οξειδοαναγωγικές τους ιδιότητες, δηλαδή στην ανώτερη αναγωγική τους ικανότητα, σε σύγκριση με τους

υπόλοιπους καταλύτες Cu/REOs (θερμοκρασία αναγωγής ~215 °C), καθώς επίσης και στην υψηλή οξειδωτική κατάσταση των ειδών Cu, η οποία είναι ανεξάρτητη του είδους του υποστρώματος. Επιπλέον, στην αναβαθμισμένη καταλυτική συμπεριφορά, συμβάλλει και η αυξημένη κινητικότητα του οξυγόνου, η οποία αφενός παρεμποδίζει το σχηματισμό άνθρακα και αφετέρου, ενεργοποιεί το H₂O προς σχηματισμό υδροξυλομάδων, οδηγώντας σε υψηλές αποδόσεις προς H₂, μέσω των αντιδράσεων αναμόρφωσης-αεριοποίησης. Ωστόσο, μία αξιοσημείωτη υποβάθμιση των ιδιοτήτων των Cu/CeO₂ καταλυτών, παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων σταθερότητας, γεγονός που αποδίδεται, κατά κύριο λόγο, σε προβλήματα εναπόθεσης άνθρακα και εκτεταμένης πυροσυσσωμάτωσης των σωματιδίων του καταλύτη σε συνθήκες αντίδρασης.

Βιβλιογραφία

- [1] Zhao Y, Xia C, Jia L, Wang Z, Li H, Yu J, Li Y. Recent progress on solid oxide fuel cell: Lowering temperature and utilizing non-hydrogen fuels. *Int J Hydrogen Energy* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.077>.
- [2] Lutz AE, Larson RS, Keller JO. Thermodynamic comparison of fuel cells to the Carnot Cycle. *Int J Hydrogen Energy* 2002;27(10):1103-111.
- [3] Marnellos GE, Athanasiou C, Makridis SS, Kikkinides ES. Integration of hydrogen energy technologies in autonomous power systems. In: Zoulias EI, Lymberopoulos N, editors. *Hydrogen based Autonomous Power Systems*, London: Springer Eds; 2008, p. 23-81.
- [4] Katzer JR, Ramage MP, Sapre AV. Petroleum refining: Poised for profound changes. *Chem Eng Prog* 2000;96(7):41-51.
- [5] Gorte RJ, Kim H, Vohs JM. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbon. *J Power Sources* 2002;106(1-2):10-15.
- [6] Gorte RJ, Vohs JM, McIntosh S. Recent developments on anodes for direct fuel utilization in SOFC. *Solid State Ionics* 2004;175(1-4):1-6.
- [7] Takeichi N, Senoh H, Yokota T, Tsuruta H, Hamada K, Takeshita HT, Tanaka H, Kiyobayashi T, Takano T, Kuriyama N. Hybrid hydrogen storage vessel, a novel high-pressure hydrogen storage vessel combined with hydrogen storage material. *Int J Hydrogen Energy* 2003;28(10):1121-9.
- [8] Palma V, Ricca A, Ciambelli P. Fuel cell feed system based on H₂ production by a compact multi-fuel catalytic ATR reactor. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38(1):406-416.
- [9] Ahmed S; Krumpelt M. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2001;26(4):291-301.

Παραγωγή υδρογόνου μέσω ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου σε καταλύτες Cu υποστηριγμένους σε καθαρά οξείδια σπάνιων γαιών (REOs)

- [10] Avcı Ahmet K, İlsen Önsan Z, Trimm David L. On-board fuel conversion for hydrogen fuel cells: comparison of different fuels by computer simulations. *Appl Catal A General* 2001;216(1-2):243-256.
- [11] Hulteberg C. Sulphur-tolerant catalysts in small-scale hydrogen production, a review. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37(5):3978-992.
- [12] Zhang J, Wang Y, Ma R, Wu D. Characterization of alumina-supported Ni and Ni-Pd catalysts for partial oxidation and steam reforming of hydrocarbons. *Appl Catal A* 2003;243(2):251-259.
- [13] Villegas L, Guilhaume N, Provendier H, Daniel C, Masset F, Mirodatos C. A combined thermodynamic/experimental study for the optimisation of hydrogen production by catalytic reforming of isooctane. *Appl Catal A* 2005;281(1-2):75-83.
- [14] Wang X, Gorte RJ. A study of steam reforming of hydrocarbon fuels on Pd/ceria. *Appl Catal A* 2002;224(1-2):209-218.
- [15] Marin Flores OG, Ha S. Study of the performance of Mo₂C for iso-octane steam reforming. *Catal Today* 2008;136(3-4):235-242.
- [16] Ambroise E, Courson C, Kiennemann A, Roger A-C, Pajot O, Samson E, Blanchard G. On-Board Hydrogen Production Through Catalytic Exhaust-Gas Reforming of Isooctane: Efficiency of Mixed Oxide Catalysts Ce₂Zr_{1.5}Me_{0.5}O₈ (Me = Co, Rh, or Co-Noble Metal). *Top Catal* 2009;52(13):2101-2107.
- [17] Gorte RJ, Vohs JM. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. *J Catal* 2003;216(1-2):477-486.
- [18] Zhang Z, Barnett SA. Solid oxide fuel cells operated by internal partial oxidation reforming of iso-octane. *J Power Sources* 2006;155(2):353-357.
- [19] Zhang Z, Barnett SA. Operation of ceria-electrolyte solid oxide fuel cells on iso-octane-air fuel mixtures. *J. Power Sources* 2006;157(1):422-429.
- [20] Dhir A, Kendall K. Microtubular SOFC anode optimisation for direct use on methane. *J Power Sources* 2008;181(2):297-303.
- [21] Ding D, Liu Z, Li L, Xia C. An octane-fueled low temperature solid oxide fuel cell with Ru-free anodes. *Electrochem Commun* 2008;10(9):1295-1298.
- [22] Brett DJL, Atkinson A, Brandon NP, Skinner SJ. Intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Chem Soc Rev* 2008;37:1568-1578.
- [23] He H, Vohs JM, Gorte RJ. Carbonaceous deposits in direct utilization hydrocarbon SOFC anode. *J. Power Sources* 2005;144(1):135-140.
- [24] Ormerod RM. Solid oxide fuel cells. *Chem Soc Rev* 2003;32(1):17-28.

- [25] Saunders GJ, Kendall K. Reactions of hydrocarbons in small tubular SOFCs. *J Power Sources* 2002;106 (1-2):258-263.
- [26] Saunders GJ, Preece J, Kendall K. Formulating liquid hydrocarbon fuels for SOFCs. *J Power Sources* 2004;131(1-2):23-26.
- [27] Costa-Nunes O, Gorte RJ, Vohs JM. Comparison of the performance of Cu-CeO₂-YSZ and Ni-YSZ composite SOFC anodes with H₂, CO and syngas. *J Power Sources* 2005;141(2):241-249.
- [28] Ge XM, Chan SH, Liu QL, Sun Q. Solid Oxide Fuel Cell Anode Materials for Direct Hydrocarbon Utilization. *Adv Energ Mater* 2012;2(10):1156-1181.
- [29] Tang X, Zhang B, Li Y, Xu Y, Xin Q, Shen W. CuO/CeO₂ catalysts: Redox features and catalytic behaviors. *Appl Catal A General* 2005;288:116-125.
- [30] Cimenti M, Hill JM. Direct Utilization of Liquid Fuels in SOFC for Portable Applications: Challenges for the Selection of Alternative Anodes. *Energies* 2009;2:377-410.
- [31] Djinović P, Batista J, Čehić B, Pintar A. Utilization of high specific surface area CuO-CeO₂ catalysts for high temperature processes of hydrogen production: steam re-forming of ethanol and methane dry re-forming. *J Phys Chem A* 2010;114(11):3939-3949.
- [32] Spivey James J, Dooley Kerry M. Gold catalysis in organic synthesis and material science. *Cataysis* 2010;22:279-317.
- [33] Passos FB, de Oliveira ER, Mattos LV, Noronha FB. Partial oxidation of methane to synthesis gas on Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: the effect of the support reducibility and of the metal dispersion on the stability of the catalysts. *Catal Today* 2005;101(1):23-30.
- [34] Laosiripojana N, Assabumrungrat S. Methane steam reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalyst: Influences of Ce-ZrO₂ support on reactivity, resistance toward carbon formation, and intrinsic reaction kinetics. *Appl Catal A Gen* 2005;290(1-2):200-211.
- [35] Wang X, Wang N, Wang L. Hydrogen production by sorption enhanced steam reforming of propane: A thermodynamic investigation. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36(1):466-472.
- [36] Gamarra D, Munuera G, Hungría, AB, Fernández-García M, Conesa JC, Midgley PA, Wang XQ, Hanson JC, Rodríguez JA, Martínez-Arias A. Structure-Activity Relationship in Nanostructured Copper-Ceria-Based Preferential CO Oxidation Catalysts. *J Phys Chem C*, 2007;(111):11026-11038.
- [37] Carabineiro SAC, Bogdanchikova N, Avalos-Borja M, Pestryakov A, Tavares PB, Figueiredo JL. Gold supported on metal oxides for carbon monoxide oxidation. *Nano Research* 2014;4(2):180-193.

Παραγωγή υδρογόνου μέσω ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου σε καταλύτες Cu υποστηριγμένους σε καθαρά οξείδια σπάνιων γαιών (REOs)

- [38] Breen B, Ross JRH. Methanol reforming for fuel-cell applications: development of zirconia-containing Cu-Zn-Al catalysts. *Catal Today* 1999;511(3-4):521-533.
- [39] Turco M, Bagnasco G, Cammarano C, Senese P, Costantino U, Sisani M. Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for oxidative steam reforming of methanol: The role of Cu and the dispersing oxide matrix. *Appl Catal B Environ* 2007;77:46-57.
- [40] Liu X, Yang Y, Zhang J. Temperature-programmed reduction and desorption studies of praseodymium promoted platinum/alumina catalysts. *Appl Catal* 1991;71(1):167-184.
- [41] Haneda M, Kintaichi Y, Hamada H. Surface reactivity of prerduced rare earth oxides with nitric oxide: New approach for NO decomposition. *Phys Chem Chem Phys* 2002;4(13):3146-3151.
- [42] Caputo T, Lisi L, Pirone R, Russo G. On the role of redox properties of CuO/CeO₂ catalysts in the preferential oxidation of CO in H₂-rich gases. *Appl Catal A General* 2008;348(1):42-53.
- [43] Carabineiro SAC, Bastos SST, Órfão JJM, Pereira MFR, Delgado JJ, Figueiredo JL. Exotemplated ceria catalysts with gold for CO oxidation. *Appl Catal A General* 2010;381(1-2):150-160.
- [44] Papavasiliou J, Avgouropoulos G, Ioannides Th. Effect of dopants on the performance of CuO-CeO₂ catalysts in methanol steam reforming. *Appl Catal B Environ* 2007;69(3-4):226-234.
- [45] Ayastuy JL, Gurbani A, González-Marcos MP, Gutiérrez-Ortiz MA. Selective CO oxidation in H₂ streams on CuO/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: Correlation between activity and low temperature reducibility. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37(2):1993-2006.
- [46] Mai H, Zhang D, Shi L, Yan T, Li H. Highly active Ce_{1-x}Cu_xO₂ nanocomposite catalysts for the low temperature oxidation of CO₂. *Appl Surf Sci* 2011;257(17):7551-7559.
- [47] Liu W, Flytzani-Stephanopoulos M. Total Oxidation of Carbon Monoxide and Methane over Transition Metal-Fluorite Oxide Composite Catalysts I. Catalyst Composition and Activity. *J Catal* 1995;153:304-316.
- [48] Kundakovic Lj, Flytzani-Stephanopoulos M. Reduction characteristics of copper oxide in cerium and zirconium oxide systems. *Appl Catal A General* 1998;171(1):13-29.
- [49] Hardacre C, Ormerod RM, Lambert R.M. Platinum-promoted catalysis by ceria. A study of carbon monoxide oxidation over Pt(111)/CeO₂. *Phys Chem* 1994;98(42):10901-10905.
- [50] Lamonier C, Bennani A, D'Huysser A, Aboukaïs A, Wrobel G. Evidence for different copper species in precursors of copper-cerium oxide catalysts for hydrogenation reactions.

An X-ray diffraction, EPR and X-ray photoelectron spectroscopy study. *J Chem Soc, Faraday Trans* 1996;92(1):131-136.

[51] Ionov AM. Clean "As Grown" Surfaces of Ln_2CuO_4 and $(\text{LnM})_2\text{CuO}_4(001)$ Single Crystals: Atomic and Electronic Structure, *Phys Low-Dim Struct*, (2001);11/12:143-154.

[52] Biniwale Rajesh B, Kariya Masaru Ichikawa N. Production of hydrogen-rich gas via reforming of iso-octane over Ni-Mn and Rh-Ce bimetallic catalysts using spray pulsed reactor. *Catal Lett* 2005;100(1):17-25.

[53] Savage PE. Mechanisms and kinetics models for hydrocarbon pyrolysis. *J Anal Appl Pyrolysis* 2000;54(1):109-126.

[54] Kopasz JP, Wilkenhoener R, Ahmed S, Carter JD, Krumpelt M. Fuel flexible reforming of hydrocarbons for automotive applications. Chemical Technology Division, Argonne National Laboratory, Argonne, IL, USA. Preprints of Symposia - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry 1999;44:899-908.

[55] Ming Q, Healey T, Allen L, Irving P. Steam reforming of hydrocarbon fuels. *Catal Today* 2002;77(1-2):51-64.

[56] Choi SO, Ahn IY, Moon SH. Effect of CeO_2 -addition sequence on the performance of CeO_2 -modified Ni/ Al_2O_3 catalyst in autothermal reforming of iso-octane. *Korean J Chem Eng* 2009;26(5):1252-1258.

[57] Kaklidis N, Pekridis G, Athanasiou C, Marnellos GE. Direct electro-oxidation of iso-octane in a solid electrolyte fuel cell. *Solid State Ionics* 2011;192(1):435-443.

[58] Zhang C, Li S, Li M, Wang S, Ma X, Gong J. Enhanced oxygen mobility and reactivity for ethanol steam reforming. *AIChE J* 2012;58:517-525.

[59] Fronzi M, Piccinin S, Delley B, Traversa E, Stampfl C. Water adsorption on the stoichiometric and reduced $\text{CeO}_2(111)$ surface: a first-principles investigation. *Phys Chem Chem Phys* 2009;11:9188-9199.

Κεφάλαιο 8^ο

Ατμο-αναμόρφωση του ισο-οκτανίου σε μονο-μεταλλικούς και δι-μεταλλικούς καταλύτες Cu-Co/CeO₂: Συσχετισμός δομής- καταλυτικής ενεργότητας¹

8.1 Εισαγωγή

Οι κυψέλες καυσίμου έχουν αναδειχθεί ως μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική τεχνολογία μετατροπής ενέργειας για την ικανοποίηση τόσο των αυξανόμενων απαιτήσεων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας σε υψηλές αποδόσεις, όσο και της μείωσης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που προέρχονται από τη χρήση των ορυκτών καυσίμων σε συμβατικούς θερμικούς κύκλους [1, 2]. Αν και το υδρογόνο (H₂) θεωρείται ως η ιδανική τροφοδοσία (καύσιμο) για τις κυψέλες καυσίμου, υπάρχουν ωστόσο αρκετά εμπόδια, όσον αφορά την εκτεταμένη ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου H₂ [3-6]. Πιο συγκεκριμένα, η έλλειψη των σχετικών υποδομών για την παραγωγή και τη μεταφορά του υδρογόνου, σε συνδυασμό με την περιορισμένη διαθεσιμότητά του ως ελεύθερο συστατικό στη φύση, αποτελούν το κύριο εμπόδιο για τη χρήση των κυψελών καυσίμου H₂ σε ευρεία κλίμακα [3-6]. Επιπλέον, οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση του υδρογόνου, έχουν αρκετά μειονεκτήματα, εκτός από το υψηλό τους κόστος και τον ενεργοβόρο χαρακτήρα τους. Για

¹ A.A. Al-Musa, Z.S. Ioakeimidis, M.S. Al-Saleh, A. Al-Zahrany, G.E. Marnellos, M. Konsolakis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 19541-19554

παράδειγμα, η αποθήκευση του συμπιεσμένου υδρογόνου απαιτεί μεγάλα και υψηλής πίεσης δοχεία-δεξαμενές, ενώ η αποθήκευση του υγρού υδρογόνου, είναι μία διαδικασία ενεργοβόρα και σχετικά ευπαθής σε απώλειες (θερμότητας-υδρογόνου), που, ενδεχομένως, προέρχονται από την εξάτμιση. Από την άλλη πλευρά, τα διάφορα υδρίδια μετάλλων, καθώς επίσης και οι νανοσωλήνες άνθρακα, εμφανίζουν επίσης σχετικά χαμηλή χωρητικότητα αποθήκευσης [7, 8].

Αντιστρόφως, για τα ορυκτά καύσιμα υπάρχει ήδη μια ευρέως διαδεδομένη και χαμηλού κόστους υποδομή, για την αποθήκευση και τη διανομή τους. Για το σκοπό αυτό, η επιτόπου (on-board) αναμόρφωση των διαφόρων εμπορικής ποιότητας υγρών υδρογονανθράκων σε υδρογόνο, αποτελεί μια εναλλακτική προσέγγιση, για την εκπλήρωση της απαίτησης για καθαρή και υψηλής απόδοσης παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και της επιτάχυνσης της εμπορευματοποίησης των κυψελών καυσίμου [3, 9]. Η βενζίνη, το πετρέλαιο, η μεθανόλη και η αιθανόλη, θα μπορούσαν να λειτουργήσουν, ιδανικά, ως πιθανές πηγές υδρογόνου για σταθερούς, κινητούς και φορητούς επεξεργαστές καυσίμων [10]. Μεταξύ αυτών, η βενζίνη διαθέτει κάποια σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως η υψηλή ενεργειακή της πυκνότητα, η διαθεσιμότητά της σε αφθονία, καθώς επίσης και η ύπαρξη μιας ήδη υφιστάμενης υποδομής για την παραγωγή και διανομή της [11, 12].

Μελέτες προσομοίωσης, που σχετίζονται με τη χρήση των διαφόρων υδρογονανθράκων ως καύσιμα, έχουν αποκαλύψει ότι η αναμόρφωση με υδρατμούς των υγρών υδρογονανθράκων (όπως το ισο-οκτάνιο που προσομοιάζει το μίγμα υδρογονανθράκων στη βενζίνη), εντάσσεται μεταξύ των πιο αποτελεσματικών εναλλακτικών λύσεων για παραγωγή H_2 [13]. Αν και η ατμό-αναμόρφωση είναι μια ενδόθερμη διεργασία, ωστόσο οδηγεί σε υψηλότερες αποδόσεις προς παραγωγή H_2 , σε σύγκριση με άλλες μεθόδους αναμόρφωσης, όπως είναι η αυτόθερμη αναμόρφωση (ATR) και η μερική οξείδωση (POX) [14].

Οι κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC), λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας τους και κατά συνέπεια, της ευελιξίας του καυσίμου, αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη προσέγγιση προς την άμεση αξιοποίηση των συμβατικών καυσίμων υδρογονανθράκων, όπως το φυσικό αέριο και η βενζίνη [6, 9, 15-21]. Η βενζίνη και το ντιζελ με υψηλή ογκομετρική και βαρυμετρική ενεργειακή πυκνότητα, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν, κατά τρόπο ιδανικό, σε διάφορες εφαρμογές κυψελών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFCs). Για την επίτευξη ωστόσο αυτού του στόχου, θα πρέπει να

αναπτυχθούν κατάλληλοι ηλεκτρο-καταλύτες υψηλής απόδοσης, όσον αφορά την επεξεργασία του καυσίμου, με επαρκή ηλεκτρο-καταλυτική ενεργότητα κατά την αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης, ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, καθώς επίσης και αντοχή σε εναποθέσεις άνθρακα [15, 16, 22-23].

Τα κεραμομεταλλικά μίγματα Ni, είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά για ηλεκτρόδια καυσίμου σε SOFCs, τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, ικανοποιητική θερμική σταθερότητα και καταλυτική δραστικότητα, κατά τις αντιδράσεις αναμόρφωσης με H₂O [3, 6, 24-25]. Παρ' όλ' αυτά, τα συγκεκριμένα υλικά, ευνοούν τις εναποθέσεις άνθρακα, ενώ ταυτόχρονα εμφανίζουν ταχεία απενεργοποίηση, όταν εκτίθενται σε μίγματα καυσίμων υδρογονανθράκων, ακόμα και υπό συνθήκες όπου ο σχηματισμός άνθρακα δεν ευνοείται θερμοδυναμικά [9, 22-28]. Επιπλέον, η ανεπαρκής οξειδοαναγωγική τους σταθερότητα, η οποία οφείλεται στις μεταβολές του όγκου των Ni/NiO, καθιστούν τη χρήση τους σε εφαρμογές SOFCs άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες μη προτιμητέα [29]. Οι υψηλές αναλογίες τροφοδοσίας H₂O/C, υπαγορεύονται από τη θερμοδυναμική ανάλυση, ενώ έχουν σκοπό την αποτροπή της εναπόθεσης κωκ. Ωστόσο, το τελευταίο, έχει ως αποτέλεσμα τη αραιώση του καυσίμου και αναπόφευκτα, χαμηλότερες τιμές OCV και απόδοσης των κυψελών καυσίμου. Επιπλέον, η ενδοθερμικότητα της διεργασίας της ατμο-αναμόρφωσης, μπορεί να οδηγήσει σε ψυχρά σημεία, στην είσοδο των κυψελών καυσίμου, γεγονός που, με τη σειρά του, οδηγεί σε ανεπιθύμητες θερμικές και μηχανικές καταπονήσεις, βραδύτερη ηλεκτροκινητική και, τελικά, σε ταχεία υποβάθμιση της απόδοσης της κυψέλης καυσίμου [30, 31]. Προκειμένου να παρακαμφθούν τα προαναφερθέντα προβλήματα, έχει προταθεί ένα κατάλληλα προσαρμοσμένο στρώμα καταλύτη, για τον έλεγχο του ρυθμού της αντίδρασης αναμόρφωσης [31].

Έτσι, πολλά εναλλακτικά υλικά, όπως είναι οι περοβοσκίτες, έχουν αναπτυχθεί για την απευθείας χρήση υδρογονανθράκων ως καύσιμα τροφοδοσίας σε SOFCs. Παρά το γεγονός ότι έχει παρατηρηθεί κάποια βελτίωση, όσον αφορά την ανοχή σε εναποθέσεις άνθρακα, για την περίπτωση των ελαφρύτερων υδρογονανθράκων, δε συμβαίνει το ίδιο με τους βαρύτερους υγρούς υδρογονάνθρακες, όπως είναι για παράδειγμα η βενζίνη. Εκτός από τη χαμηλή ανοχή τους σε εναποθέσεις άνθρακα, διάφορα άλλα προβλήματα, που σχετίζονται με τη ανεπαρκή ηλεκτρονιακή τους αγωγιμότητα, την περιορισμένη συμβατότητα με τα

υπόλοιπα υλικά της κυψέλης καυσίμου και την υποβαθμισμένη ηλεκτροχημική τους ενεργότητα, εμποδίζουν την πρακτική εφαρμογή τους [15, 24, 32].

Τα τελευταία χρόνια, οι ερευνητικές προσπάθειες έχουν στραφεί προς την ανάπτυξη χαμηλού κόστους και υψηλής δραστηριότητας καταλυτών, για την αναμόρφωση υδρογονανθράκων, που να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικά ανόδου σε SOFCs άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες. Πρόσφατα, οι καταλύτες με βάση το χαλκό (Cu), έχουν προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον, τόσο στο πεδίο της ετερογενούς κατάλυσης όσο και της ηλεκτρο-κατάλυσης, λόγω της υψηλής ηλεκτρονιακής τους αγωγιμότητας, της ηλεκτροχημικής τους ενεργότητας, καθώς επίσης και της επαρκούς αντοχής τους στο σχηματισμό άνθρακα (κωκ) [15, 33]. Επιπλέον, οι καταλυτικοί φορείς με αυξημένη ικανότητα αποθήκευσης του οξυγόνου, όπως είναι τα διάφορα οξειδία που βασίζονται σε Δημητρία (Ceria), έχουν προσελκύσει ιδιαίτερη προσοχή, ως πιθανοί φορείς για την αναμόρφωση υγρών καυσίμων [34]. Έχει αποδειχθεί ότι η αυξημένη κινητικότητα του οξυγόνου στο υπόστρωμα της CeO_2 , μπορεί να διευκολύνει την οξείδωση των επιφανειακών ειδών άνθρακα, ενισχύοντας, με αυτό τον τρόπο, την αντίδραση της αναμόρφωσης των υγρών καυσίμων υδρογονανθράκων [35, 36].

Παρά το γεγονός ότι ο χαλκός έχει μερικές πολύ ελκυστικές ιδιότητες ως υλικό για ανοδικό ηλεκτρόδιο σε SOFCs, ωστόσο υπάρχουν πολλά ζητήματα που πρέπει να εξεταστούν παιραιτέρω. Το πιο σημαντικό είναι ότι ο Cu παρουσιάζει σχετικά χαμηλή δραστηριότητα σχάσης του δεσμού C-H. Αυτό, καθιστά αναγκαίο το συνδυασμό του χαλκού με διάφορα άλλα καταλυτικά υλικά, τα οποία μπορούν να οξειδώνουν τους καύσιμους υδρογονάνθρακες, όπως είναι η Δημητρία [37]. Μια άλλη πιθανή προσέγγιση, σχετικά με τη ρύθμιση της ενεργότητας των καταλυτών Cu, βασίζεται στη χρήση των δι-μεταλλικών φάσεων [38]. Στο πλαίσιο αυτό, τα διάφορα κράματα Cu-Ni και Cu-Co, επιδεικνύουν ενισχυμένη σταθερότητα, κατά την άμεση χρήση των υδρογονανθράκων σε SOFCs, σε σύγκριση με τους μονο-μεταλλικούς καταλύτες Cu [38, 39]. Επιπλέον, έχει αναφερθεί ότι οι καταλύτες με βάση το Co, είναι πολύ δραστικοί, για την αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης των ανώτερων αλκοολών και υδρογονανθράκων, επιδεικνύοντας ταυτόχρονα σημαντική ικανότητα, όσον αφορά τη διάσπαση του δεσμού C-C [40-44].

Σε προηγούμενη ενότητα (Κεφάλαιο 7), ερευνήθηκε διεξοδικά η αναμόρφωση με ατμό του ισο-οκτανίου σε καταλύτες Cu υποστηριγμένους σε οξειδία σπάνιων γαιών (La_2O_3 , CeO_2 ,

Ατμο-αναμόρφωση του ισο-οκτανίου σε μονο-μεταλλικούς και δι-μεταλλικούς καταλύτες Cu-Co/CeO₂: Συσχετισμός δομής-καταλυτικής ενεργότητας

Sm₂O₃, Pr₆O₁₁, Nd₂O₃, Gd₂O₃), με σκοπό να βρεθεί ένας ενεργός και ταυτόχρονα σταθερός καταλύτης, με απώτερο στόχο τη χρήση του σε εφαρμογές SOFCs άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες [45]. Τα αποτελέσματα αποκάλυψαν ότι η καλύτερη συμπεριφορά επιτεύχθηκε για την περίπτωση των καταλυτών που έχουν υποστηριχτεί σε CeO₂, οι οποίοι επέδειξαν απόδοση προς παραγωγή H₂ περίπου 55% στους 700 °C και για λόγο τροφοδοσίας H₂O/C ίσο με 3. Ωστόσο, μια αξιοσημείωτη υποβάθμιση των ιδιοτήτων των Cu/CeO₂ καταλυτών, παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων σταθερότητας, γεγονός που αποδίδεται, κατά κύριο λόγο, σε προβλήματα εναπόθεσης άνθρακα και εκτεταμένης πυροσυσσωμάτωσης των σωματιδίων του καταλύτη σε συνθήκες αντίδρασης [45].

Με βάση τα παραπάνω, στο συγκεκριμένο Κεφάλαιο, διερευνάται η σκοπιμότητα της ενίσχυσης της απόδοσης, καθώς επίσης και της σταθερότητας των καταλυτών Cu/CeO₂, κατά την αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης, με τη χρήση ενεργών καταλυτικών φορέων (CeO₂) ή/και δι-μεταλλικών φάσεων. Σε αυτό το πλαίσιο, διάφοροι δι-μεταλλικοί καταλύτες της μορφής Cu_{20-x}Co_x/CeO₂ (x=0-20% κ.β.), παρασκευάστηκαν και δοκιμάστηκαν, ως προς την αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου, το οποίο αποτελεί ένα υποκατάστατο της βενζίνης [46-48]. Διάφορες λειτουργικές παράμετροι που αφορούν την επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας, του χρόνου παραμονής σε αντιδρών μίγμα και του λόγου Cu/Co, στην καταλυτική ενεργότητα, εκλεκτικότητα και σταθερότητα κατά την αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης, εξετάστηκαν διεξοδικά. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε εκτεταμένη μελέτη της επίδρασης του λόγου Cu/Co στα δομικά, οξειδοαναγωγικά και επιφανειακά χαρακτηριστικά των καταλυτών Cu_{20-x}Co_x/CeO₂, με τη χρήση σημαντικών μεθόδων χαρακτηρισμού (BET, XRD, SEM/EDX, TPR, XPS), επιτυγχάνοντας έτσι μια στενή συσχέτιση μεταξύ της δομής και της επιφανειακής χημείας των καταλυτών με την επιτευχθείσα καταλυτική απόδοση των δειγμάτων.

8.2 Παρασκευή υλικών και μέθοδοι χαρακτηρισμού

8.2.1 Σύνθεση των υλικών

Μια σειρά από δι-μεταλλικούς καταλύτες Cu-Co υποστηριγμένοι σε καθαρή CeO₂, παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού. Πιο συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν καταλυτικά συστήματα της μορφής Cu_{20-x}Co_x/CeO₂, σε διαφορετικές κατά βάρος αναλογίες Cu/Co (x=0, 5, 10, 15, 20% κ.β.). Αρχικά, η κατάλληλη ποσότητα του πρόδρομου άλατος της CeO₂ (Ce(NO₃)₃·6H₂O, Sigma Aldrich), διαλύθηκε σε συγκεκριμένη ποσότητα (25-30 ml) διπλά απεσταγμένου νερού και στη συνέχεια, όλο το περιεχόμενο

θερμάνθηκε με ανάδευση σε θερμαντική πλάκα μέχρι να εξατμιστεί το νερό. Τα δείγματα που προέκυψαν, ξηράθηκαν για 16 h στους 100 °C και έπειτα πυρώθηκαν στους 600 °C για 2 h με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/min. Κατόπιν, πραγματοποιήθηκε ο υγρός εμποτισμός των υγρών υδατικών διαλυμάτων των πρόδρομων αλάτων, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich), στα πυρωμένα υποστρώματα, σε κατάλληλες κάθε φορά συγκεντρώσεις ώστε να προκύψουν οι επιθυμητές φορτίσεις σε Cu και Co. Στη συνέχεια, τα τελικά αιωρήματα θερμάνθηκαν με ανάδευση, με σκοπό να απομακρυνθεί η περίσσεια του νερού. Τέλος, τα δείγματα ξηράθηκαν εκ νέου για 16 h στους 100 °C και πυρώθηκαν στους 600 °C για 2 h.

8.2.2 Μελέτες χαρακτηρισμού

8.2.2.1 Χαρακτηρισμός υφής (ανάλυση BET)

Η ειδική επιφάνεια των παρασκευασθέντων καταλυτικών συστημάτων, προσδιορίστηκε με βάση τις ισοθέρμους προσρόφησης/εκρόφησης του N_2 στους 77 K με τη βοήθεια της μεθόδου ανάλυσης των πολλαπλών σημείων Brunauer-Emmett-Teller (BET) σε μία συσκευή ροής Tristar Micromeritics 3000. Η ειδική επιφάνεια, προσδιορίστηκε από τη μέθοδο BET σε σχετική πίεση μεταξύ 0.005 και 0.99. Ο συνολικός όγκος των πόρων, υπολογίστηκε με βάση τον όγκο του αζώτου στην υψηλότερη σχετική πίεση, ενώ η μέση διάμετρος των πόρων, προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Τα δείγματα απαερώθηκαν στους 250 °C, κατά τη διάρκεια της νύχτας, πριν από κάθε μέτρηση.

8.2.2.2 Χαρακτηρισμός δομής (ανάλυση XRD)

Η κρυσταλλική δομή των καταλυτών σε μορφή σκόνης, προσδιορίστηκε με βάση τη μέθοδο της περιθλασης των ακτίνων X (XRD), σε ένα περιθλασίμετρο τύπου Siemens D 500 στα 40 kV και 30 mA με χρήση λυχνίας Cu ακτινοβολίας K α ($\lambda=0.154\text{nm}$). Η καταγραφή των ακτινογραφημάτων, πραγματοποιήθηκε στο φάσμα $2\theta=10-80^\circ$ με ρυθμό σάρωσης $0.04^\circ/2s$. Η εξίσωση Scherrer, χρησιμοποιήθηκε για τον καθορισμό του μέγεθους των κρυσταλλιτών των διαφόρων φάσεων με βάση τις πιο έντονες κορυφές περιθλασης.

8.2.2.3 Μορφολογικός χαρακτηρισμός (SEM)

Η μορφολογία των φρέσκων, καθώς επίσης και των γηρασμένων καταλυτών, εξετάστηκε με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) σε μικροσκόπιο τύπου JEOL 6300, το οποίο διαθέτει και σύστημα ανάλυσης της ενέργειας διασποράς ακτίνων-X (EDX Oxford Σύνδεσμος ISIS-2000) για τον τοπικό προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης.

8.2.2.4 Χαρακτηρισμός οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων (H₂-TPR)

Τα πειράματα της θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής H₂ (TPR), πραγματοποιήθηκαν σε ένα σύστημα ροής αερίου εξοπλισμένο με ένα τετραπολικό φασματογράφο μάζας (Omnistar, Balzers). Σε ένα τυπικό πείραμα TPR, περίπου 100 mg δείγματος τοποθετούνται σε ένα μικροαντιδραστήρα ροής από χαλαζία και θερμαίνονται στους 900 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min που πραγματοποιείται με μίγμα αερίων 5% H₂/He και συνολική ροή 50 cm³/min. Τα δείγματα, υποβάλλονται σε προεκατεργασία στους 600 °C για 1 h υπό ροή 5% O₂/He και στη συνέχεια, ψύχονται σε θερμοκρασία δωματίου, πριν από την έναρξη της διαδικασίας απόκτησης των TPR φασμάτων.

8.2.2.5 Επιφανειακός χαρακτηρισμός (XPS)

Τα συγκεκριμένα πειράματα, διεξήχθησαν σε ένα σύστημα υπερ-υψηλού κενού (UHV), το οποίο προκύπτει από τη συνδεσμολογία μεταξύ των τμημάτων εισόδου του δείγματος, της προετοιμασίας του δείγματος καθώς και του θαλάμου ανάλυσης. Η πίεση βάσης-αναφοράς και στους δύο θαλάμους, ήταν 1×10⁻⁹mbar. Μία μη μονοχρωματική Al K_α γραμμή ακτινοβολίας 1486.6 eV και ένας αναλυτής ενέργειας των 97 eV, που προσδίδουν ένα πλήρες πλάτος στο μισό περίπου του μέγιστου (FWHM) των 1.7 eV για την Au 4f_{7/2} κορυφή, χρησιμοποιήθηκαν για όλες τις μετρήσεις XPS. Οι πυρήνες του φασματικού επιπέδου XPS, αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας ένα εξάρτημα, το οποίο μπορεί να αποσυνθέσει κάθε φάσμα σε μεμονωμένες μικτές κορυφές, τύπου Gaussian-Lorentzian, μετά από αφαίρεση του υποβάθρου Shirley. Η βαθμονόμηση της κλίμακας της κινητικής ενέργειας του αναλυτή, διεξήχθη σύμφωνα με το ASTM E-902-88. Η κλίμακα της ενέργειας σύνδεσης (BE), βαθμονομήθηκε εκχωρώντας την κύρια κορυφή C1s ως 284.8 eV. Τα δείγματα βρίσκονταν σε μορφή σκόνης, ενώ συμπίεστηκαν σε δισκία πάχους 1 mm και διαμέτρου 1 cm, πριν εισαχθούν εντός της διάταξης του υψηλού κενού.

8.3 Μετρήσεις καταλυτικής ενεργότητας

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου (SR) με H₂O (Σχήμα 7.1, Κεφάλαιο 7), αποτελείται από (α) το σύστημα τροφοδοσίας των υγρών αντιδρώντων, (β) τον καταλυτικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, σχήματος U από quartz (εσωτερικής διαμέτρου 9.6 mm) στον οποίο τοποθετούνται 250 mg καταλύτη τα οποία αραιώνονται με ίση ποσότητα quartz, κοκκομετρίας ίσης με την αντίστοιχη των καταλυτικών σωματιδίων, (γ) το σύστημα

θέρμανσης του αντιδραστήρα, των κορεστών και των γραμμών τροφοδοσίας, (δ) το συμπυκνωτή και (ε) το σύστημα ανάλυσης των αερίων αντιδρώντων και προϊόντων [45].

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, ένα μίγμα από ατμούς $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ και υδρατμούς, συγκεκριμένης αναλογίας $i\text{-C}_8\text{H}_{18}/\text{H}_2\text{O}$, τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα με τη βοήθεια φέροντος αερίου (He, 99.999% καθαρότητας, Air Liquide) διαμέσου των κορεστών που περιείχαν $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ (99.5% καθαρότητας, Riedel-de Haen) και διπλά απεσταγμένο νερό. Ο προσδιορισμός του εκάστοτε κατάλληλου λόγου τροφοδοσίας $i\text{-C}_8\text{H}_{18}/\text{H}_2\text{O}$, επιτυγχάνεται, σε κάθε πείραμα, μέσω του ελέγχου της θερμοκρασίας των κορεστών που περιέχουν H_2O και $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ (βάση πάντα της τάσης ατμών των δύο υγρών αντιδρώντων), καθώς επίσης και της θερμοκρασίας των γραμμών τροφοδοσίας και των διατάξεων εισόδου και εξόδου του αντιδραστήρα. Η συνολική ογκομετρική ροή τροφοδοσίας διατηρείται σταθερή και ίση με $150 \text{ cm}^3/\text{min}$, αντιστοιχώντας σε τιμές W/F και GHSV ίσες με 0.1 g.s/cm^3 και 21000 h^{-1} , αντίστοιχα, ενώ ο συνολικός όγκος της κλίνης υπολογίστηκε περίπου σε 0.45 cm^3 . Οι συνθήκες αντίδρασης που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των δοκιμών καταλυτικής ενεργότητας και σταθερότητας ήταν οι εξής: $P_{i\text{-C}_8\text{H}_{18}} = 1.5 \text{ kPa}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 36 \text{ kPa}$, που αντιστοιχούν σε λόγο $\text{H}_2\text{O}/\text{άνθρακα (S/C)}$ ίσο με 3. Πριν από κάθε πείραμα ενεργότητας, καθώς επίσης και σταθερότητας, οι καταλύτες εκτίθενται σε περιβάλλον καθαρού He μέχρι τους $600 \text{ }^\circ\text{C}$ για 1 h, προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν, φυσιοροφημένα είδη και στη συνέχεια, το τυπικό μίγμα τροφοδοσίας, εισάγεται στον αντιδραστήρα. Κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής των πειραμάτων σταθερότητας, καταγράφεται ο ρυθμός σχηματισμού των προϊόντων, ως συνάρτηση του χρόνου αντίδρασης (24 h), σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, δηλαδή στους 600, 700 και $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Οι καταλύτες που έχουν εκτεθεί σε συνθήκες αντίδρασης για 24 h, αναφέρονται στο εξής ως “γηρασμένοι” καταλύτες.

Τα αντιδρώντα και τα προϊόντα αναλύθηκαν σε έναν on-line αέριο χρωματογράφο (HP 6890 ο οποίος είναι εφοδιασμένος με δύο στήλες (Poraplot Q και Molecular Sieve 5A) σε διαμόρφωση σειράς (bypass) και δύο ανιχνευτές (θερμικής αγωγιμότητας και φλόγας ιονισμού). Ο διαχωρισμός των H_2 , N_2 , O_2 , CH_4 και CO , πραγματοποιούνταν σε χρωματογραφική στήλη Molecular Sieve 5A (10 ft x 1/8 in), ενώ τα αέρια CO_2 , H_2O , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_3H_6 , n-βουτάνιο, ισο-πεντάνιο, n-εξάνιο, και οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες ($\text{C}_2\text{-C}_6$) διαχωρίζονταν στη χρωματογραφική στήλη Poraplot Q (10 ft x 1/8 in).

Ατμο-αναμόρφωση του ισο-οκτανίου σε μονο-μεταλλικούς και δι-μεταλλικούς καταλύτες
Cu-Co/CeO₂: Συσχετισμός δομής-καταλυτικής ενεργότητας

Η καταλυτική συμπεριφορά εκφράζεται μέσω της μετατροπής του ισο-οκτανίου ($X_{i-C_8H_{18}}$), της εκλεκτικότητας του προϊόντος (S_i), και της απόδοσης (Y_i), τα οποία ορίζονται ως ακολούθως:

$$X_{i-C_8H_{18}} (\%) = \frac{mol\%[i-C_8H_{18}]_{inlet} - mol\%[i-C_8H_{18}]_{outlet}}{mol\%[i-C_8H_{18}]_{inlet}} \times 100 \quad (8.1)$$

$$S_i = \frac{r_i}{\sum r_i} \quad (8.2)$$

$$Y_i = X_{EtOH} * S_i \quad (8.3)$$

όπου, $[i - C_8H_{18}]$, υποδηλώνει τη συγκέντρωση του ισο-οκτανίου και r_i , το ρυθμό σχηματισμού του προϊόντος i (mol/s), λαμβάνοντας υπόψη τα ακόλουθα πιθανά χημικά προϊόντα: H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₃H₆ και C₄⁺. Επίσης, ανιχνεύτηκαν μικρότερες ποσότητες C₃⁺, C₅⁺, C₆⁺, C₃H₈, n-C₄H₁₀, i-C₅H₁₂, n-C₅H₁₂, n-C₆H₁₄.

Σε όλες τις περιπτώσεις, ο ρυθμός σχηματισμού r_i του προϊόντος i , υπολογίστηκε με βάση τη σχετική % v/v συγκέντρωση του ρεύματος εξόδου, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$r_i (mol/s) = \frac{Concentration(\% v/v) \cdot F_T (cm^3/min)}{100 * 60(s/min) \cdot v_m (cm^3/mol)} \quad (8.4)$$

όπου F_T , είναι ο συνολικός ογκομετρικός ρυθμός ροής τροφοδοσίας και v_m , είναι ο όγκος που καταλαμβάνει 1 mol αερίου προϊόντος σε 298K και 1 bar.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι υπολογίστηκε επίσης και το ισοζύγιο άνθρακα, προκειμένου να αξιολογηθεί η πιθανή εναπόθεση άνθρακα, σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$C \text{ balance } (\%) = \{1 - [8 * mol\%(i - C_8H_{18})_{inlet} - 8 * mol\%(i - C_8H_{18})_{outlet} - \sum c_i x_i]\} \times 100 \quad (8.5)$$

όπου i , είναι τα διάφορα ανθρακούχα προϊόντα που ανιχνεύτηκαν, c_i , η % mol συγκέντρωση του προϊόντος i και x_i , ο αριθμός των ατόμων C στο προϊόν i .

8.4 Θερμοδυναμική ανάλυση

Ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και των πιθανών προϊόντων της αντίδρασης σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας, πραγματοποιείται βάσει τη μεθόδου της ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, G . Για ένα ιδανικό σύστημα, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs δίνεται από τη σχέση:

$$G^t = \sum_{i=1}^N n_i \overline{G}_i = \sum_{i=1}^N n_i \overline{\mu}_i = \sum_{i=1}^N n_i G_i^o + RT \sum_{i=1}^N n_i \ln \frac{\phi_i y_i P}{P_i^o} \quad (8.6)$$

όπου T είναι η θερμοκρασία, R είναι η σταθερά των ιδανικών αερίων, P είναι η συνολική πίεση και n_i , μ_i , ϕ_i , y_i και P_i είναι οι αριθμοί των mole, τα χημικά δυναμικά, οι συντελεστές πιητικότητας, τα μοριακά κλάσματα, και οι μερικές πιέσεις, αντιστοίχως, του συστατικού i . Οι παύλες, υποδηλώνουν τις μέσες τιμές. Η G_i , τίθεται ίση με το μηδέν, κατά την αρχική κατάσταση για όλα τα συστατικά. Η παρουσία ενός αδρανούς αερίου (He), ερμηνεύεται από τη σχέση $\Sigma P_i < P$. Οι ελάχιστες τιμές για τα G και G_i , υπολογίζονται με τη μέθοδο των απροσδιόριστων πολλαπλασιαστών Lagrange [35]. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν εντός της θερμοκρασιακής περιοχής 600-800 °C για ατμοσφαιρική πίεση και συγκεντρώσεις εισόδου του $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ και του H_2O ίσες με 1.5 και 36%, αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας το λογισμικό Aspen Plus (Aspen Technology, Inc, USA). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, ο στερεός άνθρακας δεν ελήφθη υπόψη στους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς.

8.5 Αποτελέσματα και συζήτηση

8.5.1 Μελέτες χαρακτηρισμού

8.5.1.1 Μελέτες χαρακτηρισμού υφής (ανάλυση BET)

Στον Πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 8.1), παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά υφής όλων των καταλυτών $\text{Cu}_{20-x}\text{Co}_x/\text{CeO}_2$ ($x=0, 5, 10, 15, 20\%$ κ.β.), όπως αυτά προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο BET. Είναι εμφανής η ανωτερότητα του καταλύτη $\text{Cu}_{20}/\text{CeO}_2$, από άποψη ειδικής επιφάνειας ($44.63 \text{ m}^2/\text{g}$), καθότι κατέχει τα βέλτιστα χαρακτηριστικά υφής.

Από την άλλη μεριά, η σταδιακή υποκατάσταση του Cu από Co, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ειδικής επιφάνειας (BET). Ο μονο-μεταλλικός καταλύτης $\text{Co}_{20}/\text{CeO}_2$, παρουσιάζει τη χαμηλότερη ειδική επιφάνεια ($33.36 \text{ m}^2/\text{g}$). Αξίζει να σημειωθεί ότι οι παρατηρηθείσες διαφορές στα χαρακτηριστικά υφής στους δι-μεταλλικούς καταλύτες, σε σύγκριση με τους μονο-μεταλλικούς καταλύτες, είναι πιθανό να οφείλονται στα διαφορετικά

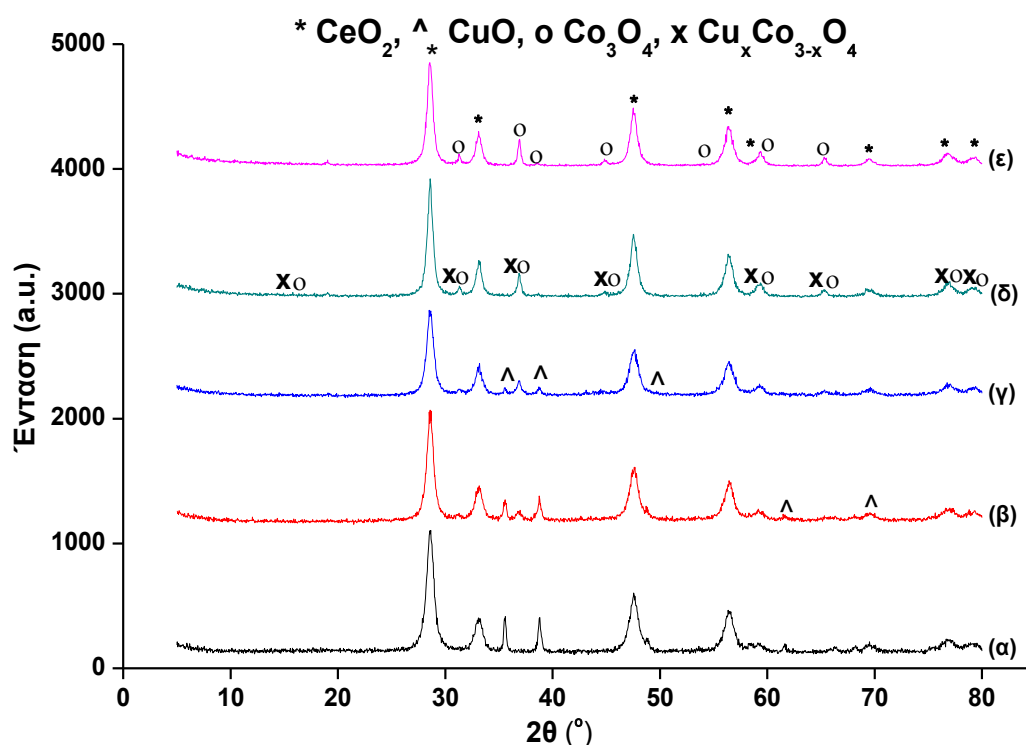
Ατμο-αναμόρφωση του ισο-οκτανίου σε μονο-μεταλλικούς και δι-μεταλλικούς καταλύτες Cu-Co/CeO₂: Συσχετισμός δομής-καταλυτικής ενεργότητας μεγέθη των κρυσταλλιτών των φάσεων του CuO και του Co₃O₄, καθώς και στο σχηματισμό μικτών οξειδίων στα δι-μεταλλικά δείγματα (όπως αναλύεται και στην Ενότητα 8.5.1.2).

Πίνακας 8.1: Χαρακτηριστικά υφής των καταλυτών Cu_{20-x}Co_x/CeO₂.

Δείγμα	Ειδική επιφάνεια (m ² /gr)	Συνολικός όγκος πόρων (cm ³ /gr)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)
Cu ₂₀ /CeO ₂	44.63	0.15	13.11
Cu ₁₅ Co ₅ /CeO ₂	44.54	0.14	12.78
Cu ₁₀ Co ₁₀ /CeO ₂	34.43	0.13	15.12
Cu ₅ Co ₁₅ /CeO ₂	33.85	0.12	13.78
Co ₂₀ /CeO ₂	33.36	0.13	16.00

8.5.1.2 Μελέτες χαρακτηρισμού δομής (ανάλυση XRD)

Στο Σχήμα 8.1, αποτυπώνονται τα φάσματα XRD των καταλυτών Cu_{20-x}Co_x/CeO₂. Στον Πίνακα 8.2, παρατίθενται οι φάσεις που έχουν ανιχνευτεί σε κάθε δείγμα, οι παράμετροι πλέγματός τους, καθώς επίσης και τα κατά προσέγγιση μεγέθη των κρυσταλλιτών που προέρχονται από την ανάλυση Scherrer.



Σχήμα 8.1: Φάσματα XRD των (α) Cu₂₀/CeO₂, (β) Cu₁₅Co₅/CeO₂, (γ) Cu₁₀Co₁₀/CeO₂, (δ) Cu₅Co₁₅/CeO₂ και (ε) Co₂₀/CeO₂ καταλυτών.

Αν και η ανάλυση Scherrer περικλείει κάποιο βαθμό αβεβαιότητας, ωστόσο παρέχει μια σχετική ποιοτική επισκόπηση των επιπτώσεων της σύστασης του καταλύτη στα δομικά

χαρακτηριστικά. Στους μονο-μεταλλικούς καταλύτες ($\text{Co}_{20}/\text{CeO}_2$ και $\text{Cu}_{20}/\text{CeO}_2$), όλες οι κορυφές περίθλασης του κοβαλτίου, αποδίδονται στην κυβική δομή Co_3O_4 και οι κορυφές του Cu, στη μονοκλινική δομή του τενορίτη (tenorite) [47]. Και στα δύο αυτά δείγματα, το Ce κρυσταλλώθηκε στην κυβική δομή. Εκτός από τις προαναφερθείσες δομές, στους δι-μεταλλικούς καταλύτες ($\text{Cu}_{20-x}\text{Co}_x/\text{CeO}_2$), παρατηρήθηκε ο σχηματισμός της δομής του σπινελίου $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$. Ο δι-μεταλλικός καταλύτης με τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε Cu ($\text{Cu}_5\text{Co}_{15}/\text{CeO}_2$), παρουσίασε κάποιες κορυφές περίθλασης που σχετίζονται, κατά βάση, με τη δομή του σπινελίου ($\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$), ενώ δεν ανιχνεύθηκαν κορυφές που αποδίδονται στο CuO. Αυτό υποδηλώνει ότι σε αναλογία βάρους Cu/Co ίση με 1/3, το Cu^{2+} μπορεί να αντικαταστήσει πλήρως το Co^{2+} στην κυβική δομή του Co_3O_4 [50].

Πίνακας 8.2: XRD χαρακτηριστικά των καταλυτών $\text{Cu}_{20-x}\text{Co}_x/\text{CeO}_2$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$).

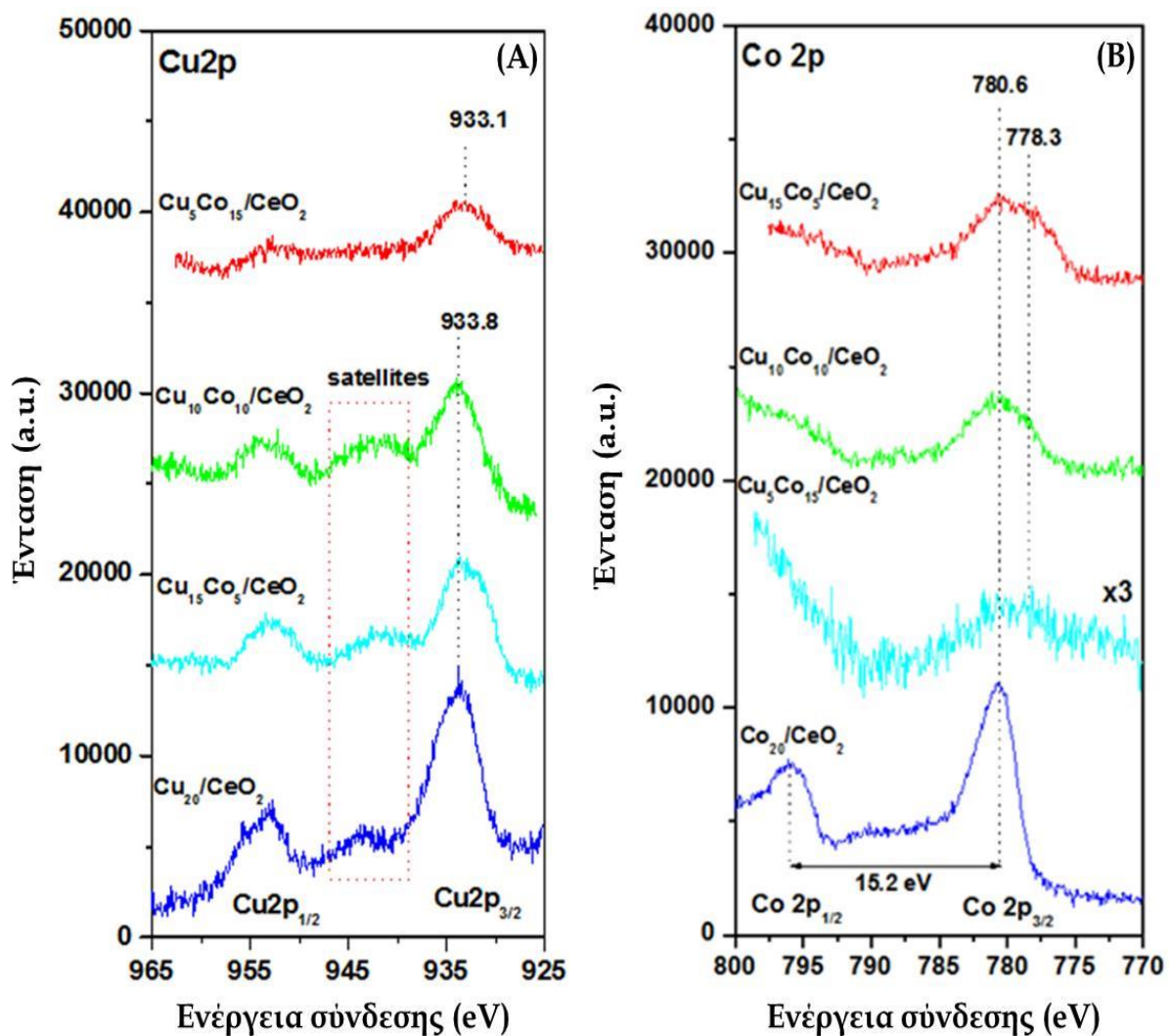
Δείγματα	Φάση	Μέγεθος Κρυσταλλίτη (nm)	Πλέγμα	Πλεγματικές Παράμετροι
Cu/CeO ₂	CeO ₂	9.32	Κυβικό	a=0.541134 nm, β=90°
	CuO	43.49	Μονοκλινές	a=0.468830 nm, b=0.342290 nm, c=0.513190 nm, β=99.506°
Cu ₁₅ Co ₅ /CeO ₂	CeO ₂	10.84	Κυβικό	a=0.541134 nm, β=90°
	CuO	45.12	Μονοκλινές	a=0.468830 nm, b=0.342290 nm, c=0.513190 nm, β=99.506°
	Cu _x Co _{3-x} O ₄	9.59	Κυβικό	a=0.807400 nm, β=90°
	Co ₃ O ₄	13.50	Κυβικό	a=0.808400 nm, β=90°
Cu ₁₀ Co ₁₀ /CeO ₂	CeO ₂	11.16	Κυβικό	a=0.541134 nm, β=90°
	CuO	47.33	Μονοκλινές	a=0.468830 nm; b=0.342290 nm, c=0.513190 nm, β=99.506°
	Cu _x Co _{3-x} O ₄	25.51	Κυβικό	a=0.807400 nm, β=90°
	Co ₃ O ₄	20.00	Κυβικό	a=0.808400 nm, β=90°
Cu ₅ Co ₁₅ /CeO ₂	CeO ₂	14.41	Κυβικό	a=0.541134 nm, β=90°
	Cu _x Co _{3-x} O ₄	30.00	Κυβικό	a=0.807400 nm, β=90°
	Co ₃ O ₄	59.33	Κυβικό	a=0.808400 nm, β=90°
Co/CeO ₂	CeO ₂	12.85	Κυβικό	a=0.541134 nm, β=90°
	Co ₃ O ₄	33.57	Κυβικό	a=0.808400 nm, β=90°

Τα μεγέθη των κρυσταλλιτών του CeO₂ και του CuO, φαίνεται ότι αυξάνονται ελαφρώς, με αύξηση της περιεκτικότητας σε Co, ενώ το μέγεθος των κρυσταλλιτών $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$, αυξήθηκε επίσης σημαντικά, με υποκατάσταση του Cu με Co. Είναι ακόμα ενδιαφέρον να σημειωθεί

ότι το μέγεθος των κρυσταλλιτών της φάσης του Co₃O₄, σημείωσε τη μέγιστη τιμή για την περίπτωση του καταλύτη Cu₁₅Co₅/CeO₂, υποδεικνύοντας πλήρη ενσωμάτωση του Cu²⁺ στη πλεγματική δομή του Co₃O₄.

8.5.1.3 Μελέτες επιφανειακού χαρακτηρισμού (ανάλυση XPS)

Προκειμένου να εξαχθούν πληροφορίες σχετικά με τη οξειδωτική κατάσταση και τη σχετική σύσταση των στοιχείων που απαρτίζουν τους υπό μελέτη καταλύτες στην επιφάνειά τους, διεξήχθησαν μετρήσεις XPS. Το Σχήμα 8.2, απεικονίζει τα φάσματα XPS στην περιοχή Cu2p για τους καταλύτες Cu_{1-x}Co_x/CeO₂. Ο “φρέσκος” καταλύτης Cu/CeO₂, έδειξε μια κύρια κορυφή Cu 2p_{3/2} στα 933.8 eV και μία δευτερεύουσα περίπου στα 944.0 eV, οι οποίες, και βάση βιβλιογραφίας, αποτελούν τυπικά χαρακτηριστικά των ειδών Cu²⁺ στη φάση του CuO [51-54].



Σχήμα 8.2: (A) Φάσματα Cu2p και (B) Φάσματα Co2p των Cu_{1-x}Co_x/CeO₂ καταλυτών.

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 8.2.A, η μείωση της περιεκτικότητας σε Cu από 20% σε 15 και 10% κ.β. ($\text{Cu}_{15}\text{Co}_5/\text{CeO}_2$ και $\text{Cu}_{10}\text{Co}_{10}/\text{CeO}_2$ αντίστοιχα), οδηγεί αντίστοιχα σε μείωση της έντασης της $\text{Cu}2p_{3/2}$ κορυφής, χωρίς ωστόσο να παρατηρείται καμία σημαντική μετατόπιση, γεγονός που υποδηλώνει τη μείωση του πληθυσμού των ειδών Cu^{2+} στην επιφάνεια του καταλύτη. Από την άλλη μεριά, η μείωση της κ.β. Cu/Co αναλογίας, οδηγεί σε μια ελαφριά μετατόπιση προς την πλευρά των χαμηλών ενεργειών σύνδεσης, καταδεικνύοντας έτσι την ύπαρξη μιας κατανομής χαμηλότερης ενέργειας σύνδεσης (BE). Με περαιτέρω μείωση της αναλογίας Co/Cu στο 1/3 ($\text{Cu}_5\text{Co}_{15}/\text{CeO}_2$), η κορυφή που αντιστοιχεί σε υψηλές τιμές ενέργειας σύνδεσης (933.8 eV), καθώς επίσης και οι δευτερεύουσες κορυφές, παρουσιάζονται ιδιαίτερα εξασθενημένες, ενώ ταυτόχρονα, εμφανίζεται μια κορυφή χαμηλής έντασης, περίπου στα 933.1 eV. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η κορυφή $\text{Cu}2p_{3/2}$ με ενέργεια σύνδεσης περίπου στα 933-934.2 eV, σε συνδυασμό με την εμφάνιση δευτερευουσών κορυφών, αποτελούν τυπικά χαρακτηριστικά της φάσης CuO, ενώ αντίθετα, η χαμηλότερη ενέργεια σύνδεσης (932-933 eV), καθώς επίσης και η απουσία δευτερευουσών κορυφών, είναι χαρακτηριστικά των περισσότερο αναγωγικών ειδών χαλκού, κυρίως της φάσης Cu_2O [51-54]. Κατά συνέπεια, η χαμηλή ενέργεια σύνδεσης και η εξασθένηση των XPS χαρακτηριστικών κορυφών του Cu^{2+} στα δείγματα $\text{Cu}_{15}\text{Co}_5/\text{CeO}_2$ και $\text{Cu}_{10}\text{Co}_{10}/\text{CeO}_2$, σημαίνει ότι η φάση Cu_2O συνυπάρχει με την φάση CuO. Ωστόσο, στο δείγμα με τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε χαλκό ($\text{Cu}_5\text{Co}_{15}/\text{CeO}_2$), η κορυφή που αντιστοιχεί στα 933.8 eV, (Cu^{2+}) μειώθηκε αισθητά, οι δευτερεύουσες κορυφές (shake - up) αποδυναμώθηκαν και διευρύνθηκαν και η ένταση της κορυφής χαμηλής ενέργειας σύνδεσης (933.1 eV, Cu^+) αυξήθηκε. Από την παραπάνω ανάλυση, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι τα επιφανειακά είδη του χαλκού, ανάγονται περαιτέρω, στην περίπτωση των δι-μεταλλικών καταλυτών, με την οξειδωτική κατάσταση του Cu να μειώνεται, καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε Co. Τα παραπάνω, βρίσκονται σε συμφωνία και με τα αποτελέσματα XRD (Πίνακας 8.2), τα οποία υποδεικνύουν το σχηματισμό της δομής του σπινελίου ($\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$), σε βάρος των καθαρών οξειδίων (CuO), στους δι-μεταλλικούς καταλύτες.

Τα αντίστοιχα $\text{Co}2p$ φάσματα για τους καταλύτες $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x/\text{CeO}_2$, απεικονίζονται στο Σχήμα 8.2.B. Το φάσμα $\text{Co}2p$ του μονο-μεταλλικού καταλύτη $\text{Co}_{20}/\text{CeO}_2$, χαρακτηρίζεται από δύο κύριες κορυφές $\text{Co}2p_{1/2}$ στα 795.8 eV και $\text{Co}2p_{3/2}$ στα 780.6 eV με κάποιες δευτερεύουσες, χαμηλής έντασης, δορυφορικές κορυφές (satellites) στο εύρος 787-792 eV. Αν και οι τιμές της ενέργειας σύνδεσης του Co^{2+} και του Co^{3+} είναι πολύ κοντινές, ωστόσο, οι οξειδωτικές καταστάσεις του Κοβαλτίου, είναι δυνατό να διακριθούν από την παρουσία ή

την απουσία των δευτερευουσών κορυφών [55]. Σε αντίθεση με τα είδη Co²⁺, τα είδη Co³⁺, βρίσκονται σε μια κατάσταση χαμηλής περιστροφής (spin). Ως εκ τούτου, δε μεταφέρεται ενέργεια στα ασύζευκτα ηλεκτρόνια, αποκλείοντας έτσι το σχηματισμό δευτερευουσών κορυφών στα είδη Co³⁺ [55-57]. Η πολύ χαμηλής έντασης δευτερεύουσα κορυφή στο δείγμα Co₂₀/CeO₂, μαζί με την κύρια κορυφή στα 780.6 eV, υποδηλώνει το σχηματισμό ειδών Co³⁺ σε μια φάση Co₃O₄. Αυτή η διαπίστωση, βρίσκεται σε αντιστοιχία με τα αποτελέσματα από τα φάσματα XRD, όπου διαπιστώθηκε ο σχηματισμός της φάσης Co₃O₄ στο δείγμα Co₂₀/CeO₂ (Πίνακας 8.2). Στο Co2p φάσμα του δι-μεταλλικού καταλύτη, εμφανίστηκε μια κορυφή περίπου στα 778.3 eV, με αποτέλεσμα τη διεύρυνση-μετατόπιση προς την πλευρά των χαμηλών ενεργειών σύνδεσης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η κορυφή στα 778.3 eV, μπορεί να αποδοθεί στο μεταλλικό Co [58]. Είναι ακόμη ενδιαφέρον ότι στους δι-μεταλλικούς καταλύτες, η ζώνη έντασης χαμηλής ενέργειας (778.3 eV), αυξάνεται σε μέγεθος, με αύξηση της περιεκτικότητας σε Cu, γεγονός που υποδηλώνει τη σημαντική συμβολή του μεταλλικού Κοβαλτίου.

Λαμβάνοντας υπόψη την ανάλυση XPS των μονο-μεταλλικών και των δι-μεταλλικών καταλυτών Cu_{1-x}Co_x/CeO₂, προκύπτουν ορισμένα σημαντικά συμπεράσματα: (i) στους μονο-μεταλλικούς καταλύτες Cu₂₀/CeO₂ ή Co₂₀/CeO₂, το μέταλλο μετάπτωσης (M), βρίσκεται σε υψηλή οξειδωτική κατάσταση (Cu²⁺, Co³⁺) και (ii) στους δι-μεταλλικούς καταλύτες Cu_{1-x}Co_x/CeO₂, παρατηρείται ένας συνδυασμός των οξειδωμένων ειδών του μετάλλου με τα περισσότερα αναγωγικά είδη (Cu⁺ και Co⁰), υποδηλώνοντας ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μετάλλου-μέταλλου ή μετάλλου-υποστρώματος. Η τελευταία παρατήρηση, είναι σύμφωνη και με τα αποτελέσματα XRD του δι-μεταλλικού καταλύτη, όπου φαίνεται ο σχηματισμός της δομής του σπινελίου Cu_xCo_{3-x}O₄, σε βάρος των καθαρών οξειδίων (CuO και Co₃O₄).

Στον Πίνακα 8.3, παρουσιάζονται, συγκριτικά, οι ατομικές αναλογίες στην επιφάνεια (Cu/Ce, Co/Ce, Co/Cu, O/Ce), που έχουν προσδιοριστεί από τις μετρήσεις XPS, καθώς επίσης και οι αντίστοιχες στην κύρια μάζα των δειγμάτων Cu_{20-x}Co_x/CeO₂, οι οποίες υπολογίστηκαν από τη στοιχειομετρική σύσταση των δειγμάτων. Είναι προφανές ότι οι ατομικές αναλογίες Cu/Ce και Co/Ce στην επιφάνεια του καταλύτη, είναι πάντα χαμηλότερες, σε σχέση με τις αντίστοιχες ονομαστικές στην κύρια μάζα των υλικών, γεγονός που υποδεικνύει την έντονη συσσωμάτωση κατά τη διεργασία της πύρωσης. Ακόμη,

ενδιαφέρον αποτελεί το γεγονός ότι η επιφανειακή αναλογία Co/Cu, μειώνεται με αύξηση της φόρτισης σε Cu, υποδηλώνοντας εμπλουτισμό της επιφάνειας του καταλύτη με χαλκό.

Στο δι-μεταλλικό δείγμα $\text{Cu}_5\text{Co}_{15}/\text{CeO}_2$ με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε Co, η επιφανειακή αναλογία Co/Cu, είναι περίπου 20 φορές χαμηλότερη, σε σύγκριση με την αντίστοιχη στην κύρια μάζα, γεγονός που συνεπάγεται υποβάθμιση της επιφάνειας του καταλύτη σε κοβάλτιο. Το τελευταίο, έχει αποδοθεί στην κατώτερη επιφανειακή ενέργεια του χαλκού, σε σύγκριση με το κοβάλτιο, με αποτέλεσμα τον επλεκτικό εντοπισμό ειδών χαλκού στην εξωτερική επιφάνεια του δείγματος [59].

Αυτά τα εύρηματα, σε συνδυασμό με το σχηματισμό της δομής σπινελίου ($\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$) στον καταλύτη $\text{Cu}_5\text{Co}_{15}/\text{CeO}_2$ (Πίνακας 8.2), υποδηλώνουν ότι η ενσωμάτωση του Cu^{2+} στη φάση του Co_3O_4 , περιορίζει τον εντοπισμό ειδών Co στην εξωτερική επιφάνεια. Επιπλέον, πρέπει να επισημανθεί ότι ο μονομεταλλικός καταλύτης Co/CeO_2 , κατέχει την υψηλότερη επιφανειακή αναλογία O/Ce (2.49), γεγονός που υποδηλώνει μια συνεργιστική αλληλεπίδραση μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος, προς υψηλή επιφανειακή συγκέντρωση ομάδων οξυγόνου. Το τελευταίο χαρακτηριστικό, είναι ύψιστης σημασίας για την αντίδραση της αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου με υδρατμούς, δεδομένου ότι η επίδραση του διαθέσιμου επιφανειακού οξυγόνου προς παραγωγή υψηλών ποσοτήτων H_2 και προς αποτροπή της εναπόθεσης άνθρακα, έχει επιβεβαιωθεί ξεκάθαρα στην υφιστάμενη σχετική βιβλιογραφία [60]

Πίνακας 8.3: Ατομικές συγκεντρώσεις (at%) των συστατικών των καταλυτών $\text{Cu}_{20-x}\text{Co}_x/\text{CeO}_2$ στην επιφάνεια (XPS) και στην κύρια μάζα (θεωρητικοί υπολογισμοί) του καταλύτη.

Δείγμα	Αναλογία XPS (επιφανειακή)				Αναλογία στην κύρια μάζα			
	Cu/Ce	Co/Ce	Co/Cu	O/Ce	Cu/Ce	Co/Ce	Co/Cu	O/Ce
$\text{Cu}_{20}/\text{CeO}_2$	0.24	0	0	1.70	0.68	0	0	2.68
$\text{Cu}_{15}\text{Co}_5/\text{CeO}_2$	0.41	0.13	0.31	1.93	0.52	0.19	0.37	2.77
$\text{Cu}_{10}\text{Co}_{10}/\text{CeO}_2$	0.27	0.09	0.33	1.85	0.35	0.38	1.07	2.86
$\text{Cu}_5\text{Co}_{15}/\text{CeO}_2$	0.15	0.03	0.20	1.72	0.18	0.56	3.11	2.92
$\text{Co}_{20}/\text{CeO}_2$	0	0.43	-	2.49	0	0.73	-	2.97

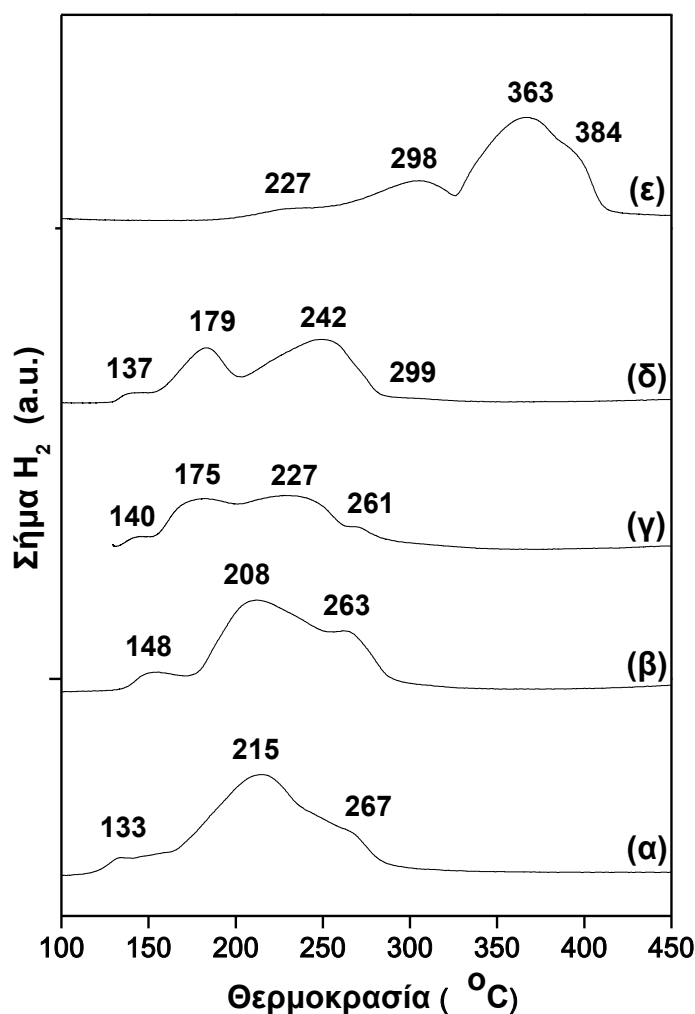
8.5.1.4 Μελέτες θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής H_2 (ανάλυση TPR)

Το Σχήμα 8.3, απεικονίζει τα προφίλ θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής όλων των δι-μεταλλικών καταλυτών $\text{Cu}_{20-x}\text{Co}_x/\text{CeO}_2$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$), από άποψη κατανάλωσης υδρογόνου, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Οι επικαλυπτόμενες κορυφές στο δείγμα Cu/CeO_2 , σχετίζονται με την αναγωγή του επιφανειακού οξυγόνου του υποστρώματος,

Ατμο-αναμόρφωση του ισο-οκτανίου σε μονο-μεταλλικούς και δι-μεταλλικούς καταλύτες
Cu-Co/CeO₂: Συσχετισμός δομής-καταλυτικής ενεργότητας

καθώς επίσης και με την αναγωγή των ειδών οξειδίου του Cu [33, 61]. Η κορυφή στους 133 °C, αποδίδεται στην αναγωγή των ειδών Cu που σχετίζονται με τη CeO₂, ενώ οι επικαλυπτόμενες κορυφές στους 215 και 267 °C, αποδίδονται στα είδη Cu που δεν αλληλοσχετίζονται στενά με τη CeO₂ [61].

Όσον αφορά την περίπτωση του μονο-μεταλλικού δείγματος Co/CeO₂, δεν εμφανίζεται κάποια κορυφή σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 300 °C, γεγονός που υποδεικνύει ότι η αναγωγή των ειδών Co πραγματοποιείται με περισσότερη δυσκολία, σε σχέση με τα είδη Cu. Το αναγωγικό προφίλ του δείγματος Co/CeO₂, χαρακτηρίζεται κυρίως από αρκετές επικαλυπτόμενες κορυφές, στο θερμοκρασιακό εύρος των 300-400 °C, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην αναγωγή του επιφανειακού οξυγόνου, μαζί με τη σταδιακή αναγωγή των οξειδίων του Co σε μεταλλικό κοβάλτιο [62].



Σχήμα 8.3: TPR προφίλ των καταλυτών Cu₂₀ (α), Cu₁₅Co₅ (β), Cu₁₀Co₁₀ (γ), Cu₅Co₁₅ (δ), και Co₂₀ (ε) υποστηριγμένων σε CeO₂.

Στην περίπτωση των δι-μεταλλικών καταλυτών ($\text{Cu}_{20-x}\text{Co}_x/\text{CeO}_2$), προέκυψαν κάποια πιο περίπλοκα αναγωγικά προφίλ, τα οποία, ωστόσο, είναι παρόμοια με τα αντίστοιχα που προέκυψαν και στην περίπτωση του καταλύτη Cu/CeO_2 . Το γεγονός αυτό, αναδεικνύει τη σημαντική συμβολή των ειδών Cu στο σχηματισμό των αναγωγικών προφίλ των δι-μεταλλικών δειγμάτων, καθώς επίσης και τη διευκόλυνση της αναγωγής των ειδών του Co παρουσία του Cu . Αυτή η ιδιαιτερότητα των δι-μεταλλικών καταλυτών, σε σύγκριση με τους καταλύτες Co/CeO_2 , αποδεικνύει την ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ χαλκού και κοβαλτίου. Αυτό, βρίσκεται επίσης σε συμφωνία με τα αποτελέσματα XRD, όπου ανιχνεύτηκε ο σχηματισμός της δομής του σπινελίου ($\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$), σε βάρους των καθαρών οξειδίων (CuO και Co_3O_4), στην περίπτωση των δι-μεταλλικών καταλυτών (Σχήμα 8.1). Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα από τις μετρήσεις TPR, βρίσκονται επίσης σε συμφωνία με τις μελέτες XPS, που καταδεικνύουν περισσότερο αναγωγικά είδη (Cu , Co) στα δι-μεταλλικά συστήματα, σε σύγκριση με τους μονο-μεταλλικούς καταλύτες Cu/CeO_2 και Co/CeO_2 (Σχήμα 8.2).

8.5.2 Μελέτες καταλυτικής ενεργότητας

8.5.2.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση των προϊόντων της αντίδρασης της ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου σε καταλύτες $\text{Cu}_{20-x}\text{Co}_x/\text{CeO}_2$

Η αναμόρφωση του ισο-οκτανίου με υδρατμούς, είναι μια πολύπλοκη διεργασία που περιλαμβάνει, εκτός από την κύρια αντίδραση της αναμόρφωσης και αντιδράσεις που επιτελούνται στην αέρια φάση, καθώς επίσης και ετερογενείς χημικές αντιδράσεις, όπως είναι η πυρόλυση, η οξειδωση, η αναμόρφωση, η μεθανίωση και η αντίδραση της μετατόπισης του CO με ατμό, οι οποίες καθορίζουν, σε σημαντικό ποσοστό, τη συγκέντρωση των παραγόμενων χημικών ειδών στην έξοδο του αντιδραστήρα [14]. Ένα απλοποιημένο σχήμα αντιδράσεων, που περιλαμβάνει τις αντιδράσεις αναμόρφωσης/διάσπασης και κάποια δευτερεύοντα χημικά βήματα που αφορούν στα διάφορα ενδιάμεσα προϊόντα, έχει προταθεί, σε πρόσφατα δημοσιευμένη εργασία, που αφορά την αναμόρφωση του ισο-οκτανίου σε καταλύτες Cu υποστηριγμένους σε οξειδία σπάνιων γαιών (REOs) [45].

Ο Πίνακας 8.4, παρουσιάζει τα συγκριτικά αποτελέσματα της συνδυασμένης επίδρασης της θερμοκρασίας (600-800 °C) και της σύστασης του καταλύτη ($\text{Cu}_{20-x}\text{Co}_x/\text{CeO}_2$), στη μετατροπή του $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ και στην εκλεκτικότητα των προϊόντων. Για λόγους σύγκρισης, στον Πίνακα συμπεριλαμβάνεται επίσης και η αντίστοιχη αναλογία των παραγόμενων προϊόντων σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Ατμο-αναμόρφωση του ισο-οκτανίου σε μονο-μεταλλικούς και δι-μεταλλικούς καταλύτες
Cu-Co/CeO₂: Συσχετισμός δομής-καταλυτικής ενεργότητας

Πίνακας 8.4: Μετατροπή ισο-οκτανίου και εκλεκτικότητα προϊόντων των καταλυτών Cu_{20-x}Co_x/CeO₂ στους 600-800 °C. Συνθήκες αντίδρασης: P_{i-C₈H₁₈}=1.5 kPa, P_{H₂O}=36 kPa, m_{cat}=250 mg, F_T=150 cm³/min. Σύγκριση με τη σύσταση που προβλέπεται σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας και με τα αποτελέσματα της ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου σε καταλύτες ευγενών μετάλλων.

Δείγματα Cu _{20-x} Co _x /CeO ₂	Μετατροπή i-C ₈ H ₁₈ (%)	Εκλεκτικότητα προϊόντων (%)						
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ ⁺
600 °C								
x=0	38.10	56.20	1.16	16.28	1.07	0.65	5.43	19.19
x=5	33.10	68.34	4.16	17.39	3.71	0.20	1.33	4.85
x=10	39.70	72.26	5.50	16.47	2.28	0.12	0.74	2.60
x=15	98.65	78.23	4.67	16.49	0.57	0	0	0
x=20	95.00	68.28	21.56	3.82	6.33	0	0	0
Ισορροπία	26.01	71.39	10.24	16.42	1.94	0	0	0
700 °C								
x=0	97.84	57.17	5.32	13.59	15.53	1.91	2.72	3.75
x=5	98.04	61.80	12.24	8.92	11.61	1.28	1.70	2.44
x=10	98.94	67.26	11.11	10.48	7.62	0.93	1.104	1.48
x=15	100	74.43	10.45	12.58	2.52	0	0	0
x=20	100	76.28	19.76	3.16	0.80	0	0	0
Ισορροπία	97.11	72.19	14.21	13.47	0.12	0	0	0
800 °C								
x=0	93.04	50.46	5.63	11.96	26.97	2.96	1.30	0.71
x=5	96.14	65.36	14.19	7.63	10.95	1.09	0.48	0.29
x=10	99.17	70.15	15.02	7.58	6.55	0.50	0.12	0.060
x=15	100	65.50	23.87	0.64	9.97	0	0	0
x=20	100	75.94	22.62	1.31	0.12	0	0	0
Ισορροπία	95.21	71.67	16.81	11.51	0.009	0	0	0
Μελέτες Βιβλιογραφίας								
1.5% κ.β. Pt/CeGdO [64]^α	99.70	71.70	12.40	15.60	0.30	-	-	-
2.0% κ.β. Rh/CeO₂ [65]^β	-	~70	~20	~10	~0.5	-	-	-

^αΣυνθήκες αντίδρασης: Αναλογία H₂O/C=3, WHSV=0.8 h⁻¹; T=750 °C; m_{cat}=1.0 g.

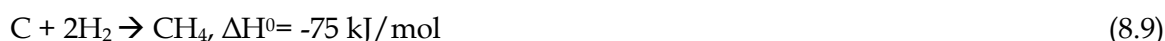
^βΣυνθήκες αντίδρασης: Αναλογία H₂O/C=5, SV=18,000-55,000 cm³ g cat⁻¹ h⁻¹; T=800 °C, m_{cat}=0.5 g

Είναι προφανές ότι υπάρχει, σε γενικές γραμμές, μια ικανοποιητική συμφωνία μεταξύ των πειραματικών αποτελεσμάτων και των θερμοδυναμικών υπολογισμών. Ωστόσο, οι παρατηρούμενες αποκλίσεις, θα μπορούσαν να αποδοθούν στο γεγονός ότι στους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς δεν έχει ληφθεί υπόψη ο σχηματισμός στερεού άνθρακα.

Στο Σχήμα 8.4, απεικονίζεται η επίδραση της θερμοκρασίας (600-800 °C) στη μετατροπή του i-C₈H₁₈, καθώς επίσης και στις εκλεκτικότητες των προϊόντων, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης της αναμόρφωσης του i-C₈H₁₈ με H₂O σε καταλύτες Cu_{20-x}Co_x/CeO₂. Εστιάζοντας αρχικά στον καταλύτη Cu/CeO₂, τα προϊόντα της αντίδρασης της ατμο-αναμόρφωσης του i-C₈H₁₈, αποτελούνται κυρίως από H₂, CO, CO₂, και CH₄. Μικρότερες ποσότητες ακόρεστων υδρογονανθράκων (C₂-C₄), παρατηρήθηκαν επίσης, κυρίως όμως σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η μετατροπή του ισο-οκτανίου, αυξάνεται σταδιακά, μέχρι τη

θερμοκρασία των 700 °C, όπου φτάνει σχεδόν σε ποσοστό της τάξης του 98%, ενώ στη συνέχεια, σταθεροποιείται, σε ελαφρώς χαμηλότερες τιμές (περίπου 93%).

Η εκλεκτικότητα προς H₂ κυμαίνεται από 50 έως 60%, σε ολόκληρο το θερμοκρασιακό εύρος. Η εκλεκτικότητα των ακόρεστων υδρογονανθράκων, μειώνεται μέχρι τους 700 °C και στη συνέχεια, σταθεροποιείται, σε πολύ χαμηλά ωστόσο επίπεδα. Η εκλεκτικότητα προς CO₂, παραμένει σχεδόν σταθερή (~15%), ενώ αντίθετα, η εκλεκτικότητα του CH₄, αυξάνεται δραστικά με τη θερμοκρασία, πλησιάζοντας περίπου το 25% στους 800 °C. Αυτό, υποδεικνύει ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη οι ακόλουθες αντιδράσεις μεθανίωσης:



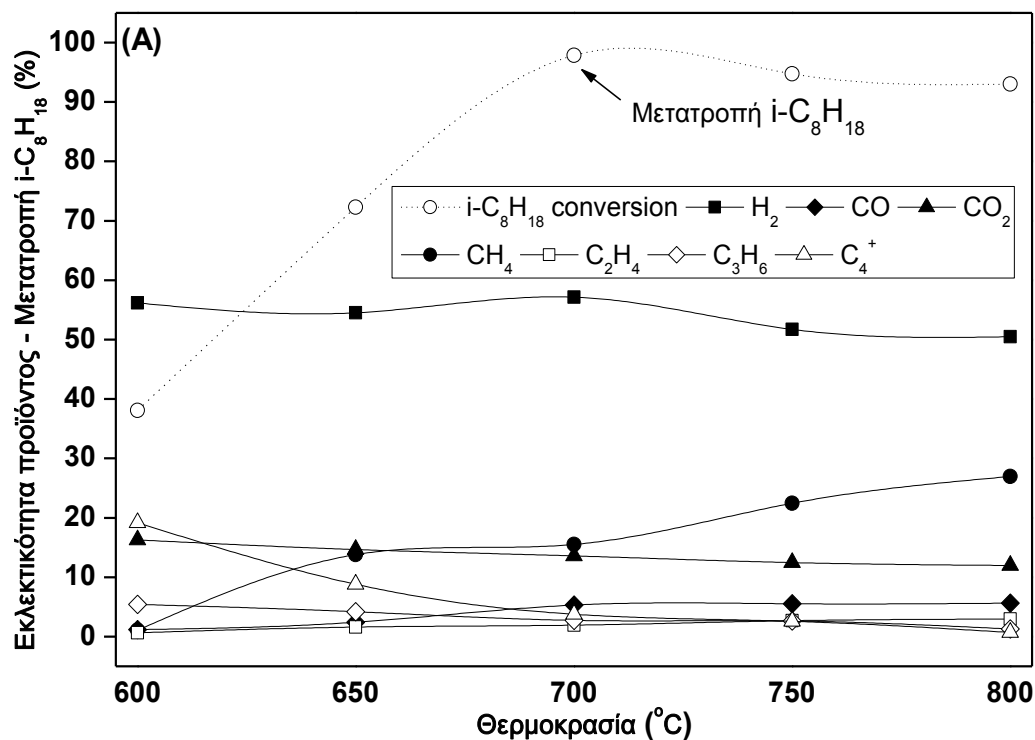
Ως εκ τούτου, σε υψηλότερες θερμοκρασίες, παρατηρείται μείωση της εκλεκτικότητας προς H₂ και προς CO₂, που συνοδεύεται από ταυτόχρονη αύξηση της εκλεκτικότητας προς CH₄.

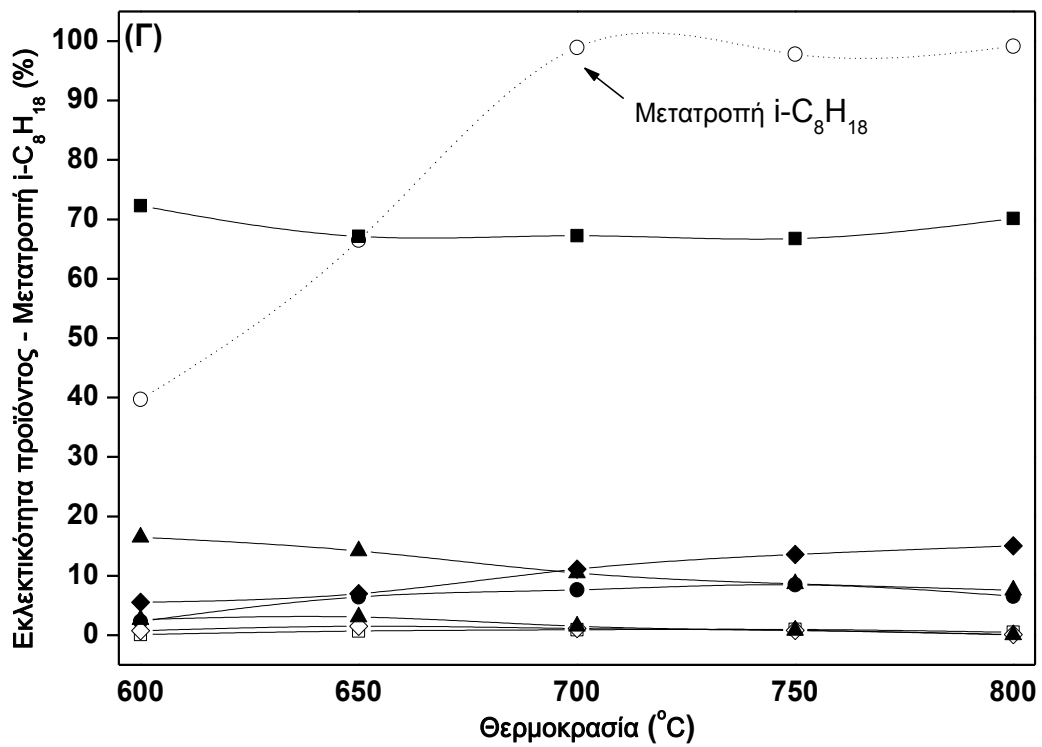
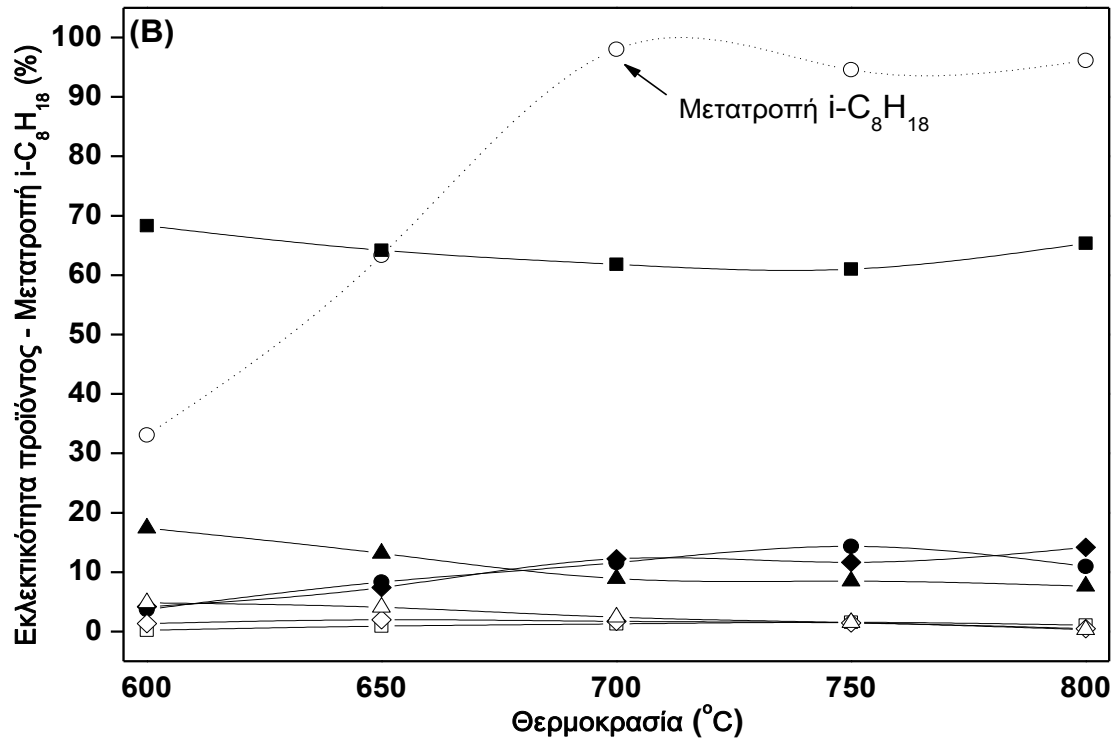
Με αύξηση της φόρτισης σε Co ($x \geq 5$) (Σχήμα 8.4.B-8.4.E), παρατηρούνται σημαντικές τροποποιήσεις, τόσο στη μετατροπή του i-C₈H₁₈, όσο και στην εκλεκτικότητα των προϊόντων. Πιο συγκεκριμένα, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σημειώθηκε βαθμιαία αύξηση της μετατροπής του i-C₈H₁₈, η οποία συνοδεύεται από σημαντική αύξηση της εκλεκτικότητας προς H₂. Στους καταλύτες που περιέχουν υψηλά ποσοστά Co ($x \geq 10$), δηλαδή στους Cu₅Co₁₅ και Co₂₀ καταλύτες, επιτεύχθηκε πλήρης μετατροπή του ισο-οκτανίου, σε ολόκληρο το θερμοκρασιακό εύρος (600-800 °C), γεγονός που καταδεικνύει τη σημαντική επίδραση του κοβαλτίου στην αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου. Επιπλέον, η εκλεκτικότητα προς H₂, διατηρήθηκε σε πολύ υψηλά επίπεδα (70-80%), σε αντίθεση με τον καταλύτη Cu/CeO₂. Όσον αφορά τα υπόλοιπα προϊόντα, η εκλεκτικότητα προς CO αυξάνεται γενικά, σε βάρος του CO₂, με αύξηση της περιεκτικότητας σε Co. Αυτό μπορεί να σημαίνει ότι η επίδραση της αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης του CO με ατμό, γίνεται ολοένα και πιο έντονη, κυρίως στους καταλύτες με υψηλή φόρτιση σε Co.

Ατμο-αναμόρφωση του ισο-οκτανίου σε μονο-μεταλλικούς και δι-μεταλλικούς καταλύτες
Cu-Co/CeO₂: Συσχετισμός δομής-καταλυτικής ενεργότητας

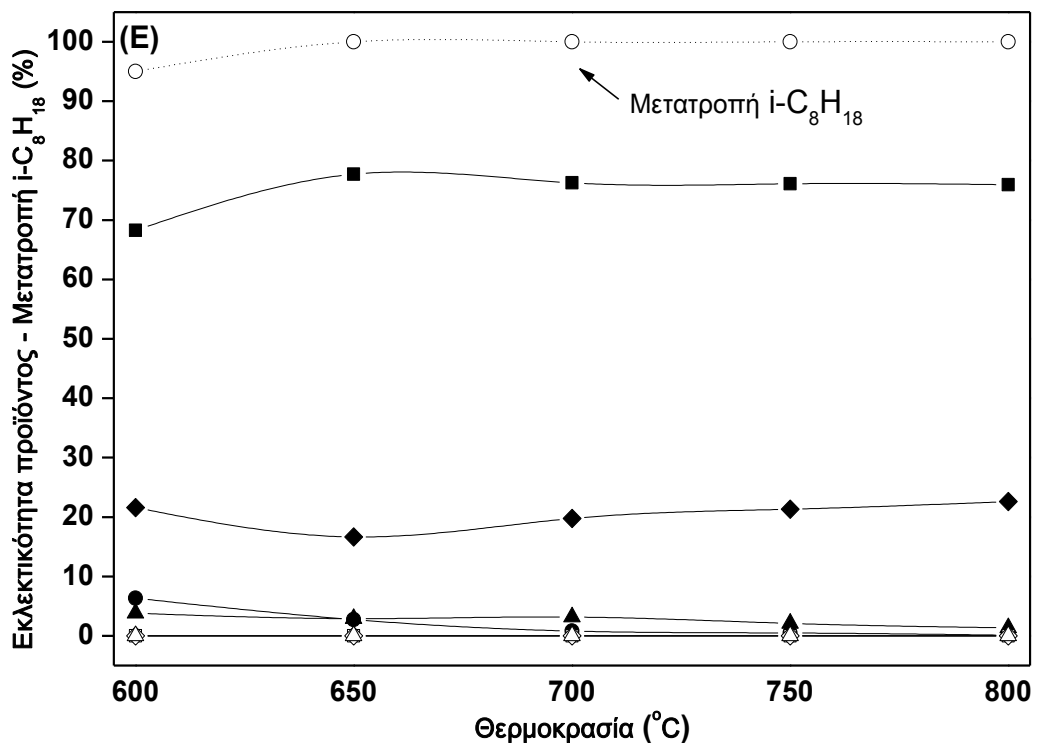
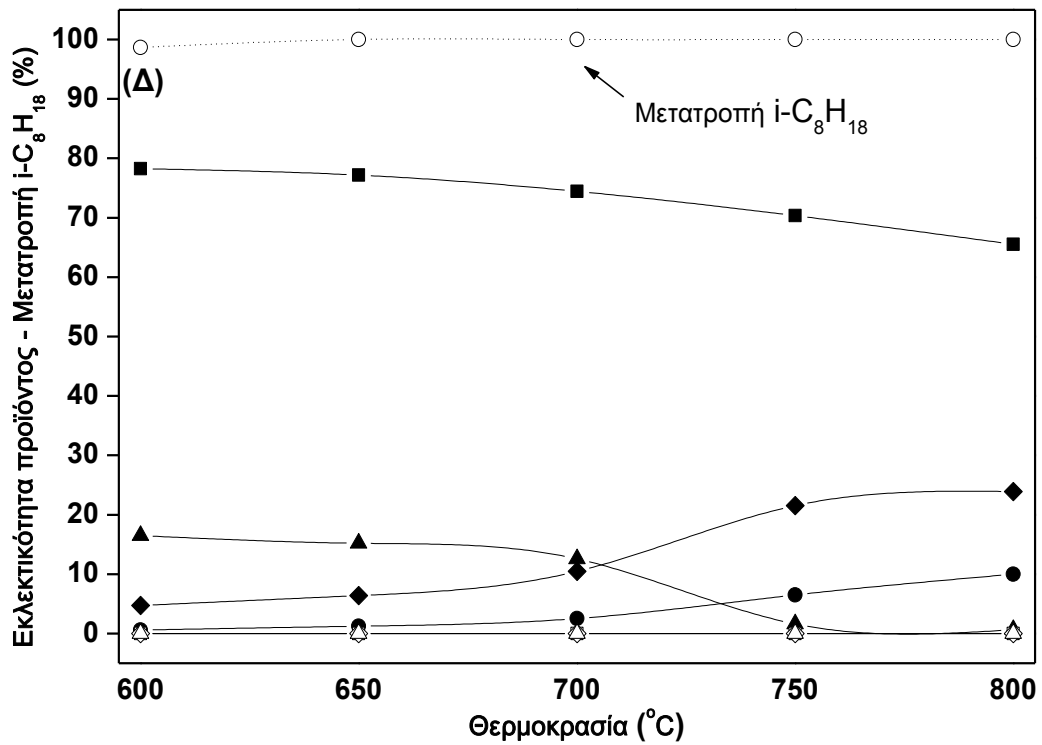
Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι παρόμοια καταλυτική απόδοση, με την αντίστοιχη που προέκυψε για τον καταλύτη Co/CeO₂, έχει επίσης βρεθεί ότι επιδεικνύουν και ορισμένοι καταλύτες ευγενών μετάλλων που έχουν υποστηριχτεί σε CeO₂ (Πίνακας 8.4). Λαμβάνοντας, ωστόσο, υπόψη το σημαντικά χαμηλότερο κόστος του κοβαλτίου, σε σύγκριση με τα ευγενή μέταλλα, είναι εμφανής η αποτελεσματικότητα του συγκεκριμένου προτεινόμενου καταλυτικού συστήματος.

Οι κατανομές των διαφόρων προϊόντων των καταλυτών Cu_{20-x}Co_x/CeO₂, φαίνονται πιο ευκρινώς στο Σχήμα 8.5, το οποίο απεικονίζει, συγκριτικά, την επίδραση της φόρτισης σε Co στις αποδόσεις των κύριων προϊόντων στους 700 °C. Είναι προφανές ότι οι αποδόσεις προς H₂ και CO αυξάνονται, με αύξηση της φόρτισης σε Co, σε βάρος των υπόλοιπων προϊόντων. Ο καταλύτης Co/CeO₂, κατέδειξε την καλύτερη συμπεροφορά, επιτυγχάνοντας αποδόσεις προς H₂ της τάξης του 75%. Αντίθετα, ο σχηματισμός του CO₂, του CH₄, και των ανώτερων υδρογονανθράκων (C₂⁺-C₄⁺), ευνοήθηκε σημαντικά στην περίπτωση των πλούσιων σε Cu καταλυτών, υποδεικνύοντας ελλιπή αναμόρφωση των ενδιάμεσων προϊόντων. Είναι ενδιαφέρον ότι στην περίπτωση του καταλύτη Co/CeO₂, η αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης του *i*-C₈H₁₈ οδηγεί, σχεδόν αποκλειστικά, σε H₂ και CO, γεγονός που καταδεικνύει την εξαιρετική ικανότητά του, ως προς την αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης.

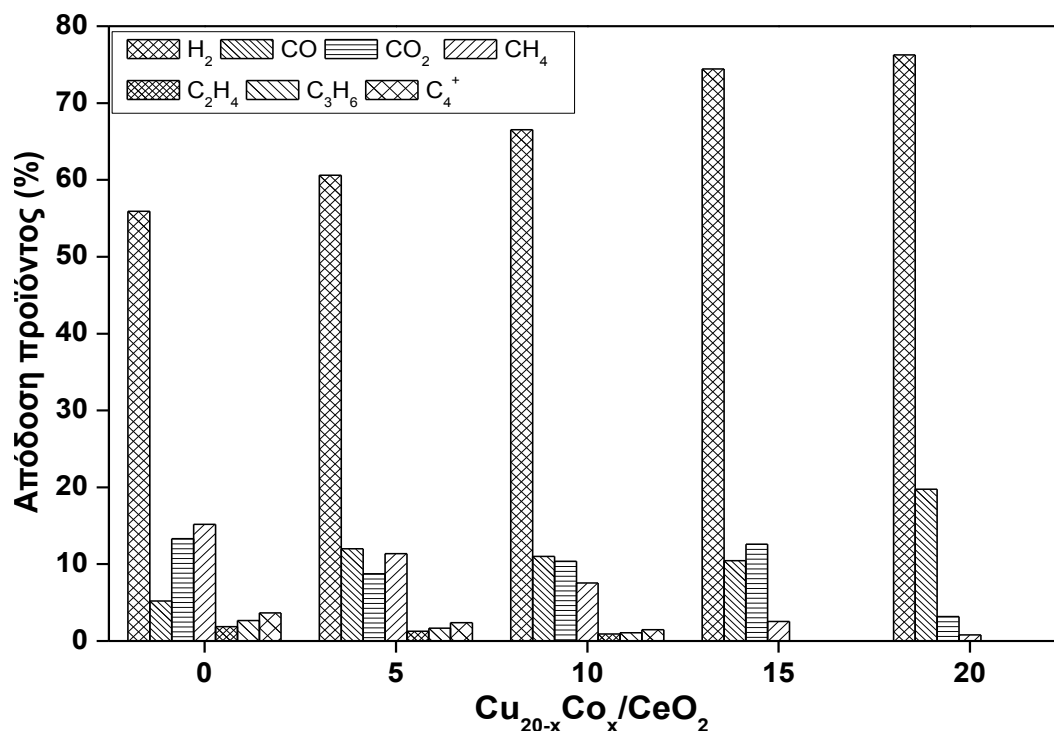




Ατμο-αναμόρφωση του ισο-οκτανίου σε μονο-μεταλλικούς και δι-μεταλλικούς καταλύτες
Cu-Co/CeO₂: Συσχετισμός δομής-καταλυτικής ενεργότητας



Σχήμα 8.4: Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα των προϊόντων και στη μετατροπή του ισο-οκτανίου σε καταλύτες Cu_{20-x}Co_x/CeO₂ (A) x=0 (B), x=5, (Γ) x=10, (Δ) x=15, (E) x=20. Συνθήκες Αντίδρασης: P_{i-C₈H₁₈}=1.5 kPa, P_{H₂O}=36 kPa, m_{cat}=250 mg, F_T=150 cm³/min.



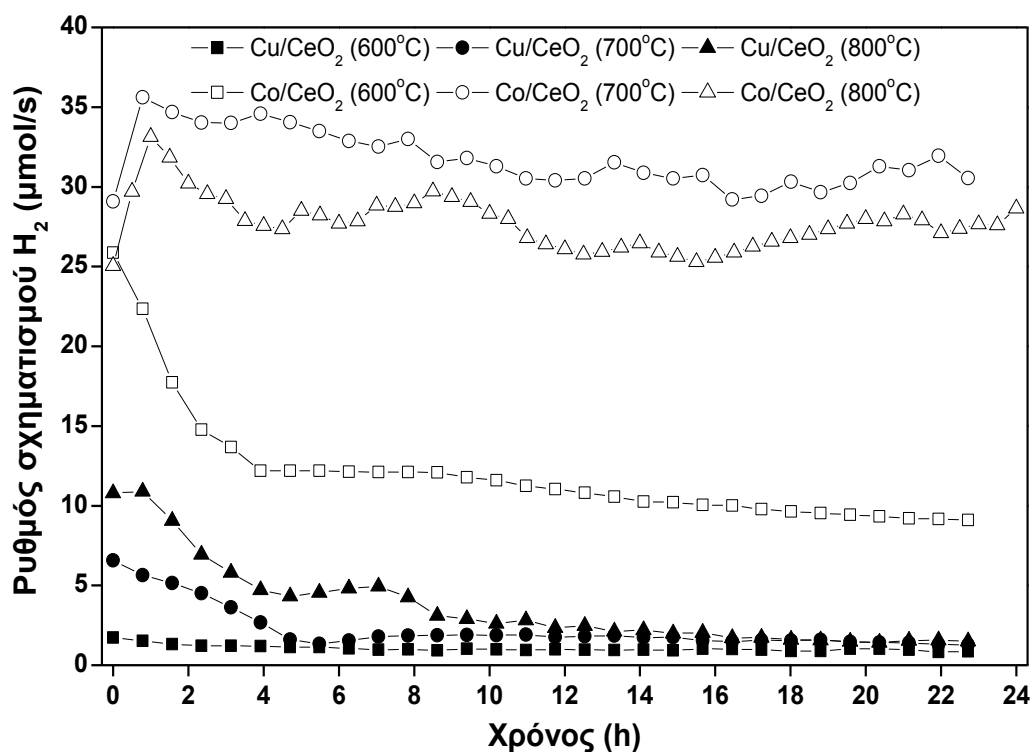
Σχήμα 8.5: Επίδραση της φόρτισης σε Co στις αποδόσεις των προϊόντων σε καταλύτες Cu_{20-x}Co_x/CeO₂ (x=0, 5, 10, 15, 20% κ.β.). Συνθήκες Αντίδρασης: T=700 °C, P_{i-C₈H₁₈}=1.5 kPa, P_{H₂O}=36 kPa, m_{cat}=250 mg, F_T=150 cm³/min.

8.5.2.2 Πειράματα σταθερότητας

Πειράματα σταθερότητας μακράς διάρκειας, διεξήχθησαν στους 600, 700 και 800 °C, στον καταλύτη Co/CeO₂, ο οποίος παρουσίασε την καλύτερη συμπεριφορά κατά τη διάρκεια των πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας, προκειμένου να αξιολογηθεί ο αντίκτυπος του χρόνου αντίδρασης και της θερμοκρασίας λειτουργίας στην καταλυτική ενεργότητα και σταθερότητα, κατά την αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου. Για λόγους σύγκρισης, στο αντίστοιχο διάγραμμα, συμπεριλαμβάνονται επίσης και τα αποτελέσματα σταθερότητας που αφορούν τον καταλύτη Cu/CeO₂. Στο Σχήμα 8.6, απεικονίζεται ο ρυθμός παραγωγής του H₂, σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής σε αντιδρών μίγμα, στους 600, 700 και 800 °C και σε αναλογία H₂O/C σταθερή και ίση με 3, για τους καταλύτες Co/CeO₂ και Cu/CeO₂.

Συγκρίνοντας τους καταλύτες που βασίζονται σε Cu με τους αντίστοιχους που βασίζονται σε Co, είναι εμφανής η υποβαθμισμένη συμπεριφορά ενεργότητας, καθώς και σταθερότητας, του πρώτου, σε όλες τις θερμοκρασίες αντίδρασης που μελετήθηκαν. Ο ρυθμός παραγωγής του H₂ για τον καταλύτη Cu/CeO₂ στους 600 °C, κυμάνθηκε σε πολύ χαμηλά επίπεδα, προσεγγίζοντας σχεδόν το μηδέν, μετά από λίγες ώρες έκθεσής του σε αντιδρών μίγμα.

Ατμο-αναμόρφωση του ισο-οκτανίου σε μονο-μεταλλικούς και δι-μεταλλικούς καταλύτες
Cu-Co/CeO₂: Συσχετισμός δομής-καταλυτικής ενεργότητας



Σχήμα 8.6: Πειράματα σταθερότητας (24 h) στους 600, 700, 800 °C για τους καταλύτες Cu₂₀/CeO₂ και Co₂₀/CeO₂. Συνθήκες Αντίδρασης: P_{i-C₈H₁₈}=1.5 kPa, P_{H₂O}=36 kPa, m_{cat}=250 mg, F_T=150 cm³/min.

Παρά το γεγονός ότι στους 700 °C, ο ρυθμός παραγωγής του H₂ διατηρήθηκε αρχικά σε υψηλά επίπεδα (~7 μmol/s), στη συνέχεια, ακολούθησε μία πτωτική τάση, κατά τις πρώτες 4 h, καταλήγοντας σε πλήρη απενεργοποίηση. Ομοίως, στους 800 °C, ο ρυθμός παραγωγής του H₂ (~11 μmol/s) μειωνόταν συνεχώς, κατά τη διάρκεια των 10 πρώτων ωρών, ενώ κατόπιν, σταθεροποιήθηκε σε τιμές πολύ κοντά στο μηδέν. Παρόμοια συμπεριφορά υποβάθμισης, παρατηρήθηκε για τους δι-μεταλλικούς καταλύτες Cu-Co/CeO₂ (τα αντίστοιχα δεδομένα δεν παρουσιάζονται για λόγους συντομίας), υποδηλώνοντας τη δυσμενή επίδραση του Cu στην απόδοση κατά τη διάρκεια των πειραμάτων σταθερότητας. Αυτό, βρίσκεται σε συμφωνία και με τα παρόμοια επιφανειακά (Πίνακας 8.3) και οξειδοαναγωγικά χαρακτηριστικά (Σχήμα 8.3) των δι-μεταλλικών καταλυτών, σε σύγκριση με τους καταλύτες Cu/CeO₂.

Από την άλλη μεριά, τα αποτελέσματα σταθερότητας του καταλύτη Co/CeO₂, ήταν πολύ ικανοποιητικά, κυρίως σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 700 °C (Σχήμα 8.6). Ο ρυθμός παραγωγής του H₂, παρέμεινε σταθερός, σε πολύ υψηλά επίπεδα (30-35 μmol/s), για ολόκληρο το χρονικό διάστημα των 24 ωρών που χρησιμοποιήθηκε ως βάση σύγκρισης, υποδεικνύοντας την εξαιρετική ενεργότητα και σταθερότητα του καταλύτη, υπό συνθήκες

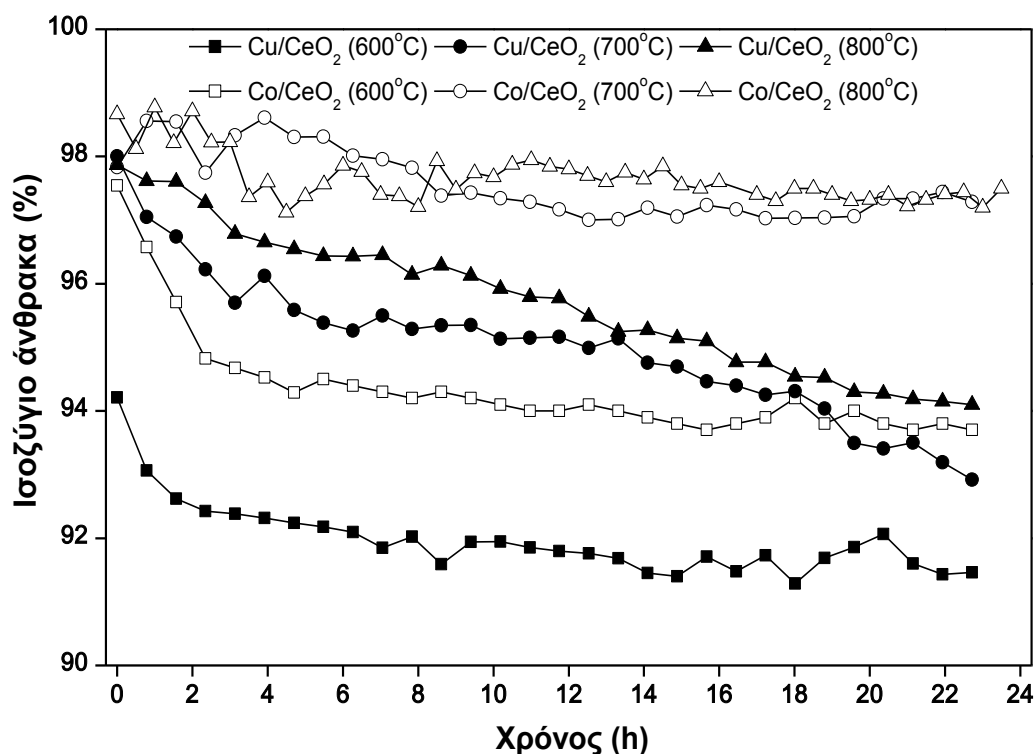
αντίδρασης. Ωστόσο, στους 600 °C ο αρχικός ρυθμός παραγωγής του H₂ (~25 μmol/s), υποβαθμίστηκε απότομα, κατά τις πρώτες 4 h, ενώ στη συνέχεια, παρέμεινε σχεδόν σταθερός, για τις υπόλοιπες 20 h παραμονής στο ρεύμα τροφοδοσίας.

Τα παραπάνω αποτελέσματα, υποδεικνύουν την εξαιρετική συμπεριφορά του καταλύτη Co/CeO₂, κατά την αντίδραση της αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου με υδρατμούς, ως προς την απόδοση προς παραγωγή H₂ και τη σταθερότητα, σε θερμοκρασίες υψηλότερες από 700 °C. Ωστόσο, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, παρατηρήθηκε ταχεία απενεργοποίηση, γεγονός που υποδεικνύει το σημαντικό ρόλο της επίδρασης της θερμοκρασίας στη σταθερότητα του καταλύτη. Αντιθέτως, στην περίπτωση του καταλύτη Cu/CeO₂, παρατηρήθηκε ότι η θερμοκρασία είναι ανεξάρτητη της ταχείας απενεργοποίησης του.

Στο Σχήμα 8.7, παρουσιάζεται το αντίστοιχο ισοζύγιο άνθρακα, ως συνάρτηση του χρόνου παραμονής σε αντιδρών μίγμα, στους 600, 700 και 800 °C, για τους καταλύτες Cu/CeO₂ και Co/CeO₂. Αν και το ισοζύγιο του άνθρακα θα μπορούσε, γενικότερα, να συσχετιστεί με πολλούς παράγοντες, όπως π.χ. ο σχηματισμός διαφόρων ειδών που περιέχουν άνθρακα και δεν έχουν ανιχνευτεί, μπορεί ωστόσο να θεωρηθεί ως ένας αξιόπιστος δείκτης πιθανής εναπόθεσης άνθρακα [65]. Το ισοζύγιο του άνθρακα, που προκύπτει κατά τις δοκιμές σταθερότητας στους 700 και 800 °C για τους καταλύτες Co/CeO₂, κλείνει περίπου μέσα στα όρια του 98%, γεγονός που υποδεικνύει ασημαντη εναπόθεση άνθρακα. Αυτό το στοιχείο, είναι σε συμφωνία με την εξαιρετική επίδοση σταθερότητας των καταλυτών Co/CeO₂, σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 700 °C.

Ωστόσο, στους 600 °C, το ισοζύγιο του άνθρακα υποβαθμίστηκε απότομα, κατά τις πρώτες τέσσερις ώρες, ενώ στη συνέχεια παρέμεινε σχεδόν σταθερό περίπου στο 94%. Είναι ενδιαφέρον ότι, ο αντίστοιχος ρυθμός παραγωγής του H₂ ακολουθεί ακριβώς την ίδια τάση (Σχήμα 8.6), υποδεικνύοντας ότι, πιθανότατα, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, η εναπόθεση άνθρακα είναι η επικρατούσα πηγή απενεργοποίησης.

Από την άλλη μεριά, το ισοζύγιο του άνθρακα των καταλυτών Cu/CeO₂, κυμαίνεται σε σημαντικά χαμηλότερα επίπεδα, σε σύγκριση με το αντίστοιχο των καταλυτών Co/CeO₂, υποδεικνύοντας μία πιο έντονη συσσώρευση άνθρακα, η οποία, μάλιστα, επιδεινώνεται περαιτέρω στους 600 °C (Σχήμα 8.7).



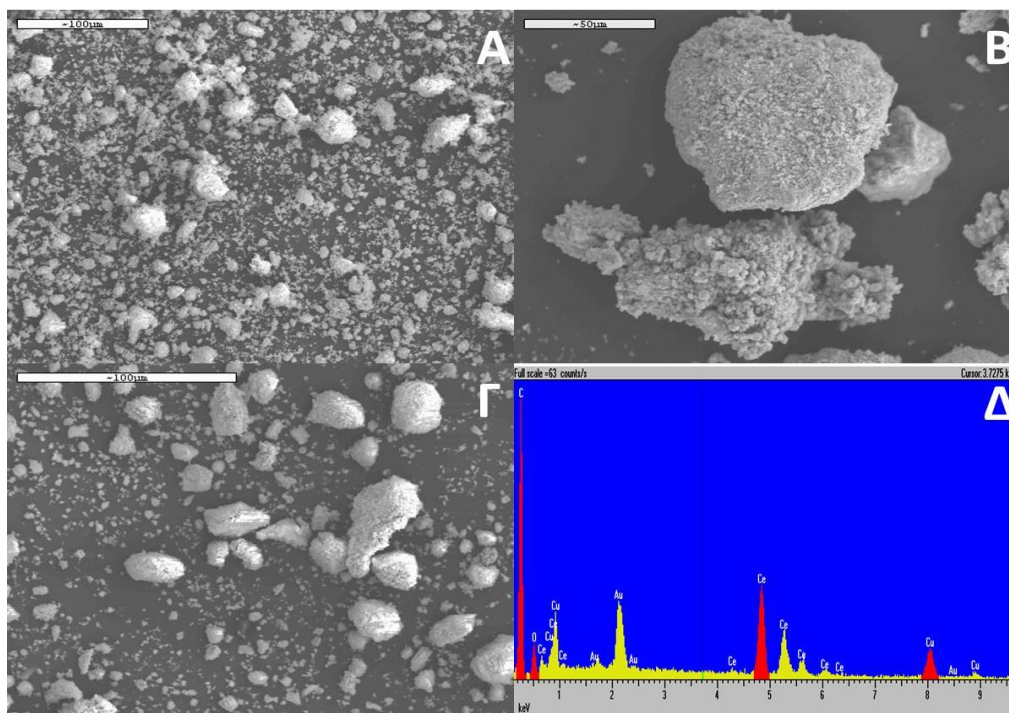
Σχήμα 8.7: Ισοζύγιο άνθρακα ως συνάρτηση του χρόνου παραμονής σε αντιδρών μίγμα στους 600, 700 και 800°C για τους καταλύτες Cu₂₀/CeO₂ και Co₂₀/CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: P_{i-C₈H₁₈}=1.5 kPa, P_{H₂O}=36 kPa, m_{cat}=250 mg, F_T=150 cm³/min.

8.5.2.3 Μηχανισμός απενεργοποίησης-Χαρακτηρισμός των “γηρασμένων” καταλυτών

Προκειμένου να διερευνηθεί περαιτέρω η επίδραση της θερμοκρασίας και της φύσης του καταλύτη στο μηχανισμό απενεργοποίησης, πραγματοποιήθηκε μια εκτεταμένη μορφολογική μελέτη (SEM/EDS) στους γηρασμένους καταλύτες οι οποίοι έχουν εκτεθεί σε διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης, ενώ τα αποτελέσματα που προέκυψαν συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα των “φρέσκων” δειγμάτων.

Το Σχήμα 8.8, παρουσιάζει κάποιες αντιπροσωπευτικές εικόνες SEM του καταλύτη Cu/CeO₂, πριν και μετά τα πειράματα σταθερότητας, στους 700 και 800 °C αντίστοιχα. Το μέγεθος των σωματιδίων του φρέσκου καταλύτη, κυμαίνεται από 2 έως 50 μm, με την πλειοψηφία των περισσότερων σωματιδίων να έχουν μέγεθος μεταξύ 2 και 10 μm (Σχήμα 8.8.A). Επιπλέον, η στοιχειακή ανάλυση έδειξε μία ομοιόμορφη κατανομή των στοιχείων Cu και Ce. Από την άλλη μεριά, οι φωτογραφίες SEM του γηρασμένου Cu/CeO₂ καταλύτη που έχει εκτεθεί σε συνθήκες αντίδρασης στους 700 °C για 24 ώρες, έδειξαν ότι το μέγεθος των σωματιδίων αυξήθηκε περίπου στα 50 μm, υποδεικνύοντας έντονη πυροσυσσωμάτωση, υπό συνθήκες αντίδρασης (Σχήμα 8.8.B). Ακόμη, η ανάλυση EDS, αποκάλυψε μια σημαντική

ποσότητα άνθρακα (Σχ. 8.8.Δ), όπως φαίνεται και από το ισοζύγιο του άνθρακα (Σχήμα 8.7), γεγονός που υποδηλώνει απενεργοποίηση του καταλύτη λόγω εναπόθεσης άνθρακα.



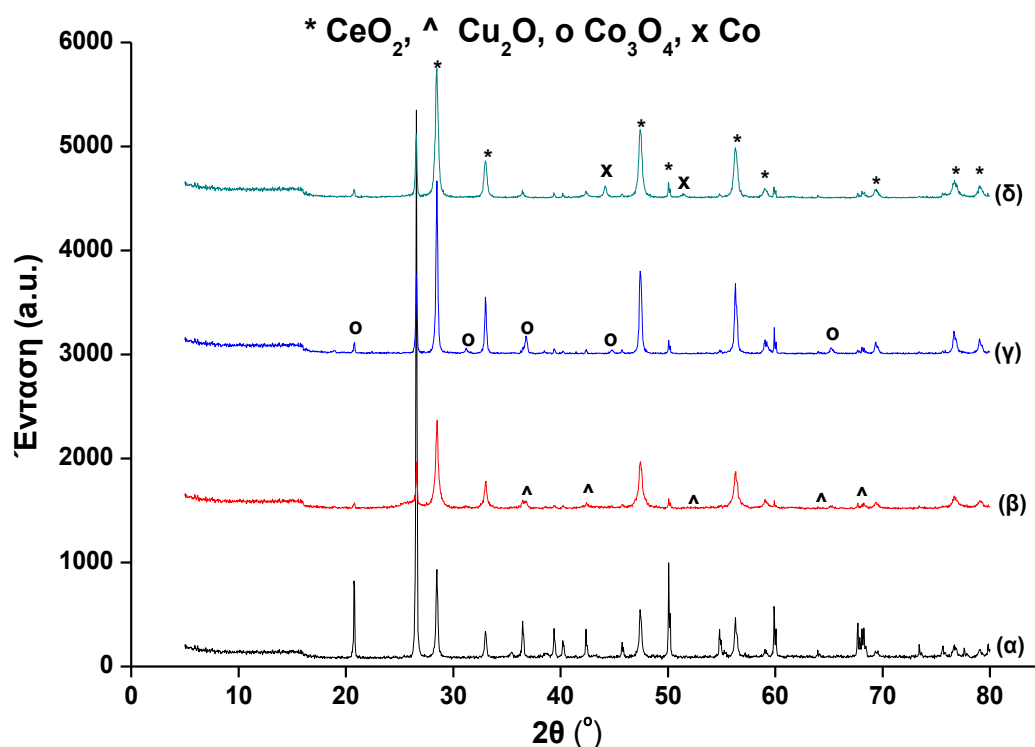
Σχήμα 8.8: Φωτογραφία SEM του 20% κ.β. Cu/CeO₂ (Α) πριν και μετά τα πειράματα σταθερότητας στους (Β) 700 °C και (Γ) 800 °C. (Δ) Ανάλυση EDS του γηρασμένου καταλύτη στους 700 °C.

Τα παραπάνω ευρήματα, είναι σε συμφωνία με τις δομικές τροποποιήσεις που προκαλούνται από την έκθεση του καταλύτη σε συνθήκες αντίδρασης. Το Σχήμα 8.9, παρουσιάζει τα XRD φάσματα των γηρασμένων καταλυτών Cu/CeO₂ και Co/CeO₂, που έχουν εκτεθεί για 24 h σε συνθήκες αντίδρασης στους 600 και 700 °C. Μια αξιοσημείωτη αύξηση του μέγους των κρυσταλλιτών της CeO₂, από 9.32 nm στο φρέσκο δείγμα Cu/CeO₂ (Πίνακας 8.2) σε 27 nm στο “γηρασμένο” καταλύτη στους 700 °C, επαληθεύεται από την ανάλυση XRD. Σε γενικές γραμμές, οι κορυφές που αντιστοιχούν στη φάση της CeO₂, είναι πιο έντονες, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες που παρατηρήθηκαν στα “φρέσκα” δείγματα (Σχήμα 8.1), γεγονός που συνεπάγεται μεγαλύτερα μεγέθη κρυσταλλιτών.

Η φωτογραφία SEM του γηρασμένου καταλύτη Cu/CeO₂ που έχει εκτεθεί σε αντιδρών μίγμα για 24 h στους 800 °C, αποκάλυψε μεγέθη σωματιδίων που κυμαίνονται από 40 έως 50 μm (Σχήμα 8.8.Γ). Επιπλέον, η ανάλυση EDS, έδειξε μειωμένη εναπόθεση άνθρακα, σε σύγκριση με το γηρασμένο καταλύτη στους 700 °C (τα δεδομένα δεν παρουσιάζονται), γεγονός που επιβεβαιώνεται επίσης και από το ισοζύγιο του άνθρακα (Σχήμα 8.7). Αυτό θα

Ατμο-αναμόρφωση του ισο-οκτανίου σε μονο-μεταλλικούς και δι-μεταλλικούς καταλύτες
Cu-Co/CeO₂: Συσχετισμός δομής-καταλυτικής ενεργότητας

μπορούσε να αποδοθεί στη διευκόλυνση της αεριοποίησης του άνθρακα από την περίσσεια υδρατμών, σε υψηλές κυρίως θερμοκρασίες [66].



Σχήμα 8.9: Φάσματα XRD των καταλυτών (α) Cu₂₀/CeO₂ (600 °C), (β) Cu₂₀/CeO₂ (700 °C), (γ) Co₂₀/CeO₂ (600 °C) και (δ) Co₂₀/CeO₂ (700 °C).

Σε γενικές γραμμές, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι η απενεργοποίηση του καταλύτη Cu/CeO₂, φαίνεται να είναι το αποτέλεσμα τόσο της εναπόθεσης άνθρακα, όσο και της πυροσυσσώματωσης του καταλύτη. Και οι δύο αυτοί παράγοντες, μπορούν να συμβάλλουν στην απενεργοποίηση, σε διαφορετικό ωστόσο βαθμό ο καθένας, ανάλογα με τη θερμοκρασία και τις συνθήκες της αντίδρασης. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, η εναπόθεση άνθρακα είναι πιθανότατα η επικρατούσα πηγή της απενεργοποίησης, σύμφωνα πάντα και με σχετικές μελέτες της βιβλιογραφίας [67]. Επιπλέον, θα μπορούσε να διερευνηθούν περαιτέρω τυχόν μη-αντιστρεπές μεταβολές στις οξειδοναγωγικές ιδιότητες των καταλυτών δημητρίας, οι οποίες, πιθανότατα, να λαμβάνουν χώρα κατά την διάρκεια διεξαγωγής της αντίδρασης [68]. Πιο συγκεκριμένα, η παρουσία σημαντικών ποσοτήτων H₂, που σχηματίζονται κατά την αναμόρφωση του ισο-οκτανίου με υδρατμούς, μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό αναντίστρεπτα αγωγίμων ειδών στην ήδη ανηγμένη δημητρία, παρεμποδίζοντας έτσι την εξέλιξη του μηχανισμού οξειδοαναγωγής της και κατά συνέπεια, την αεριοποίηση των εναποθέσεων του άνθρακα από την περίσσεια H₂O. Η τελευταία

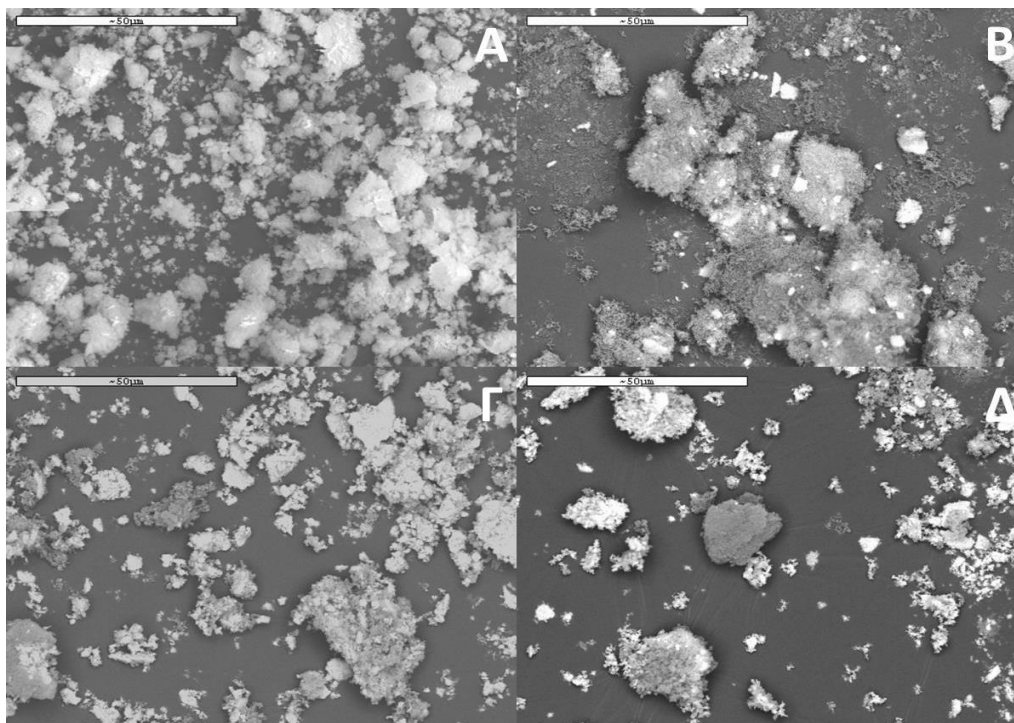
εξήγηση, είναι σε συνέπεια με την υψηλή αναγωγική ικανότητα των καταλυτών που βασίζονται σε Cu (Μελέτες θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής H₂ (ανάλυση TPR), Ενότητα 8.5.1.4), η οποία αποδίδεται, κατά κύριο λόγο, στην αναγωγή των ειδών Cu που συνδέονται άμεσα με τη CeO₂ [45]. Κατά παρόμοιο τρόπο, η ανάλυση XRD των “ξηρασμένων” δειγμάτων που έχουν εκτεθεί σε αναγωγική ατμόσφαιρα υπό συνθήκες αντίδρασης, καταδεικνύει το μετασχηματισμό της φάσης του CuO σε περισσότερο αναγωγικά είδη Cu, δηλαδή σε Cu₂O (Σχήμα 8.9).

Σε περαιτέρω ενίσχυση των παραπάνω διαπιστώσεων, έχει αποδειχθεί στη βιβλιογραφία [45], ότι η ποσότητα του H₂ που καταναλώνεται από τον καταλύτη Cu/CeO₂ (4.3 mmol/g) είναι σχεδόν διπλάσια, σε σύγκριση με την θεωρητική ποσότητα του H₂ που απαιτείται για την πλήρη αναγωγή του CuO (2.5 mmol/g), γεγονός που υποδηλώνει ότι λαμβάνει επίσης χώρα η αναγωγή των αναγωγίμων ειδών οξυγόνου στη CeO₂. Με βάση αυτά τα στοιχεία, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ Cu και CeO₂, επηρεάζουν, σε μεγάλο βαθμό, τις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των καταλυτών Cu/CeO₂, γεγονός που θα μπορούσε να οδηγήσει στην παρεμπόδιση του μηχανισμού της οξειδοαναγωγής, που συμβάλλει στην αεριοποίηση των εναποθέσεων άνθρακα. Η διάσπαση του υδρογόνου στις θέσεις του Cu και η επακόλουθη διάχυση πάνω στη δημητρία κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, μπορούν να θεωρηθούν υπεύθυνα για: (i) τη χαμηλή θερμοκρασία αναγωγής του καταλύτη Cu/CeO₂, (ii) τη σημαντικά μεγαλύτερη ποσότητα του H₂ που καταναλώνεται, και (iii) ίσως τη αναντίστρεπτη απενεργοποίηση της δημητρίας, υπό συνθήκες αντίδρασης [68, 69].

Η φωτογραφία SEM του “φρέσκου” καταλύτη Co/CeO₂, έδειξε σωματίδια με μεγέθη που κυμαίνονται από 0.5 έως 10 μm (Σχήμα 8.10.A), σημαντικά μικρότερα από τον καταλύτη Cu/CeO₂, γεγονός που μπορεί να ευθύνεται για την αναβαθμισμένη απόδοση κατά την αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου (Σχήμα 8.6). Επιπλέον, η ανάλυση EDS, καθώς επίσης και η αντιστοιχη στοιχειακή ανάλυση, έδειξαν ομοιόμορφη κατανομή του Co και του Ce. Η εικόνα SEM του καταλύτη Co/CeO₂ που έχει εκτεθεί για 24 h σε αντιδρών μίγμα στους 600 °C, αποκάλυψε κάποια φωτεινά σημεία, που αντιστοιχούν στα σωματίδια του καταλύτη, κάποιες σκοτεινές περιοχές, που αντιπροσωπεύουν τον καταλύτη μαζί με τον άνθρακα και κάποιες γκριζες περιοχές, που αναφέρονται σε εναποθέσεις άνθρακα σε μορφή ινών (Σχήμα 8.10.B). Το μέγεθος των σωματιδίων αυξήθηκε ελαφρώς, σε σύγκριση με το “φρέσκο” καταλύτη, υποδηλώνοντας ήπια πυροσυσσωμάτωση. Αυτό το

Ατμο-αναμόρφωση του ισο-οκτανίου σε μονο-μεταλλικούς και δι-μεταλλικούς καταλύτες
Cu-Co/CeO₂: Συσχετισμός δομής-καταλυτικής ενεργότητας

δεδομένο, βρίσκεται, επίσης, σε αντιστοιχία με την αύξηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών και των δύο φάσεων του CeO₂ και του Co₃O₄ (49 nm και 42 nm αντίστοιχα) των “γηραμένων” καταλυτών Co/CeO₂ στους 600 °C, σε σύγκριση με το “φρέσκο” καταλύτη (Σχήμα 8.9 και Πίνακας 8.2).

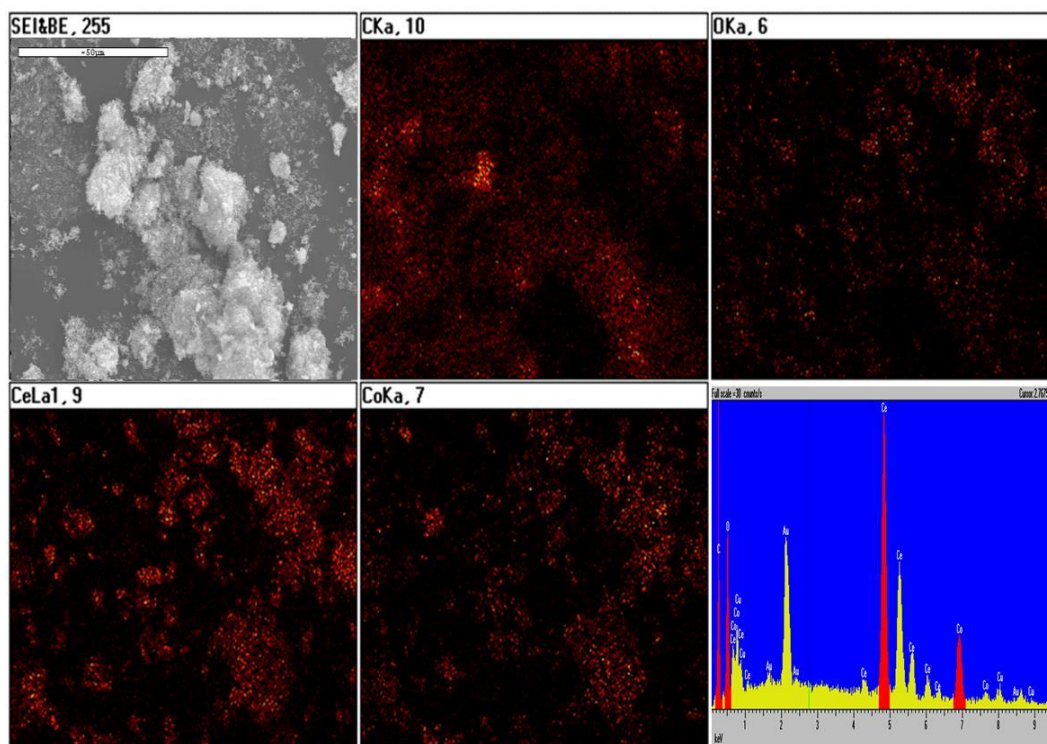


Σχήμα 8.10: Φωτογραφία SEM του καταλύτη 20% κ.β. Co/CeO₂ (Α) πριν και μετά τα πειράματα σταθερότητας στους (Β) 600 °C, (Γ) 700° C και (Δ) 800 °C.

Επιπλέον, από την ανάλυση EDS, καθώς επίσης και από τη στοιχειακή ανάλυση, προέκυψε μια σημαντική ποσότητα άνθρακα, γεγονός που δείχνει ότι η εναπόθεση άνθρακα είναι εμφανής (Σχήμα 8.11). Αυτό αποτυπώνεται επίσης και στο ισοζύγιο του άνθρακα (Σχήμα 8.7). Το τελευταίο στοιχείο, θα μπορούσε επίσης να θεωρηθεί και ως ερμηνεία για τη βαθμιαία απενεργοποίηση του καταλύτη Co/CeO₂, υπό συνθήκες αντίδρασης, στους 600 °C (Σχήμα 8.6).

Στο Σχήμα 8.10.Γ, φαίνεται μια εικόνα SEM του “γηρασμένου” καταλύτη Co/CeO₂ στους 700 °C, όπου έχει ανιχνευτεί κάποια ποσότητα άνθρακα, η οποία όμως είναι αρκετά μικρότερη, σε σύγκριση με την αντίστοιχη ποσότητα που βρέθηκε στους 600 °C (Σχήμα 8.10.Β). Από την άλλη μεριά, στους 800 °C δεν παρουσιάστηκε κάποια ποσότητα εναποθετημένου άνθρακα (Σχήμα 8.10.Δ). Τα αποτελέσματα αυτά, είναι σε πλήρη συμφωνία και με το αρκετά ικανοποιητικό ισοζύγιο του άνθρακα, που προέκυψε σε θερμοκρασίες

υψηλότερες από 700 °C. Επιπλέον, οι παραπάνω διαπιστώσεις, βρίσκονται σε συνάφεια και με θερμοδυναμικές αναλύσεις, καθώς επίσης και με διάφορες άλλες πειραματικές μελέτες, σχετικά με τη βελτιστοποίηση της παραγωγής H₂ μέσω της ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου [70, 71].



Σχήμα 8.11: Φωτογραφία SEM, στοιχειακή ανάλυση και ανάλυση EDS του 20% κ.β. Co/CeO₂ καταλύτη εκτεθειμένου για 24 ώρες σε αντιδρών μίγμα στους 600 °C.

Γενικότερα, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι τα προαναφερθέντα αποτελέσματα, εκφράζουν με σαφήνεια ότι ο καταλύτης Co/CeO₂ εμφανίζει τη βέλτιστη συμπεριφορά, κατά την αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου, όσον αφορά την απόδοση προς παραγωγή H₂, καθώς επίσης και τα βέλτιστα αποτελέσματα σταθερότητας. Αντιθέτως, τόσο οι μονο-μεταλλικοί όσο και οι δι-μεταλλικοί καταλύτες που βασίζονται σε Cu, σημείωσαν υποβαθμισμένη συμπεριφορά. Το γεγονός αυτό, μπορεί να ερμηνευτεί λαμβάνοντας υπόψη τις δομικές, επιφανειακές και οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των μονο και των δι-μεταλλικών καταλυτών. Μελέτες TPR, αποκάλυψαν χαμηλότερη οξειδοαναγωγική ικανότητα του καταλύτη Co/CeO₂, σε σύγκριση με τους καταλύτες που περιέχουν Cu (Σχήμα 8.3). Αυτό ερμηνεύεται περαιτέρω από την αναγωγή του CuO προς Cu₂O, υπό συνθήκες αντίδρασης στους 600 °C, σε αντίθεση με το Co₃O₄, το οποίο παραμένει στην οξειδωμένη του μορφή. Γενικότερα, η καλύτερη οξειδοαναγωγική ικανότητα των δι-μεταλλικών καταλυτών, μπορεί

Ατμο-αναμόρφωση του ισο-οκτανίου σε μονο-μεταλλικούς και δι-μεταλλικούς καταλύτες
Cu-Co/CeO₂: Συσχετισμός δομής-καταλυτικής ενεργότητας

να αποδοθεί στην αναγωγή των ειδών Co, η οποία διευκολύνεται περαιτέρω από την ύπαρξη των ειδών Cu, μέσω των ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ μετάλλου-μετάλλου. Αυτό βρίσκεται σε σύμφωνα και με τα αποτελέσματα XRD, τα οποία καταδεικνύουν το σχηματισμό της δομής του σπινελίου Cu_xCo_{3-x}O₄, σε βάρος των καθαρών οξειδίων (CuO και Co₃O₄). Οι αρκετά σημαντικές επιφανειακές και οξειδοαναγωγικές τροποποιήσεις που προκύπτουν από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ Co-Cu, είναι δυνατό να αξιολογηθούν περαιτέρω, με τη βοήθεια της ανάλυσης XPS. Στους μονο-μεταλλικούς καταλύτες, η επιφάνειά τους καταλαμβάνεται κυρίως από τα αντίστοιχα μεταλλικά είδη στην πλήρη οξειδωμένη τους κατάσταση (Cu²⁺, Co³⁺). Αντιστρόφως, περισσότερο αναγωγικά είδη χαλκού και κοβαλτίου, εντοπίστηκαν στα δι-μεταλλικά συστήματα, επιβεβαιώνοντας την ύπαρξη ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ μετάλλου-μετάλλου.

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, τα εγγενή χαρακτηριστικά των ειδών Co, σε συνδυασμό με τις ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος στους καταλύτες Co/CeO₂, είναι πιθανό να ευθύνονται για τον υψηλό βαθμό οξείδωσης των ειδών Co, καθώς επίσης και για τη φθίνουσα αναγωγισιμότητά τους, σε συνθήκες αντίδρασης. Αυτοί οι παράγοντες, θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι συμβάλλουν στην αεριοποίηση των ειδών άνθρακα, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης αναμόρφωσης. Αυτά τα χαρακτηριστικά, φαίνεται ότι παρεμποδίζουν την απενεργοποίηση της δημητριάς, μέσω των αναντίστρεπτων μεταβολών στις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες του καταλύτη Co/CeO₂, ευνοώντας έτσι την αεριοποίηση των ειδών του άνθρακα από την περίσσεια του H₂O. Κατά παρόμοιο τρόπο, έχει αποδειχθεί ότι η διεπιφάνεια των καταλυτών Pt/CeO₂, προσφέρει υψηλή ενεργότητα και αντίσταση στη δηλητηρίαση από εναποθέσεις άνθρακα, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης της ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου [63, 71]. Επιπλέον, η υψηλή συγκέντρωση των επιφανειακών ειδών οξυγόνου στους καταλύτες Co/CeO₂, μπορεί να ευθύνεται για την αεριοποίηση του άνθρακα. Αντιθέτως, η υποβοηθούμενη από τον Cu καλύτερη οξειδοαναγωγική ικανότητα των δι-μεταλλικών καταλυτών, σε συνδυασμό με το σχηματισμό της δομής του σπινελίου (Cu_xCo_{3-x}O₄), μπορεί να θεωρηθεί αρμόδια για την υποβαθμισμένη τους απόδοση, κατά την αντίδραση της αναμόρφωσης. Οι μη αντιστρεπτές μεταβολές στις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των καταλυτών που βασίζονται σε Cu, οι οποίες λαμβάνουν χώρα υπό συνθήκες αντίδρασης, θα μπορούσαν να οδηγήσουν στην απενεργοποίηση της CeO₂, παρεμποδίζοντας, κατά αυτό τον τρόπο, την εξέλιξη της διαδικασίας της οξειδοαναγωγής.

Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα, είναι επίσης συναφή και με διάφορες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί και αφορούν την αναμόρφωση με υδρατμούς της αιθανόλης σε καταλύτες που βασίζονται στο Cu και το Co [43]. Παρά το γεγονός ότι οι καταλύτες Cu είναι ιδιαίτερα αναγώγιμοι, σε ήπιες, ωστόσο, συνθήκες, είναι σχεδόν ανενεργοί, κατά τις αντιδράσεις της αναμόρφωσης, οδηγώντας πρωτίστως στην αφυδρογόνωση της αιθανόλης. Από την άλλη μεριά, οι περισσότερο δραστικοί καταλύτες Co/SiO₂, παρουσίασαν σχετικά περιορισμένη οξειδοαναγωγική ικανότητα, σε χαμηλές θερμοκρασίες, λόγω του σχηματισμού των ειδών Co, που σχετίζονται έντονα με το φορέα του οξειδίου [43]. Επιπροσθέτως, έχει αναφερθεί ότι η ικανότητα αποθήκευσης του οξυγόνου των φορέων, μπορεί να επηρεάσει κυρίως τις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες και τη σταθερότητα των θέσεων του Co, μέσω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος, προθώντας έτσι τη διεργασία αεριοποίησης των εναποθέσεων του άνθρακα, αποτρέποντας την απενεργοποίηση του καταλύτη [60, 72].

8.6 Συμπεράσματα

Στο συγκεκριμένο Κεφάλαιο, διερευνήθηκε διεξοδικά η αναμόρφωση με υδρατμούς του ισο-οκτανίου σε δι-μεταλλικούς καταλύτες Cu_{20-x}Co_x/CeO₂, στο πλαίσιο της άμεσης τροφοδοσίας και εσωτερικής αναμόρφωσης υγρών υδρογονανθράκων σε κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη. Σε όλους τους καταλύτες που εξετάστηκαν, το παραγόμενο αέριο ρεύμα αποτελούνταν κυρίως από H₂, CH₄, CO₂, και CO. Εκτός από την ατμό-αναμόρφωση του ισο-οκτανίου και των ενδιάμεσα σχηματιζόμενων υδρογονανθράκων, η αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό και η αντίδραση της μεθανίωσης, φαίνεται ότι κατέχουν, επίσης, σημαντικό ρόλο στην προκύπτουσα κατανομή των προϊόντων.

Ο μονο-μεταλλικός καταλύτης Co/CeO₂, παρουσίασε τη βέλτιστη απόδοση, κατά την αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου, ως προς την παραγωγή H₂, καθώς επίσης και ως προς τη διάρκεια της σταθερότητας. Πιο συγκεκριμένα, ο καταλύτης Co/CeO₂, σημείωσε απόδοση προς H₂ αρκετά υψηλή, περίπου 77% στους 700 °C, συνοδευόμενη από εξαιρετική συμπεριφορά σταθερότητας. Σε αντίθεση, παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη υποβάθμιση των καταλυτών Cu/CeO₂, κατά τη διάρκεια των δοκιμών σταθερότητας, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία της αντίδρασης που χρησιμοποιήθηκε. Αυτό αποδίδεται, κυρίως, σε προβλήματα εναπόθεσης άνθρακα και πυροσυσσωμάτωσης του καταλύτη. Επιπλέον, οι μη αντιστρεπτές μεταβολές στις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των καταλυτών

Ατμο-αναμόρφωση του ισο-οκτανίου σε μονο-μεταλλικούς και δι-μεταλλικούς καταλύτες Cu-Co/CeO₂: Συσχετισμός δομής-καταλυτικής ενεργότητας Cu/CeO₂ που λαμβάνουν χώρα υπό συνθήκες αντίδρασης, θα μπορούσαν να ληφθούν υπόψη για την περαιτέρω απενεργοποίηση των καταλυτών Cu/CeO₂.

Από άποψη αποτελεσμάτων χαρακτηρισμού, καθώς επίσης και πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας, η βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη Co/CeO₂, μπορεί να αποδοθεί στη χαμηλότερη αναγωγική ικανότητα των καταλυτών Co/CeO₂, που συνδέεται με το σχηματισμό των ειδών Co³⁺ στη φάση Co₃O₄. Αυτό μπορεί επίσης να ερμηνεύσει την ενισχυμένη ανοχή σε εναποθέσεις άνθρακα των καταλυτών που βασιζονται σε Co. Επιπλέον, η υψηλή συγκέντρωση των επιφανειακών ειδών οξυγόνου στους καταλύτες Co/CeO₂, μπορεί να θεωρηθεί υπεύθυνη για την αεριοποίηση των εναποθέσεων άνθρακα και την αποτροπή της απενεργοποίησης των καταλυτών Co, σε συνθήκες αντίδρασης.

Βιβλιογραφία

- [1] Hoogers G, Fuel Cell Technology Handbook, CRC Press, 2003.
- [2] Singhal SC, Kendall K, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications, Elsevier Advanced Technology, 2003.
- [3] Marnellos GE, Athanasiou C, Makridis SS, Kikkinides ES. Integration of hydrogen energy technologies in autonomous power systems. In: Zoulias EI, Lymberopoulos N, editors. Hydrogen based Autonomous Power Systems, London: Springer Eds; 2008, p. 23-81.
- [4] Katzer JR, Ramage MP, Sapre AV. Petroleum refining: poised for profound changes. Chem Eng Prog 2000;96(7):41-51.
- [5] Gorte RJ, Kim H, Vohs JM. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbon. J Power Sources 2002;106(1-2):10-5.
- [6] Gorte RJ, Vohs JM, McIntosh S. Recent developments on anodes for direct fuel utilization in SOFC. Solid State Ionics 2004;175(1-4):1-6.
- [7] Takeichi N, Senoh H, Yokota T, Tsuruta H, Hamada K, Takeshita HT, et al. "Hybrid hydrogen storage vessel", a novel high-pressure hydrogen storage vessel combined with hydrogen storage material. Int J Hydrogen Energy 2003;28(10):1121-1129.
- [8] Sakintuna B, Lamari-Darkrim F, Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. Int Journal Hydrogen Energy 2007;32(9):1121-1140.
- [9] Saunders GJ, Kendall K. Reactions of hydrocarbons in small tubular SOFCs. J Power Sources 2002;106(1-2):258-263.
- [10] Ahmed S, Krumpelt M. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. Int J Hydrogen Energy 2001;26(4):291-301.

- [11] Marin Flores OG, Su H. Study of the performance of Mo₂C for iso-octane steam reforming. *Catal Today* 2008;136(3-4):235-242.
- [12] Aidu Q, Shudong W, Changjun N, Diyong W. Autothermal reforming of gasoline on Rh-based monolithic catalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:981-991
- [13] Avcı AK, Ilse OZ, Trimm DL. On-board fuel conversion for hydrogen fuel cells: comparison of different fuels by computer simulations. *Appl Catal A General* 2001;216(1-2):243-56.
- [14] Biniwale RB, Ichikawa NKM. Production of hydrogen-rich gas via reforming of iso-octane over Ni-Mn and Rh-Ce bimetallic catalysts using spray pulsed reactor. *Catal Lett* 2005;100(1-2):17-25.
- [15] Gorte RJ, Vohs JM. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. *J Catal* 2003;216(1-2):477-486.
- [16] Zhang Z, Barnett SA. Solid oxide fuel cells operated by internal partial oxidation reforming of iso-octane. *J Power Sources* 2006;155(2):353-7.
- [17] Zhang Z, Barnett SA. Operation of ceria-electrolyte solid oxide fuel cells on iso octane-air fuel mixtures. *J Power Sources* 2006;157(1):422-9.
- [18] Dhir A, Kendall K. Microtubular SOFC anode optimisation for direct use on methane. *J Power Sources* 2008;181(2):297-303.
- [19] Ding D, Liu Z, Li L, Xia C. An octane-fueled low temperature solid oxide fuel cell with Ru-free anodes. *Electrochem Commun* 2008;10(9):1295-8.
- [20] Brett DJL, Atkinson A, Brandon NP, Skinner SJ. Intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Chem Soc Rev* 2008;37:1568-1578.
- [21] Gaudillere C, Vernoux P, Mirodatos C, Caboche G, Farrusseng D. Screening of ceria-based catalysts for internal methane reforming in low temperature SOFC. *Catal Today* 2010;157(1-4):263-269.
- [22] He H, Vohs JM, Gorte RJ. Carbonaceous deposits in direct utilization hydrocarbon SOFC anode. *J Power Sources* 2005;144(1):135-140.
- [23] Ormerod RM. Solid oxide fuel cells. *Chem Soc Rev* 2003;32(1):17-28.
- [24] Saunders GJ, Preece J, Kendall K. Formulating liquid hydrocarbon fuels for SOFCs. *J Power Sources* 2004;131(1-2):23-26.
- [25] Costa-Nunes O, Gorte RJ, Vohs JM. Comparison of the performance of Cu - CeO₂-YSZ and Ni-YSZ composite SOFC anodes with H₂, CO and syngas. *J Power Sources* 2005;141(2):241-249.

- [26] Wu H, La Parola V, Pantaleo G, Puleo F., Venezia AM, Liotta LF. Ni-Based Catalysts for Low Temperature Methane Steam Reforming: Recent Results on Ni-Au and Comparison with Other Bi-Metallic Systems. *Catalysts* 2013;3:563-583.
- [27] Gorte RJ, Vohs JM. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. *J Catal* 2003;216(1-2):477-86,
- [28] He H, Vohs JM, Gorte RJ. Carbonaceous deposits in direct utilization hydrocarbon SOFC anode. *J Power Sources* 2005;144(1):135-40
- [29] Liu M, Choi Y, Yang L, Blinn K, Qin W, Liu P, Liu M. Direct octane fuel cells: A promising power for transportation. *Nano Energy* (2012);1:448-455.
- [30] Tang X, Zhang B, Li Y, Xu Y, Xin Q, Shen W. CuO/CeO₂ catalysts: redox features and catalytic behaviors. *Appl Catal A General* 2005;288:116-125.
- [31] Spivey James J, Dooley Kerry M. Gold catalysis in organic synthesis and material science. *Catal* 2010;22:279-317.
- [32] Passos FB, de Oliveira ER, Mattos LV, Noronha FB. Partial oxidation of methane to synthesis gas on Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: the effect of the support reducibility and of the metal dispersion on the stability of the catalysts. *Catal Today* 2005;101(1):23-30.
- [33] Laosiripojana N, Assabumrungrat S. Methane steam reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalyst: influences of Ce-ZrO₂ support on reactivity, resistance toward carbon formation, and intrinsic reaction kinetics. *Appl Catal A General* 2005;290(1-2):200-211.
- [34] Lu XC, Zhu JH. Cu impregnated La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} anodes for direct utilization of methane in SOFC. *Solid State Ionics* 2007;178:1467-1475.
- [35] Lee Shung-Ik, Vohs JM, Gorte RJ. A Study of SOFC Anodes Based on Cu-Ni and Cu-Co Bimetallics in CeO₂ - YSZ. *J Electrochem Soc* 2004;151(9):1319-1323.
- [36] Kim H, Lu C, Worrell WL, Vohs JM, Gorte RJ. Cu-Ni Cermet Anodes for Direct Oxidation of Methane in Solid-Oxide Fuel Cells. *J Electrochem Soc* 2002;149(3):A247-A250.
- [37] De la Piscina RP, Homs N. Use of biofuels to produce hydrogen (reformation processes). *Chem Soc Rev* 2008;37:2459-2467.
- [38] Song H, Ozkan US. Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: role of oxygen mobility. *J Catal* 2008;261:66-74.
- [39] Ambroise E, Courson C, Kiennemann A, Roger AC, Pagot O, Samson E, Blanchard G. On-board hydrogen production through catalytic exhaust-gas reforming of isooctane: efficiency of mixed Ce₂Zr_{1.5}Me_{0.5}O₈ (Me=Co,Rh or Co-noble metal). *Top Catal* 2009;52:2101-2107.

- [40] Finocchio E, Rossetti I, Ramis G. Redox properties of Co- and Cu-based catalysts for the steam reforming of ethanol. *Int J Hydrogen Energy* 2013;(38):3213-3225.
- [41] Cai W, De la Piscina PR, Homsa N. Hydrogen production from the steam reforming of bio-butanol over novel supported Co-based bimetallic catalysts. *Bioresour Technol* 2012;107:482-486.
- [42] Al-Musa A, Al-Saleh M, Ioakeimidis ZC, Ouzounidou M, Yentekakis IV, Konsolakis M, Marnellos GE. Hydrogen production by iso-octane steam reforming over Cu catalysts supported on rare earth oxides (REOs). *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:1350-1363
- [43] Praharso AA, Adesina DL, Trimm S, Cant NW. Kinetic study of iso-octane steam reforming over a nickel-based catalyst. *Chem Eng J* 2004;99(2):131-136.
- [44] Murata K, Wang L, Saito M, Inaba M, Takahara I, Mimura N. Hydrogen Production from Steam Reforming of Hydrocarbons over Alkaline-Earth Metal-Modified Fe- or Ni-Based Catalysts. *Energy Fuels* 2004;18(1):122-126.
- [45] Sobacchi MG, Saveliev AV, Fridman AA, Kennedy LA, Ahmed S, Krause T. Experimental assessment of a combined plasma/catalytic system for hydrogen production via partial oxidation of hydrocarbon fuels. *Int J Hydrogen Energy* 2002;27(6):635-642.
- [46] Li D, Liu X, Zhang Q, Wang Ye, Wan H. Cobalt and Copper Composite Oxides as Efficient Catalysts for Preferential Oxidation of CO in H₂-Rich Stream. *Catal Lett* 2009;127:377-385.
- [47] Liu W, Flytzani-Stephanopoulos M. Total oxidation of carbon-monoxide and methane over transition metal fluorite oxide composite catalysts: II. Catalyst characterization and reaction-kinetics. *J Catal* 1995;153:317-332.
- [48] Kundakovic L, Flytzani-Stephanopoulos M. Reduction characteristics of copper oxide in cerium and zirconium oxide systems. *Appl Catal A General* 1998;171:13-29.
- [49] Ayastuy JL, Gurbani A, González-Marcos MP, Gutiérrez-Ortiz MA. Selective CO oxidation in H₂ streams on CuO/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: correlation between activity and low temperature reducibility. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:1993-2006.
- [50] Mai H, Zhang D, Shi L, Yan T, Li H. Highly active Ce_{1-x}Cu_xO₂ nanocomposite catalysts for the low temperature oxidation of CO. *Appl Surf Sci* 2011;257:7551-7559.
- [51] Gómez LE, Boix AV, Miró EE. Co/ZrO₂, Co/CeO₂ and MnCoCe structured catalysts for COPrO_x. *Catal Today* 2013;216:246-253.
- [52] Liotta LF, Di Carlo G, Pantaleo G, Venezia AM, DeganelloG. Co₃O₄/CeO₂ composite oxides for methane emissions abatement: Relationship between Co₃O₄-CeO₂ interaction and catalytic activity. *Appl Catal B* 2006;66:217-227.

- [53] Pietrogiacomini D, Campa MC, Tut S, Indovina V. CoO_x/sulphated-ZrO₂ and CoSO₄/ZrO₂ as catalysts for the abatement of NO with C₃H₆ in the presence of excess O₂. *Appl Catal B* 2003;41:301-312.
- [54] Bechara R, Balloy D, Vanhove D. Catalytic properties of Co/Al₂O₃ system for hydrocarbon synthesis. *Appl Catal A General* 2001;207:343-353.
- [55] Tang X, Zhang B, Li Y, Xu Y, Xin Q, Shen W. CuO/CeO₂ catalysts: redox features and catalytic behaviors. *Appl Catal A General* 2005;288:116-25.
- [56] Papavasiliou J, Avgouropoulos G, Ioannides Th. Effect of dopants on the performance of CuO-CeO₂ catalysts in methanol steam reforming. *Appl Catal B Environ* 2007;69(3-4):226-34.
- [57] Gawade P, Bayram B, Alexander AMC, Ozkan US. Preferential oxidation of CO (PROX) over CoO_x/CeO₂ in hydrogen-rich streams: Effect of cobalt loading. *Appl Catal B* 2012;128:21-30.
- [58] Biniwale RB, Ichikawa NKM. Production of hydrogen-rich gas via reforming of iso-octane over Ni-Mn and Rh-Ce bimetallic catalysts using spray pulsed reactor. *Catal Lett* 2005;100(1):17-25.
- [59] Djinovic P, Batista J, Cehic B, Pintar A. Utilization of high specific surface area CuO-CeO₂ catalysts for high temperature processes of hydrogen production: steam reforming of ethanol and methane dry re-forming. *J Phys Chem A* 2010;114(11):3939-49.
- [60] Djinovic P, Batista J, Cehic B, Pintar A. Utilization of high specific surface area CuO-CeO₂ catalysts for high temperature processes of hydrogen production: steam reforming of ethanol and methane dry re-forming. *J Phys Chem A* 2010;114(11):3939-49
- [61] Berman A, Karn RK, Epstein M. Kinetics of steam reforming of methane on Ru/Al₂O₃ catalyst promoted with Mn oxides. *Appl Catal A General* 2005;282:73-83.
- [62] Moon DJ. Hydrogen Production by Catalytic Reforming of Liquid Hydrocarbons. *Catal Sur Asia* 2011;15:25-36.
- [63] Lu Y, Chen J, Liu Y, Xue Q, He M. Highly sulfur-tolerant Pt/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} catalyst for steam reforming of liquid hydrocarbons in fuel cell applications. *J Catal* 2008;254:39-48.

Κεφάλαιο 9^ο

Συγκριτική μελέτη ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης προς παραγωγή H₂ σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Cu, Co, Fe) υποστηριγμένους σε CeO₂

9.1 Εισαγωγή

Η ενέργεια αποτελεί ένα απαραίτητο στοιχείο στην καθημερινή μας ζωή. Ωστόσο, το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας που καταναλώνεται σήμερα, προέρχεται από τα ορυκτά καύσιμα (>85%), τα οποία όμως αποτελούν μία μη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, συμβάλλοντας, κατά αυτό τον τρόπο, τόσο στη ραγδαία εξάντληση των φυσικών πόρων, όσο και στην εμφάνιση σοβαρών περιβαλλοντικών προβλημάτων, όπως η υπερθέρμανση του πλανήτη, η μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος, το φωτοχημικό νέφος, κλπ. Συνεπώς, η ανάγκη για καθαρές-ανανεώσιμες εναλλακτικές λύσεις, γίνεται όλο και πιο επιτακτική.

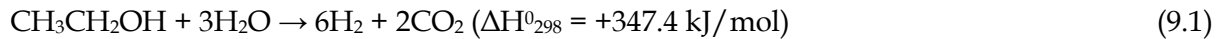
Η ηλιακή και η αιολική ενέργεια, καθώς επίσης και η ενέργεια που προέρχεται από την κάυση της βιομάζας, αποτελούν ιδιαίτερα υποσχόμενες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, οι οποίες όμως είναι εξαρτώμενες από την τοποθεσία, έχουν διαλείποντα χαρακτήρα, και ως εκ τούτου, η παροχή τους δεν είναι σταθερή. Από την άλλη μεριά, το υδρογόνο έχει αναγνωριστεί ως ένας ιδανικός ενεργειακός φορέας, ικανός να προωθήσει τη βιώσιμη ανάπτυξη [1-4]. Το υδρογόνο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο τροφοδοσίας σε μία κυψέλη καυσίμου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με υψηλή απόδοση και χαμηλό περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Στο πλαίσιο αυτό, η παραγωγή υδρογόνου με τρόπο καθαρό και ανανεώσιμο, είναι απαραίτητη, προκειμένου να ενισχυθεί η βιώσιμη οικονομία του υδρογόνου.

Επί του παρόντος, η αναμόρφωση με υδρατμούς των ορυκτών καυσίμων υδρογονανθράκων, δηλαδή του φυσικού αερίου, είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη και γενικότερα η πιο οικονομικά ανταγωνιστική μέθοδος για την παραγωγή υδρογόνου [1-3]. Ωστόσο όμως, η διεργασία αυτή, βασίζεται στα ορυκτά καύσιμα και κατ'επέκταση, συνδέεται πάντα με την εκπομπή περιβαλλοντικών ρύπων.

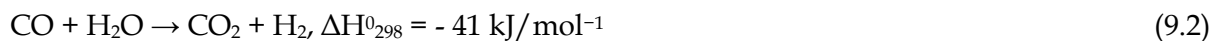
Το ολοένα και αυξανόμενο ενδιαφέρον σχετικά με τη μείωση των ατμοσφαιρικών ρύπων, σε συνδυασμό με την αύξηση της ζήτησης για ενέργεια, έχουν προσελκύσει την προσοχή στην παραγωγή υδρογόνου από ανανεώσιμες πηγές. Προς αυτή την κατεύθυνση, η αιθανόλη εμφανίζεται ως η πιο ελκυστική πρώτη ύλη για την παραγωγή H_2 , λόγω της σχετικά υψηλής περιεκτικότητάς της σε υδρογόνο, της διαθεσιμότητάς της, της μη τοξικότητάς της, καθώς επίσης και της ευκολίας στο χειρισμό, την αποθήκευση και τη μεταφορά της. Σημαντικό είναι επίσης το γεγονός ότι η αιθανόλη μπορεί να παραχθεί κατά τόπο ανανεώσιμο, μέσω της ζύμωσης διαφόρων πηγών βιομάζας, όπως είναι τα διάφορα ενεργειακά φυτά, τα αγροβιομηχανικά απόβλητα, τα υλικά δασοκομίας και τα οργανικά κλάσματα των αστικών στερεών αποβλήτων [5-7]. Η αιθανόλη που παράγεται με τον τρόπο αυτό, ονομάζεται βιοαιθανόλη και αποτελείται από ένα μίγμα αιθανόλης και νερού με γραμμομοριακή αναλογία 1:13 (περίπου 12% κ.β. αιθανόλη).

Η χρήση των βιοκαυσίμων για την παραγωγή υδρογόνου, προσφέρει σημαντικά περιβαλλοντικά οφέλη, δεδομένου ότι το παραγόμενο CO_2 είναι δυνατό να ανακυκλωθεί, μέσω της φωτοσύνθεσης, κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης της βιομάζας. Η παραγωγή υδρογόνου μέσω των διεργασιών της αναμόρφωσης, είναι δυνατόν να επιτευχθεί είτε μέσω

Συγκριτική μελέτη ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης προς παραγωγή H₂ σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Cu, Co, Fe) υποστηριγμένους σε CeO₂ της αντίδρασης της ατμο-αναμόρφωσης ή μέσω της αυτόθερμης αναμόρφωσης. Σε σύγκριση με την αυτόθερμη αναμόρφωση [8], η αναμόρφωση της αιθανόλης με H₂O, έχει προσελκύσει περισσότερο ενδιαφέρον, λόγω των υψηλότερων αποδόσεων προς παραγωγή H₂ [9-12].



Επιπλέον, η αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό του ενδιάμεσα παραγόμενου CO, μπορεί να αυξήσει περαιτέρω την απόδοση προς παραγωγή H₂.



Παρ' όλ' αυτά, η συνολική διεργασία της αναμόρφωσης, αποτελείται από ένα σύνθετο δίκτυο αντιδράσεων, όπως η αφυδρογόνωση της αιθανόλης, η αφυδάτωση ή η διάσπαση, η οποία μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό πολλών παραπροϊόντων (μεθάνιο, αιθυλένιο, ακεταλδεΐδη, κωκ, κ.λπ.) [10, 13].

Το αυξημένο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη κυψελών καυσίμου υδρογόνου, έχει ωθήσει τις ερευνητικές προσπάθειες προς την κατεύθυνση της κατανόησης της σχέσης μεταξύ δομής-δραστικότητας των καταλυτών ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης. Επιπλέον, οι τεχνολογικές εξελίξεις στον τομέα της άμεσης αξιοποίησης των βιοκαυσίμων σε κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, έχουν αυξήσει το ενδιαφέρον για ανάπτυξη ηλεκτρο-καταλυτών υψηλής απόδοσης, όσον αφορά την επεξεργασία του καυσίμου, με επαρκή ενεργότητα και εξαιρετική σταθερότητα.

Τα καταλυτικά συστήματα που έχουν χρησιμοποιηθεί για την ατμο-αναμόρφωση της αιθανόλης, περιλαμβάνουν κυρίως βασικά μέταλλα μετάπτωσης (π.χ., Ni, Co, Cu) [10, 12] και ευγενή μέταλλα (π.χ., Pt, Rh, Ru, Pd, και Ir) [10, 12]. Παρά το γεγονός ότι οι καταλύτες που βασίζονται στα ευγενή μέταλλα παρουσιάζουν γενικότερα υψηλή ενεργότητα, κατά την αντίδραση της αναμόρφωσης, σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών [10, 12, 14-19], ωστόσο, η μεγάλης κλίμακας εφαρμογή τους περιορίζεται σημαντικά από τις σχετικά κυμαινόμενες τιμές τους, καθώς επίσης και από το υψηλό κόστος των ευγενών μετάλλων [20].

Κατά συνέπεια, η ανάπτυξη καταλυτικών συστημάτων βασισμένων σε μη πολύτιμα μέταλλα με υψηλή καταλυτική ενεργότητα-δραστικότητα και σταθερότητα, θα μπορούσε να

καταστήσει την αντίδραση της αναμόρφωσης της αιθανόλης οικονομικά αποδοτική. Μεταξύ των διαφόρων καταλυτικών συστημάτων, οι καταλύτες που βασίζονται σε Ni, είναι άριστοι υποψήφιοι, λόγω της εγγενούς δραστικότητας του Ni στη διάσπαση των δεσμών C-C και C-H [21]. Ωστόσο, η ανεπαρκής ανοχή τους σε εναποθέσεις άνθρακα, σε συνδυασμό με τη πυροσυσσώματωση των σωματιδίων του Ni, σε υψηλές κυρίως θερμοκρασίες, αποτελούν σημαντικά εμπόδια προς την πρακτική εφαρμογή τους [22].

Όσον αφορά το υπόστρωμα-φορέα του καταλύτη, θα πρέπει να διαθέτει επαρκείς χημικές και μηχανικές ιδιότητες, ώστε να παρέχει την απαιτούμενη δραστικότητα-ενεργότητα και σταθερότητα υπό συνθήκες αντίδρασης. Εξίσου σημαντικό είναι το γεγονός ότι τα υλικά αυτά (υπόστρωμα καταλύτη), θα πρέπει να παρέχουν ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος και υψηλή κινητικότητα του οξυγόνου (οξειδοαναγωγικές ιδιότητες), προστατεύοντας έτσι την ενεργό φάση από προβλήματα πυροσυσσώματωσης και απενεργοποίησης λόγω εναποθέσεων άνθρακα (κωκ).

Η CeO_2 ως υπόστρωμα, έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε πολλά καταλυτικά σχήματα αντιδράσεων, που περιλαμβάνουν την αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό [24], την αναγωγή των NO_x [24-25], την οξείδωση ή τη μερική οξείδωση των υδρογονανθράκων [26], την αναμόρφωση με υδρατμούς [27] κλπ. λόγω των εξαιρετικών οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων της. Η αυξημένη κινητικότητα του οξυγόνου στο υπόστρωμα της CeO_2 , μπορεί να οδηγήσει σε οξείδωση του εναποτεθειμένου άνθρακα, με αποτέλεσμα την αποτροπή της δηλητηρίασης του καταλύτη [28-30]. Επιπλέον, το “ευκίνητο” οξυγόνο, μπορεί να ενεργοποιήσει το νερό, προς σχηματισμό υδροξυλομάδων, γεγονός που είναι δυνατό να οδηγήσει σε υψηλότερη απόδοση, κατά την αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης [28].

Στο πλαίσιο αυτό, το εν λόγω Κεφάλαιο, έχει ως σκοπό να διερευνήσει, συγκριτικά, την αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης σε καταλύτες διαφορετικών μετάλλων μετάπτωσης (Fe, Co, Ni, Cu) υποστηριγμένων σε CeO_2 . Διάφορες παράμετροι που αφορούν την επίδραση της θερμοκρασίας (400-800 °C), του χρόνου παραμονής σε αντιδρών μίγμα (0-24 h), του λόγου τροφοδοσίας υδρατμών/άνθρακα (S/C) (0.5, 1.5, 3, 6) καθώς επίσης και της φόρτισης σε μέταλλο (0-30% κ.β.), στη συμπεριφορά ενεργότητας και σταθερότητας, εξετάστηκαν διεξοδικά. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε εκτεταμένη μελέτη χαρακτηρισμού (BET, SEM/EDX, TPR, XRD, XPS), προκειμένου να εξεταστούν περαιτέρω οι συσχετίσεις μεταξύ δομής-ενεργότητας.

9.2 Παρασκευή υλικών και μέθοδοι χαρακτηρισμού

9.2.1 Σύνθεση των υλικών

Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της φύσης της ενεργού φάσης στην καταλυτική απόδοση και εκλεκτικότητα προς παραγωγή H₂, παρασκευάστηκαν, στο εργαστήριο, με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού καταλύτες διαφορετικών μετάλλων μετάπτωσης (Fe, Co, Ni, Cu) εναποτεθειμένοι σε καθαρή CeO₂. Πιο συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν καταλυτικά συστήματα της μορφής M/CeO₂ (M: Fe, Co, Ni, Cu) με φόρτιση σε μέταλλο από 0 έως 30% κ.β. Ως πρόδρομες ενώσεις για όλα τα συστατικά χρησιμοποιήθηκαν τα αντίστοιχα νιτρικά άλατα (Sigma Aldrich). Αρχικά η κατάλληλη ποσότητα του πρόδρομου άλατος της CeO₂ (Ce(NO₃)₃ · 6H₂O, Sigma Aldrich), αραιώθηκε σε συγκεκριμένη ποσότητα (25-30 ml) διπλά απεσταγμένου νερού και στη συνέχεια όλο το περιεχόμενο θερμάνθηκε με ανάδευση σε θερμαντική πλάκα μέχρι να εξατμιστεί το νερό. Τα δείγματα που προέκυψαν ξηράνθηκαν για 16 h στους 100 °C και έπειτα πυρώθηκαν στους 600 °C για 2 h με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/min. Κατόπιν πραγματοποιήθηκε ο υγρός εμποτισμός των υγρών υδατικών διαλυμάτων των διαφόρων μετάλλων (Fe, Co, Ni, Cu, Sigma Aldrich) στα πυρωμένα υποστρώματα, σε κατάλληλες κάθε φορά συγκεντρώσεις, ώστε να προκύψουν οι επιθυμητές φορτίσεις σε Co (0-30% κ.β.). Στη συνέχεια, τα τελικά αιωρήματα, θερμάνθηκαν με ανάδευση, με σκοπό να απομακρυνθεί η περίσσεια του νερού. Τέλος, τα δείγματα ξηράνθηκαν εκ νέου για 16 h στους 100 °C και πυρώθηκαν στους 600 °C για 2 h.

9.2.2 Μελέτες χαρακτηρισμού

9.2.2.1 Χαρακτηρισμός υφής (ανάλυση BET)

Η ειδική επιφάνεια των παρασκευασθέντων καταλυτικών συστημάτων, προσδιορίστηκε με βάση τις ισοθέρμους προσρόφησης/εκρόφησης του N₂ στους 77 K με τη βοήθεια της μεθόδου ανάλυσης των πολλαπλών σημείων Brunauer-Emmett-Teller (BET) σε μία συσκευή ροής Tristar Micromeritics 3000. Η ειδική επιφάνεια, προσδιορίστηκε από τη μέθοδο BET σε σχετική πίεση μεταξύ 0.005 και 0.99. Ο συνολικός όγκος των πόρων, υπολογίστηκε με βάση τον όγκο του αζώτου στην υψηλότερη σχετική πίεση, ενώ η μέση διάμετρος των πόρων, προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Τα δείγματα απαερώθηκαν στους 250 °C, κατά τη διάρκεια της νύχτας, πριν από κάθε μέτρηση.

9.2.2.2 Χαρακτηρισμός δομής (ανάλυση XRD)

Η κρυσταλλική δομή των καταλυτών σε μορφή σκόνης, προσδιορίστηκε με βάση τη μέθοδο της περίθλασης των ακτίνων X (XRD), σε ένα περιθλασίμετρο τύπου Siemens D 500 στα 40

kV και 30 mA με χρήση λυχνίας Cu ακτινοβολίας K α ($\lambda=0.154\text{nm}$). Η καταγραφή των ακτινογραφημάτων, πραγματοποιήθηκε στο φάσμα $2\theta=10-80^\circ$ με ρυθμό σάρωσης $0.04^\circ/2s$. Η εξίσωση Scherrer, χρησιμοποιήθηκε για τον καθορισμό του μέγεθους των κρυσταλλιτών των διαφόρων φάσεων με βάση τις πιο έντονες κορυφές περίθλασης.

9.2.2.3 Μορφολογικός χαρακτηρισμός (SEM)

Η μορφολογία των φρέσκων, καθώς επίσης και των γηρασμένων καταλυτών, εξετάστηκε με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) σε μικροσκόπιο τύπου JEOL 6300, το οποίο διαθέτει και σύστημα ανάλυσης της ενέργειας διασποράς ακτινών-X (EDX Oxford Σύνδεσμος ISIS-2000) για τον τοπικό προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης.

9.2.2.4 Χαρακτηρισμός οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων (H₂-TPR)

Τα πειράματα της θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής H₂ (TPR), πραγματοποιήθηκαν σε ένα σύστημα ροής αερίου εξοπλισμένο με ένα τετραπολικό φασματογράφο μάζας (Omnistar, Balzers). Σε ένα τυπικό πείραμα TPR, περίπου 100 mg δείγματος τοποθετούνται σε ένα μικροαντιδραστήρα ροής από χαλαζία και θερμαίνονται στους 900 °C με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min που πραγματοποιείται με μίγμα αερίων 5% H₂/He και συνολική ροή 50 cm³/min. Τα δείγματα, υποβάλλονται σε προεκατεργασία στους 600 °C για 1 h υπό ροή 5% O₂/He και στη συνέχεια, ψύχονται σε θερμοκρασία δωματίου, πριν από την έναρξη της διαδικασίας απόκτησης των TPR φασμάτων.

9.2.2.5 Επιφανειακός χαρακτηρισμός (XPS)

Τα συγκεκριμένα πειράματα, διεξήχθησαν σε ένα σύστημα υπερ-υψηλού κενού (UHV), το οποίο προκύπτει από τη συνδεσμολογία μεταξύ των τμημάτων εισόδου του δείγματος, της προετοιμασίας του δείγματος καθώς και του θαλάμου ανάλυσης. Η πίεση βάσης-αναφοράς και στους δύο θαλάμους, ήταν 1×10^{-9} mbar. Μία μη μονοχρωματική Al K α γραμμή ακτινοβολίας 1486.6 eV και ένας αναλυτής ενέργειας των 97 eV, που προσδίδουν ένα πλήρες πλάτος στο μισό περίπου του μέγιστου (FWHM) των 1.7 eV για την Au 4f_{7/2} κορυφή, χρησιμοποιήθηκαν για όλες τις μετρήσεις XPS. Οι πυρήνες του φασματικού επιπέδου XPS, αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας ένα εξάρτημα, το οποίο μπορεί να αποσυνθέσει κάθε φάσμα σε μεμονωμένες μικτές κορυφές, τύπου Gaussian-Lorentzian, μετά από αφαίρεση του υποβάθρου Shirley. Η βαθμονόμηση της κλίμακας της κινητικής ενέργειας του αναλυτή, διεξήχθη σύμφωνα με το ASTM E-902-88. Η κλίμακα της ενέργειας σύνδεσης (BE), βαθμονομήθηκε εκχωρώντας την κύρια κορυφή C1s ως 284.8 eV. Τα δείγματα βρίσκονταν

Συγκριτική μελέτη ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης προς παραγωγή H_2 σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Cu, Co, Fe) υποστηριγμένους σε CeO_2 σε μορφή σκόνης, ενώ συμπίεστηκαν σε δισκία πάχους 1 mm και διαμέτρου 1 cm, πριν εισαχθούν εντός της διάταξης του υψηλού κενού.

9.3 Μετρήσεις καταλυτικής ενεργότητας

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων αναμόρφωσης της αιθανόλης (SR) με H_2O προς παραγωγή υδρογόνου, απεικονίζεται στο (Σχήμα 7.1, Κεφάλαιο 7) και αποτελείται από (α) το σύστημα τροφοδοσίας των υγρών αντιδρώντων, (β) τον καταλυτικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, σχήματος U από quartz (εσωτερικής διαμέτρου 9.6 mm) στον οποίο τοποθετούνται 250 mg καταλύτη τα οποία αραιώνονται με ίση ποσότητα quartz, κοκκομετρίας ίσης με την αντίστοιχη των καταλυτικών σωματιδίων, (γ) το σύστημα θέρμανσης του αντιδραστήρα, των κορεστών και των γραμμών τροφοδοσίας, (δ) το συμπυκνωτή και (ε) το σύστημα ανάλυσης των αερίων αντιδρώντων και προϊόντων.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, ένα μίγμα από ατμούς C_2H_5OH και υδρατμούς, συγκεκριμένης αναλογίας υδρατμών/ C_2H_5OH , τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα με τη βοήθεια φέροντος αερίου (He, 99.999% καθαρότητας, Air Liquide), διαμέσου των κορεστών που περιείχαν C_2H_5OH (99.5% καθαρότητας, Riedel-de Haen) και διπλά απεσταγμένο νερό. Ο προσδιορισμός του εκάστοτε κατάλληλου λόγου τροφοδοσίας υδρατμών/ C_2H_5OH , επιτυγχάνεται, σε κάθε πείραμα, μέσω του ελέγχου της θερμοκρασίας των κορεστών που περιέχουν C_2H_5O και H_2O (βάση πάντα της τάσης ατμών των δύο υγρών τροφοδοσιών). Η συνολική ογκομετρική ροή τροφοδοσίας διατηρείται σταθερή και ίση με $150 \text{ cm}^3/\text{min}$, αντιστοιχώντας σε τιμές W/F και $GHSV$ ίσες με 0.1 g.s/cm^3 και 21000 h^{-1} , αντίστοιχα, ενώ ο συνολικός όγκος της κλίνης υπολογίστηκε περίπου σε 0.45 cm^3 . Οι συνθήκες αντίδρασης που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των δοκιμών καταλυτικής ενεργότητας και σταθερότητας ήταν οι εξής: $P_{EtOH}=2 \text{ kPa}$, $P_{H_2O} = 2, 6, 12, 24 \text{ kPa}$, που αντιστοιχούν σε λόγο $H_2O/\text{άνθρακα (S/C)}$ ίσο με 0.5, 1.5, 3 και 6. Πριν από κάθε πείραμα ενεργότητας, καθώς και σταθερότητας, οι καταλύτες εκτίθενται σε περιβάλλον καθαρού He μέχρι τους $400 \text{ }^\circ\text{C}$ για 1 h, προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν, με φυσικό τρόπο, προσροφημένα είδη και στη συνέχεια, το τυπικό μίγμα τροφοδοσίας, εισέρχεται στον αντιδραστήρα. Κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής των πειραμάτων σταθερότητας, παρακολουθείται ο ρυθμός σχηματισμού των προϊόντων, ως συνάρτηση του χρόνου παραμονής σε αντιδρών μίγμα (24 ώρες), σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, δηλαδή στους $400, 600$ και $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Οι καταλύτες που έχουν

εκετεθεί σε συνθήκες αντίδρασης για 24 h, αναφέρονται στο εξής ως "γηρασμένοι" καταλύτες.

Τα αντιδρώντα και τα προϊόντα αναλύονται σε έναν on-line αέριο χρωματογράφο (HP 6890 ο οποίος είναι εφοδιασμένος με δύο στήλες (Poraplot Q και Molecular Sieve 5A) σε διαμόρφωση σειράς (bypass) και δύο ανιχνευτές (thermal conductivity and flame ionization). Ο διαχωρισμός των H₂, CH₄ και CO, πραγματοποιούνταν σε χρωματογραφική στήλη Molecular Sieve 5A στήλη (10 ft x 1/8 in), ενώ τα αέρια CO₂, H₂O, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₅OH, C₃H₅OH, C₂H₃OH και οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες (C₂-C₆), διαχωρίζονταν στη χρωματογραφική στήλη Poraplot Q (10 ft x 1/8 in).

Η καταλυτική απόδοση εκφράζεται μέσω της μετατροπής της αιθανόλης (X_{EtOH}), της εκλεκτικότητας του προϊόντος (S_i), και της απόδοσης (Y_i), τα οποία ορίζονται ως ακολούθως:

$$X_{EtOH}(\%) = \frac{[EtOH]_{inlet} - [EtOH]_{outlet}}{[EtOH]_{inlet}} \times 100 \quad (9.3)$$

$$S_i = \frac{r_i}{\sum r_i} \quad (9.4)$$

$$Y_i = X_{EtOH} * S_i \quad (9.5)$$

όπου, $[EtOH]$, υποδηλώνει τη συγκέντρωση της αιθανόλης και r_i , συμβολίζει το ρυθμό σχηματισμού του προϊόντος i (mol/s), λαμβάνοντας υπόψη τις ακόλουθες σημαντικές οντότητες προϊόντων: H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, και C₄H₁₀. Επίσης, στα προϊόντα ανιχνεύτηκαν και μικρότερες ποσότητες (ιχνη) από C₃⁺, C₄⁺, C₅⁺, C₂H₄O και C₃H₆O

Σε όλες τις περιπτώσεις, ο ρυθμός σχηματισμού r_i του προϊόντος i , υπολογίστηκε με βάση τη σχετική % v/v συγκέντρωση του ρεύματος εξόδου, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$r_i(\text{mol/s}) = \frac{\text{Concentration}(\% \text{v/v}) \cdot F_T(\text{cm}^3/\text{min})}{100 * 60(\text{s/min}) \cdot v_m(\text{cm}^3/\text{mol})} \quad (9.6)$$

όπου F_T , είναι ο συνολικός ρυθμός ροής και V_m , είναι ο όγκος που καταλαμβάνει 1 mol αέριου προϊόντος σε 298K και 1 bar.

Συγκριτική μελέτη ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης προς παραγωγή H₂ σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Cu, Co, Fe) υποστηριγμένους σε CeO₂

9.4 Θερμοδυναμική ανάλυση

Ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και των πιθανών προϊόντων της αντίδρασης σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας, πραγματοποιείται βάση της μεθόδου της ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, G. Για ένα ιδανικό σύστημα, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs δίνεται από τη σχέση:

$$G^t = \sum_{i=1}^N n_i \overline{G}_i = \sum_{i=1}^N n_i \overline{\mu}_i = \sum_{i=1}^N n_i G_i^o + RT \sum_{i=1}^N n_i \ln \frac{\phi_i y_i P}{P_i^o} \quad (9.7)$$

όπου T, είναι η θερμοκρασία, R, είναι η σταθερά των ιδανικών αερίων, P, είναι η συνολική πίεση και n_i, μ_i, φ_i, y_i, και P_i, είναι οι αριθμοί των mole, τα χημικά δυναμικά, οι συντελεστές πιητικότητας, τα μοριακά κλάσματα, και οι μερικές πιέσεις, αντιστοίχως, του συστατικού i. Οι παύλες, δηλώνουν τις μέσες τιμές. Η G_i, τίθεται ίση με το μηδέν, κατά την αρχική κατάσταση για όλα τα συστατικά. Η παρουσία ενός αδρανούς αερίου (He), ερμηνεύεται από τη σχέση ΣP_i < P. Οι ελάχιστες τιμές για τα G και G_i, υπολογίζονται με τη μέθοδο των απροσδιόριστων πολλαπλασιαστών Lagrange [35]. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν εντός της θερμοκρασιακής περιοχής 600-800 °C, για ατμοσφαιρική πίεση και συγκεντρώσεις εισόδου i-C₈H₁₈ και H₂O 1.5 και 36%, αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας το λογισμικό Aspen Plus (Aspen Technology, Inc, USA). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο στερεός άνθρακας, δεν ελήφθη υπόψη στους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς.

9.5 Αποτελέσματα και συζήτηση

9.5.1 Μελέτες χαρακτηρισμού

9.5.1.1 Μελέτες χαρακτηρισμού υφής (ανάλυση BET)

Ο Πίνακας 9.1, παρουσιάζει τα χαρακτηριστικά υφής όλων των καταλυτών, από άποψη ειδικής επιφάνειας BET, όγκου των πόρων και μέσης διαμέτρου των πόρων. Είναι προφανές, ότι η προσθήκη μετάλλων μετάπτωσης στο υπόστρωμα της δημητριάς, έχει δυσμενή επίδραση στην ειδική επιφάνεια BET, η οποία, σε γενικές γραμμές, επιδεινώνεται με αύξηση της περιεκτικότητας σε μέταλλο. Ωστόσο, η μείωση της ειδικής επιφάνειας BET, με αύξηση της φόρτισης σε μέταλλο (Co), δεν είναι μονότονη. Το γεγονός αυτό, μπορεί να αποδοθεί στο διαφορετικό μέγεθος των κρυσταλλιτών των Co₃O₄ και CeO₂ φάσεων που εμφανίζονται στους καταλύτες Co/CeO₂ με διαφορετική φόρτιση μετάλλου, όπως προκύπτει από την ανάλυση XRD (Ενότητα 9.5.1.2, Πίνακας 9.2). Συγκεκριμένα, το μέγεθος του Co₃O₄ κρυσταλλίτη, είναι περίπου 3 φορές υψηλότερο από το αντίστοιχο του CeO₂,

υποδεικνύοντας διαχωρισμό των ειδών του Co πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη. Έτσι, μία σημαντική μείωση της καθαρής δημητρίας ($71.5 \text{ m}^2/\text{g}$), αναμένεται με επιπλέον προσθήκη Co, λόγω της έμφραξης των πόρων της δημητρίας. Ωστόσο, η μείωση αυτή, δε θα μπορούσε να είναι μονότονη, δεδομένου ότι το μεγάλο μέγεθος των κρυσταλλιτών Co_3O_4 , παρεμποδίζει τη διασπορά των ειδών του Co και κατά συνέπεια, οποιαδήποτε περαιτέρω μείωση της ειδικής επιφάνειας BET. Η ίδια τάση παρατηρήθηκε και κατά την αύξηση της περιεκτικότητας σε Cu στους καταλύτες Cu/CeO₂, λόγω του μεγάλου μεγέθους του CuO, σε σύγκριση με τα σωματίδια του CeO₂ [31].

Πίνακας 9.1: Μορφολογικά χαρακτηριστικά των καταλυτών M/CeO₂ (M: Fe, Co, Ni, Cu).

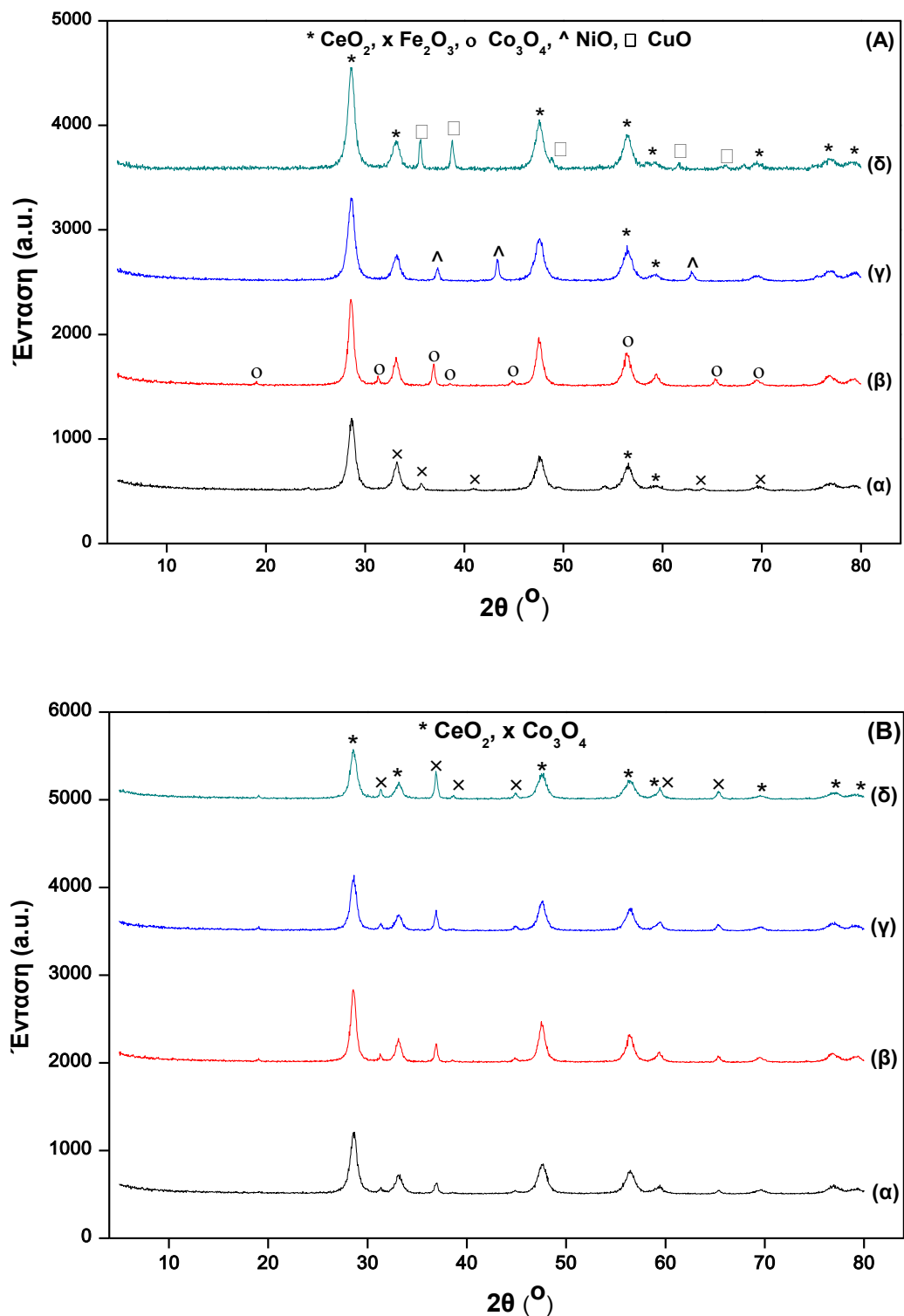
Δείγμα	Ειδική επιφάνεια (m ² /gr)	Συνολικός όγκος πόρων (cm ³ /gr)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)
CeO ₂	71.5	0.27	15.4
15% κ.β. Co/CeO ₂	64.2	0.28	17.77
20% κ.β. Co/CeO ₂	33.4	0.13	15.99
25% κ.β. Co/CeO ₂	42.2	0.19	18.21
30% κ.β. Co/CeO ₂	44.9	0.21	18.73
20% κ.β. Ni/CeO ₂	57.6	0.54	37.72
20% κ.β. Cu/CeO ₂	44.6	0.15	13.11
20% κ.β. Fe/CeO ₂	57.0	0.26	18.27

Όσον αφορά την περίπτωση των καταλυτών M/CeO₂ με σταθερή φόρτιση σε μέταλλο (20% κ.β.), οι καταλύτες που βασίζονται σε Ni και Fe, επιδεικνύουν τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια BET (~57 m²/g), ενώ οι καταλύτες Cu και Co, εμφανίζουν χαμηλότερες τιμές ειδικής επιφάνειας, 44.6 και 33.4 m²/g, αντίστοιχα. Αυτές οι διαφορές στα χαρακτηριστικά υφής, θα μπορούσαν να συσχετιστούν με το διαφορετικό μέγεθος των κρυσταλλιτών των οξειδίων των μετάλλων που σχηματίζονται σε κάθε περίπτωση, όπως αναλύεται και παρακάτω. (Ενότητα 9.5.1.2, Πίνακας 9.2).

9.5.1.2 Μελέτες χαρακτηρισμού δομής (ανάλυση XRD)

Το Σχήμα 9.1, απεικονίζει τα φάσματα XRD των παρασκευασθέντων καταλυτών που πυρώθηκαν στους 600 ° C. Ο Πίνακας 9.2, παρουσιάζει τις φάσεις που εντοπίστηκαν για κάθε δείγμα, τις παραμέτρους πλέγματός τους, καθώς επίσης και τα κατά προσέγγιση μεγέθη των κρυσταλλιτών που προέρχονται από την ανάλυση Scherrer. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.1.A, όλα τα μέταλλα κρυσταλλώνονται στη μορφή των αντίστοιχων οξειδίων π.χ. ο Σίδηρος κρυσταλλώνεται ως Fe₂O₃, το Κοβάλτιο ως Co₃O₄, το Νικέλιο ως NiO, και ο Χαλκός ως CuO. Από την άλλη μεριά, η ανάλυση των δεδομένων με τη μέθοδο Scherrer για το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών, έδειξε ότι οι ενεργές φάσεις ακολούθησαν την εξής σειρά: CuO >

Συγκριτική μελέτη ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης προς παραγωγή H_2 σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Cu, Co, Fe) υποστηριγμένους σε CeO_2 $Co_3O_4 > Fe_2O_3 > NiO$. Όσον αφορά τους κρυσταλλίτες του CeO_2 , το μέγεθός τους αυξάνεται με μείωση του αντίστοιχου μεγέθους της ενεργού φάσης.



Σχήμα 9.1: (A) Φάσματα περίθλασης ακτίνων X σε σκόνη Fe (α), Co (β), Ni (γ) και Cu (δ) σε υπόστρωμα CeO_2 (B) Φάσματα περίθλασης ακτίνων X των καταλυτών Co/ CeO_2 με φόρτιση 15 (α), 20 (β), 25 (γ) και 30 (δ) % κ.β. Co.

Το Σχήμα 9.1.B, απεικονίζει τα φάσματα XRD των καταλυτών Co/CeO₂, για διαφορετική φόρτιση σε Co (15-30% κ.β.). Σε κάθε περίπτωση, το μέταλλο (Co) παρουσιάζεται με τη μορφή του οξειδίου (Co₃O₄), ανεξάρτητα από το ποσοστό του Co, ενώ για τον καταλύτη 30% κ.β. Co/CeO₂, οι σχετικές κορυφές εμφανίζουν τη μεγαλύτερη ένταση.

Πίνακας 9.2: XRD χαρακτηριστικά των καταλυτών x% κ.β. Co/CeO₂ (x=15, 20, 25, 30) και 20% κ.β. M/CeO₂ (M: Fe, Ni, Co, Cu).

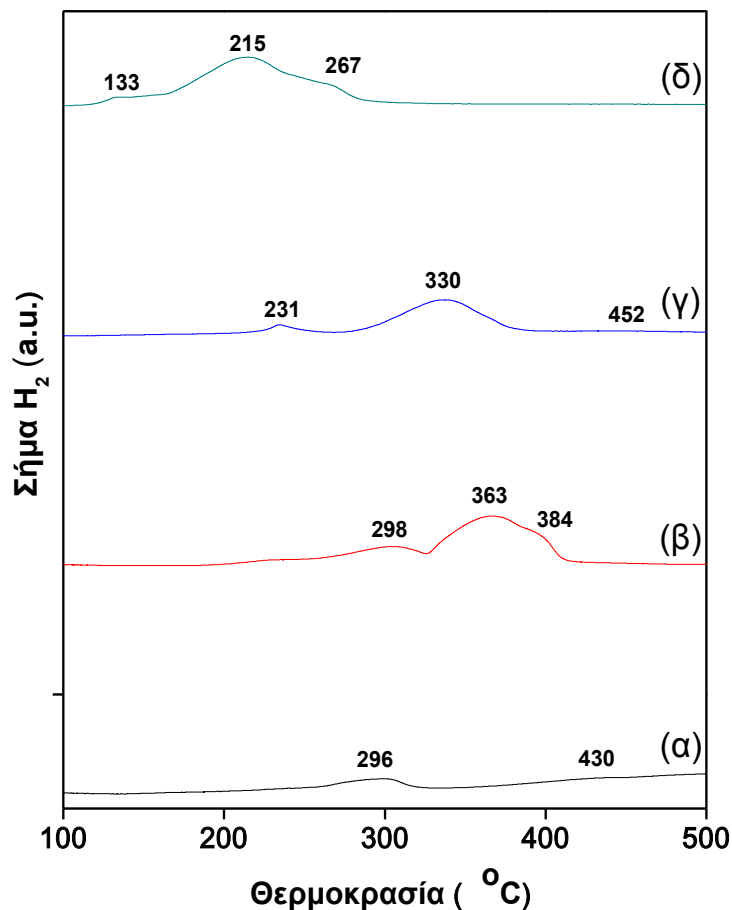
Δείγματα	Φάση	Μέγεθος Κρυσταλλίτη (nm)	Πλέγμα	Πλεγματικές Παράμετροι
15% κ.β. Co/CeO ₂	CeO ₂	11.50	Κυβικό	a=0.541134 nm, β=90°
	Co ₃ O ₄	30.81	Κυβικό	a=0.808400 nm, β=90°
20% κ.β. Co/CeO ₂	CeO ₂	10.21	Κυβικό	a=0.541134 nm; β=90°
	Co ₃ O ₄	37.66	Κυβικό	a=0.808400 nm, β=90°
25% κ.β. Co/CeO ₂	CeO ₂	13.56	Κυβικό	a=0.541134 nm; β=90°
	Co ₃ O ₄	32.28	Κυβικό	a=0.808400 nm, β=90°
30% κ.β. Co/CeO ₂	CeO ₂	10.37	Κυβικό	a=0.541134 nm, β=90°
	Co ₃ O ₄	37.67	Κυβικό	a=0.808400 nm, β=90°
20% κ.β. Fe/CeO ₂	CeO ₂	10.65	Κυβικό	a=0.541134 nm; β=90°
	Fe ₂ O ₃	34.12	Rhombo.H.axes	a=0.503560 nm, b=0.503560 nm, c=1.374890 nm, α=90°, β=99.506°, γ=120°
20% κ.β. Ni/CeO ₂	CeO ₂	11.16	Κυβικό	a=0.541134 nm, β=90°
	NiO	23.18	Κυβικό	a=0.417710 nm, β=90°
20% κ.β. Cu/CeO ₂	CeO ₂	9.32	Κυβικό	a=0.541134 nm, β=90°
	CuO	43.49	Μονοκλινές	a=0.468830 nm, b=0.342290 nm, c=0.513190 nm, β=99.506°

9.5.1.3 Μελέτες θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής H₂ (ανάλυση TPR)

Σε ένα επόμενο στάδιο, πραγματοποιήθηκαν επίσης μελέτες θερμοπρογραμματιζόμενης αναγωγής H₂ (TPR), με σκοπό την απόκτηση επιπλέον γνώσεων σχετικά με τον αντίκτυπο της φύσης της ενεργού φάσης/μετάλλου στην αναγωγισιμότητα των καταλυτών M/CeO₂. Το Σχήμα 9.2, απεικονίζει τα θερμο-αναγωγικά προφίλ των καταλυτών Fe, Ni, Co, Cu υποστηριγμένων σε CeO₂, από άποψη ανάκτησης υδρογόνου, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Στην περίπτωση του καταλύτη Cu/CeO₂, οι επικαλυπτόμενες κορυφές στο θερμοκρασιακό εύρος των 100-300 °C, αποδίδονται στην αναγωγή των ειδών του οξειδίου του Cu, καθώς επίσης και στην αναγωγή του επιφανειακού οξυγόνου [32-36]. Συγκεκριμένα, η κορυφή χαμηλής θερμοκρασίας στους 133 °C, αποδίδεται στην αναγωγή των ειδών του Cu που βρίσκονται σε στενή αλληλεπίδραση με τη Δημητρία, ενώ οι κορυφές στους 215 και 267 °C, αποδίδονται στα είδη του Cu που δε συνδέονται στενά με τη Δημητρία [36].

Συγκριτική μελέτη ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης προς παραγωγή H₂ σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Cu, Co, Fe) υποστηριγμένους σε CeO₂



Σχήμα 9.2: TPR προφίλ των καταλυτών Fe (α), Co (β), Ni (γ) και Cu (δ) υποστηριγμένων σε CeO₂.

Στο δείγμα Co/CeO₂, δεν καταγράφηκαν προφανείς κορυφές αναγωγής κάτω από τους 300 °C, γεγονός που σημαίνει ότι τα είδη του Co ανάγονται πιο δύσκολα, σε σύγκριση με τα είδη του Cu. Το αναγωγικό προφίλ του καταλύτη Co/CeO₂, χαρακτηρίζεται, κυρίως, από κάποιες επικαλυπτόμενες κορυφές περίπου στο θερμοκρασιακό εύρος των 300-400 °C. Αυτές οι κορυφές, αποδίδονται στην αναγωγή του επιφανειακού οξυγόνου, καθώς επίσης και στη σταδιακή αναγωγή των οξειδίων του Co σε μεταλλικό κοβάλτιο [37].

Οι καταλύτες Ni/CeO₂, εμφάνισαν τρεις, κυρίως, αναγωγικές κορυφές στους 231, 330 και 452 °C αντίστοιχα. Η κορυφή στους 231 °C, αποδίδεται στην αναγωγή του επιφανειακού οξυγόνου, η κορυφή στους 330 °C, στην αναγωγή του οξυγόνου στην κύρια μάζα του NiO και του επιφανειακού οξυγόνου στην CeO₂, και τέλος, η κορυφή στους 452 °C, οφείλεται στην αναγωγή του NiO που βρίσκεται σε ισχυρή αλληλεπίδραση με το υπόστρωμα [38-41].

Όσον αφορά το αναγωγικό προφίλ του δείγματος Fe/CeO₂, έχει αποδειχθεί ότι η αναγωγή του αιματίτη (Fe₂O₃) εξελίσσεται μέσω του μαγνητίτη (Fe₃O₄) και του οξειδίου του σιδήρου

(FeO, βουσιτίης) σε μεταλλικό σίδηρο (Fe⁰). Ο Βουσιτίης, είναι μετασταθής και μετεξελίσσεται σε μαγνητίτη και μεταλλικό σίδηρο ($4\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$) σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 620 °C [42]. Συνήθως, το καθαρό οξείδιο του σιδήρου, εμφανίζει αλληλοεπικαλυπτόμενα χαρακτηριστικά, περίπου στους 300-800 °C, τα οποία αντιστοιχούν στη σταδιακή αναγωγή του αιματίτη σε μαγνητίτη και στην επακόλουθη αναγωγή του μαγνητίτη σε μεταλλικό σίδηρο [42-44]. Το δείγμα Fe/CeO₂, παρουσιάζει, κατά βάση, τρεις επικαλυπτόμενες κορυφές στους 296 °C. Αυτές οι κορυφές, θα μπορούσαν να αποδοθούν στην αναγωγή του επιφανειακού οξυγόνου και στη σταδιακή αναγωγή των οξειδίων του Fe προς μεταλλικό σίδηρο. Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό, είναι η ενισχυμένη αναγωγική ικανότητα του δείγματος Fe/CeO₂, σε σύγκριση με τα μητρικά οξείδια από τα οποία αποτελείται, γεγονός το οποίο σχετίζεται με τη στενή αλληλεπίδραση μεταξύ των ειδών του Fe και του Ce, η οποία συμβάλλει σημαντικά στη μετατόπιση της αναγωγικής κορυφής των οξειδίων του σιδήρου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Οι θερμοκρασίες στις οποίες παρατηρείται η μέγιστη κατανάλωση H₂, καθώς επίσης και η συνολική ποσότητα του υδρογόνου που καταναλώθηκε μέχρι τους 500 °C, παρουσιάζονται στον Πίνακα 9.3.

Πίνακας 9.3: TPR χαρακτηριστικά της θερμοκρασίας αναγωγής και της κατανάλωσης H₂ μέχρι τους 500°C, για τους καταλύτες 20% κ.β. M/CeO₂ (M: Fe, Co, Ni, Cu).

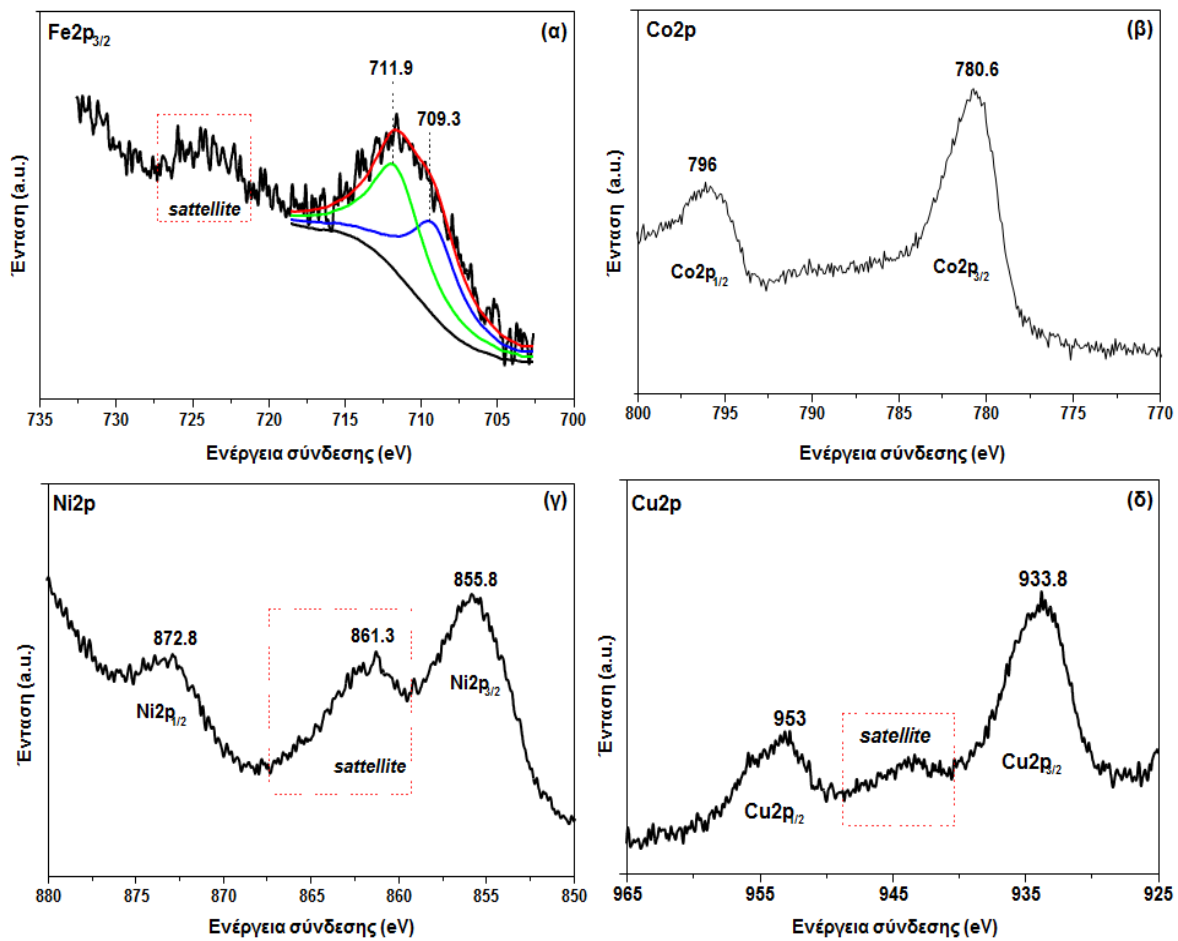
Καταλύτης	Θερμοκρασία κορυφών TPR-H ₂ (°C)			Κατανάλωση H ₂ (mmol/g)
20% κ.β. Fe/CeO ₂	296	-	430	3.67
20% κ.β. Co/CeO ₂	298	363	384	4.95
20% κ.β. Ni/CeO ₂	231	330	452	2.40
20% κ.β. Cu/CeO ₂	133	215	267	4.29

9.5.1.4 Μελέτες επιφανειακού χαρακτηρισμού (ανάλυση XPS)

Στη συνέχεια, διεξήχθησαν μετρήσεις XPS με σκοπό τη διερεύνηση της οξειδωτικής κατάστασης και του πληθυσμού των χημικών ειδών στην επιφάνεια των υπό μελέτη καταλυτών. Το Σχήμα 9.3, απεικονίζει τα φάσματα XPS στην περιοχή 2p των καταλυτών Fe, Co, Ni και Cu υποστηριγμένων σε δημητρία. Στην περίπτωση του δείγματος Fe/CeO₂,

Συγκριτική μελέτη ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης προς παραγωγή H₂ σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Cu, Co, Fe) υποστηριγμένους σε CeO₂

εμφανίστηκαν κύριες κορυφές στην περιοχή των 709-713 eV, με κάποιες δευτερεύουσες περίπου στα 725 eV. Αυτές οι κορυφές μπορούν να αποσυνελιχθούν εάν ληφθεί υπόψη η συνεισφορά των ειδών Fe²⁺ και Fe³⁺ στα 709-711 eV και 711-713 eV, αντίστοιχα [45-46]. Η παρουσία μιας ορισμένης ποσότητας ειδών Fe²⁺, επισημαίνει τη συνύπαρξη της φάσης Fe₃O₄ με τη φάση Fe₂O₃. Το Co2p φάσμα του καταλύτη Co/CeO₂, χαρακτηρίζεται από δύο κύριες κορυφές Co2p_{1/2} στα 796 eV και Co2p_{3/2} στα 780.6 eV, καθώς και κάποιες δορυφορικές κορυφές (satellites) περίπου στο εύρος 787-792 eV. Αυτά τα χαρακτηριστικά, καταδεικνύουν το σχηματισμό ειδών Co³⁺ στη φάση Co₃O₄ [20].

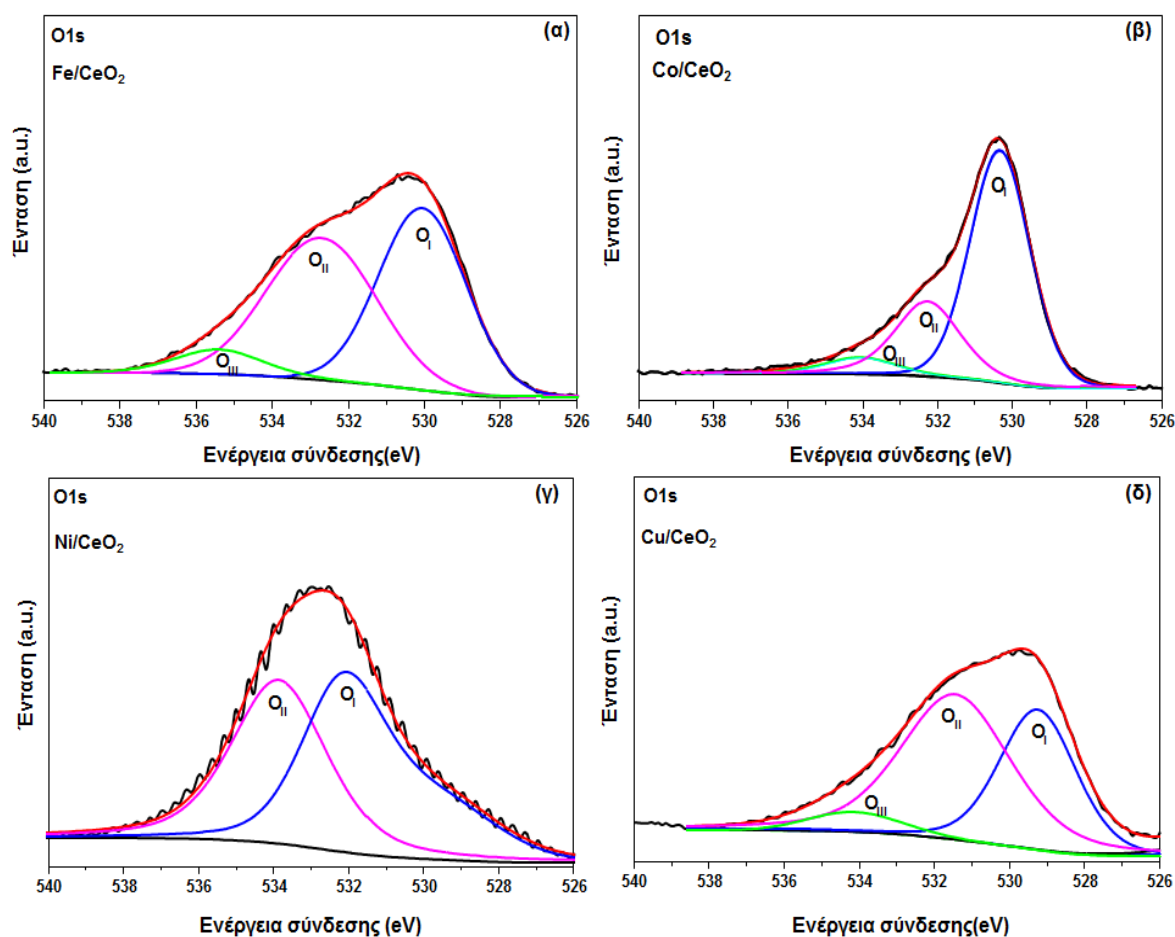


Σχήμα 9.3: Φάσματα Co2p των καταλυτών Fe (α), Co (β), Ni (γ) και Cu (δ) υποστηριγμένων σε CeO₂.

Στο φάσμα Ni2p, η ζώνη στα 866.8 eV μαζί με τη δευτερεύουσα κορυφή στα 861.3 eV, υποδεικνύει την παρουσία οξειδωμένων ειδών Ni (Ni²⁺) [47]. Το φάσμα του δείγματος Cu/CeO₂, χαρακτηρίζεται από μία ζώνη Cu2p_{3/2} στα 933.8 eV και κάποιες δευτερεύουσες κορυφές περίπου στα 944.0 eV, χαρακτηριστικές των ειδών Cu²⁺ στη φάση CuO [20, 48-52].

Τα παραπάνω βρίσκονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα XRD, τα οποία υποδεικνύουν το σχηματισμό οξειδίων των μετάλλων στα δείγματα M/CeO₂ (Πίνακας 9.2).

Το Σχήμα 9.4, παρουσιάζει τα φάσματα O1s των M/CeO₂ δειγμάτων, μετά από τη σχετική αποσυνέλιξη, σε τρία διαφορετικά είδη οξυγόνου. Η κορυφή χαμηλής ενέργειας σύνδεσης (O_I) περίπου στα 529 eV, μπορεί να αποδοθεί στο πλεγματικό O, η ενδιάμεση κορυφή (O_{II}) περίπου στα 531 eV, στο επιφανειακό O, στις ομάδες OH και στις κενές θέσεις O και τέλος, η ζώνη υψηλής ενέργειας (O_{III}) περίπου στα 534 eV, στο προσροφημένο H₂O [50, 53, 54]. Με βάση τις παραπάνω συνεισφορές, το φάσμα O1s μπορεί να προκύψει θεωρώντας ένα μίγμα καμπύλων Lorentzian και Gaussian (Σχήμα 9.4). Οι σχετικές ποσότητες των ειδών O_I, O_{II} και O_{III} αποτυπώνονται στον Πίνακα 9.4.



Σχήμα 9.4: Φάσματα O1s των καταλυτών Fe (α), Co (β), Ni (γ) και Cu (δ) υποστηριγμένων σε CeO₂.

Είναι προφανές ότι η αναλογία μεταξύ του πλεγματικού οξυγόνου προς το άθροισμα των επιφανειακών ειδών οξυγόνου, μεταβάλλεται σημαντικά με τον τύπο του μετάλλου. Αυτό

Συγκριτική μελέτη ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης προς παραγωγή H_2 σε καταλύτες μετάλλων μεταπτώσης (Ni, Cu, Co, Fe) υποστηριγμένους σε CeO_2 καταδεικνύει τον υψίστης σημασίας ρόλο του είδους του μετάλλου (M) στη συνολική συγκέντρωση των ειδών του πλεγματού οξυγόνου στους καταλύτες M/ CeO_2 . Οι καταλύτες Co/ CeO_2 , κατέχουν, μακράν, το υψηλότερο ποσοστό ειδών O_I (70%), που σχετίζονται με το πλεγματού οξυγόνο της Δημητριάς και των οξειδίων του κοβαλτίου. Αυτές οι διαφορές στο πλεγματού οξυγόνο, αναμένεται να επηρεάσουν κυρίως τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις αερίου-στερεού μεταξύ των αέριων υδρογονάνθρακων και των ιόντων του πλεγματού οξυγόνου και κατά συνέπεια, τη δραστηριότητα του καταλύτη. Το τελευταίο δεδομένο, αναλύεται διεξοδικά στις ενότητες που ακολουθούν, σε αντιστοιχία με την καταλυτική δραστηριότητα και τη σταθερότητα.

Πίνακας 9.4: Ποσοστό των διαφορετικών επιφανειακών ειδών οξυγόνου των καταλυτών M/ CeO_2 .

Δείγμα	%		
	O_I	O_{II}	O_{III}
Fe/ CeO_2	48	45	7
Co/ CeO_2	70	24	6
Ni/ CeO_2	58	42	0
Cu/ CeO_2	38	55	7

Πίνακας 9.5: Ατομικές συγκεντρώσεις (at%) των συστατικών των καταλυτών M/ CeO_2 στην επιφάνεια (XPS) και στην κύρια μάζα (θεωρητικοί υπολογισμοί) του καταλύτη.

Δείγμα	XPS ^α			Bulk ^β		
	M	Ce	O	M	Ce	O
Fe/ CeO_2	7.69	29.58	62.72	15.64	20.30	64.06
Co/ CeO_2	10.97	25.51	63.52	15.52	21.26	63.22
Ni/ CeO_2	15.22	23.42	61.36	16.41	22.39	61.19
Cu/ CeO_2	8.16	34.01	57.83	15.55	22.96	61.48

^αυπολογίζεται από τα φάσματα XPS

^βυπολογίζεται από την ονομαστική σύσταση των καταλυτών, υποθέτοντας ότι τα μέταλλα οξειδώνονται προς οξείδια (πλήρως οξειδωμένη κατάσταση) κατά τη διάρκεια της διεργασίας της σύνθεσής τους

Στον Πίνακα 9.5, παρουσιάζεται, συγκριτικά, η σύνθεση της επιφάνειας των δειγμάτων M/ CeO_2 που προέρχεται από την ανάλυση XPS, μαζί με τις αντίστοιχες ατομικές συγκεντρώσεις στην κύρια μάζα του καταλύτη, που προέκυψαν από θεωρητικούς υπολογισμούς βασιζόμενοι στην σύσταση των καταλυτών. Η σύγκριση των XPS με τις ονομαστικές τιμές των καταλυτών μετάλλων μεταπτώσης (Fe, Co, Ni, Cu), αποκαλύπτει μείωση των ειδών των μετάλλων στην επιφάνεια των καταλυτών για όλα τα δείγματα. Αυτό, μπορεί να αποδοθεί κυρίως στην υψηλή φόρτιση σε μέταλλο (20% κ.β.), καθώς επίσης και στη συσσωμάτωση των σωματιδίων των μετάλλων κατά τη διαδικασία της πύρωσης. Όσον αφορά την ατομική συγκέντρωση (at.%) των επιφανειακών ειδών οξυγόνου, όλοι οι καταλύτες εμφανίζουν υψηλό ποσοστό επιφανειακού οξυγόνου, σε σύγκριση με το

αντίστοιχο στην κύρια μάζα. Είναι ακόμη ενδιαφέρον ότι το δείγμα Co/CeO₂, διαθέτει την υψηλότερη συγκέντρωση επιφανειακών ειδών οξυγόνου.

9.5.2 Μελέτες καταλυτικής ενεργότητας

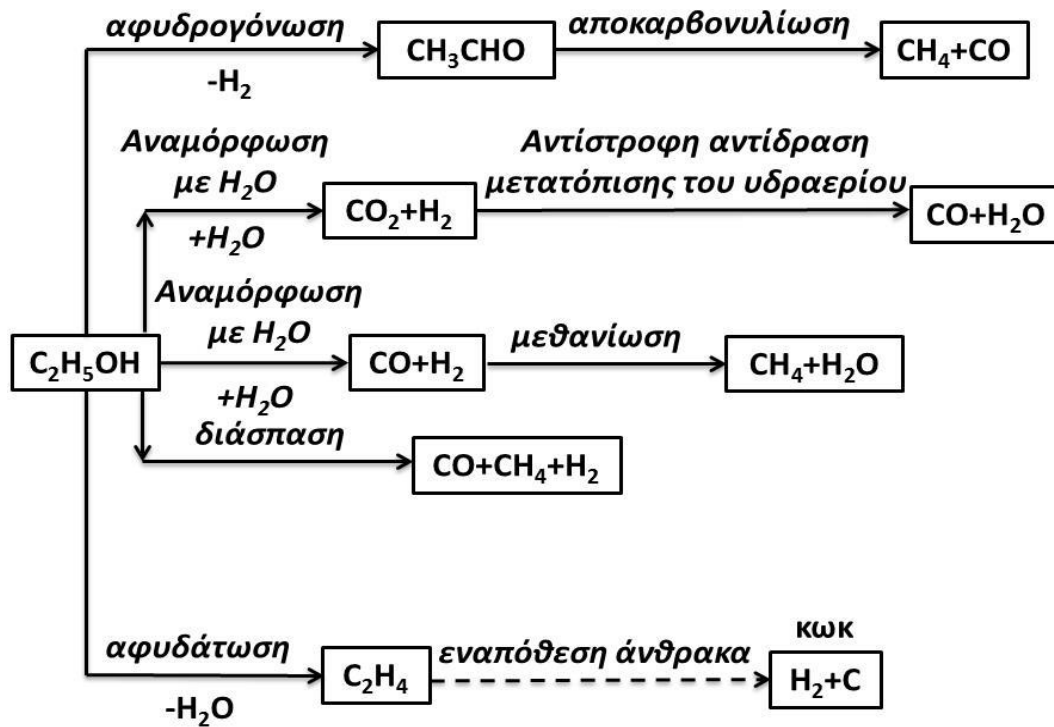
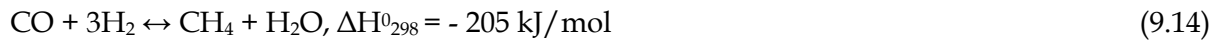
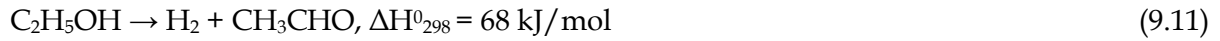
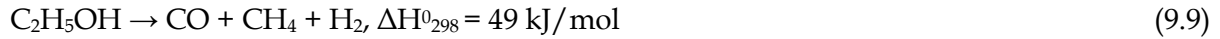
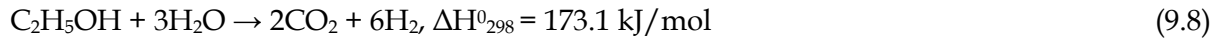
9.5.2.1 Επίδραση της φύσης του μετάλλου στην ατμο-αναμόρφωση της αιθανόλης

Σύμφωνα με τον Song H. [55, 56], η αντίδραση της αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμούς, είναι ένας πολύπλοκος μηχανισμός που περιλαμβάνει πολλές χημικές αντιδράσεις, ενώ η κατανομή των προϊόντων εξαρτάται από τον τύπο του καταλύτη που χρησιμοποιείται κάθε φορά. Ειδικότερα, διάφοροι καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Cu, Co, Fe) που έχουν υποστηριχτεί σε CeO₂, καθώς και καταλύτες ευγενών μετάλλων (Rh, Ru, Ir, Pd), έχουν χρησιμοποιηθεί για την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με H₂O, επιδεικνύοντας, μάλιστα, κανονοποιητικά αποτελέσματα δραστηριότητας. Ωστόσο, η εκτεταμένη εφαρμογή των πολύτιμων μετάλλων έχει περιοριστεί σημαντικά, λόγω του υψηλού κόστους τους.

Μια εναλλακτική προσέγγιση για φθηνότερη παραγωγή H₂ μέσω της ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης, προτάθηκε από τον Llorca J. και την ερευνητική του ομάδα [57, 58], η οποία αναφέρεται σε καταλύτες που βασίζονται σε Co. Πιο λεπτομερώς, οι συγκεκριμένοι ερευνητές έχουν αναφέρει ότι οι καταλύτες που βασίζονται σε Co, είναι πολύ ενεργοί για τις αντιδράσεις ατμο-αναμόρφωσης των ανώτερων αλκοολών και των υδρογονανθράκων, καταδεικνύοντας τη σημαντική ικανότητά τους για τη διάσπαση του δεσμού C-C [59-63].

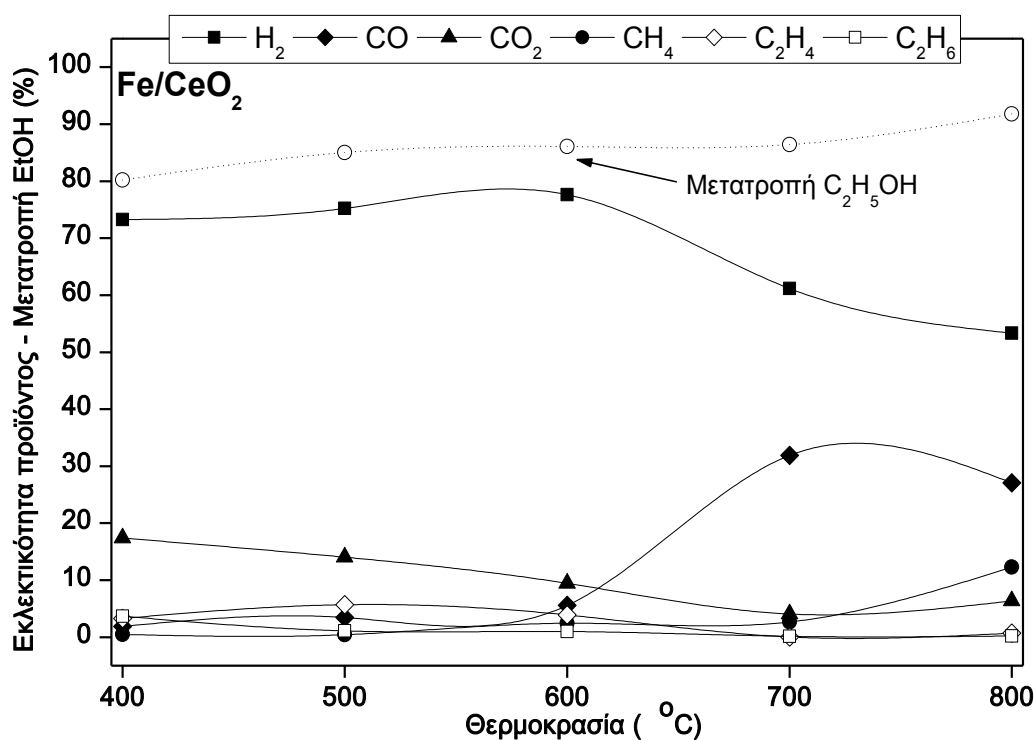
Η αναμόρφωση της αιθανόλης με υδρατμούς (ESR), είναι μία πολυ-μοριακή αντίδραση, που περιλαμβάνει αρκετά στοιχειώδη στάδια τα οποία οδηγούν σε παραγωγή υδρογόνου, καθώς επίσης και παραγωγή αρκετών παραπροϊόντων, όπως το μεθάνιο, το αιθυλένιο, η ακεταλδεΐδη, κωκ, κλπ. [64] Στο Σχήμα 9.5, παρουσιάζεται ένα απλοποιημένο δίκτυο αντιδράσεων [65], το οποίο περιγράφει τη κατανομή των διαφόρων προϊόντων, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης [66]. Αυτό το απλοποιημένο δίκτυο αντιδράσεων, περιλαμβάνει, εκτός της αντίδρασης ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης (Εξ. 9.8), την αντίδραση διάσπασης της αιθανόλης (Εξ. 9.9), την αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (Εξ. 9.10), την αντίδραση αφυδρογόνωσης της αιθανόλης (Εξ. 9.11), την αντίδραση αποκαρβονυλίωσης της ακεταλδεΐδης (Εξ. 9.12), την αντίδραση αφυδάτωσης της αιθανόλης (Εξ. 9.13), την αντίδραση της μεθανίωσης (Εξ. 9.14) και τις αντιδράσεις εναπόθεσης άνθρακα (Εξ. 9.15, 9.16):

Συγκριτική μελέτη ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης προς παραγωγή H₂ σε καταλύτες μετάλλων μεταπτώσης (Ni, Cu, Co, Fe) υποστηριγμένους σε CeO₂

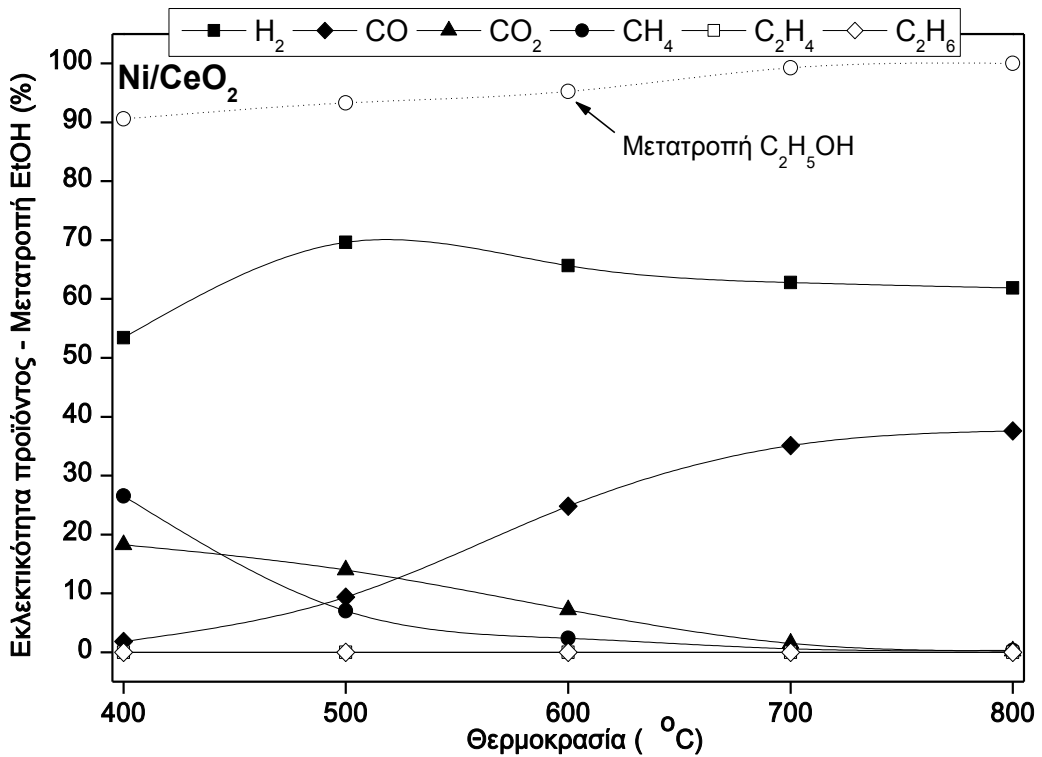
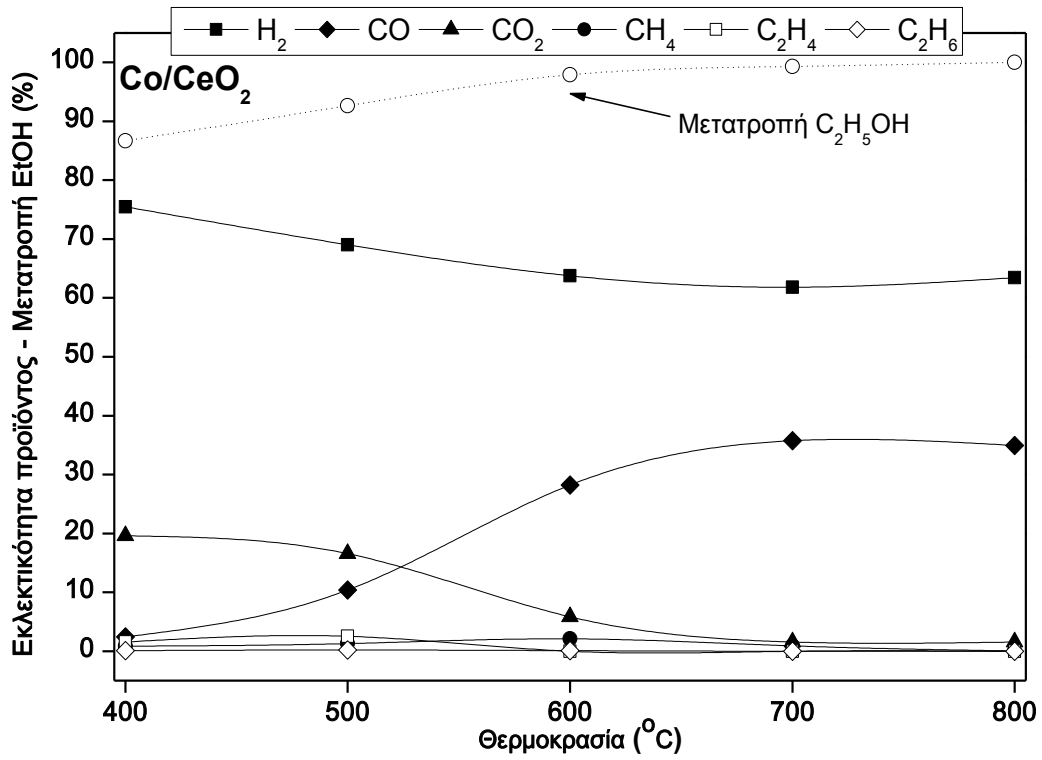


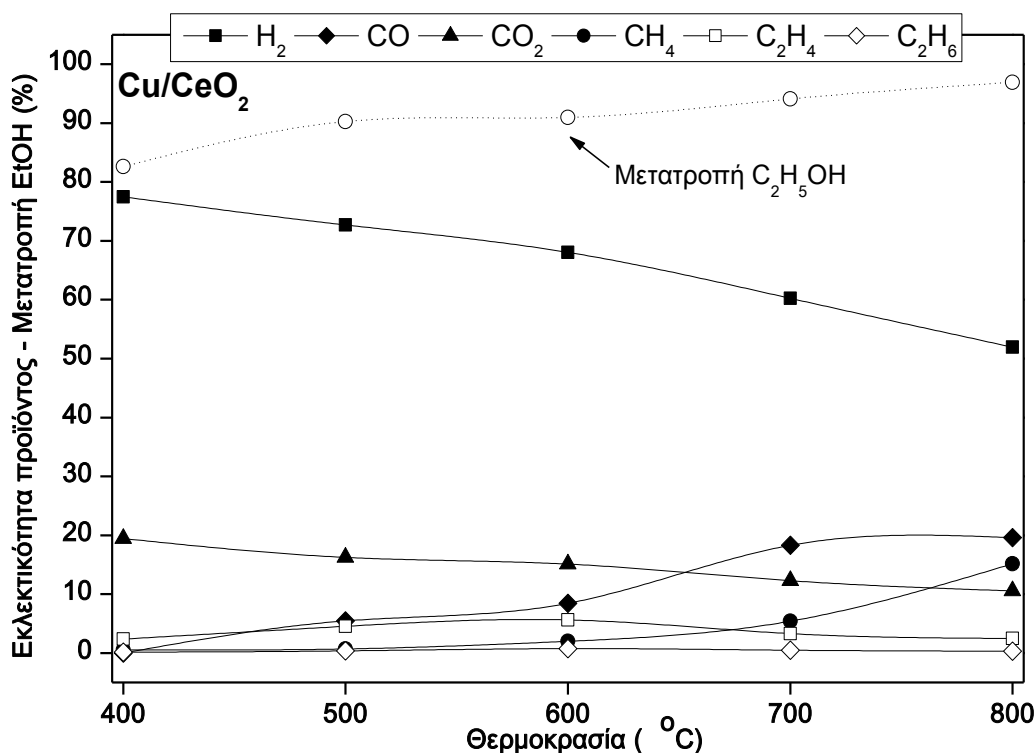
Σχήμα 9.5: Σχηματική απεικόνιση του δικτύου των αντιδράσεων κατά τη διεργασία της αναμόρφωσης της αιθανόλης με ατμό.

Στο Σχήμα 9.6, απεικονίζεται η επίδραση της θερμοκρασίας (400-800 °C) στη μετατροπή της αιθανόλης και την εκλεκτικότητα των προϊόντων, κατά τη διάρκεια της ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης σε καταλύτες M/CeO₂, για ογκομετρική παροχή 150 cm³/min και λόγο τροφοδοσίας H₂O/C σταθερό και ίσο με 3. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.6, τα προϊόντα που προκύπτουν από την αντίδραση, αποτελούνται κυρίως από H₂, CO, CO₂ και CH₄. Επιπροσθέτως, παρατηρήθηκαν μικρότερες ποσότητες C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, καθώς και ίχνη C₂H₄O και C₃H₆O. Η εκλεκτικότητα προς H₂ ακολουθεί, γενικότερα, μία πτωτική τάση με αύξηση της θερμοκρασίας, σε αντίθεση με την εκλεκτικότητα προς CO. Η εκλεκτικότητα προς CO₂ και CH₄, αυξάνεται έως τους 500 °C και στη συνέχεια, μειώνεται σταδιακά μέχρι τους 800 °C. Αυτές οι αλλαγές στις εκλεκτικότητες των H₂, CO, CO₂ και CH₄ με τη θερμοκρασία, είναι δυνατόν να ερμηνευτούν λαμβάνοντας υπόψη τις διαφορετικές αντιδράσεις που εμπλέκονται στο δίκτυο της διεργασίας ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης (Σχήμα 9.5). Σε χαμηλές θερμοκρασίες, ευνοείται σημαντικά η αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (WGS) (Εξ. 9.10), οδηγώντας έτσι σε αύξηση της εκλεκτικότητας προς H₂ και CO₂. Αντίθετα, σε υψηλές θερμοκρασίες, η αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό (RWGS), ενισχύει την παραγωγή του CO και του H₂O, σε βάρος, όμως, του H₂ και του CO₂. Η αύξηση της παραγωγής του CH₄, σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 500 °C, αποδίδεται στη διάσπαση της αιθανόλης, ενώ η μείωσή του σε υψηλότερες θερμοκρασίες, οφείλεται στην αναμόρφωσή του προς CO και H₂ [27].



Συγκριτική μελέτη ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης προς παραγωγή H₂ σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Cu, Co, Fe) υποστηριγμένους σε CeO₂





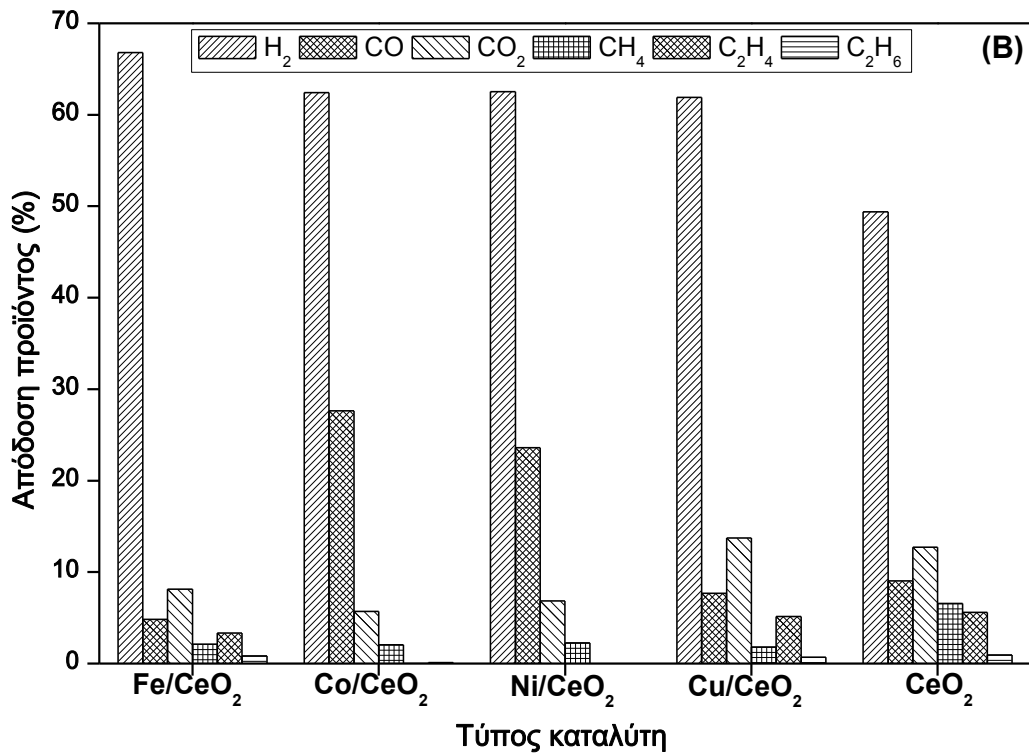
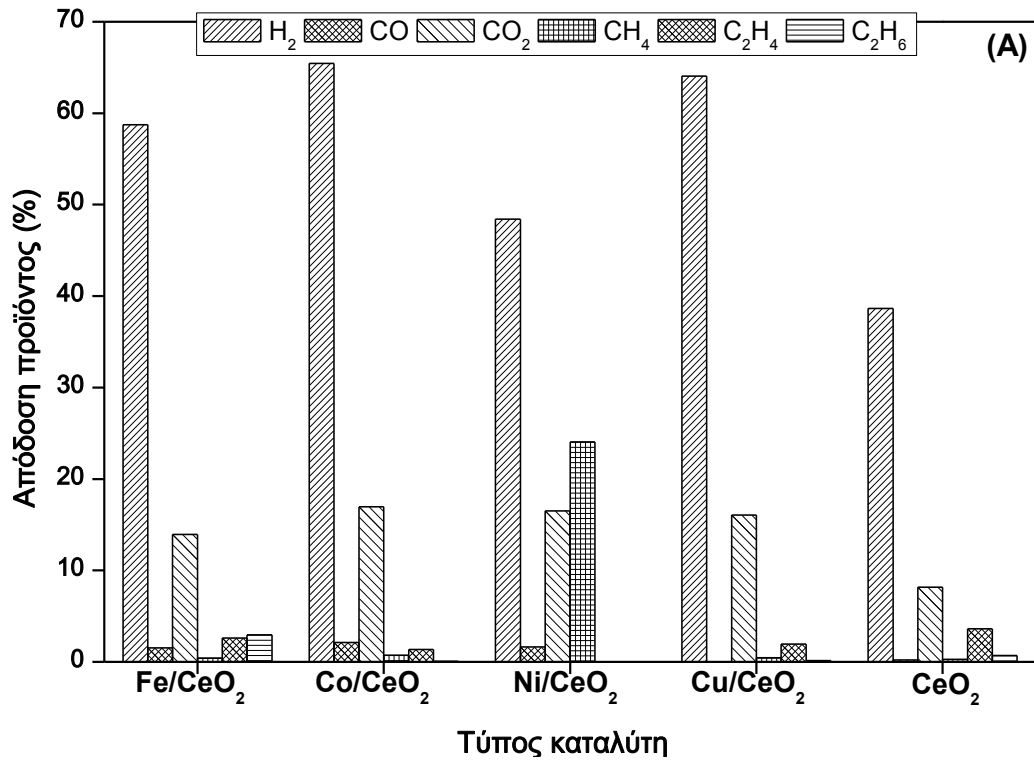
Σχήμα 9.6: Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα των προϊόντων και τη μετατροπή της C₂H₅OH. Συνθήκες αντίδρασης S/C=3, m_{cat}=250 mg, F_T=150 cm³/min.

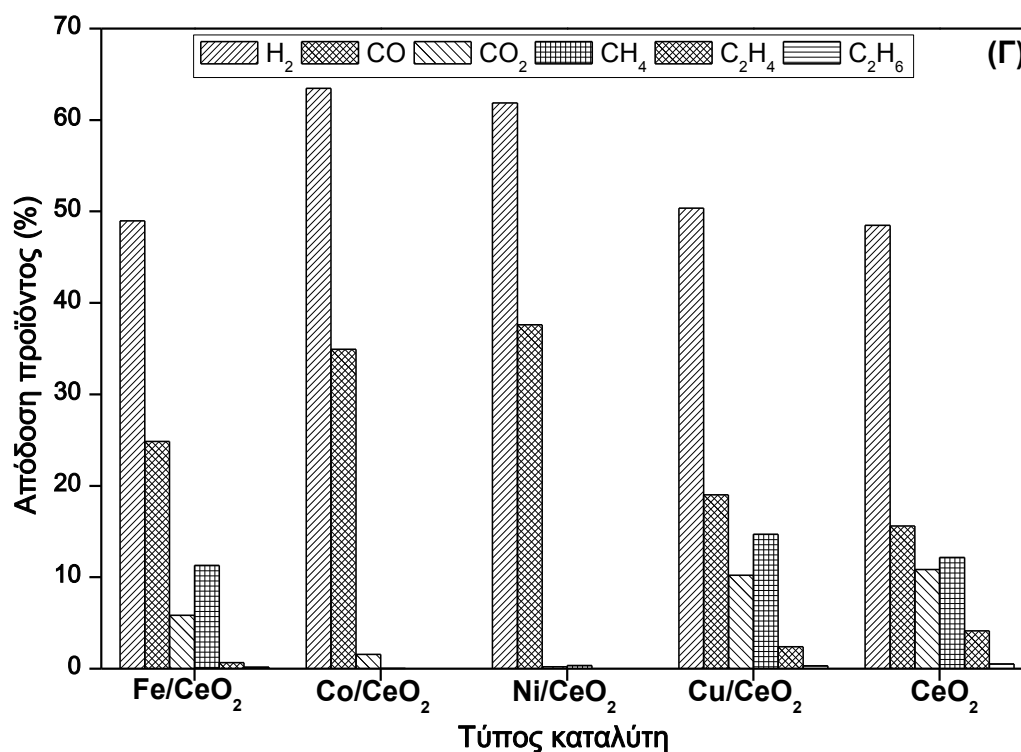
Η επίδραση του τύπου του καταλύτη και ειδικότερα της φύσης της ενεργού φάσης (Fe, Co, Ni, Cu) και της θερμοκρασίας στην κατανομή των προϊόντων, είναι περισσότερο εμφανής στο Σχήμα 9.7, το οποίο απεικονίζει, συγκριτικά, την απόδοση των κυριότερων προϊόντων της αντίδρασης της ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης στους 400, 600 και 800 °C. Για λόγους σύγκρισης, απεικονίζονται επίσης και τα αντίστοιχα αποτελέσματα της καθαρής CeO₂.

Είναι εμφανής, η αναβαθμισμένη απόδοση των καταλυτών M/CeO₂, σε σύγκριση με την καθαρή CeO₂. Το γεγονός αυτό, ερμηνεύει, ως ένα βαθμό, την έντονη επίδραση των θέσεων του μετάλλου μετάπτωσης και/ή των διεπιφανειακών θέσεων μεταξύ μεταλλο-υποστρώματος στην αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης. Στους 400 °C, η βέλτιστη συμπεριφορά, από άποψη απόδοσης προς H₂, επιτυγχάνεται από τους καταλύτες που βασίζονται σε Co και Cu, οι οποίοι παρουσίασαν απόδοση προς παραγωγή H₂ της τάξης περίπου του 65%. Οι καταλύτες που βασίζονται σε Fe και Ni, επέδειξαν χαμηλότερη απόδοση προς H₂, περίπου 58.7% και 48.4%, αντίστοιχα. Οι καταλύτες Ni/CeO₂, εμφάνισαν πολύ υψηλή απόδοση προς CH₄ (24.04%), σε σύγκριση με όλους τους υπόλοιπους καταλύτες M/CeO₂ (~0.4%). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες,

Συγκριτική μελέτη ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης προς παραγωγή H_2 σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Cu, Co, Fe) υποστηριγμένους σε CeO_2

λαμβάνει χώρα η αντίδραση αποκαρβονυλίωσης της ακεταλδεΐδης προς παραγωγή CH_4 (Εξ. 9.12) πάνω στις θέσεις του Ni.





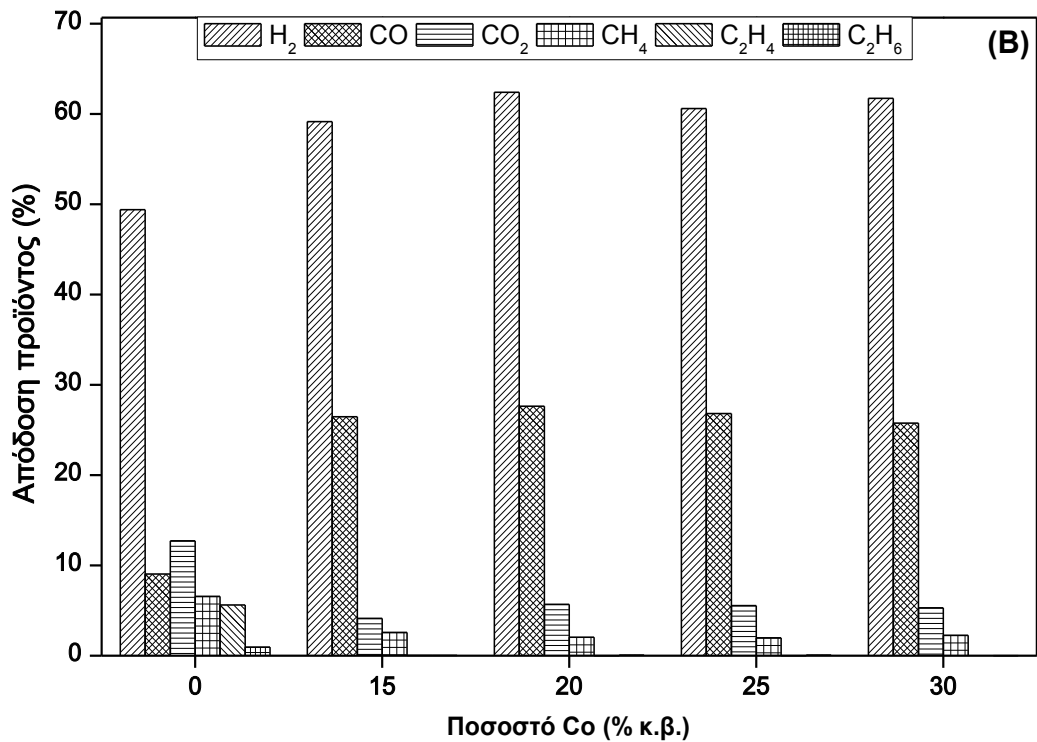
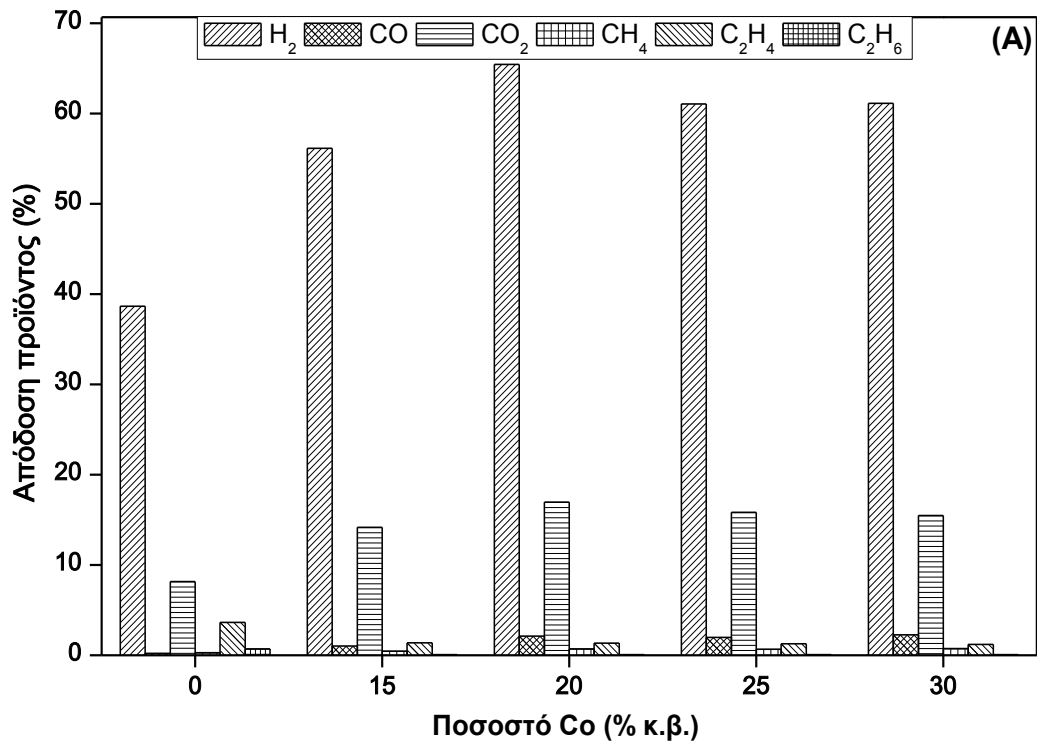
Σχήμα 9.7: Επίδραση της φύσης του μετάλλου στην απόδοση των κυριότερων προϊόντων στους 400 °C (A), 600 °C (B) και 800 °C (Γ). Συνθήκες αντίδρασης: S/C=3, $m_{\text{cat}}=250$ mg, $F_T=150$ cm³/min.

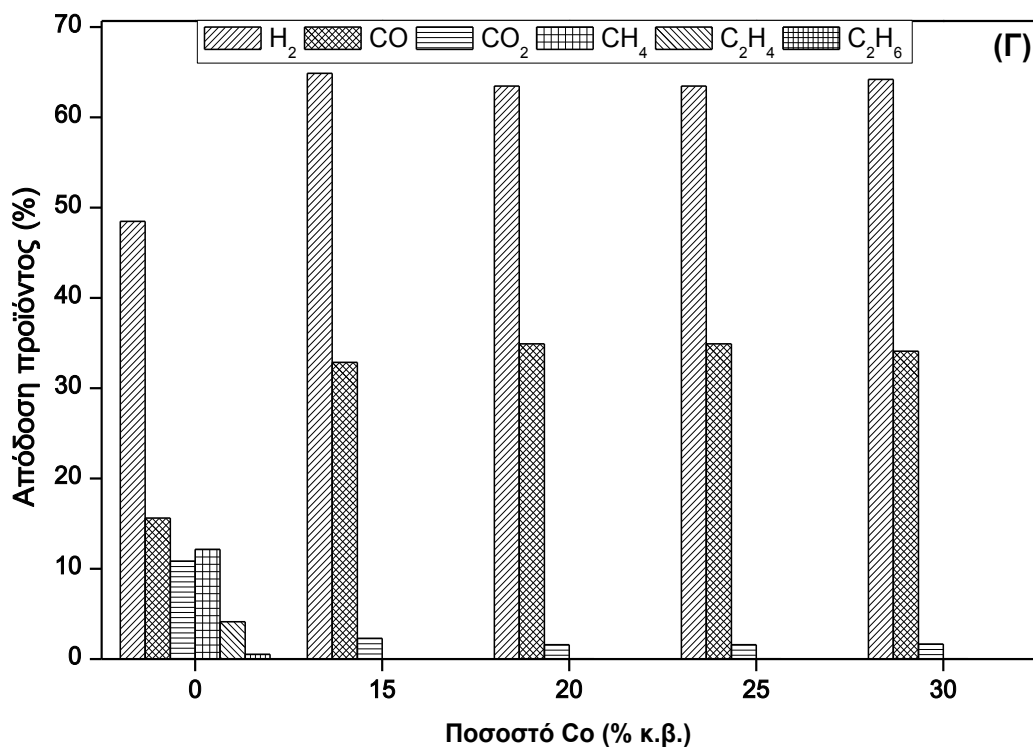
Στους 600 °C, οι καταλύτες που βασίζονται σε Co, Ni και Cu, επέδειξαν παρόμοια απόδοση προς παραγωγή H₂ της τάξεως του 62%, ενώ οι καταλύτες Fe/CeO₂, σημείωσαν μια ελαφρώς καλύτερη απόδοση (~67%). Αξίζει να σημειωθεί ότι στους 600 °C, εννοείται, γεικότερα, ο σχηματισμός του CO, σε βάρος του CO₂, γεγονός που πιθανώς να συνεπάγεται τη συμμετοχή της αντίστροφης αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου (RWGS) στο δίκτυο των αντιδράσεων (Σχήμα 9.5). Στους 800 °C, οι καταλύτες που βασίζονται σε Co και Ni, εμφάνισαν αποδόσεις προς H₂ ίσες με 64 και 62%, αντίστοιχα, ενώ η απόδοση προς CO υπολογίστηκε περίπου σε 35% και 38%, αντιστοίχως. Ως εκ τούτου, σε αυτούς τους καταλύτες, η αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης, οδηγεί σχεδόν αποκλειστικά προς H₂ και CO. Αντιθέτως, από τους καταλύτες Fe/CeO₂ και Cu/CeO₂, προέκυψε μια σημαντική ποσότητα CH₄, γεγονός που σημαίνει ότι στις προαναφερθείσες περιπτώσεις, λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις μεθανίωσης.

9.5.2.2 Επίδραση της φόρτισης σε μέταλλο

Το Σχήμα 9.8, απεικονίζει την επίδραση της φόρτισης σε Co στην απόδοση των κυριότερων προϊόντων στους 400, 600 και 700 °C. Είναι προφανές ότι απουσία μετάλλου (περίπτωση της καθαρής CeO₂), οι αποδόσεις των προϊόντων αναμόρφωσης (CO και H₂) είναι πολύ

Συγκριτική μελέτη ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης προς παραγωγή H_2 σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Cu, Co, Fe) υποστηριγμένους σε CeO_2 χαμηλότερες, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες των υποστηριγμένων καταλυτών Co/ CeO_2 , ενώ οι αποδόσεις προς C_2H_4 και C_2H_6 , βρέθηκαν μεγαλύτερες.





Σχήμα 9.8: Επίδραση της φόρτισης σε Co στην απόδοση των κυριότερων προϊόντων στους 400 °C (A), 600 °C (B) και 800 °C (Γ) για τους καταλύτες Co/CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: S/C=3, m_{cat}=250 mg, F_T=150 cm³/min.

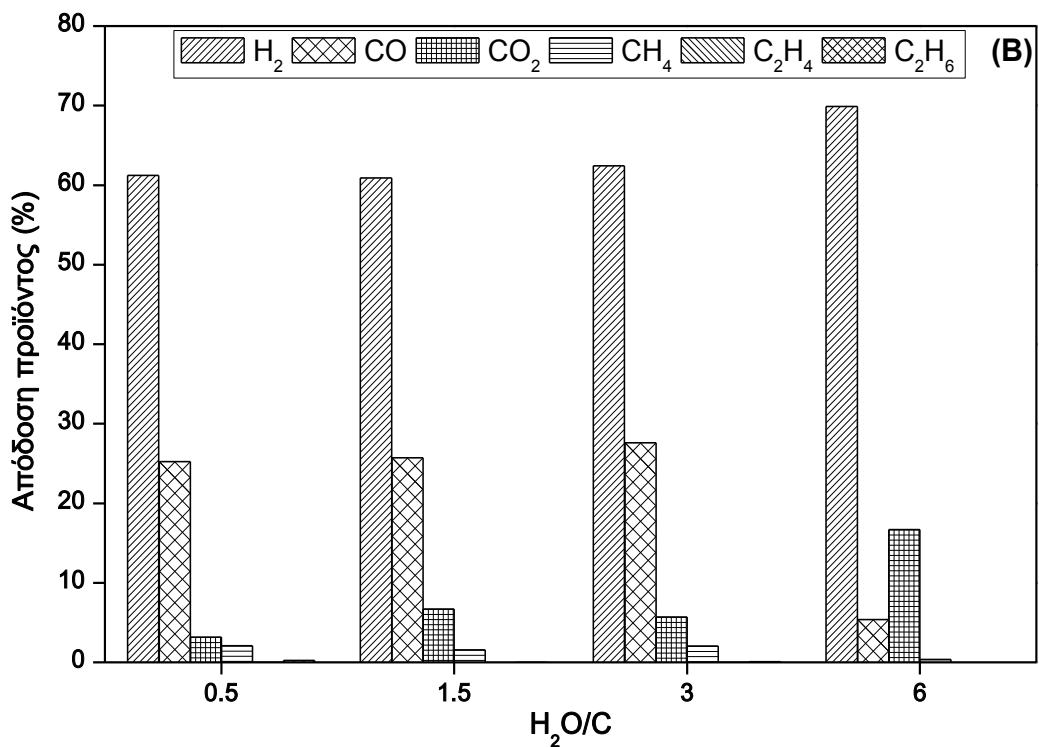
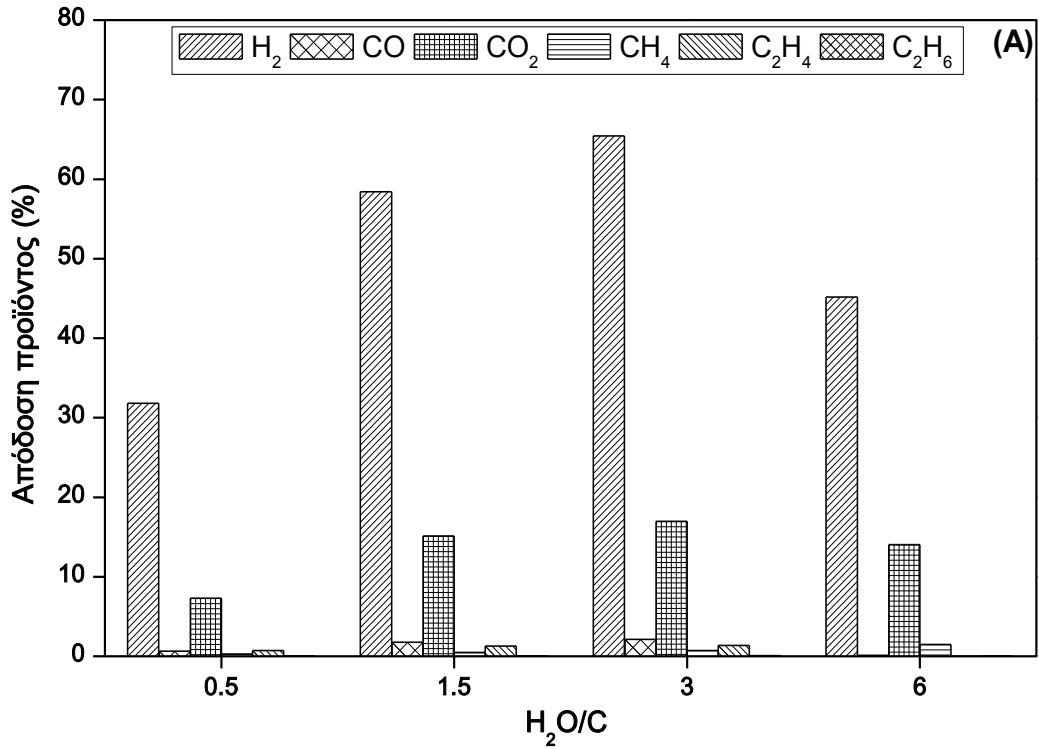
Στους 400 °C, η βέλτιστη συμπεριφορά, από άποψη απόδοσης προς παραγωγή H₂, λαμβάνεται για φόρτιση σε μέταλλο 20% κ.β., ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες, τόσο οι απόλυτες αποδόσεις όσο και η κατανομή των προϊόντων, είναι, σχεδόν, ανεξάρτητα της φόρτισης σε μέταλλο (0-30% κ.β.). Λαμβάνοντας, ωστόσο, υπόψη την περαιτέρω εφαρμογή των βέλτιστων καταλυτών αναμόρφωσης ως ανοδικά ηλεκτρόδια σε εφαρμογές SOFCs άμεσης τροφοδοσίας με C₂H₅OH, στις οποίες διατάξεις οι υψηλές αποδόσεις προς H₂ θα πρέπει να συνδυάζονται με την υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα (που παρέχεται κυρίως από κοβάλτιο), η 20% κ.β. περιεκτικότητα σε Co θεωρείται στο εξής ως η βέλτιστη [72].

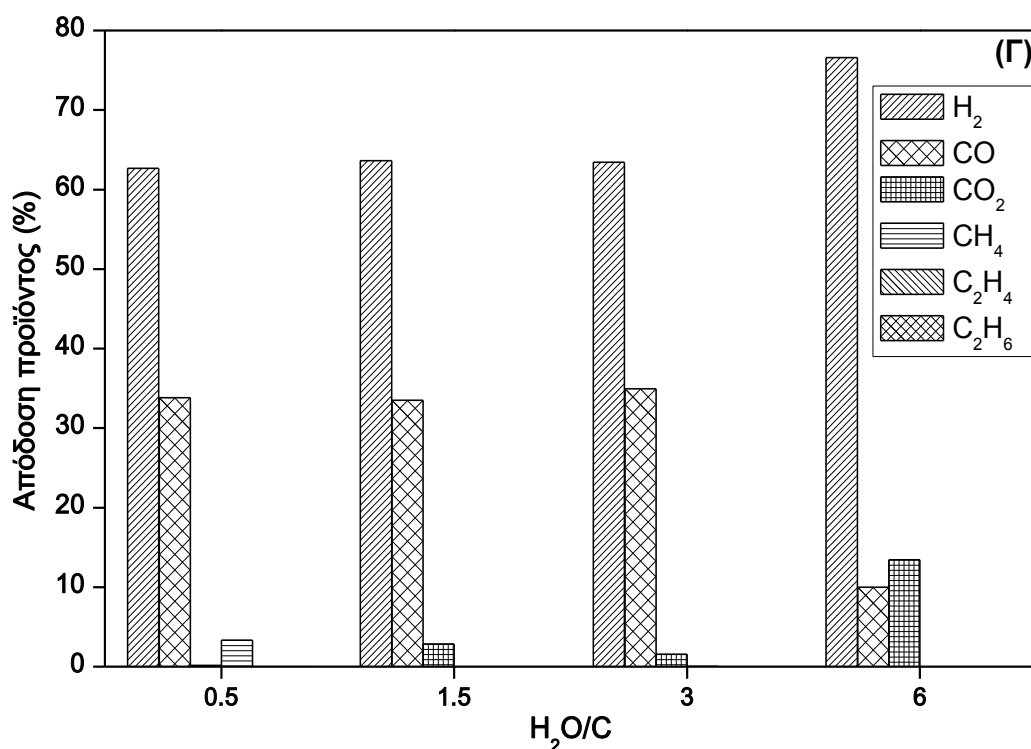
9.5.2.3 Επίδραση του λόγου S/C

Στο Σχήμα 9.9, απεικονίζεται η επίδραση του λόγου S/C στις αποδόσεις των κυριότερων προϊόντων για τον καταλύτη 20% κ.β. Co/CeO₂. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, π.χ. 400 °C, η βέλτιστη απόδοση επιτυγχάνεται για λόγο S/C ίσο με 3, ενώ για θερμοκρασίες υψηλότερες των 400 °C, η απόδοση προς H₂ γίνεται μέγιστη για λόγο S/C ίσο με 6. Έτσι, στους 800 °C, η απόδοση προς H₂ είναι ίση με 74%, για λόγο S/C ίσο με 6, σε σύγκριση με την αντίστοιχη σε χαμηλότερες αναλογίες S/C, η οποία βρέθηκε περίπου ίση με 62%. Ωστόσο, αξίζει να

Συγκριτική μελέτη ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης προς παραγωγή H_2 σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Cu, Co, Fe) υποστηριγμένους σε CeO_2

σημειωθεί ότι για λόγο S/C ίσο με 3, παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη παραγωγή καυσίμων, δηλαδή άθροισμα H_2 και CO, καθώς η απόδοση προς CO_2 και υδρογονάνθρακες είναι αμελητέα.





Σχήμα 9.9: Επίδραση του λόγου H₂O/Carbon (S/C) στην απόδοση των κυριότερων προϊόντων στους 400 °C (A), 600 °C (B) και 800 °C (C) για τον καταλύτη 20% κ.β. Co/CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: m_{cat}=250 mg, F_T=150 cm³/min.

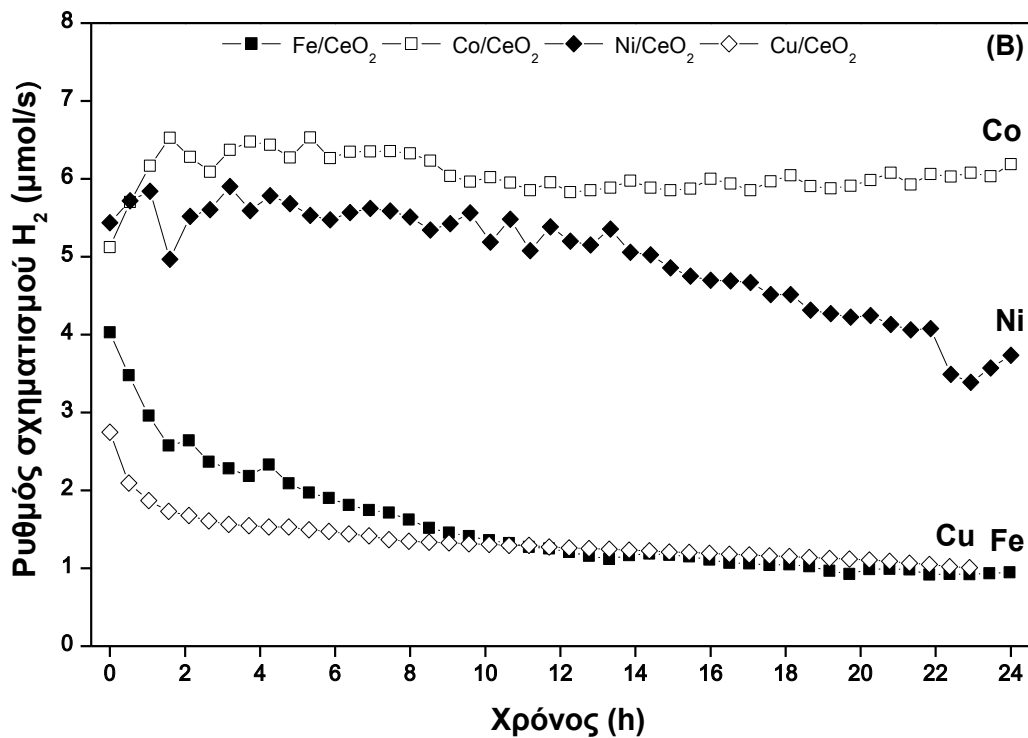
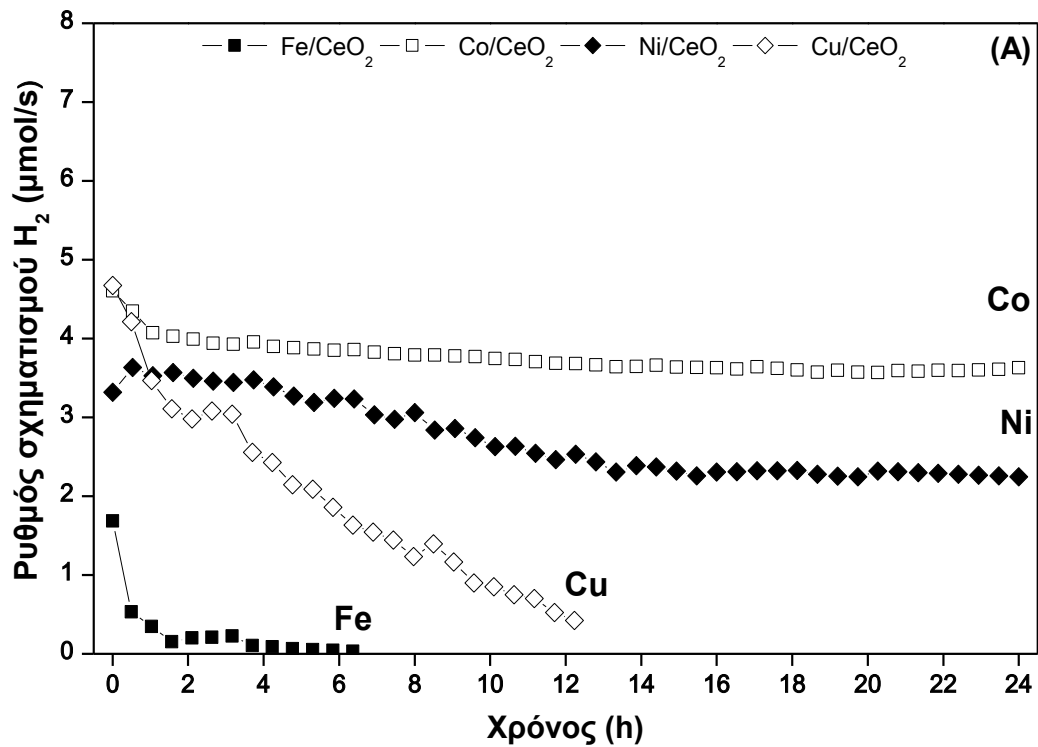
Ως εκ τούτου, ο λόγος τροφοδοσίας υδρατμών/αιθανόλης ίσος με 3, μπορεί να θεωρηθεί ως ο βέλτιστος, από άποψη ενεργειακής εκμετάλλευσης της αιθανόλης, δεδομένου ότι για υψηλότερες συγκεντρώσεις H₂O, αραιώνεται, σημαντικά, το καύσιμο, με αποτέλεσμα την υποβάθμιση της απόδοσης των κυψελών καυσίμου εσωτερικής αναμόρφωσης της αιθανόλης [72].

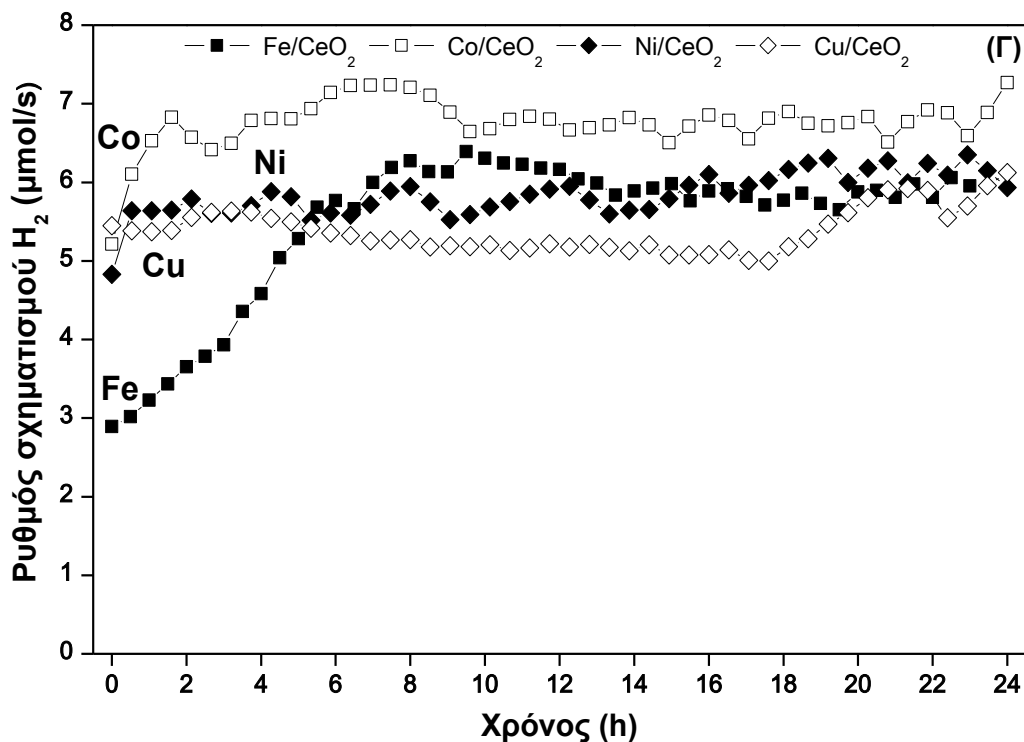
9.5.2.4 Πειράματα σταθερότητας

Σε μία επόμενη φάση, διεξήχθησαν πειράματα σταθερότητας μακράς διάρκειας στους καταλύτες Co, Ni, Fe και Cu που έχουν υποστηριχτεί σε CeO₂, προκειμένου να αξιολογηθούν περαιτέρω τα χαρακτηριστικά του χρόνου ζωής των καταλυτών. Τα πειράματα σταθερότητας πραγματοποιήθηκαν σε χαμηλές (400 °C), ενδιάμεσες (600 °C) και υψηλές (800 °C) θερμοκρασίες, με σκοπό να διερευνηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας στη συμπεριφορά σταθερότητας. Το Σχήμα 9.10, απεικονίζει το ρυθμό παραγωγής του H₂ στους 400 °C (A), 600 °C (B) και 800 °C (Γ), συναρτήσει του χρόνου παραμονής σε ρεύμα τροφοδοσίας (TOS), για λόγο τροφοδοσίας S/C σταθερό και ίσο με 3. Στα πειράματα αυτά, ο καταλύτης εκτίθεται, αρχικά, σε καθαρό He, μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία διεξαγωγής

Συγκριτική μελέτη ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης προς παραγωγή H_2 σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Cu, Co, Fe) υποστηριγμένους σε CeO_2

του εκάστοτε πειράματος, και στη συνέχεια, το τυπικό μίγμα τροφοδοσίας εισάγεται στον αντιδραστήρα.





Σχήμα 9.10: Συμπεριφορά σταθερότητας των καταλυτών M/CeO₂ (M: Fe, Co, Ni, Cu) στους 400 °C (A), 600 °C (B) και 800 °C (Γ) κατά την ατμο-αναμόρφωση της αιθανόλης. Συνθήκες αντίδρασης: S/C=3, m_{cat}=250 mg, F_T=150 cm³/min.

Είναι εμφανής η ανωτερότητα των καταλυτών Co/CeO₂, από άποψη απόδοσης προς παραγωγή H₂ και σταθερότητας. Πιο συγκεκριμένα, οι καταλύτες που βασίζονται σε Co, επέδειξαν εξαιρετική συμπεριφορά σταθερότητας στους 600 και 800 °C, ενώ αντίθετα, στους 400 °C, παρατηρήθηκε μια μικρή υποβάθμιση.

Σε χαμηλές θερμοκρασίες (400 °C), ο ρυθμός σχηματισμού του υδρογόνου για τους καταλύτες Ni/CeO₂, μειώθηκε σταδιακά, κατά τη διάρκεια των πρώτων 13 ωρών, ενώ στη συνέχεια, παρέμεινε σταθερός. Από την άλλη μεριά, μία πιο ταχεία απενεργοποίηση φαίνεται ότι επιτυγχάνεται με τους καταλύτες Cu/CeO₂ και Fe/CeO₂, οι οποίοι απενεργοποιούνται πλήρως, μετά από περίπου 12 και 4 h, αντιστοίχως. Μια παρόμοια εικόνα, καταγράφεται και σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες (Σχ. 9.10.B), αν και στην περίπτωση αυτή, η απενεργοποίηση είναι περισσότερο ήπια. Συγκεκριμένα, οι καταλύτες Ni/CeO₂, είναι σταθεροί, κατά τις πρώτες 14 h, ενώ στη συνέχεια, ο ρυθμός σχηματισμού τους, μειώθηκε σταθερά. Ο ρυθμός σχηματισμού του H₂ για τους καταλύτες Cu και Fe που έχουν υποστηριχτεί σε CeO₂, ακολουθεί μια πτωτική τάση, κατά τις πρώτες 10 h και στη συνέχεια, σταθεροποιείται, σε πολύ χαμηλά, ωστόσο, επίπεδα.

Συγκριτική μελέτη ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης προς παραγωγή H_2 σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Cu, Co, Fe) υποστηριγμένους σε CeO_2

Αντίθετα, σε υψηλές θερμοκρασίες, δηλαδή στους 800 °C (Σχήμα 9.10.Γ), όλοι οι καταλύτες επιδεικνύουν επαρκή σταθερότητα, καθ' όλη τη διάρκεια της περιόδου των 24 ωρών.

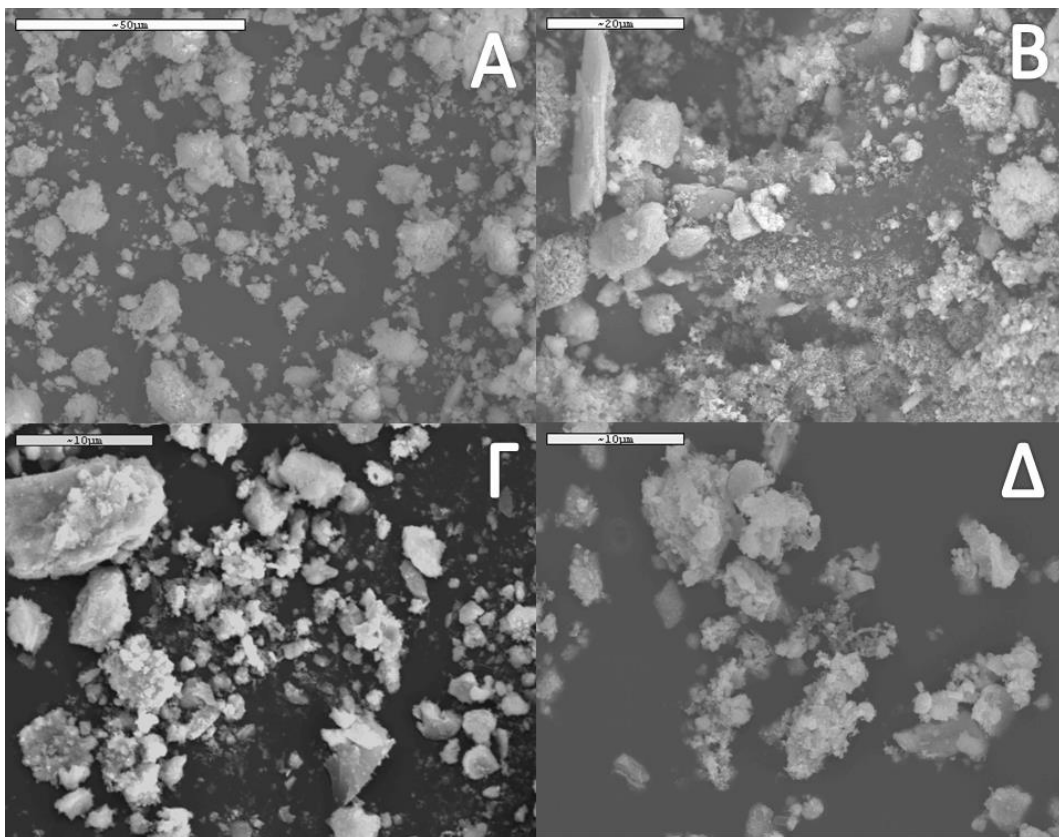
9.5.2.5 Επιφανειακή μορφολογία (ανάλυση SEM/EDAX)-Συζήτηση

Τα προαναφερθέντα αποτελέσματα, κατέδειξαν την εξαιρετική συμπεριφορά αναμόρφωσης των καταλυτών Co/CeO_2 , όσον αφορά την παραγωγή H_2 και τη σταθερότητα σε πειράματα μακράς διάρκειας, σε ολόκληρο το θερμοκρασιακό εύρος των 400-800 °C. Αντιθέτως, όλοι οι υπόλοιποι καταλύτες (Fe, Ni, και Cu/CeO_2), επέδειξαν ικανοποιητική σταθερότητα, μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες (800 °C), ενώ σε χαμηλές και ενδιάμεσες θερμοκρασίες, επιτυγχάνεται μία βαθμιαία απενεργοποίηση, η οποία, μάλιστα, φαίνεται ότι είναι ακόμα χειρότερη για τους καταλύτες που βασίζονται σε Cu και Fe. Από την άλλη μεριά, αξίζει να αναφερθεί η ενισχυμένη απόδοση των καταλυτών που βασίζονται σε Co, σε σύγκριση με τους συμβατικούς καταλύτες που βασίζονται σε Ni, γεγονός που θα μπορούσε να θεωρηθεί υψίστης σημασίας για την άμεση χρήση της αιθανόλης ως καύσιμο τροφοδοσίας σε SOFCs, όπου απαιτούνται αρκετά ισχυροί και υψηλής δραστηριότητας ηλεκτροκαταλύτες [73].

Προκειμένου να μελετηθεί περαιτέρω η επίδραση της θερμοκρασίας, καθώς επίσης και της φύσης του καταλύτη στη συμπεριφορά σταθερότητας, πραγματοποιήθηκαν ενδεικτικές μορφολογικές μελέτες (SEM/EDS) στους καταλύτες Cu/CeO_2 , οι οποίοι επέδειξαν ταχεία απενεργοποίηση (Σχήμα 9.11) και στους καταλύτες Co/CeO_2 , οι οποίοι, αντιθέτως, παρουσίασαν ικανοποιητικά αποτελέσματα σταθερότητας (Σχήμα 9.12).

Στο Σχήμα 9.11.A, παρουσιάζεται μία αντιπροσωπευτική εικόνα SEM του “φρέσκου” καταλύτη Cu/CeO_2 , δηλαδή πριν από τις δοκιμές σταθερότητας. Η πλειοψηφία των σωματιδίων του καταλύτη, τα οποία αποτυπώνονται στην εικόνα SEM ως γκρι αποχρώσεις, έχουν μεγέθη που κυμαίνονται μεταξύ 2 και 5 μm . Ωστόσο όμως, κάποια μεγαλύτερα σωματίδια, με μέγεθος 5-8 μm , είναι επίσης εμφανή. Το Σχήμα 9.11.B, απεικονίζει μία φωτογραφία του καταλύτη Cu/CeO_2 που έχει εκτεθεί για 24 h σε συνθήκες αντίδρασης στους 400 °C. Στην περίπτωση αυτή, τα σωματίδια του καταλύτη είναι, σε γενικές γραμμές, μεγαλύτερου μεγέθους, δηλαδή 7-10 μm . Επιπλέον, η αντίστοιχη ανάλυση EDS, αποκάλυψε ένα σημαντικό ποσό άνθρακα, γεγονός που σημαίνει ότι η απενεργοποίηση του καταλύτη στους 400 °C (Σχήμα 9.11.B) μπορεί να αποδοθεί, κατά κύριο λόγο, στην εναπόθεση άνθρακα. Στο Σχήμα 9.11.Γ, φαίνεται η εικόνα SEM του “γηρασμένου” καταλύτη Cu/CeO_2 στους 600 °C. Το μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη φαίνεται να είναι ελαφρώς

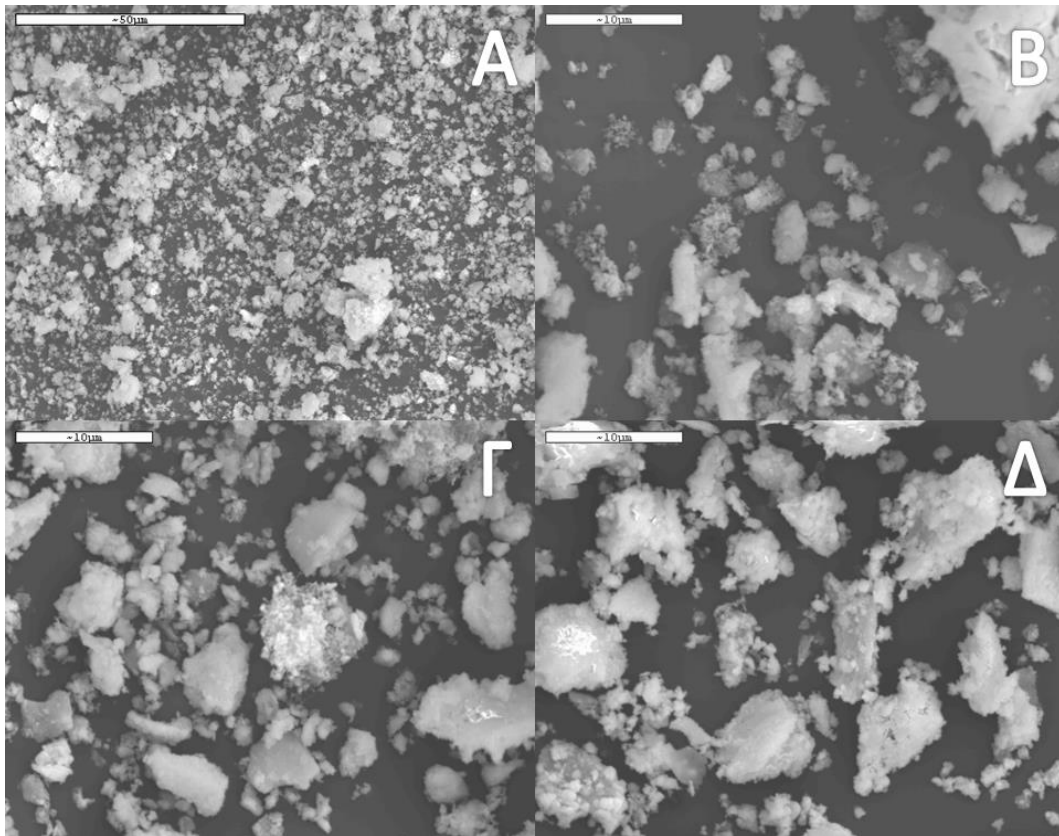
μεγαλύτερο (10-12 μm), σε σύγκριση με το μέγεθος των καταλυτικών σωματιδίων του “γηρασμένου” καταλύτη Cu/CeO₂ στους 400 °C (7-10 μm). Ωστόσο, η ποσότητα του άνθρακα που προσδιορίστηκε από την ανάλυση EDS, είναι πολύ χαμηλότερη, σε σύγκριση με την αντίστοιχη που προέκυψε στους 400 °C. Παρ’ όλ’ αυτά όμως, το χαμηλότερο ποσό του άνθρακα που ανιχνεύτηκε στους 600 °C, μπορεί να ερμηνεύσει, ως ένα βαθμό, τη βελτιωμένη αντοχή των καταλυτών Cu/CeO₂ σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες (Σχήμα 9.10.B). Τέλος, στο Σχήμα 9.11.Δ, αποτυπώνεται η εικόνα SEM του “γηρασμένου” καταλύτη Cu/CeO₂ που έχει εκτεθεί για 24 h σε συνθήκες αντίδρασης στους 800 °C. Σε αυτή την περίπτωση, το μέγεθος των σωματιδίων είναι ιδιαίτερα αυξημένο, περίπου στα 10 μm , υποδεικνύοντας έντονη πυροσυσσώματωση υπό συνθήκες αντίδρασης. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι σε υψηλές θερμοκρασίες, είναι εμφανής ο σχηματισμός μικρής ποσότητας άνθρακα, ως επί το πλείστον, υπό τη μορφή ινών (carbon fibers) (Σχήμα 9.11.Δ).



Σχήμα 9.11: Φωτογραφίες SEM των καταλυτών 20% κ.β. Cu/CeO₂ πριν (A) και μετά τα πειράματα σταθερότητας στους 400 °C (B), 600 °C (Γ) και 800 °C (Δ).

Δεδομένου ότι ο καταλύτης Cu/CeO₂ παρουσιάζει εξαιρετική συμπεριφορά σταθερότητας στους 800 °C (Σχήμα 9.10.Γ), θα μπορούσε να ειπωθεί ότι ούτε η πυροσυσσώματωση των σωματιδίων του καταλύτη αλλά ούτε ο σχηματισμός των ανθρακο-ινών, θα μπορούσαν να

Συγκριτική μελέτη ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης προς παραγωγή H_2 σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Cu, Co, Fe) υποστηριγμένους σε CeO_2 επηρεάζουν τη σταθερότητα των καταλυτών σε υψηλές θερμοκρασίες. Στο πλαίσιο αυτό, έχει αποδειχθεί ότι οι ίνες άνθρακα δεν οδηγούν απευθείας στην απενεργοποίηση των καταλυτών Co/CeO_2 , κατά την ατμο-αναμόρφωση της αιθανόλης, αν και έχουν την ικανότητα να αφαιρούν σωματίδια Co από το υπόστρωμα. Αντίθετα, ο άμορφος άνθρακας, είναι αυτός που έχει την τάση να “μπλοκάρει” τις ενεργές θέσεις και αναπόφευκτα οδηγεί σε απενεργοποίηση [74]. Ως εκ τούτου, η απενεργοποίηση των καταλυτών Cu/CeO_2 σε χαμηλές ($400\text{ }^\circ C$) και σε μικρότερο βαθμό, σε ενδιάμεσες ($600\text{ }^\circ C$) θερμοκρασίες, μπορεί να αποδοθεί κυρίως στην εναπόθεση άνθρακα. Η βελτιωμένη συμπεριφορά σταθερότητας στους $600\text{ }^\circ C$, σε σύγκριση με την αντίστοιχη στους $400\text{ }^\circ C$, μπορεί να αποδοθεί στην ευνοϊκότερη αεριοποίηση του εναποτεθειμένου άνθρακα, σε υψηλές θερμοκρασίες [74-76].



Σχήμα 9.12: Φωτογραφία SEM του καταλύτη 20% κ.β. Co/CeO_2 πριν (A) και μετά τις δοκιμές σταθερότητας στους $400\text{ }^\circ C$ (B), $600\text{ }^\circ C$ (Γ) και $800\text{ }^\circ C$ (Δ).

Το Σχήμα 9.12.B, δείχνει την εικόνα SEM των καταλυτών Co/CeO_2 που έχουν εκτεθεί σε συνθήκες αντίδρασης στους $400\text{ }^\circ C$ για 24 h. Τα φωτεινά σημεία, αντιστοιχούν στα σωματίδια του καταλύτη (CeO_2), οι πιο σκοτεινές περιοχές, αντιπροσωπεύουν τον καταλύτη μαζί με τον άνθρακα (C), ενώ οι γκριζες περιοχές, αναφέρονται στα νήματα άνθρακα. Το μέγεθος των σωματιδίων, παρουσιάζεται ελαφρώς αυξημένο ($\sim 1-3\text{ }\mu m$), σε σύγκριση με το

αντίστοιχο του φρέσκου καταλύτη (0.2-3 μm , Σχήμα 9.12.Α), γεγονός που υποδηλώνει ήπια πυροσυσσωμάτωση, υπό συνθήκες αντιδράσης. Επιπλέον, η ανάλυση EDS, καθώς επίσης και η αντίστοιχη στοιχειακή ανάλυση, αποκάλυψαν κάποια ποσότητα άμορφου άνθρακα, γεγονός που μπορεί να ευθύνεται για την αμελητέα απενεργοποίηση των καταλυτών Co/CeO_2 , υπό συνθήκες αντίδρασης, στους 400 °C.

Στο Σχήμα 9.12.Γ, απεικονίζεται μία αντιπροσωπευτική εικόνα SEM του “γηρασμένου” καταλύτη Co/CeO_2 στους 600 °C. Το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται περίπου στα 5-7 μm , γεγονός που συνεπάγεται περαιτέρω πυροσυσσωμάτωση, κατά την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας. Επιπλέον, άνθρακας εντοπίστηκε επίσης στους 600 °C, αλλά σε σημαντικά μικρότερες ποσότητες, σε σύγκριση με την αντίστοιχη ποσότητας στους 400 °C. Σε υψηλότερη θερμοκρασία (800 °C), το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται περαιτέρω, έως και περίπου 9 μm (Σχήμα 9.12.Δ), ενώ η ανάλυση EDS (τα δεδομένα δεν παρουσιάζονται για λόγους συντομίας) δεν έδειξε καθόλου εναποθέσεις άνθρακα.

Τα αποτελέσματα που αναλύθηκαν παραπάνω, καταδεικνύουν ότι ο καταλύτης Co/CeO_2 εμφανίζει τη βέλτιστη συμπεριφορά αναμόρφωσης, από άποψη απόδοσης προς παραγωγή H_2 , καθώς επίσης και σταθερότητας σε πειράματα μακράς διάρκειας.

Αντιθέτως, οι καταλύτες που βασίζονται σε Ni, Cu και Fe, επέδειξαν μία υποβαθμισμένη συμπεριφορά. Τα ευρήματα αυτά, μπορούν να ερμηνευτούν περαιτέρω λαμβάνοντας, κατά κύριο λόγο, υπόψη τις επιφανειακές και οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των καταλυτών που βασίζονται σε μέταλλα μετάπτωσης.

Επιπροσθέτως, οι μελέτες TPR, αποκάλυψαν τη χαμηλή οξειδοαναγωγική ικανότητα του καταλύτη Co/CeO_2 , σε σύγκριση με όλους τους υπόλοιπους καταλύτες. Αυτό, θα μπορούσε ενδεχομένως να συνδεθεί με τις ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος, που συμβάλλουν στη διατήρηση των ειδών Co στην οξειδωμένη κατάσταση (είδη Co^{3+} στη φάση Co_3O_4). Αυτοί οι παράγοντες, θα μπορούσαν να ληφθούν υπόψη για τη μετατροπή των ανθρακούχων εναποθέσεων σε αέρια προϊόντα στους καταλύτες Co/CeO_2 . Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα, βρίσκονται σε συμφωνία με τα αντίστοιχα που προέκυψαν από διεργασίες αναμόρφωσης υδρογονανθράκων σε καταλύτες που βασίζονται σε Cu και Co [63, 77-79].

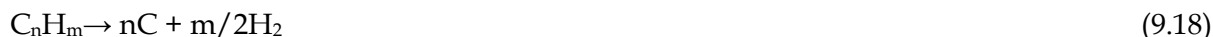
Συγκριτική μελέτη ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης προς παραγωγή H₂ σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Cu, Co, Fe) υποστηριγμένους σε CeO₂

Παρά το γεγονός ότι οι καταλύτες που βασίζονται σε Cu εμφάνισαν υψηλή αναγωγισιμότητα σε ήπιες συνθήκες, ωστόσο, ήταν σχεδόν ανενεργοί κατά τις αντιδράσεις αναμόρφωσης, οδηγώντας κυρίως σε αφυδρογόνωση της αιθανόλης. Σε αντίθεση, οι περισσότερο δραστικοί καταλύτες που βασίζονται στο Co, κατέδειξαν περιορισμένη αναγωγισιμότητα, σε χαμηλές θερμοκρασίες, λόγω του σχηματισμού ειδών Co που συνδέονται στενά με το φορέα. Κατά παρόμοιο τρόπο, έχει αναφερθεί ότι η υπερ-αναγωγή του καταλύτη Cu/CeO₂ σε περιβάλλον πλούσιο σε H₂, μπορεί να οδηγήσει σε παρεμπόδιση του μηχανισμού της οξειδοαναγωγής, ο οποίος δύναται να ευνοήσει τη διεργασία αεριοποίησης των εναποθέσεων άνθρακα [77, 80].

Επιπλέον, η υψηλή συγκέντρωση του πλεγματοειδούς οξυγόνου στον καταλύτη Co/CeO₂, σε σύγκριση με τους καταλύτες Fe, Cu και Ni/CeO₂, θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι επίσης συμβάλλει στην ανώτερη απόδοση ατμο-αναμόρφωσης των καταλυτών Co/CeO₂. Ο βασικός ρόλος της διαθεσιμότητας οξυγόνου τόσο ως προς την απόδοση προς H₂, όσο και τη σταθερότητα των καταλυτών που βαιζονται σε Co, έχει ξεκάθαρα αποδειχθεί [81]. Πιο συγκεκριμένα, η αντίδραση αερίου-στερεού μεταξύ των προσροφημένων ειδών υδρογονάνθρακα (C_nH_m) και του πλεγματοειδούς οξυγόνου (O_x), θα μπορούσε να συμβάλλει σημαντικά στην ενίσχυση της διεργασίας αεριοποίησής τους:



και σε λιγότερο βαθμό στην διάσπασή τους προς παραγωγή άνθρακα:



Η αναστολή της εναπόθεσης άνθρακα μέσω της αντίδρασης αερίου-στερεού μεταξύ των υδρογονανθράκων και του πλεγματοειδούς οξυγόνου, έχει ήδη μελετηθεί και αποδειχθεί σε αρκετά καταλυτικά συστήματα [82-85].

Στο πλαίσιο αυτό, μετρήσεις με ισότοπα ως ιχνηθέτες και με ανάλυση της πυρηνικής αντίδρασης (Nuclear Reaction Analysis, NRA), αποκαλύπτουν εμφανώς ότι το μεθάνιο οξειδώνεται εκλεκτικά από τα ιόντα του πλεγματοειδούς οξυγόνου προς σχηματισμό μονοξειδίου του άνθρακα, κατά την καταλυτική μερική οξείδωση (CPOX) του μεθανίου προς αέριο σύνθεσης σε καταλύτες Rh/Ce_{0.56}Zr_{0.44}O_{2-x} [84].

Με βάση τα παραπάνω στοιχεία, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι τα εγγενή χαρακτηριστικά των ειδών Co, σε συνδυασμό με τις ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος στους καταλύτες Co/CeO₂, ίσως να εϋθύνονται για τον υψηλό βαθμό οξείδωσης των ειδών Co, καθώς επίσης και για τη χαμηλή αναγωγική τους ικανότητα, υπό συνθήκες αντίδρασης. Επιπλέον, η υψηλή συγκέντρωση του πλεγματού οξυγόνου στον καταλύτη Co/CeO₂, μπορεί να ληφθεί υπόψη για την περαιτέρω αναστολή της εναπόθεσης άνθρακα, μέσω της αντίδρασης αερίου-στερεού, μεταξύ των προσροφημένων ειδών υδρογονάνθρακα και του πλεγματού οξυγόνου. Αυτοί οι παράγοντες, θεωρούνται εξίσου ζωτικής σημασίας, για τη μετατροπή των εναποτεθειμένων ανθρακούχων ειδών σε αέρια προϊόντα, κατά τη διεργασία της ατμο-αναμόρφωσης.

9.6 Συμπεράσματα

Στο συγκεκριμένο Κεφάλαιο, εξετάστηκε η αντίδραση της αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμούς σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (Fe, Co, Ni, Cu) υποστηριγμένους σε CeO₂. Διάφοροι παράμετροι που αφορούν την επίδραση της θερμοκρασίας, του λόγου τροφοδοσίας H₂O/C και της φόρτισης σε μέταλλο, στην καταλυτική δραστηριότητα και σταθερότητα διερευνήθηκαν διεξοδικά. Η βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά, παρατηρήθηκε για τον καταλύτη 20% κ.β. Co/CeO₂, ο οποίος εμφάνισε απόδοση προς H₂ έως και 64%, σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 600 °C και για λόγο H₂O/C ίσο με 3. Οι δοκιμές σταθερότητας, κατέδειξαν την εξαιρετική σταθερότητα των καταλυτών Co/CeO₂ στο θερμοκρασιακό εύρος των 400-800 °C.

Από την άλλη μεριά, μια υποβαθμισμένη συμπεριφορά σταθερότητας, ιδιαίτερα σε χαμηλές θερμοκρασίες, παρατηρήθηκε για όλους τους υπόλοιπους καταλύτες, ακολουθώντας τη σειρά Co > Ni > Cu > Fe. Η εξαιρετική σταθερότητα των καταλυτών Co/CeO₂, μπορεί να αποδοθεί, κυρίως, στις ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος, οι οποίες οδηγούν, σε μία επόμενη φάση, σε υψηλή συγκέντρωση των επιφανειακών ειδών οξυγόνου που σχετίζονται άμεσα με το πλεγματού οξυγόνο στα οξείδια του δημητρίου και του κοβαλτίου. Αυτός ο παράγοντας, θεωρείται ότι ευθύνεται, ως ένα μεγάλο βαθμό, για την ενίσχυση της αεριοποίησης των προσροφημένων/εναποτεθειμένων ανθρακούχων ειδών, αποτρέποντας, κατά αυτό τον τρόπο, την απενεργοποίηση του καταλύτη. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ενισχυμένη απόδοση των καταλυτών που βασίζονται σε Co, σε σύγκριση με τους συμβατικούς καταλύτες που βασίζονται σε Ni, είναι μείζονος σημασίας, για την άμεση

Συγκριτική μελέτη ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης προς παραγωγή H₂ σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Cu, Co, Fe) υποστηριγμένους σε CeO₂ χρήση της αιθανόλης σε SOFCs, όπου απαιτούνται ισχυροί και υψηλής δραστηριότητας ηλεκτρο-καταλύτες.

Βιβλιογραφία

- [1] Goltsov VA, Veziroglu TN, Goltsova LF. Hydrogen civilization of the future - A new conception of the IAHE. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31:153-9.
- [2] Ni M, Leung DYC, Leung MKH, Sumathy K. An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Process Technol* 2006;87:461-72.
- [3] Ni M, Leung MKH, Sumathy K, Leung DYC. Potential of renewable hydrogen production for energy supply in Hong Kong. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31:1401-12.
- [4] Ni M, Leung MKH, Leung DYC, Sumathy K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable Sustainable Energy Rev* 2007;11:401-25.
- [5] Galbe M, Zacchi GA. A review of the production of ethanol from softwood. *Appl Microbiol Biotechnol* 2002;59:618-28.
- [6] Dien BS, Cotta MA, Jeffries TW. Bacteria engineered for fuel ethanol production: current status. *Appl Microbiol Biotechnol* 2003;63:258-66.
- [7] Sun Y, Cheng JY. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresour Technol* 2002;83:1-11.
- [8] Cai W Wang F, Van Veen AC, Provendier H, Mirodatos C, Shen W. Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production over an Rh/CeO₂ catalyst. *Catal Today* 2008;138(3-4):152-56.
- [9] Zhang B, Tang X, Li Y, Xu Y, Shen W. Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2006;32(13):2367-73.
- [10] Ni M, Leung DYC, Leung MKH. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production, Meng Ni, 2007. *Int J Hydrogen Energy* 2007;32:3238-47.
- [11] Nishiguchi T, Matsumoto T, Kanai H, Utani K, Matsumura Y, Shen WJ, Imamura S. Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone. *Appl Catal A General* 2005;279:273-77
- [12] Contreras JL, Salmones J, Colín-Luna JA, Nuño L, Quintana B, Cordova I, Zeifert B, Tapia C, Fuentes GA. Catalysts for H₂ production using the ethanol steam reforming (a review). *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:18835-53.

- [13] Agus H, Sandun F, Naveen M, Sushil A. Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review. Department of Agricultural and Biological Engineering, Mississippi State University, Mississippi 39762.
- [14] Frusteri F, Freni S, Spadaro L, Chiodo V, Bonura G, Donato S. et al. H₂ production for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Pd, Rh, Ni and Co catalysts. *Catal Commun* 2004;5:611-5.
- [15] Erdohelyi A, Rasko J, Kecskes T, Toth M, Domok M, Baan K. Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts. *Catal Today* 2006;116:367-76.
- [16] Liguras DK, Kondarides DI, Verykios XE. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. *Appl Catal B Environ* 2003;43:345-54.
- [17] Cavallaro S, Chiodo V, Freni S, Mondello N, Frusteri F. Performance of Rh/Al₂O₃ catalyst in the steam reforming of ethanol: H₂ production for MCFC. *Appl Catal A General* 2003;249:119-28.
- [18] Diagne C, Idriss H, Pearson K, Gomez-Garcia MA, Kiennemann A. Efficient hydrogen production by ethanol reforming over Rh catalysts effect of addition of Zr on CeO₂ for the oxidation of CO to CO₂. *Comptes Rendus Chimie C.R. Chim* 2004;7:617-22.
- [19] Mathure PV, Ganguly S, Patwardhan AV, Saha RK. Steam reforming of ethanol using a commercial nickel-based catalyst. *Ind Eng Chem Res* 2007;46:8471-79.
- [20] Konsolakis M, Ioakeimidis Z. Surface/structure functionalization of copper-based catalysts by metal-support and/or metal-metal interactions. *Appl Surf Sci* 2014;320:244-55.
- [21] Gates SM, Russell JN, Yates JT Jr. Bond activation sequence observed in the chemisorption and surface reaction of ethanol on Ni(III). *Surf Sci.* 1986;171:111-34.
- [22] Sehested J. Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. *Catal Today* 2006;111:103-10.
- [23] Polychronopoulou K, Kalamaras CM, Efstathiou AM. Ceria-Based Materials for Hydrogen Production Via Hydrocarbon Steam Reforming and Water-Gas Shift Reactions. *Recent Patents on Materials Science* 2011;4(2):122-45.
- [24] Ilieva L, Pantaleo G, Sobczak JW, Ivanov I, Venezia AM, Andreev D. NO reduction by CO in the presence of water over gold supported catalysts on CeO₂ - Al₂O₃ mixed support, prepared by mechanochemical activation. *Appl Catal B Environ* 2007;76:107-14.
- [25] Baudin F, Da Costa P, Thomas C, Calvo S, Lendresse Y, Schneider S, Delacroix F, Plassat G, Mariadassou GD. NO_x reduction over CeO₂-ZrO₂ supported iridium catalyst in the presence of propanol. *Top Catal* 2004;30-31(1-4):97-01.

- [26] De Lima SM, Da Cruz IO, Jacobs G, Davis BH, Mattos LV, Noronha FB. Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO₂ catalyst. *J Catal* 2008;257:356-68.
- [27] Laosiripojana N, Assabumrungrat S. Catalytic steam reforming of ethanol over high surface area CeO₂: The role of CeO₂ as an internal pre-reforming catalyst. *Appl Catal B Environ* 2006;66:29-39.
- [28] Zhang C, Li S, Li M, Wang S, Ma X, Gong J. Enhanced Oxygen Mobility and Reactivity for Ethanol Steam Reforming. *AIChE J* 2012;58(2):516-25.
- [29] Wang H, Liu Y, Wang L, Qin Y. Study on the Carbon Deposition in Steam Reforming of Ethanol over Co/CeO₂ Catalyst. *Chem Eng J* 2008;145(1):25-31.
- [30] Song H, Ozkan US. Changing the Oxygen Mobility in Co/Ceria Catalysts by Ca Incorporation: Implications for Ethanol Steam Reforming. *J Phys Chem A* 2010;114(11):3796-01.
- [31] Gamarra D, Munuera G, Hungría AB, Fernández-García M, Conesa JC, Midgley PA, Wang XQ, Hanson JC, Rodríguez JA, Martínez-Arias A. Structure-activity relationship in nanostructured copper-ceria-based preferential CO oxidation catalysts. *J Phys Chem C* 2007;111:11026-38.
- [32] Carabineiro SAC, Bogdanchikova N, Avalos-Borja M, Pestryakov A, Tavares PB, Figueiredo JL. Gold supported on metal oxides for carbon monoxide oxidation. *Nano Res* 2011;4(2):180-93.
- [33] Breen B, Ross JRH. Methanol reforming for fuel-cell applications: development of zirconia-containing Cu-Zn-Al catalysts. *Catal Today* 1999;511(3-4):521-33.
- [34] Turco M, Bagnasco G, Cammarano C, Senese P, Costantino U, Sisani M. Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for oxidative steam reforming of methanol: the role of Cu and the dispersing oxide matrix. *Appl Catal B Environ* 2007;77:46-57.
- [35] Tang X, Zhang B, Li Y, Xu Y, Xin Q, Shen W. CuO/CeO₂ catalysts: redox features and catalytic behaviors. *Appl Catal A General* 2005;288:116-25.
- [36] Papavasiliou J, Avgouropoulos G, Ioannides Th. Effect of dopants on the performance of CuOeCeO₂ catalysts in methanol steam reforming. *Appl Catal B Environ* 2007;69(3-4):226-34.
- [37] Gawade P, Bayram B, Alexander AMC, Ozkan US. Preferential oxidation of CO (PROX) over CoOx/CeO₂ in hydrogen-rich streams: effect of cobalt loading. *Appl Catal B Environ* 2012;128:21-30.

- [38] Zhang C, Li S, Wu G, Gong J. Synthesis of stable Ni-CeO₂ catalysts via ball-milling for ethanol steam reforming. *Catal Today* 2014;233:53-60.
- [39] Shan W, Luo M, Ying P, Shen W, Li C. Reduction property and catalytic activity of Ce_{1-x}Ni_xO₂ mixed oxide catalysts for CH₄ oxidation. *Appl Catal A General* 2003;246:1-9.
- [40] Zhang B, Tang X, Li Y, Cai W, Xu Y, Shen W. Steam reforming of bio-ethanol for the production of hydrogen over ceria-supported Co, Ir and Ni catalysts. *Catal Commun* 2006;7:367-72.
- [41] Frusteri F, Freni S, Chiodo V, Donato S, Bonura G, Cavallaro S. Steam and auto-thermal reforming of bio-ethanol over MgO and CeO₂ Ni supported catalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2006;31:2193-99.
- [42] Perez-Alonso FJ, Melián-Cabrera I, López Granados M, Kapteijn F, Fierro JLG. Synergy of Fe_xCe_{1-x}O₂ mixed oxides for N₂O decomposition. *J Catal* 2006;239:340-46.
- [43] Jin Y, Datye AK. Phase Transformations in Iron Fischer-Tropsch catalysts during temperature-programmed reduction. *J Catal* 2000;196(1):8-17.
- [44] Voskoboinikov TV, Chen HY, Sachtler WMH. On the nature of active sites in Fe/ZSM-5 catalysts for NO_x abatement. *Appl Catal B Environ* 1998;19(3-4):279-287.
- [45] Gálvez ME, Ascaso S, Stelmachowski P, Legutko P, Kotarba A, Moliner R, Lázaro MJ. Influence of the surface potassium species in Fe-K/Al₂O₃ catalysts on the soot oxidation activity in the presence of NO_x. *Appl Catal B Environ* 2014;152-153:88-98.
- [46] Gunugunuri RK, Boolchand P, Smirniotis PG. Sulfur tolerant metal doped Fe/Ce catalysts for high temperature WGS reaction at low steam to CO ratios - XPS and Mössbauer spectroscopic study. *J Catal* 2011;282:258-69.
- [47] Zyryanova MM, Snytnikov PV, Gulyaev RV, Amosov Yu I, Boronin AI, Sobyenin VA. Performance of Ni/CeO₂ catalysts for selective CO methanation in hydrogen-rich gas. *Chem Eng J* 2014;238:189-97.
- [48] Kundakovic L, Flytzani-Stephanopoulos M. Reduction characteristics of copper oxide in cerium and zirconium oxide systems. *Appl Catal A General* 1998;171:13-29.
- [49] Li W, Flytzani-Stephanopoulos M. Total Oxidation of Carbon-Monoxide and Methane over Transition Metal Fluorite Oxide Composite Catalysts: II. Catalyst Characterization and Reaction-Kinetics. *J Catal* 1995;153:317-32.
- [50] Ayastuy JL, Gurbani A, González-Marcos MP, Gutiérrez-Ortiz MA. Selective CO oxidation in H₂ streams on CuO/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: Correlation between activity and low temperature reducibility. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:1993-06.

Συγκριτική μελέτη ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης προς παραγωγή H₂ σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Cu, Co, Fe) υποστηριγμένους σε CeO₂

- [51] Lamonier C, Bennani A, D'Huysser A, Aboukaïs A, Wrobel G. Evidence for different copper species in precursors of copper-cerium oxide catalysts for hydrogenation reactions: An X-ray diffraction, EPR and X-ray photoelectron spectroscopy study. *J Chem Soc Faraday Trans* 1996;92:131-36.
- [52] Mai H, Zhang D, Shi L, Li H. Highly active Ce_{1-x}Cu_xO₂ nanocomposite catalysts for the low temperature oxidation of CO. *Appl Surf Sci* 2011;257:7551-59.
- [53] Rao Komateedi N, Venkataswamy P, Benjaram RM. Structural Characterization and Catalytic Evaluation of Supported Copper-Ceria Catalysts for Soot Oxidation, *Ind Eng Chem Res* 2011;50(21):11960-11969.
- [54] Santos VP, Carabineiro SAC, Bakker JJW, Soares OSGP, Chen X, Pereira MFR, Órfão JJM, Figueiredo JL, Gascon J, Kapteijn F. Stabilized gold on cerium-modified cryptomelane: Highly active in low-temperature CO oxidation. *J Catal* 2014;309:58-65.
- [55] Song H, Zhang L, Ozkan US. Investigation of the Reaction Network in Ethanol Steam Reforming over Supported Cobalt Catalysts. *Ind Eng Chem Res* 2010;49(19):8984-89.
- [56] Song H, Zhang L, Watson RB, Braden D, Ozkan US. Investigation of Reaction Networks and Active Sites in Bio-Ethanol Steam Reforming over Co-Based Catalysts. *Catal Today* 2007;129(3-4):346-54.
- [57] Llorca J, De la Piscina PR, Dalmon JA, Sales J, Homs N. CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts: Effect of the metallic precursor. *Appl Catal B* 2003;43(4):355-69.
- [58] Llorca J, Homs N, Sales J, De la Piscina PR. Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming. *J Catal* 2002;209(2):306-17.
- [59] Kim H, Lu C, Worrell WL, Vohs JM, Gorte RJ. Cu-Ni Cermet Anodes for Direct Oxidation of Methane in Solid-Oxide Fuel Cells. *J Electrochem Soc* 2002;149(3):A247-A250.
- [60] De la Piscina PR, Homs N. Use of biofuels to produce hydrogen (reformation processes). *Chem Soc Rev* 2008;37:2459-67.
- [61] Song H, Ozkan US. Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: role of oxygen mobility. *J Catal* 2008;261:66-74.
- [62] Ambroise E, Courson C, Kiennemann A, Roger AC, Pagot O, Samson E, Blanchard G. On-board hydrogen production through catalytic exhaust-gas reforming of isooctane: efficiency of mixed Ce₂Zr_{1.5}Me_{0.5}O₈ (Me=Co,Rh or Co-noble metal). *Top Catal* 2009;52:2101-07.
- [63] Finocchio E, Rossetti I, Ramis G. Redox properties of Co- and Cu-based catalysts for the steam reforming of ethanol. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:3213-25.

- [64] Palma V, Castaldo F, Ciambelli P, Iaquaniello G. CeO₂-supported Pt/Ni catalyst for the renewable and clean H₂ production via ethanol steam reforming. *Appl Catal B Environ* 2013;145:73-84.
- [65] Carrero A, Calles JA, Vizcaino AJ. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni/SBA-15 supported catalysts prepared by direct synthesis and impregnation. *Appl Catal A General* 2007;327:82-94.
- [66] Xiaojian PANG, Yazhong CHEN, DAI Ruiqi, Peng CUI. Co/CeO₂ Catalysts Prepared Using Citric Acid Complexing for Ethanol Steam Reforming. *Chin J Catal* 2012;33(2-3):281-89.
- [67] Fatsikostas AN, Verykios XE. Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. *J Catal* 2004;225:439-52.
- [68] Fierro V, Akdim O, Mirodatos C. On-board hydrogen production in a hybrid electric vehicle by bio-ethanol oxidative steam reforming over Ni and noble metal based catalysts. *Green Chem* 2003;5(1)20-24.
- [69] Mariño F, Boveri M, Baronetti G, Laborde M. Hydrogen production from steam reforming of bioethanol using Cu/Ni/K/γ-Al₂O₃ catalysts. Effect of Ni. *Int J Hydrogen Energy* 2001;26665-68.
- [70] Melnick JG, Radosevich AT, Villagrán D, Nocera DG. Decarbonylation of ethanol to methane, carbon monoxide and hydrogen by a [PNP]Ir complex. *Chem Commun* 2010;46:79-81.
- [71] Agus H, Sandun F, Naveen M, Sushil A. Current Status of Hydrogen Production Techniques by Steam Reforming of Ethanol: A Review. *Energy Fuels* 2005;19:2098-06.
- [72] Marnellos GE, Athanasiou C, Makridis SS, Kikkinides ES. Integration of hydrogen energy technologies in autonomous power systems [Chapter 3]. In: Zoulias EI, Lymberopoulos N, editors. *Hydrogen based autonomous power systems*. Springer Eds; 2008.
- [73] Sadykov V, Mezentseva N, Alikina G, Bunina R, Pelipenko V, Lukashevich A, Vostrikov Z, Rogov V, Krieger T, Ishchenko A, Zaikovskiy V, Bobrova L, Ross J, Smorygo O, Smirnova A, Rietveld B, Berkel F (2011). *Nanocomposite Catalysts for Steam Reforming of Methane and Biofuels: Design and Performance, Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications*, Dr. Boreddy Reddy (Ed.), ISBN:978-953-307-165-7, InTech]
- [74] De Lima SM, Da Silva AM, Da Costa LOO, Graham UM, Jacobs G, Davis BH, Mattos LV, Noronha FB. Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming,

- Συγκριτική μελέτη ατμο-αναμόρφωσης της αιθανόλης προς παραγωγή H₂ σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (Ni, Cu, Co, Fe) υποστηριγμένους σε CeO₂ partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst. *J Catal* 2009;268(2):268-81.
- [75] Galetti AE, Gomez MF, Arrua LA, Marchi AJ, Abello MC. Study of CuCoZnAl oxide as catalyst for the hydrogen production from ethanol reforming. *Catal Commun* 2008;9:1201-08.
- [76] Wang H, Liu Y, Wang L, Qin YN. Study on the carbon deposition in steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst. *Chem Eng J* 2008;145(1):25-31.
- [77] Yu SW, Huang HH, Tang CW, Wang CB. The effect of accessible oxygen over Co₃O₄-CeO₂ catalysts on the steam reforming of ethanol. *Int J Hydrogen Energy* 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.07.139>.
- [78] Lu Y, Chen J, Liu Y, Xue Q, He M. Highly sulfur-tolerant Pt/ Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} catalyst for steam reforming of liquid hydrocarbons in fuel cell applications. *J Catal* 2008;254:39-48.
- [79] Moon DJ. Hydrogen production by catalytic reforming of liquid hydrocarbons. *Catal Sur Asia* 2011;15:25-36.
- [80] Da Silva AM, De Souza KR, Mattos LV, Jacobs G, Davis BH, Noronha FB. The effect of support reducibility on the stability of Co/CeO₂ for the oxidative steam reforming of ethanol. *Catal Today* 2011;164:234-9.
- [81] Song H, Ozkan US, Ethanol steam reforming over Co-based catalysts: Role of oxygen mobility. *J Catal* 2009;261(1):66-74.
- [82] Singhto W, Laosiripojana N, Assabumrungrat S, Charojrochkul S. Steam reforming of bio-ethanol over Ni on Ce-ZrO₂ support: Influence of redox properties on the catalyst reactivity. *J Sci Technol* 2006;28(6):1251-1264.
- [83] Laosiripojana N, Kiatkittipong W, Charojrochkul S, Assabumrungrat S. Effects of support and co-fed elements on steam reforming of palm fatty acid distillate (PFAD) over Rh-based catalysts *Appl Catal A General* 2010;383:50-57.
- [84] Salazar-Villalpando MD, Berry DA, Cugini A. Role of lattice oxygen in the partial oxidation of methane over Rh/zirconia-doped ceria. Isotopic studies. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:1998-2003.
- [85] Huang TJ, Wang CH. Roles of Surface and Bulk Lattice Oxygen in Forming CO₂ and CO During Methane Reaction over Gadolinia-Doped Ceria. *Catal Lett* 2007;118:103-108, DOI 10.1007/s10562-007-9158-x.

Κεφάλαιο 10^ο

Ηλεκτροχημικές μετρήσεις κατά την ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, ισο-οκτανίου/H₂O και αιθανόλης/H₂O σε κεραμική κυψέλη πρωτονιακής αγωγιμότητας

10.1 Εισαγωγή

Οι κυψέλες καυσίμου, είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις άμεσης μετατροπής της χημικής ενέργειας ενός καυσίμου σε ηλεκτρική, παρακάμπτοντας τους θερμοδυναμικούς περιορισμούς απόδοσης των συμβατικών θερμικών μηχανών (στροβίλων, κινητήρων εσωτερικής καύσης κ.ά.). Αποτελούνται από τον ηλεκτρολύτη, ο οποίος βρίσκεται σε άμεση επαφή με δύο πορώδη ηλεκτρόδια.

Οι κυψέλες καυσίμου μπορούν να ταξινομηθούν σε διάφορες κατηγορίες, ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτρολύτη, την πολυπλοκότητα ως προς την επεξεργασία του καυσίμου καθώς επίσης και το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας τους. Από τους διάφορους τύπους κυψελών καυσίμου, αυτές των κεραμικών ηλεκτρολυτών μικτών οξειδίων (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs), εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας τους, παρουσιάζουν σχετική ευελιξία ως προς το χρησιμοποιούμενο καύσιμο (από καθαρό υδρογόνο, φυσικό αέριο και βιοαέριο έως ακόμη και συμβατική βενζίνη) και επιτυγχάνουν αποδόσεις σε ηλεκτρική ισχύ που ξεπερνούν το 60% της θερμογόνου δύναμης του καυσίμου, με την ταυτόχρονη παραγωγή υψηλής ποιότητας θερμότητας (800–1000 °C). Η υψηλής ποιότητας θερμότητα που εκλύεται από τα SOFCs επιτρέπει την απευθείας σύζευξη τους με αέριο- ή άτμο-στροβίλους και δύναται να αυξήσει την παραγόμενη ηλεκτρική απόδοση της συνολικής διεργασίας ακόμη και πάνω από 75% ως προς την κατώτερη θερμογόνου δύναμη του καυσίμου, ενώ ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των κυψελών είναι ότι εμφανίζουν τις παραπάνω αποδόσεις ανεξάρτητα του μεγέθους τους [1, 2].

Εδώ και αρκετές δεκαετίες, το ερευνητικό ενδιαφέρον είχε στραφεί αποκλειστικά στις κυψέλες καυσίμου τύπου SOFC αγωγών ιόντων οξυγόνου, εξαιτίας της μηχανικής αντοχής και της υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας των αντίστοιχων κεραμικών στερεών ηλεκτρολυτών. Με την ανακάλυψη, όμως, τη δεκαετία του '80, των μικτών οξειδίων (κεραμικών) υψηλής πρωτονιακής αγωγιμότητας, διαφάνηκε η προοπτική των κεραμικών κυψελών αγωγών πρωτονίων (H⁺-SOFCs) [3-7].

Σε αυτού του τύπου τις κυψέλες καυσίμου, τα προϊόντα της καύσης (ατμός) δεν αναμιγνύονται με το καύσιμο, σε αντίθεση με τις κυψέλες καυσίμου αγωγών ιόντων οξυγόνου, στις οποίες η αραιώση του καυσίμου αφενός ελαττώνει το δυναμικό λειτουργίας και την ηλεκτρική τους απόδοση και αφετέρου δεν επιτρέπει την πλήρη μετατροπή του υδρογόνου στην άνοδο (συντελεστής χρήσης καυσίμου έως 80 %). Κατά συνέπεια, στις H⁺-SOFCs είναι εφικτή η έως και 100 % χρήση του καυσίμου, από τη στιγμή που στο θάλαμο της ανόδου η συγκέντρωση του υδρογόνου δεν ελαττώνεται κατά τη διάρκεια λειτουργίας της διεργασίας.

Επιπροσθέτως, ενδιαφέρον αποτελεί το γεγονός ότι οι εν λόγω διατάξεις, είναι δυνατό να λειτουργήσουν είτε ως κυψέλη καυσίμου, κατά την αυθόρμητη λειτουργία ή ακόμα και ως ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας μεμβράνης, κατά την άμεση-απευθείας (in-situ) εσωτερική

Ηλεκτροχημικές μετρήσεις κατά την ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, ισο-οκτανίου/ H_2O και αιθανόλης/ H_2O σε κεραμική κυψέλη πρωτονιακής αγωγιμότητας ατμο-αναμόρφωση ανώτερων υδρογονανθράκων, λειτουργία η οποία θεωρείται ύψιστης σημασίας, καθότι επιτρέπει την ταυτόχρονη παραγωγή και το διαχωρισμό του H_2 σε μία διάταξη, γεγονός που περικλείει και το πλεονέκτημα της μετατόπισης της ισορροπίας της αντίδρασης.

Πρωτεύων ρόλο στην ηλεκτροχημική απόδοση μίας κυψέλης καυσίμου κατέχει η άνοδος. Πιο συγκεκριμένα, τα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια της ανόδου, θα πρέπει, μεταξύ άλλων, να εμφανίζουν υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, ικανοποιητική ηλεκτρο-καταλυτική ενεργότητα, επαρκή οξειδο-αναγωγική σταθερότητα καθώς επίσης και χημική και θερμική συμβατότητα με το στερεό ηλεκτρολύτη και τα υπόλοιπα υλικά της κυψέλης καυσίμου.

Οι περισσότερες κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη πρωτονιακής αγωγιμότητας, H^+ -SOFCs, χρησιμοποιούν σύνθετες ανόδους κατασκευασμένες από ένα μίγμα που αποτελείται από Ni και το υλικό του HTPC που χρησιμοποιείται ως στερεός ηλεκτρολύτης. Πολύ σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της ηλεκτροχημικής απόδοσης κατέχει η ειδική επιφάνεια της ανόδου. Συγκεκριμένα, όσο μεγαλύτερη είναι η ειδική επιφάνεια, τόσο μεγαλύτερο είναι το μήκος της ενεργής τριεπιφάνειας μεταξύ στερεού ηλεκτρολύτη/ηλεκτροδίου/αέρια φάσης, TPB, που λαμβάνουν χώρα οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις και τόσο μεγαλύτερος είναι ο ρυθμός των αντιστοιχών αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου. Συνήθως, μεγάλες ειδικές επιφάνειες, μπορούν να επιτευχθούν μέσω της χρήσης σύνθετων ανόδων από σκόνες με πολύ μικρό μέσο μέγεθος κόκκων.

Ο Essoumhi και οι συνεργάτες του [8], ερευνήσαν το πορώδες και την ηλεκτρική αγωγιμότητα δύο διαφορετικών κεραμομεταλλικών ανόδων κατασκευασμένων από Ni-BCY, με περιεκτικότητα 35 και 45% κ.ό. αντιστοιχα (το οποίο αντιστοιχεί σε 50 και 60 %κ.β. του NiO). Στην εν λόγω ερευνητική προσπάθεια, αναφέρονται σημαντικές αυξήσεις στο πορώδες της ανόδου (από 22 σε 48%) και στην ηλεκτρική αγωγιμότητα (από 70 σε 500 $S\ cm^{-1}$ στους 25 °C), με αύξηση της περιεκτικότητας του Ni. Επιπλέον, η ωμική αντίσταση (area specific resistance, ASR), μειώθηκε από 0.32 σε 0.06 $\Omega.cm^2$, όταν η περιεκτικότητα της ανόδου σε Ni αυξήθηκε από 35 σε 45% κ.ό. στους 600 °C σε υγροποιημένο μίγμα 10% H_2 σε N_2 . Ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης το γεγονός ότι η αγωγιμότητα του BCY ηλεκτρολύτη, ήταν μικρότερη για την άνοδο που περιείχε 35% κ.ό. Ni. Όπως επισήμαναν οι συγγραφείς,

αυτό μπορεί να οφείλεται στο χαμηλό πορώδες της ανόδου, το οποίο οδήγησε σε μείωση της διάχυσης του αερίου και αυτό με τη σειρά του σε ανεπαρκή ενυδάτωση του ηλεκτρολύτη.

Ο Chevalier και οι συνεργάτες του [9], κατασκεύασαν μια άνοδο NiO-BCY, μέσω της διασποράς νανοκρυσταλλικής σκόνης BCY πάνω σε διάλυμα νιτρικού άλατος και μετέπειτα πύρωσής της στους 1000 °C. Η ASR της κεραμικής ανόδου, με το BCY ως ηλεκτρολύτη, ήταν αρκετά μεγάλη, φτάνοντας τα 0.6 Ω.cm² στους 700 °C σε περιβάλλον υγροποιημένου Ar με περιεκτικότητα 5% σε H₂. Επιπλέον, οι συγγραφείς ανέφεραν σημαντική υποβάθμιση της ανόδου, μετά την έκθεσή της σε περιβάλλον CO₂ στους 700 °C. Από αυτή τη συμπεριφορά, συνεπάγεται ότι οι άνοδοι που έχουν ως βάση τους το BCY, δεν είναι κατάλληλοι για εφαρμογή σε κυψέλες καυσίμου πρωτονιακής αγωγιμότητας τύπου SOFC, οι οποίες τροφοδοτούνται με υδρογονάνθρακες ως καύσιμα.

Από την άλλη μεριά, ο Mather και οι συνεργάτες του [10], μελέτησαν την ASR μιας διαφορετικής σύνθετης ανόδου από Ni και SrCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} (SCYb) με περιεκτικότητα 33% κ.β. Ni. Οι τιμές της ASR σε ατμόσφαιρα υγρού H₂ που αναφέρθηκαν, ήταν εξαιρετικά μεγάλες (5 Ω.cm² στους 700 °C), λόγω του σχηματισμού μονωτικών φάσεων στη διεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη.

Ο Agarwal και οι συνεργάτες του [11], παρατήρησαν πολύ μεγάλες κύριες μάζας και διεπιφανειακές αντιστάσεις για μια κυψέλη καυσίμου ανοδικά υποστηριζόμενη. Η εν λόγω κυψέλη καυσίμου, ήταν κατασκευασμένη από ένα λεπτό BaCe_{0.8}Gd_{0.2}O_{3-δ} (BSG) ηλεκτρολύτη, ο οποίος είχε εναποτεθεί πάνω σε μια NiO-BCG άνοδο, που είχαν πυρωθεί ταυτόχρονα στους 1200 °C. Οι χημικές αντιδράσεις στη διεπιφάνεια μεταξύ ανόδου/ηλεκτρολύτη, μείωσαν την αγωγιμότητα και τον αριθμό της ιοντικής μεταφοράς, μέσω του BCG ηλεκτρολύτη, έχοντας ως αποτέλεσμα μικρότερη πυκνότητα ισχύος και ταυτόχρονα, μικρότερο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος. Αντίθετα, δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός δευτερευουσών φάσεων, σε μελέτες σύνθετων ανόδων κατασκευασμένων από Ni/ενισχυμένο με περοβοκίτη Βαρίου-Δημητρίου, Ni/BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.2}O_{3-δ} (BCZY) και Ni/BZY, ακόμα και κατόπιν θερμικής επεξεργασίας έως και τους 1400 °C [12, 13, 14, 15, 16, 9, 17-19].

Παρά το γεγονός ότι οι άνοδοι που έχουν ως βάση τους το Ni είναι οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες για εφαρμογές σε κυψέλες καυσίμου τύπου SOFC, έχουν αναφερθεί, στη

Ηλεκτροχημικές μετρήσεις κατά την ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, ισο-οκτανίου/ H_2O και αιθανόλης/ H_2O σε κεραμική κυψέλη πρωτονιακής αγωγιμότητας βιβλιογραφία, αρκετά μειονεκτήματα σχετικά με τη χρήση του Ni σε θερμοκρασίες λειτουργίας μεταξύ 500-800 °C. Για παράδειγμα, θα πρέπει να σημειωθεί ότι το Ni, τείνει να πυροσυσσωματώνεται, με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης της ανόδου με το πέρασμα του χρόνου. Ένα δεύτερο πρόβλημα, είναι ο σχηματισμός κωκ, κυρίως όταν χρησιμοποιούνται ως καύσιμα διάφοροι υδρογονάνθρακες, γεγονός που παρεμποδίζει την ηλεκτροχημική απόδοση της ανόδου. Ωστόσο, πολύ λίγα εναλλακτικά υλικά έχουν προταθεί ως άνοδοι για τις κυψέλες καυσίμου H^+ -SOFCs. Σε κάποιες εργασίες, αναφέρεται η χρήση υδρογόνο-διαπερατών μεταλλικών μεμβρανών, ως ανοδικές δομές υποστήριξης για τις H^+ -SOFCs. Πιο συγκεκριμένα, η χρήση μιας μεμβράνης Pd, είχε ως αποτέλεσμα την επίτευξη πυκνότητας ισχύος της τάξεως του 1.4 W/cm² στους 600 °C, η οποία αποτελεί και τη μεγαλύτερη πυκνότητα ισχύος που έχει αναφερθεί μέχρι στιγμής για τα H^+ -SOFCs [298, 299, 318].

Ο Yamaguchi και οι συνεργάτες του [20], συνέκριναν τις υπερτάσεις των SOFCs που έχουν ως βάση τους BCY ηλεκτρολύτες χρησιμοποιώντας ως ανόδους Pd, Pd-Ag και πορώδες Ni. Η χρήση της μεμβράνης Pd-Ag, είχε ως αποτέλεσμα μεγαλύτερες υπερτάσεις, πιθανώς λόγω της χαμηλής ροής των πρωτονίων μέσω της ανόδου. Στις κυψέλες οι οποίες βασίζονταν σε μεμβράνες Pd, η απόδοση ήταν καλύτερη, σε σύγκριση με τις κυψέλες που βασίζονταν στο πορώδες Ni, σε θερμοκρασίες πάνω από 600 °C.

Λαμβάνοντας, λοιπόν, υπόψη τη χρήση εναλλακτικών ανοδικών ηλεκτροδίων, ο Hibino και οι συνεργάτες του [319], συνέκριναν τις μετρήσεις των υπερτάσεων διαφόρων μεταλλικών ανόδων, όπως είναι οι Fe, Pd, Ni, Cu, Ru και Pt, χρησιμοποιώντας ένα BCY ηλεκτρολύτη. Η χαμηλότερη υπέρταση, παρατηρήθηκε για την άνοδο Fe, της οποίας η απόδοση βελτιώθηκε περαιτέρω με εμπλοτισμό 3% κ.β. Pd στην επιφάνεια του FeO. Αυτή ακριβώς η μέθοδος, θα μπορούσε να αποτελέσει μια έγκυρη εναλλακτική λύση για τις ανόδους που βασίζονται στο Ni, με το πρόσθετο πλεονέκτημα της μείωσης του σχηματισμού κωκ, παρουσία καυσίμων υδρογονανθράκων [21].

Επιπλέον, τα αποτελέσματα ορισμένων εργασιών, αναφέρουν ότι με την προσθήκη ενός HTPC σε μια κεραμική άνοδο που έχει ως βάση της έναν αγωγό ιόντων οξυγόνου, βελτιώθηκε η χημική σταθερότητα, ιδιαίτερα παρουσία υδρογονανθράκων. Για παράδειγμα ο Jin και οι συνεργάτες του [22], ανέφεραν ότι τα ανοδικά ηλεκτρόδια Ni-YSZ, στα οποία έχει εισαχθεί με διήθηση $SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$, το οποίο είναι μία ένωση που εμφανίζει

πρωτονιακή αγωγιμότητα, έδειξαν χαμηλότερες υπερτάσεις και βελτιωμένη λειτουργική σταθερότητα, σε περιβάλλον ξηρού μεθανίου, σε σύγκριση με τις καθιερωμένες Ni-YSZ ανόδους.

Από την άλλη μεριά, θα πρέπει να αναφερθεί ότι η απευθείας τροφοδοσία των κυψελών καυσίμου τύπου SOFC με υδρογονάνθρακες, μπορεί να προκαλέσει τη δηλητηρίαση της ανόδου από το θείο, το οποίο αποτελεί ένα κύριο παράγοντα ακαθαρσίας των καυσίμων. Συγκεκριμένα, μία έρευνα πάνω στην ανοχή σε θείο των ανοδικών ηλεκτροδίων Ni-BCZY που πραγματοποιήθηκε από τον Fang και τους συνεργάτες του [23], αναφέρει ότι η ροή διείσδυσης του υδρογόνου μέσα από συμπαγείς μεμβράνες Ni-BCZY, μειώθηκε σημαντικά με ταυτόχρονη αύξηση της συγκέντρωσης του H₂S στην τροφοδοσία, λόγω του σχηματισμού των ενώσεων BaS, CeO₂, Ni₃S₂ και Ce₂O₂S, όπως έδειξε και η ανάλυση XRD.

Γενικότερα, στο πεδίο των κεραμικών κυψελών πρωτονιακής αγωγιμότητας, έχουν διεξαχθεί σχετικά λίγες μελέτες και ως εκ τούτου, δεν υπάρχει επαρκής πληροφόρηση επί της κινητικής των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στα διάφορα ηλεκτρόδια. Οι περισσότερες από τις εργασίες που έχουν πραγματοποιηθεί, επικεντρώνονται, όπως προαναφέρθηκε, σε ηλεκτρόδια Au, Ni, Pt, Pd και Ag [24-31]. Ωστόσο όμως, είναι δύσκολο να συγκριθούν τα αποτελέσματα των μελετών αυτών, λόγω των διαφορετικότητας της εκάστοτε πειραματικής διαδικασίας, των τύπων των καταλυτών και των μεθόδων υπολογισμού της ωμικής πτώσης τάσης.

Από την άλλη μεριά, έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία [32-36], ότι οι καταλύτες με βάση το Co, είναι πολύ δραστικοί, για την αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης των ανώτερων αλκοολών και υδρογονανθράκων, επιδεικνύοντας ταυτόχρονα σημαντική ικανότητα, όσον αφορά τη διάσπαση του δεσμού C-C. Επιπλέον, έχει αναφερθεί ότι τα εγγενή χαρακτηριστικά των ειδών Co, σε συνδυασμό με τις ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος στους καταλύτες Co/CeO₂, είναι πιθανό να ευθύνονται για τον υψηλό βαθμό οξειδωσης των ειδών Co, καθώς επίσης και για τη φθίνουσα αναγωγισιμότητά τους, σε συνθήκες αντίδρασης. Αυτοί οι παράγοντες, θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι συμβάλλουν στην αεριοποίηση των ειδών άνθρακα, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης αναμόρφωσης, ενώ επίσης παρεμποδίζουν την απενεργοποίηση της δημητρίας, μέσω των αναντίστρεπτων μεταβολών στις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες του καταλύτη Co/CeO₂, ευνοώντας έτσι την αεριοποίηση των ειδών του άνθρακα από την περίσσεια του H₂O.

Ηλεκτροχημικές μετρήσεις κατά την ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, ισο-οκτανίου/ H_2O και αιθανόλης/ H_2O σε κεραμική κυψέλη πρωτονιακής αγωγιμότητας

Από την άλλη μεριά, η CeO_2 ως υπόστρωμα, έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε πολλά καταλυτικά σχήματα αντιδράσεων, που περιλαμβάνουν την αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό [37], την αναγωγή των NO_x [37-38], την οξείδωση ή τη μερική οξείδωση των υδρογονανθράκων [39], την αναμόρφωση με υδρατμούς [40] κλπ. λόγω των εξαιρετικών οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων της. Η αυξημένη κινητικότητα του οξυγόνου στο υπόστρωμα της CeO_2 , μπορεί να οδηγήσει σε οξείδωση του εναποθετημένου άνθρακα, με αποτέλεσμα την αποτροπή της δηλητηρίασης του καταλύτη [41-43]. Επιπλέον, το “ευκίνητο” οξυγόνο, μπορεί να ενεργοποιήσει το νερό, προς σχηματισμό υδροξυλομάδων, γεγονός που είναι δυνατό να οδηγήσει σε υψηλότερη απόδοση, κατά την αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης [43].

Ωστόσο όμως, παρά τις σημαντικές ιδιότητες που περιγράφηκαν παραπάνω, το Co, αποτελεί, γενικότερα, ένα υλικό το οποίο δεν έχει χρησιμοποιηθεί, σε ευρεία κλίμακα, ως ηλεκτρόδιο ανόδου σε κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη. Στο πλαίσιο αυτό λοιπόν, στο συγκεκριμένο Κεφάλαιο της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής, επιχειρείται η μελέτη της ηλεκτροχημικής απόδοσης ηλεκτροδίων Co/ CeO_2 για χρήση τους ως ανοδικά υλικά σε εφαρμογές κεραμικών κυψελών αγωγών πρωτονίων του τύπου Co- CeO_2 /BZY/Ag, κατά την τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, ισο-οκτανίου/ H_2O και αιθανόλης/ H_2O , τόσο κατά τη λειτουργία της διάταξης ως ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα μεμβράνης, όσο και ως κυψέλης καυσίμου.

10.2.1 Υλικά

Στερεός ηλεκτρολύτης

Κατά τη διάρκεια των ηλεκτροχημικών πειραμάτων της παρούσας διδακτορικής διατριβής, χρησιμοποιήθηκε ως στερεός ηλεκτρολύτης ένας ενισχυμένος με Y_2O_3 περοβοκίτης Βαρίου-Ζιρκονίου ($BaZ_{0.85}Y_{0.15}O_{3-6} + 1\% Ni$), υπό τη μορφή δισκίου πάχους 1 mm και διαμέτρου 18 mm, της εταιρείας NorECs, πάνω και εκατέρωθεν του οποίου εναποτέθηκαν τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου (Κεφάλαιο 5^ο, Ενότητα 5.5.1, Σχήμα 5.12). Η ύπαρξη Ni στο συγκεκριμένο περοβοκίτικο υλικό σε ποσοστό 1%, είναι υψίστης σημασίας, καθότι ευνοεί τη διεργασία της πυροσυσσωμάτωσης του υλικού, με απώτερο σκοπό, την επίτευξη συμπαγούς δομής. Από την άλλη μεριά, η επιλογή του συγκεκριμένου στερεού ηλεκτρολύτη, έγινε λαμβάνοντας υπόψη τόσο την ικανοποιητική χημική του σταθερότητα, όσο και την υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα (υψηλότερη των κεραμικών $BaCeO_3$) της κύριας μάζας του. Επιπλέον, το συγκεκριμένο υλικό, παρουσιάζει εξαιρετική ανθεκτικότητα σε μίγματα που

περιέχουν CO₂. Αρχικά και πριν την εναπόθεση των ηλεκτροδίων, ο BZY ηλεκτρολύτης, πυρώθηκε στους 550 °C για 1 h, με απώτερο σκοπό να απομακρυνθεί η υγρασία, καθώς επίσης και οι οργανικές ενώσεις που ενδεχομένως να έχουν συσσωρευτεί στην επιφάνειά του και είναι πολύ πιθανό να οδηγήσουν σε σφάλματα κατά τη ζύγιση του δισκίου πριν και μετά την εναπόθεση των ηλεκτροδίων.

Παρασκευή και εναπόθεση των ηλεκτροδίων

Ανοδικό ηλεκτρόδιο

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα (Κεφάλαια 8 και 9), ο καταλύτης Co/CeO₂ με φόρτιση 20% κ.β., εμφάνισε τη βέλτιστη συμπεριφορά, κατά την αντίδραση αναμόρφωσης με υδρατμούς του ισο-οκτανίου και της αιθανόλης προς παραγωγή H₂, καθώς επίσης και τα βέλτιστα αποτελέσματα κατά τη διάρκεια των δοκιμών σταθερότητας. Συνεπώς, για τις ανάγκες της διεξαγωγής των ηλεκτροχημικών μετρήσεων που παρουσιάζονται στα πλαίσια του συγκεκριμένου κεφαλαίου (Κεφάλαιο 10), χρησιμοποιήθηκε ο καταλύτης 20% κ.β. Co/CeO₂ ως ανοδικό ηλεκτρόδιο. Όσον αφορά τη διαδικασία της παρασκευής και εναπόθεσης του συγκεκριμένου ηλεκτροδίου, αρχικά, παρασκευάστηκε (τα στάδια, καθώς επίσης και η διαδικασία της παρασκευής, περιγράφονται αναλυτικά στην Ενότητα 5.5.2 του Κεφαλαίου 5), ένα αιώρημα από τη σκόνη του καταλύτη με προσθήκη κατάλληλων ενώσεων που αφενός να δημιουργούν το επιθυμητό ιξώδες και αφετέρου, ένα κατάλληλο ομοιογενές αιώρημα. Στη συνέχεια, το αιώρημα που παρασκευάστηκε (ανοδικό ηλεκτρόδιο-καταλύτης), εναποτέθηκε στη μία πλευρά (άνοδο) του στερεού ηλεκτρολύτη με τη βοήθεια της μεθόδου “screen printing” (Ενότητα 5.5.2, Κεφάλαιο 5). Τέλος, η διαδικασία της θερμικής κατεργασίας που ακολουθήθηκε, περιλάμβανε θέρμανση στους 350 °C για 1 h και στη συνέχεια, στους 1100 °C για 3 h, με ρυθμό θέρμανσης 200 °C/h.

Καθοδικό ηλεκτρόδιο

Σε ένα δεύτερο στάδιο, στην αντίθετη πλευρά του BZY δισκίου, εναποτέθηκε το πορώδες καθοδικό ηλεκτρόδιο από Ag (Alfa Aesar, 41823). Το μεταλλικό ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία ήταν διαθέσιμο σε μορφή πυκνόρρευστου αιωρήματος της αντίστοιχης οργανομεταλλικής ένωσης σε οργανικό διαλύτη (paste) για απευθείας χρήση. Η εναπόθεση του ηλεκτροδίου πραγματοποιήθηκε σε δύο στρώσεις με τη βοήθεια ενός πινέλου. Κατόπιν, ακολούθησε η, εκ νέου, πύρωση της κυψέλης, μαζί με τα εναποτεθειμένα ηλεκτρόδια της ανόδου, αλλά και της καθόδου, στους 550 °C για 2 h και στους 850 °C για 1 h, με ρυθμό θέρμανσης 3 °C/min.

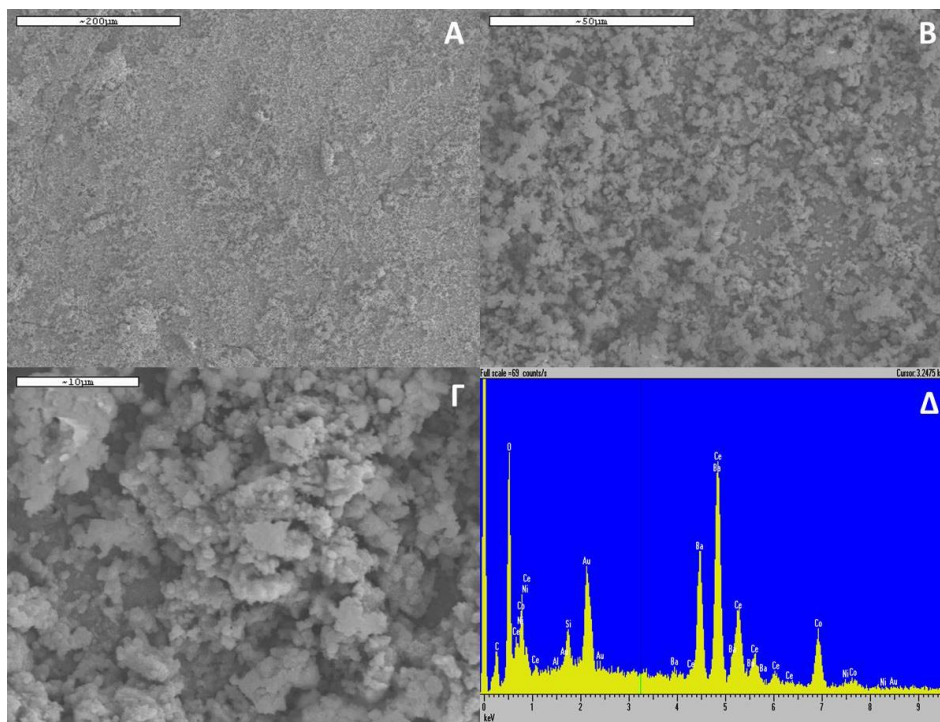
Ηλεκτροχημικές μετρήσεις κατά την ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, ισο-οκτανίου/ H_2O και αιθανόλης/ H_2O σε κεραμική κυψέλη πρωτονιακής αγωγιμότητας

10.2.2 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός

Μορφολογικός χαρακτηρισμός (SEM)

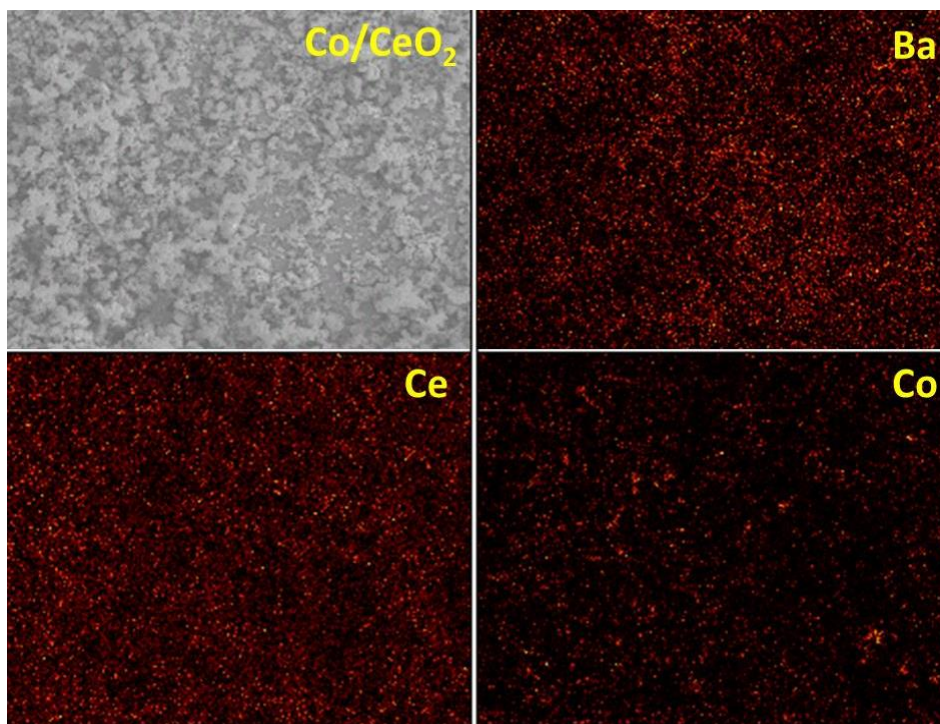
Η μορφολογία τόσο του στερεού ηλεκτρολύτη, όσο και των εναποθεθειμένων ηλεκτροδίων της ανόδου και της καθόδου, εξετάστηκε με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) σε μικροσκόπιο τύπου JEOL 6300, το οποίο διαθέτει και σύστημα ανάλυσης της ενέργειας διασποράς ακτινών-Χ (EDX Oxford Σύνδεσμος ISIS-2000) για τον τοπικό προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης.

Στο Σχήμα 10.1, αποτυπώνεται μία εικόνα SEM του ανοδικού ηλεκτροδίου Co/CeO_2 σε μεγέθυνση 200 (Α), 1k (Β) και 3k (Γ), καθώς επίσης και το αντίστοιχο EDS (Δ) σε μεγέθυνση 3k. Είναι εμφανές ότι η άνοδος, παρουσιάζει μία σχετικά συνεχή φάση και μία καλή διασπορά στο στερεό ηλεκτρολύτη, γεγονός που καταδεικνύει την ομοιομορφία του στρώματος του καταλύτη Co/CeO_2 που εναποτέθηκε. Το πορώδες του ηλεκτροδίου είναι ικανοποιητικό και αρκετά μεγαλύτερο, σε σχέση με το καθοδικό ηλεκτρόδιο του Ag (όπως αναλύεται παρακάτω). Επίσης, το μέγεθος των σωματιδίων, είναι μικρότερο, συγκρινόμενο με τα σωματίδια του Ag , και συγκεκριμένα κυμαίνεται από περίπου 2 έως και 10 μm . Επιπλέον, από την ανάλυση EDS (Σχήμα 10.1.Δ), προέκυψε μία σημαντική ποσότητα Ce και Ba , ενώ βρέθηκε επίσης και Co , σε χαμηλότερη όμως ατομική αναλογία.



Σχήμα 10.1: Φωτογραφία SEM της ανόδου του κελιού $Co-CeO_2/BZY/Ag$ σε μεγέθυνση 200 (Α), 1k (Β), 3k (Γ) και αντίστοιχη ανάλυση EDS σε μεγέθυνση 3k (Δ).

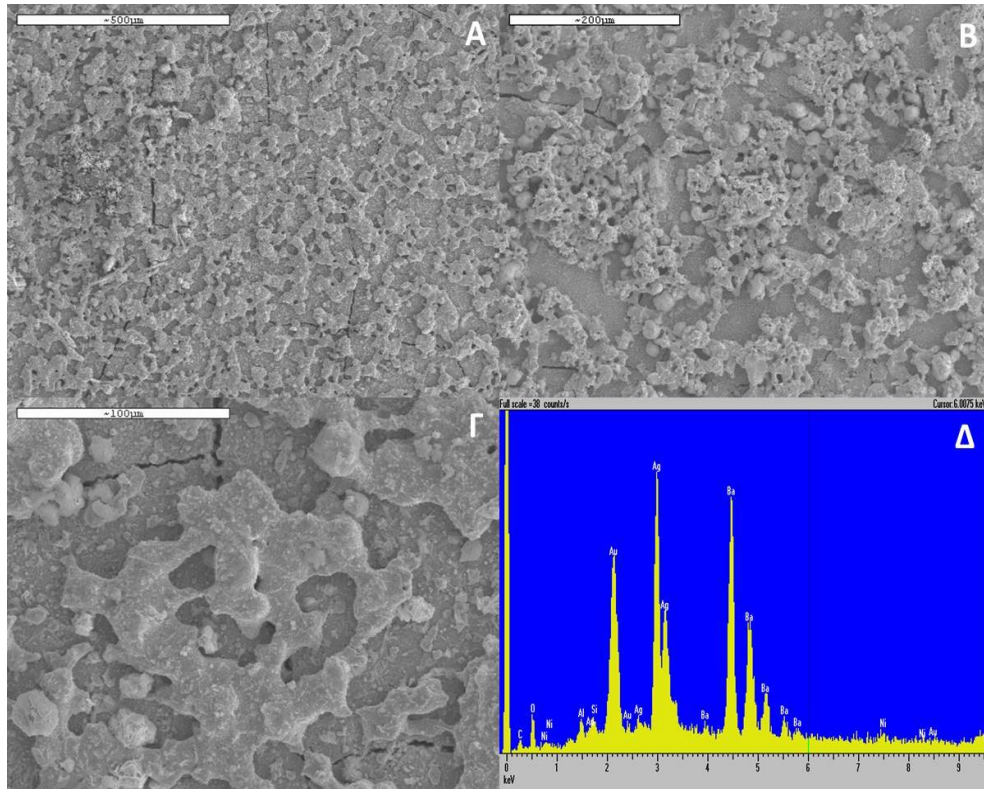
Ακόμη, η στοιχειακή ανάλυση (Σχήμα 10.2), έδειξε μία ομοιόμορφη κατανομή, όσον αφορά τα είδη Co, Ce και Ba. Αξιζει να σημειωθεί ότι η ύπαρξη Ba στα ηλεκτρόδια τόσο της ανόδου, όσο και της καθόδου, ίσως να φέιλεται στο γεγονός ότι κατά τη θερμική κατεργασία λαμβάνει χώρα κάποιου είδους διεργασία μετανάστευσης (migration) του Ba από το στερεό ηλεκτρολύτη προς τα δύο ηλεκτρόδια.



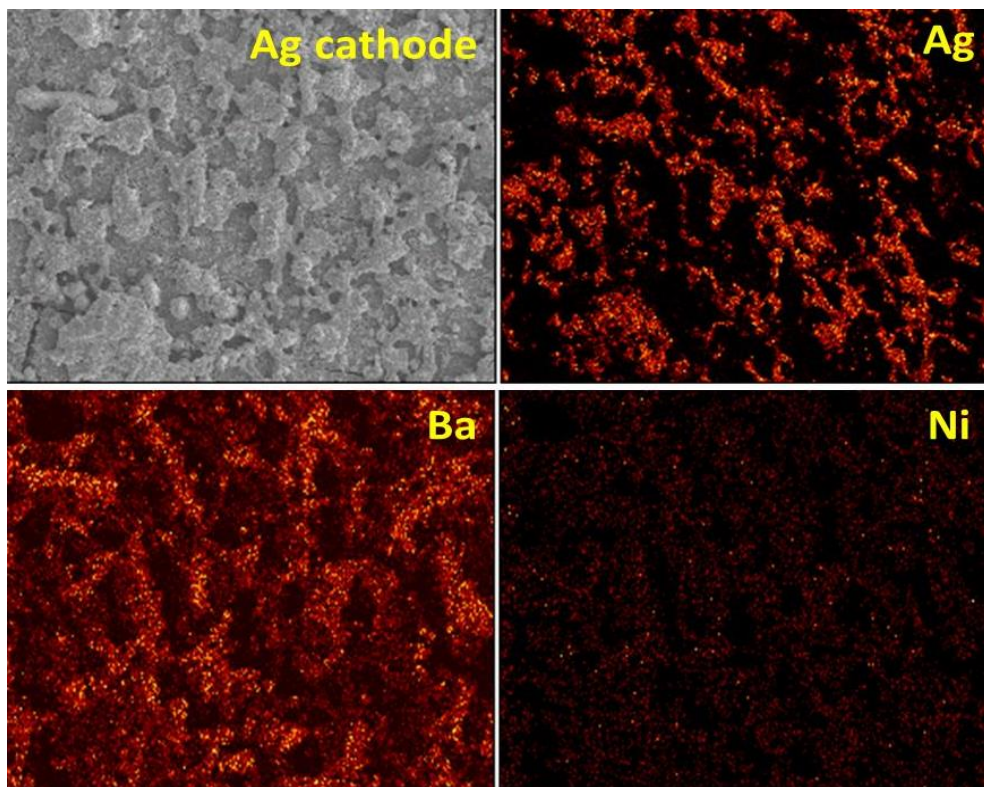
Σχήμα 10.2: Φωτογραφία SEM και αντίστοιχη στοιχειακή (elemental mapping) της ανόδου του κελλίου Co-CeO₂/BZY/Ag σε μεγέθυνση 1k.

Στο Σχήμα 10.3, φαίνεται μία εικόνα SEM του καθοδικού ηλεκτροδίου σε μεγέθυνση 100 (Α), 200 (Β) και 500 (Γ), καθώς επίσης και το αντίστοιχο EDS (Δ). Το μέγεθος των σωματιδίων του Ag, κομμάινεται περίπου μεταξύ 20 και 50 μm. Γενικότερα το φιλμ του Ag, παρουσιάζει ένα συνεχές δίκτυο ορισμένων ηλεκτρικά αγωγίμων φάσεων πάνω στο στερεό ηλεκτρολύτη, διαμέσου του οποίου μπορούν να κινηθούν εύκολα τα ηλεκτρόνια (e⁻). Από την άλλη μεριά όμως, υπάρχουν και ορισμένα σωματίδια Ag τα οποία είναι διεσπαρμένα στον ηλεκτρολύτη, κατά τρόπο τέτοιο ώστε να δημιουργούν κάποιες μη συνεχείς φάσεις οι οποίες, ωστόσο, δε φαίνεται να είναι συνδεδεμένες με το υπόλοιπο δίκτυο του Ag. Επιπλέον, το πορώδες του Ag, φαίνεται σχετικά χαμηλό, ενώ παράλληλα η έκταση της τριεπιφάνειας, δηλαδή της περιοχής μεταξύ ηλεκτροδίου, ηλεκτρολύτη και αέριας φάσης, επί της οποίας διεξάγονται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, είναι σχετικά περιορισμένη, σε σύγκριση με την περίπτωση της τριεπιφάνειας στην άνοδο.

Ηλεκτροχημικές μετρήσεις κατά την ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, ισο-οκτανίου/ H_2O και αιθανόλης/ H_2O σε κεραμική κυψέλη πρωτονιακής αγωγιμότητας



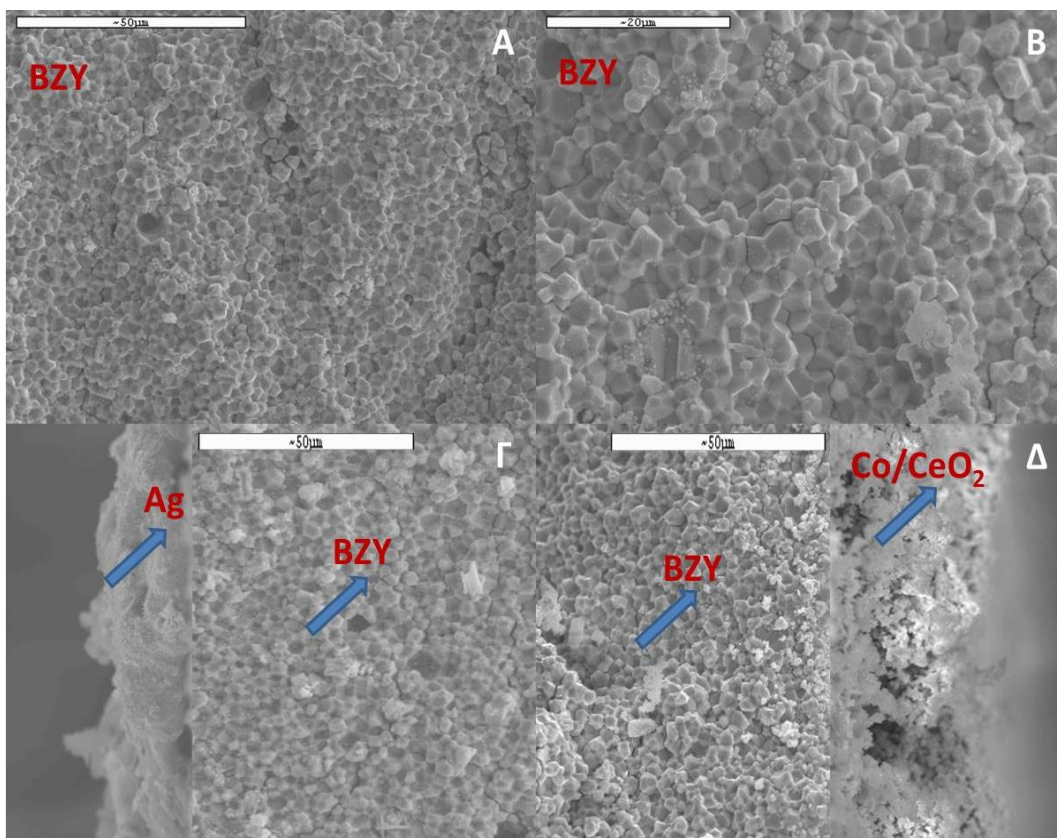
Σχήμα 10.3: Φωτογραφία SEM της καθόδου του κελιού $Co-CeO_2/BZY/Ag$ σε μεγέθυνση 100 (Α), 200 (Β), 500 (Γ) και αντίστοιχη ανάλυση EDS (Δ).



Σχήμα 10.4: Φωτογραφία SEM και αντίστοιχη στοιχειακή (elemental mapping) της καθόδου του κελιού $Co-CeO_2/BZY/Ag$ σε μεγέθυνση 200.

Επιπροσθέτως, θα πρέπει να αναφερθεί ότι τόσο από την ανάλυση EDS, όσο και από την αντίστοιχη στοιχειακή ανάλυση (Σχήμα 10.4), επιβεβαιώθηκε η κυριαρχία του Ag στην κάθοδο. Επίσης βρέθηκε και κάποια ποσότητα Ba (μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της ανόδου), αλλά και μικρότερη ποσότητα Ni, που αποδίδονται στο στερεό ηλεκτρολύτη.

Στο Σχήμα 10.5, αποτυπώνεται μία εικόνα SEM του στερεού ηλεκτρολύτη BZY σε μεγέθυνση 200 (A) και 500 (B), καθώς επίσης και μία εγκάρσια διατομή (cross section), τόσο μεταξύ του στερεού ηλεκτρολύτη και του στρώματος του Ag (Γ), όσο και μεταξύ του στερεού ηλεκτρολύτη και του στρώματος του Co/CeO₂ (Δ), αντίστοιχα. Το μέγεθος των σωματιδίων του στερεού ηλεκτρολύτη κυμαίνεται μεταξύ 2-3 μm. Είναι εμφανής η ομοιομορφία του στρώματος του Co/CeO₂, το οποίο φαίνεται να παρουσιάζει ένα πορώδες φίλμ με σχεδόν ίδιο πάχος (περίπου 50 μm) σε όλο το μήκος του. Από την άλλη μεριά, στη διεπιφάνεια μεταξύ στερεού ηλεκτρολύτη και Ag, παρατηρήθηκε ότι το πάχος του στρώματος, αν και αρκετά μικρότερο (περίπου 10 μm), είναι επίσης ευδιάκριτο. Ωστόσο όμως, εμφανίζει κάποια ανομοιογένεια, είναι δηλαδή συμπαγές, ενώ η διαθέσιμη τριεπιφάνεια σε αυτή την περίπτωση, έχει μικρότερη έκταση.



Σχήμα 10.5: Φωτογραφία SEM του στερεού ηλεκτρολύτη (BZY) σε μεγέθυνση 200 (A), 500 (B) και εγκάρσια διατομή (cross section) μεταξύ Ag-BZY (Γ) και BZY-Co/CeO₂ (Δ).

Ηλεκτροχημικές μετρήσεις κατά την ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, ισο-οκτανίου/ H_2O και αιθανόλης/ H_2O σε κεραμική κυψέλη πρωτονιακής αγωγιμότητας

10.2.3 Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας διπλού θαλάμου (ProboStat™)-κυψέλη καυσίμου

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών μετρήσεων κατά την τροφοδοσία τόσο των μιγμάτων υδρογόνου, όσο και των μιγμάτων ισο-οκτανίου/ H_2O και αιθανόλης/ H_2O , είναι ένας ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας διπλού θαλάμου (Probostat™), της εταιρείας NorECs (Σχήμα 5.4, Ενότητα 5.3.2, Κεφάλαιο 5), ο οποίος αποτελείται από μία μεταλλική βάση στήριξης (Σχήμα 5.6, Ενότητα 5.3.2, Κεφάλαιο 5), τον εσωτερικό και τον εξωτερικό κεραμικό θάλαμο των αερίων, τους σωλήνες εισόδου των αερίων, τα ηλεκτρόδια, το θερμοστοιχείο και το σύστημα εφαρμογής του δείγματος (Σχήμα 5.5, Ενότητα 5.3.2, Κεφάλαιο 5). Επιπλέον, η διάταξη του Probostat™, διαθέτει και ένα φούρνο υψηλών θερμοκρασιών της εταιρείας Elite Thermal Systems Products, ο οποίος είναι συνδεδεμένος με κατάλληλο θερμορυθμιστή.

Στον εσωτερικό θάλαμο, εκτέθηκε το ανοδικό ηλεκτρόδιο, ενώ στον εξωτερικό θάλαμο, το ηλεκτρόδιο της καθόδου. Επομένως, στον εσωτερικό θάλαμο τροφοδοτούνταν το μίγμα του καυσίμου, δηλαδή H_2 ή ισο-οκτανίου/ H_2O ή αιθανόλη/ H_2O , ενώ ο εξωτερικός θάλαμος, τροφοδοτούνταν είτε με αδρανές (στη συγκεκριμένη περίπτωση Ar) είτε με αέρα, για την περίπτωση κατά την οποία η διάταξη χρησιμοποιούνταν ως κυψέλη καυσίμου.

Κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής ενός ηλεκτροχημικού πειράματος, η προς μελέτη μοναδιαία κυψέλη τοποθετείται στο πάνω μέρος ενός εσωτερικού υποστηρικτικού σωλήνα από αλουμίνια, εξωτερικής διαμέτρου 24 mm. Με τη βοήθεια ενός εξωτερικού κλειστού σωλήνα αλουμίνιας, εξωτερικής διαμέτρου 40 mm, σχηματίζονται δύο θάλαμοι, οι οποίοι διαχωρίζονται από τη μοναδιαία κυψέλη. Μεταξύ της μοναδιαίας κυψέλης και του εσωτερικού σωλήνα αλουμίνιας, τοποθετείται ένας δακτύλιος χρυσού πάχους 1 mm, ο οποίος χρησιμοποιείται για την επίτευξη της φραγής μεταξύ του εσωτερικού και εξωτερικού θαλάμου. Συγκεκριμένα, ικανοποιητική φραγή επιτυγχάνεται κατόπιν θέρμανσης του δακτυλίου χρυσού στους 1063 °C, θερμοκρασία στην οποία οριακά τήκεται (μαλακώνει) ο χρυσός. Επιπλέον, θα πρέπει να αναφερθεί ότι χρησιμοποιήθηκε σχετικά χαμηλός ρυθμός θέρμανσης (2 °C/min), προκειμένου να αποτραπεί η εμφάνιση ρωγμών στο στερεό ηλεκτρολύτη λόγω ενδεχόμενης “θερμικής καταπόνησης” κατά τη διαδικασία της θέρμανσης. Επίσης, η χρονική διάρκεια της διαδικασίας της φραγής ήταν 24 h, ενώ σε κάθε περίπτωση, μετά το πέρας του συγκεκριμένου προαναφερθέντος χρονικού διαστήματος, πραγματοποιούνταν έλεγχος διαρροών, με σκοπό να εξακριβωθεί η επίτευξη επιτυχούς φραγής. Στη συνέχεια, ακολουθούσε η πτώση της θερμοκρασίας, με ρυθμό θέρμανσης επίσης

2 °C/min, στην εκάστοτε επιθυμητή θερμοκρασία και τέλος, η διεξαγωγή των αντίστοιχων ηλεκτροχημικών πειραμάτων (θερμοκρασιακό εύρος 600-800 °C). Τόσο κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της ανόδου της θερμοκρασίας, όσο και κατά την ψύξη, η παρουσία μίας, σχετικά χαμηλής, ροής αδρανούς διαμέσου του εσωτερικού, καθώς επίσης και του εξωτερικού θαλάμου, ήταν ύψιστης σημασίας, καθότι συνέβαλλε σημαντικά στην ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας. Τα σύρματα Pt για την ηλεκτρική διασύνδεση των ηλεκτροδίων της κυψέλης με τον ηλεκτροχημικό εξοπλισμό, τα οποία επικαλύπτονται από σωλήνα αλουμίνιας ώστε να μην αλληλεπιδρούν με το αντιδρών μίγμα, συνδέονται στις κατάλληλες υποδοχές της βάσης του αντιδραστήρα και στη συνέχεια, το άλλο (ελεύθερο) άκρο τους, εφαρμόζεται, κατά αντιστοιχία, στα ηλεκτρόδια της μοναδιαίας κυψέλης. Συγκεκριμένα, το ένα σύρμα εφαρμόζει στο κάτω μέρος της ανόδου μέσα στον εσωτερικό σωλήνα και το δεύτερο, στο επάνω μέρος της κυψέλης (κάθοδος), μεταξύ του σωλήνα υποστήριξης και του εξωτερικού θαλάμου. Επιπλέον, χρησιμοποιείται ένα σύστημα, σχετικά ανθεκτικών, ελατηρίων συγκράτησης, τα οποία συμβάλλουν αφενός, στη συγκράτηση του όλου συστήματος και αφετέρου, στη διατήρηση καλής επαφής μεταξύ των συρμάτων (συλλεκτών ρεύματος) Pt και των ηλεκτροδίων στην επιφάνεια της κυψέλης, καθώς επίσης και στην επίτευξη ικανοποιητικής φραγής μεταξύ των δύο θαλάμων.

10.2.4 Ηλεκτροχημικές μετρήσεις και τεχνικές χαρακτηρισμού

Όπως προαναφέρθηκε, ο καταλύτης Co/CeO₂, παρουσίασε τα βέλτιστα αποτελέσματα καταλυτικής ενεργότητας και σταθερότητας και ως εκ τούτου, χρησιμοποιήθηκε ως ανοδικό ηλεκτρόδιο σε εφαρμογές κυψελών καυσίμου αγωγών πρωτονίων, κατά την τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, ισο-οκτανίου/H₂O και αιθανόλης/H₂O.

Για τις ανάγκες της διεξαγωγής των ηλεκτροχημικών μετρήσεων, η άνοδος του κελλίου Co-CeO₂/BZY/Ag, τροφοδοτήθηκε με τρία διαφορετικά μίγματα: H₂, ισο-οκτάνιο/H₂O και αιθανόλη/H₂O, ενώ στην πλευρά της καθόδου, η οποία αποτελούνταν από Ag, τροφοδοτήθηκαν είτε μίγματα αδρανούς (Ar), στην περίπτωση που το κελίο λειτουργούσε ως ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας μεμβράνης, ή αέρας, στις περιπτώσεις της λειτουργίας κυψέλης καυσίμου.

Οι τεχνικές ηλεκτροχημικού χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν, αφορούσαν τη μελέτη των φαινομένων πόλωσης, της φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης και τέλος, τις μετρήσεις κυψέλης καυσίμου.

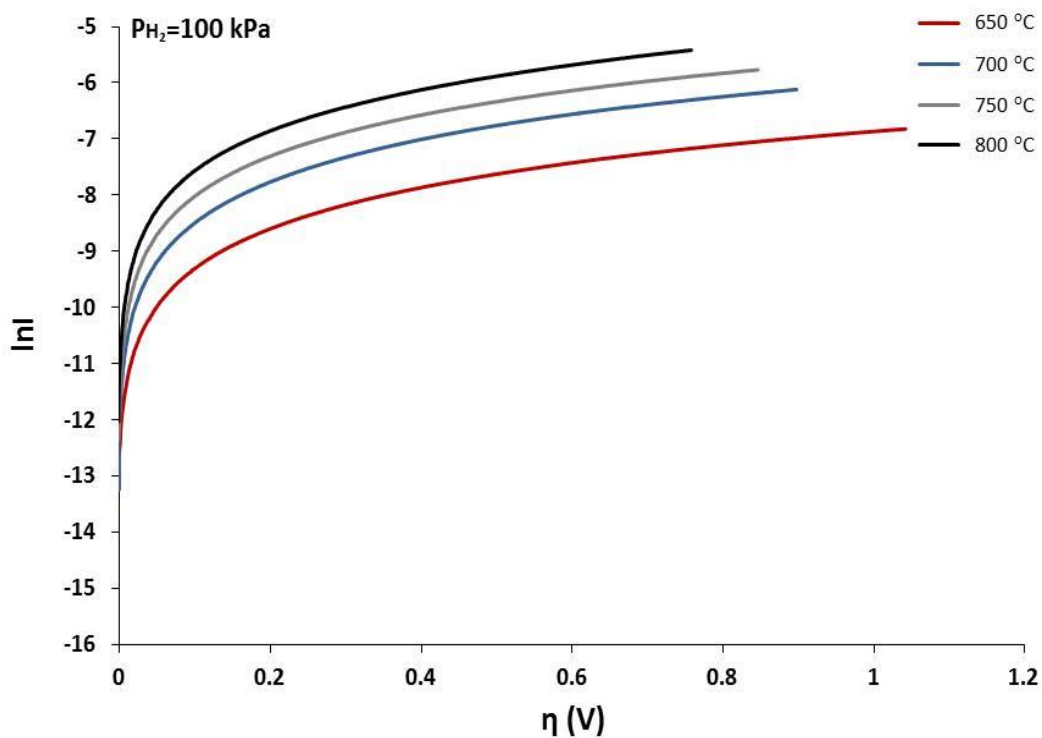
Ηλεκτροχημικές μετρήσεις κατά την ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, ισο-οκτανίου/ H_2O και αιθανόλης/ H_2O σε κεραμική κυψέλη πρωτονιακής αγωγιμότητας

Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι βάσει των προαναφερθέντων μετρήσεων, προσδιορίστηκαν επίσης οι τιμές ορισμένων σημαντικών ηλεκτροχημικών παραμέτρων που παρέχουν πληροφορίες για την αγωγιμότητα του κελλίου, καθώς επίσης και για το μηχανισμό της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου και οι οποίες σχετίζονται με την πυκνότητα ανταλλαγής ρεύματος (I_0), το συντελεστή μεταφοράς φορτίου, την ολική αντίσταση (R_{ohmic}) και την αντίσταση του ηλεκτροδίου (R_{EL}) και την πυκνότητα ισχύος, στην περίπτωση των μετρήσεων της κυψέλης καυσίμου.

10.2.4.1 Ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε ο ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός, κατά την τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου-Ar σε μερικές πιέσεις υδρογόνου 5, 10, 20 και 100 kPa και σε ένα εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας 650-800 °C. Τα αποτελέσματα αυτά, χρησιμοποιήθηκαν ως βάση σύγκρισης με τα αντίστοιχα που προέκυψαν κατά την τροφοδοσία μιγμάτων ισο-οκτανίου/ H_2O και αιθανόλης/ H_2O στην άνοδο της κυψέλης.

Στο Σχήμα 10.6, παριστάνονται οι απαλλαγμένες ωμικής πτώσης τάσης καμπύλες $\ln(I)$ - η κατά την ανοδική λειτουργία της κυψέλης Co-CeO₂/BZY.



Σχήμα 10.6: Διάγραμμα Tafel. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{\text{H}_2}=100 \text{ kPa}$, $T=650-800 \text{ }^\circ\text{C}$, Τροφοδοσία Ar στην κάθοδο.

Κεφάλαιο 10^ο

Οι τιμές της υπέρτασης, η , οι οποίες παριστάνονται στον οριζόντιο άξονα, προκύπτουν από τις αντίστοιχες τιμές των πειραματικών δεδομένων αφαιρώντας την ωμική πτώση τάσης του κελλίου.

Η συνολική υπέρταση ενός κελλίου η_{cell} (ή η_{WC}), ορίζεται ως το άθροισμα της ανοδικής και καθοδικής υπέρτασης. Χρησιμοποιώντας την ορολογία των ηλεκτροδίων εργασίας και μέτρησης, αντί του καθοδικού και ανοδικού προκύπτει:

$$\eta_{\text{cell}} = \eta_{\text{WC}} = V_{\text{WC}} - V_{\text{WC}}^{\circ} \quad (10.1)$$

όπου V_{WC} και V_{WC}° : η διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και μέτρησης σε συνθήκες κλειστού και ανοικτού κυκλώματος αντίστοιχα

Η Εξίσωση (10.1), μπορεί επίσης να γραφεί ισοδύναμα:

$$\eta_{\text{WC}} = \eta_{\text{W}} + \eta_{\text{C}} + \eta_{\text{ohmic, WC}} \quad (10.2)$$

όπου

η_{W} : η υπέρταση του ηλεκτροδίου εργασίας

η_{C} : η υπέρταση του ηλεκτροδίου μέτρησης

$\eta_{\text{ohmic, WC}}$: η ωμική υπέρταση μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και μέτρησης

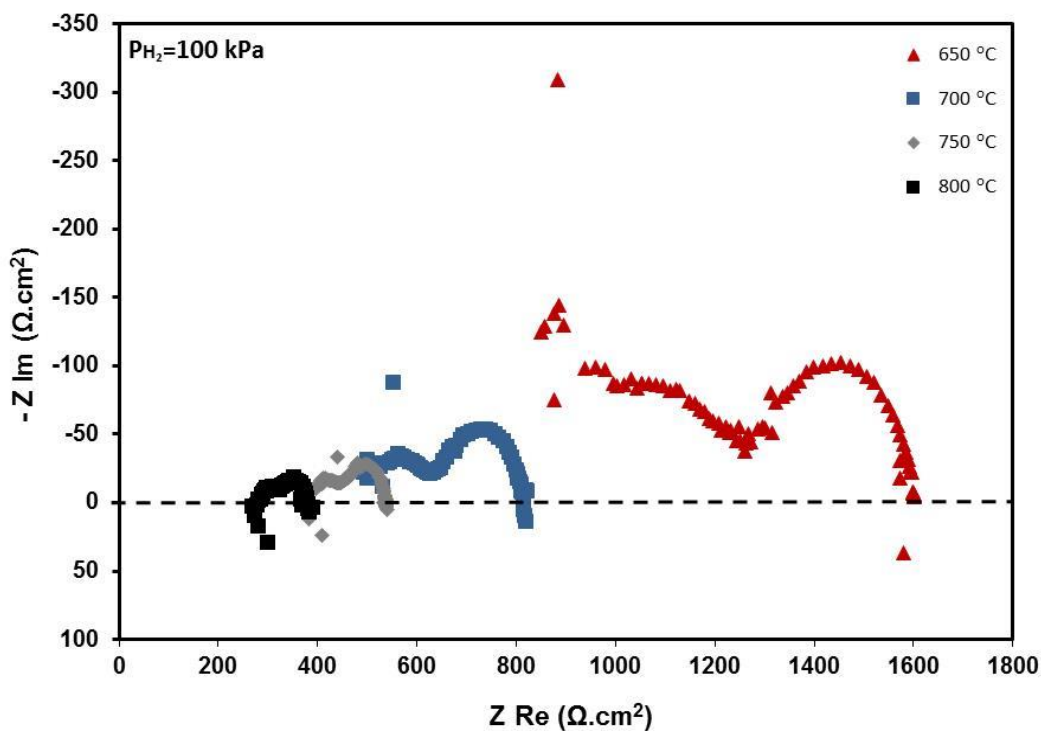
Η ωμική υπέρταση μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και μέτρησης, ισούται με το ρεύμα I που διαρρέει το κελλί επί την ωμική αντίσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και μέτρησης R_{WC} (ή R_{ohmic}), σύμφωνα με το νόμο του Ohm:

$$\eta_{\text{ohmic, WC}} = I \cdot R_{\text{WC}} \quad (\text{ή } I \cdot R_{\text{ohmic}}) \quad (10.3)$$

Η ωμική αντίσταση R_{WC} (ή R_{ohmic}), μπορεί να υπολογιστεί με διάφορες τεχνικές. Στα εν λόγω ηλεκτροχημικά πειράματα, οι τιμές της R_{ohmic} , προέκυψαν από τα φάσματα εμπέδησης (σύνθετης αντίστασης) εναλλασσόμενου ρεύματος (A.C impedance) και πιο συγκεκριμένα, από την προβολή του πρώτου σημείου του τόξου της εμπέδησης στον άξονα των x , ενώ η τιμή της αντίστασης του ηλεκτροδίου (R_{EL}), αντιστοιχεί στο πλάτος του τόξου.

Ηλεκτροχημικές μετρήσεις κατά την ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, ισο-οκτανίου/ H_2O και αιθανόλης/ H_2O σε κεραμική κυψέλη πρωτονιακής αγωγιμότητας

Στην άνοδο, τροφοδοτείται καθαρό H_2 σε μερική πίεση $P_{H_2}=100$ kPa και στην κάθοδο τροφοδοτείται αδρανές (Ar) με συνολική ογκομετρική ροή εισόδου στην άνοδο και στην κάθοδο σταθερή και ίση με 50 cm^3/min . Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις, διεξήχθησαν στο θερμοκρασιακό εύρος των $650-800^\circ C$. Στις συγκεκριμένες συνθήκες, οι πειραματικές τιμές $\ln(I)-\eta$, παρουσιάζουν τη μορφή τυπικών διαγραμμάτων Tafel, σε όλο το εύρος των εφαρμοζόμενων υπερτάσεων, ενώ δεν παρατηρείται αναστροφή της τάσης αυτής προς την εμφάνιση οριακών ρευμάτων. Στο Σχήμα 10.7, απεικονίζονται τα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και ατμοσφαιρών στην άνοδο και στην κάθοδο.



Σχήμα 10.7: Επίδραση της θερμοκρασίας στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{H_2}=100$ kPa, $T=650-800$ °C, Τροφοδοσία Ar στην κάθοδο.

Τόσο οι τιμές του φαινόμενου ανοδικού συντελεστή μεταφοράς φορτίου α_a , όσο και οι τιμές της πυκνότητας ανταλλαγής ρεύματος (I_0), υπολογίστηκαν, κατά τρόπο γραφικό, Πιο λεπτομερώς, οι τιμές του α_a , προσδιορίστηκαν από την κλίση των τμημάτων Tafel, για τιμές υπερτάσης που κομούνται στη γραμμική περιοχή (περίπου για $\eta=0.15-0.4$) ή την προσομοίωση της I-η καμπύλης από την εξίσωση Butler-Volmer, ενώ οι τιμές του I_0 , από την τεταγμένη επί την αρχή για $\eta=0$. Τα δεδομένα παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.1. Η ενέργεια ενεργοποίησης του ρεύματος ανταλλαγής κατά την τροφοδοσία H_2 , υπολογίστηκε

περίπου ίση με 22.6 kcal/mol (Σχήμα 10.6). Επίσης, στον Πίνακα 10.1, παρατίθενται και οι τιμές της ολικής ωμικής αντίστασης (R_{ohmic}), καθώς και της αντίστασης του ηλεκτροδίου (R_{EL}), οι οποίες προέκυψαν, όπως προαναφέρθηκε, από τα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης.

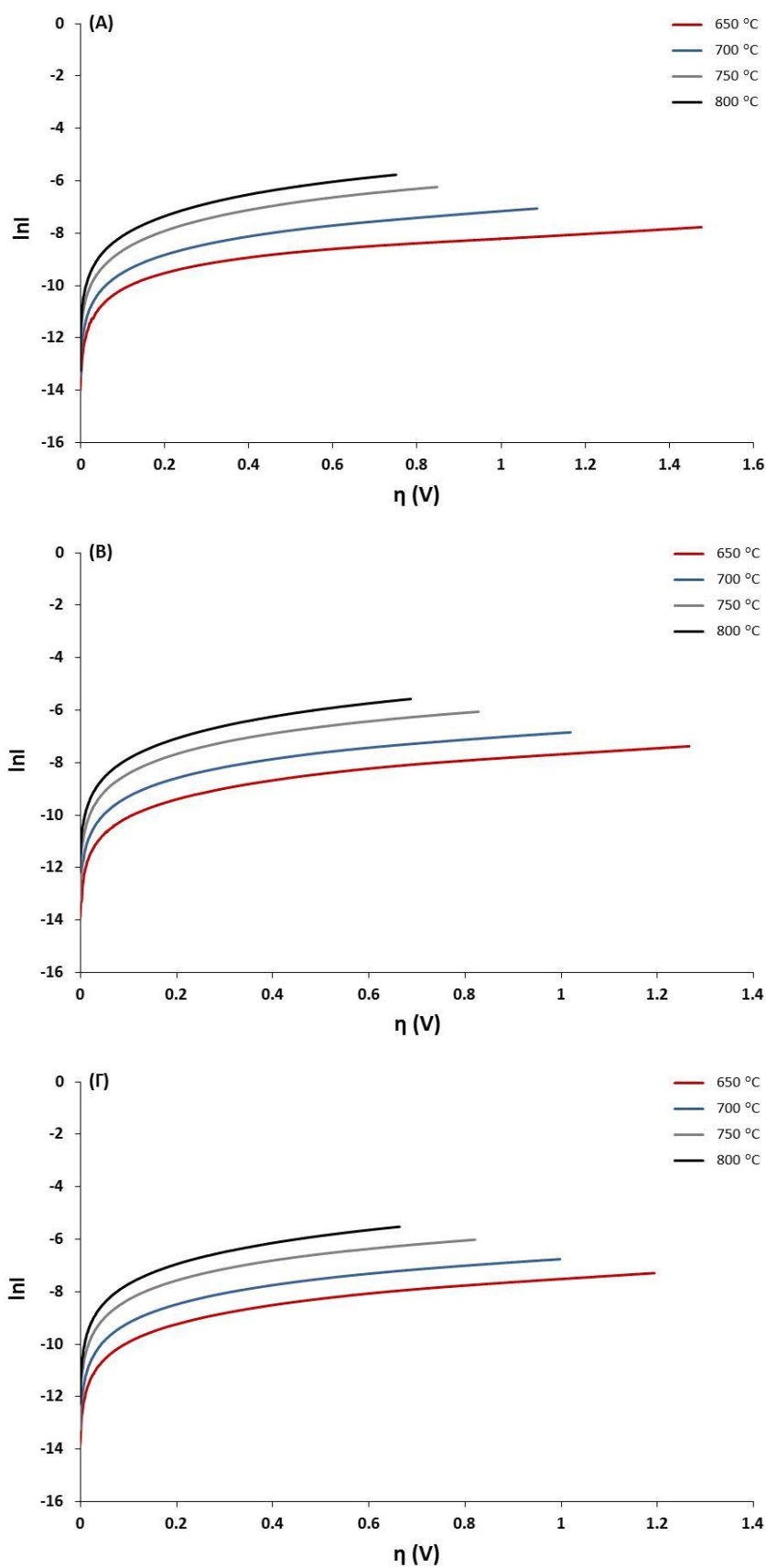
Πίνακας 10.1: Ηλεκτροχημικές παράμετροι. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{H_2}=100$ kPa, $T=650-800$ °C, Τροφοδοσία Ar στην κάθοδο.

T (°C)	R_{Ohmic} ($\Omega.cm^2$)	R_{EL} ($\Omega.cm^2$)	P_{H_2} (kPa)	I_0 (mA/cm ²)	α_a
650	876.5	722	100	0.083	0.32
700	500.7	313.0	100	0.186	0.34
750	368.7	168.3	100	0.302	0.35
800	279.6	98.5	100	0.476	0.37
E_{act} (kcal/mol)	14.8	26.0	-	22.6	-

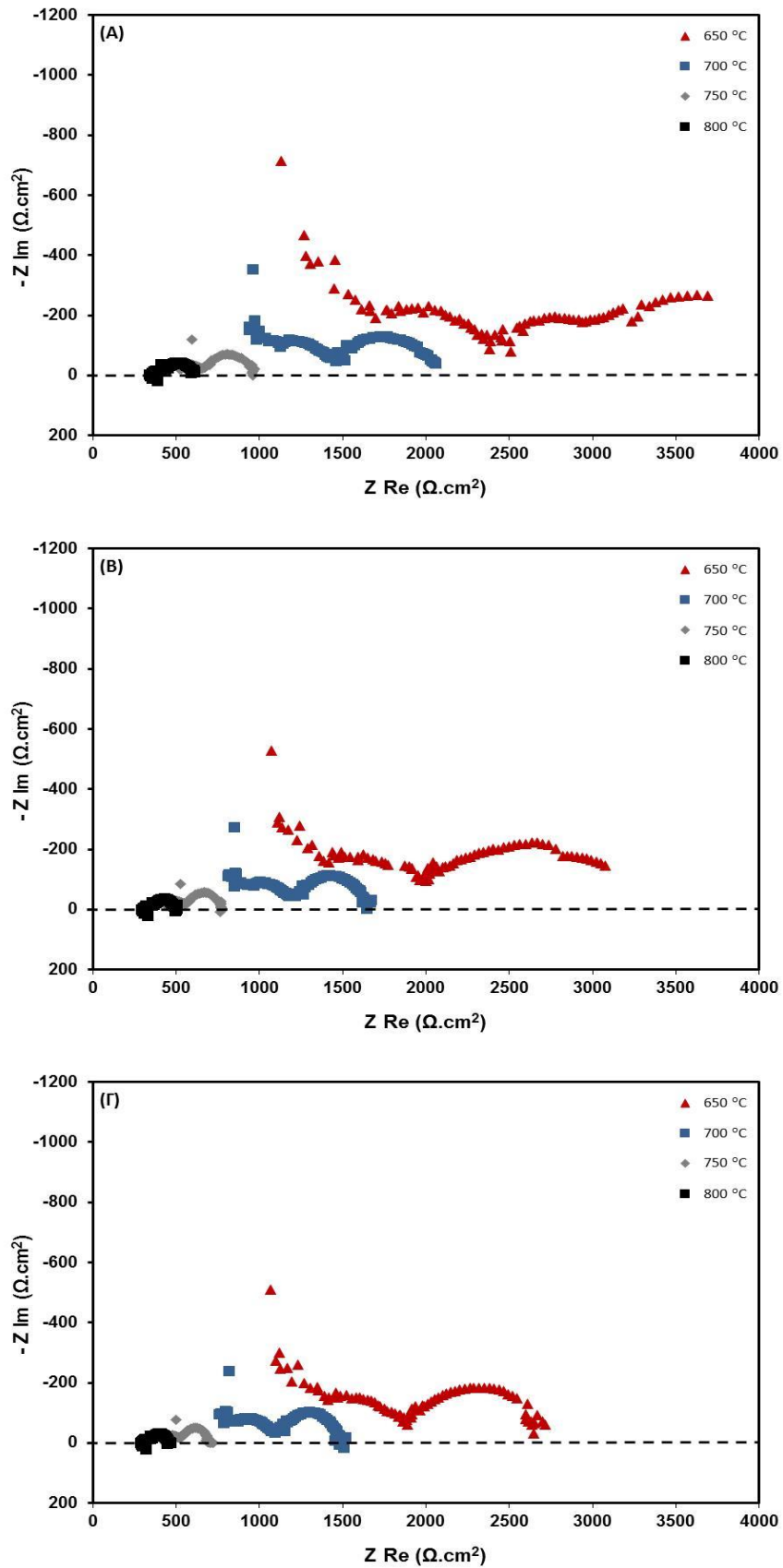
Είναι φανερό ότι με αύξηση της θερμοκρασίας, η αγωγιμότητα αυξάνεται, γεγονός που επιβεβαιώνεται τόσο από την πτώση των τιμών των ανίστοιχων αντιστάσεων (R_{ohmic} και R_{EL}), όσο και από τις τιμές των πυκνοτήτων ρεύματος ανταλλαγής, οι οποίες επίσης αυξάνονται με τη θερμοκρασία. Επιπλέον, από τη σύγκριση των ενεργειών ενεργοποίησης των δύο τύπων αντιστάσεων, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας, είναι πιο έντονη στην περίπτωση της αντίστασης του ηλεκτροδίου ($E_{act.}=26$ kcal/mol), σε σχέση με τη συνολική ωμική αντίσταση του κελλίου ($E_{act.}=14.8$ kcal/mol). Το γεγονός αυτό, υποδηλώνει ότι η αύξηση της θερμοκρασίας επηρεάζει περισσότερο την ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα του ανοδικού ηλεκτροδίου για την αντίδραση μεταφοράς φορτίου του H_2 προς πρωτόνια, παρά την πρωτονιακή αγωγιμότητα του στερεού ηλεκτρολύτη, BZY. Από την άλλη μεριά, τα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, παρουσιάζουν παρόμοιο σχήμα. Συγκεκριμένα, αποτελούνται από δύο τόξα, ένα σε υψηλές συχνότητες και ένα δεύτερο σε χαμηλές συχνότητες. Τα φάσματα αυτά, είναι δυνατό να αποδοθούν (όπως αναφέρεται εκτενέστερα παρακάτω) κατά αντιστοιχία σε συγκεκριμένες φυσικοχημικές διεργασίες, οι οποίες λαμβάνουν χώρα στην άνοδο και στην κάθοδο.

Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να αναφερθεί ότι παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στις περιπτώσεις κατά τις οποίες τροφοδοτήθηκαν στην άνοδο μίγματα H_2 (αραιωμένα σε Ar) σε μερικές πιέσεις 5, 10 και 20 kPa.

Ηλεκτροχημικές μετρήσεις κατά την ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, ισο-οκτανίου/ H_2O και αιθανόλης/ H_2O σε κεραμική κυψέλη πρωτονιακής αγωγιμότητας



Σχήμα 10.8: Διάγραμμα Tafel. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{H_2}=5$ (A), 10 (B), 20 (Γ) kPa, $T=650-800$ °C, Τροφοδοσία Ar στην κάθοδο.

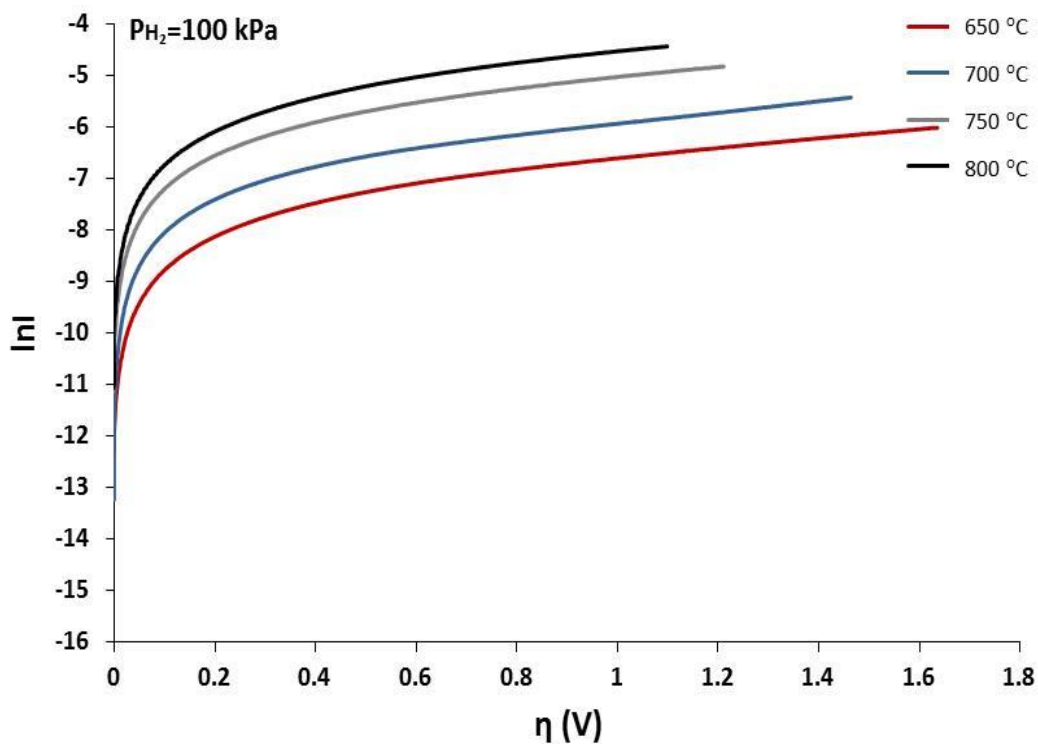


Σχήμα 10.9: Επίδραση της θερμοκρασίας στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης. Συνθήκες αντίδρασης: P_{H₂}=5 (A), 10 (B), 20 (Γ) kPa, T=650-800 °C, Τροφοδοσία Ar στην κάθοδο.

Ηλεκτροχημικές μετρήσεις κατά την ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, ισο-οκτανίου/ H_2O και αιθανόλης/ H_2O σε κεραμική κυψέλη πρωτονιακής αγωγιμότητας

Για καθεμία από τις προαναφερθείσες περιπτώσεις, η εξάρτηση της υπέρτασης (η) από το λογάριθμο της πυκνότητας ρεύματος ($\ln I$), φαίνεται στο Σχήμα 10.8, ενώ τα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, από τα οποία προέκυψαν οι τιμές των ηλεκτροχημικών παραμέτρων των αντιστάσεων (R_{ohmic} , R_{EL}), της πυκνότητας ανταλλαγής ρεύματος (I_0) και του ανοδικού συντελεστή μεταφοράς φορτίου (α_a), αποτυπώνονται, αντίστοιχα, στο Σχήμα 10.9.

Στο Σχήμα 10.10, παρουσιάζονται οι απαλλαγμένες ωμικής πτώσης τάσης καμπύλες $\ln(I)$ - η της διεπιφάνειας $\text{Co-CeO}_2/\text{BZY}$, για την περίπτωση κατά την οποία τροφοδοτήθηκε στην κάθοδο αέρας.

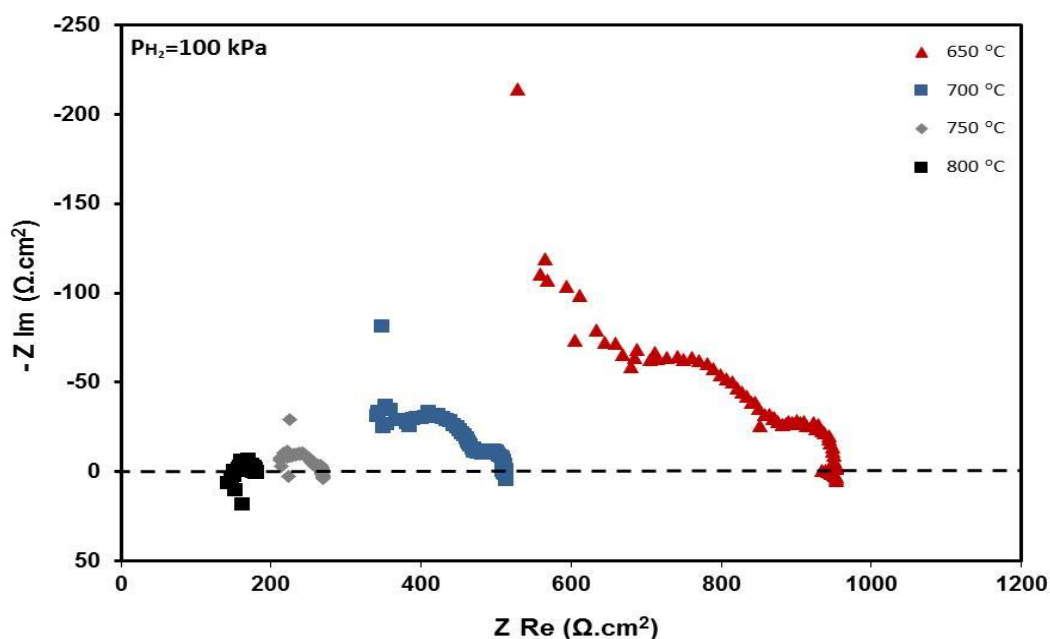


Σχήμα 10.10: Διάγραμμα Tafel. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{\text{H}_2}=5, 10, 20 \text{ kPa}$, $T=650\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

Στο Σχήμα 10.11, απεικονίζονται τα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, τα οποία εξήχθησαν κατά την τροφοδοσία καθαρού H_2 ($P_{\text{H}_2}=100 \text{ kPa}$) στην άνοδο και αέρα στην κάθοδο και σε θερμοκρασίες λειτουργίας από 650 έως και 800 $^\circ\text{C}$.

Όπως προκύπτει από τις τιμές των αντίστοιχων ηλεκτροχημικών παραμέτρων (Πίνακας 10.2), η παρουσία του αέρα στην κάθοδο, φαίνεται ότι ευνοεί, γενικότερα, την αγωγιμότητα

του κελλίου, αφού τόσο οι τιμές των αντιστάσεων (R_{ohmic} και R_{EL}), όσο και οι τιμές της πυκνότητας ανταλλαγής ρεύματος (I_0), ήταν βελτιωμένες, σε σύγκριση με την περίπτωση παρουσίας Ar. Επιπροσθέτως, η επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας στην κάθοδο, είναι πιο έντονη στην περίπτωση της αντίστασης του ηλεκτροδίου (R_{EL}), σε σχέση με την ωμική αντίσταση (R_{ohmic}), γεγονός το οποίο αποδεικνύεται και από τις αντίστοιχες τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης, οι οποίες υπολογίστηκαν ίσες με 34.7 και 17.4 kcal/mol, αντίστοιχα. Επιπλέον, από τις τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης των δύο αντιστάσεων, προκύπτει το συμπέρασμα ότι από την εισαγωγή αέρα στην κάθοδο, επηρεάζεται, κατά κύριο λόγο, η αντίσταση του ηλεκτροδίου (R_{EL}), η οποία, όπως προαναφέρθηκε, προσδιορίζεται από το πλάτος των δύο τόξων. Συγκεκριμένα, από τα δύο τόξα τα οποία εμφανίζονται, αυτό που φαίνεται να επηρεάζεται κυρίως, είναι το 2^ο τόξο στις χαμηλές συχνότητες, το οποίο συνεπώς θα μπορούσε να αποδοθεί σε διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην κάθοδο. Λαμβάνοντας υπόψη τις συχνότητες των δύο τόξων θα ήταν δυνατό οι αλλαγές στο 1^ο τόξο να αποδοθούν στην ηλεκτροχημική αναγωγή του οξυγόνου του αέρα από τα πρωτόνια, ενώ οι αλλαγές στο 2^ο τόξο σε φαινόμενα διάχυσης στην κάθοδο. Επίσης, είναι εμφανές ότι σε σχέση με την περίπτωση της παρουσίας Ar στην κάθοδο, οι τιμές των ανοδικών συντελεστών μεταφοράς φορτίου (α_a), είναι σχετικά μικρότερες, ενώ και στις δύο περιπτώσεις τροφοδοσίας, οι τιμές τους, παρουσίασαν ανοδική τάση, με αύξηση της θερμοκρασίας.



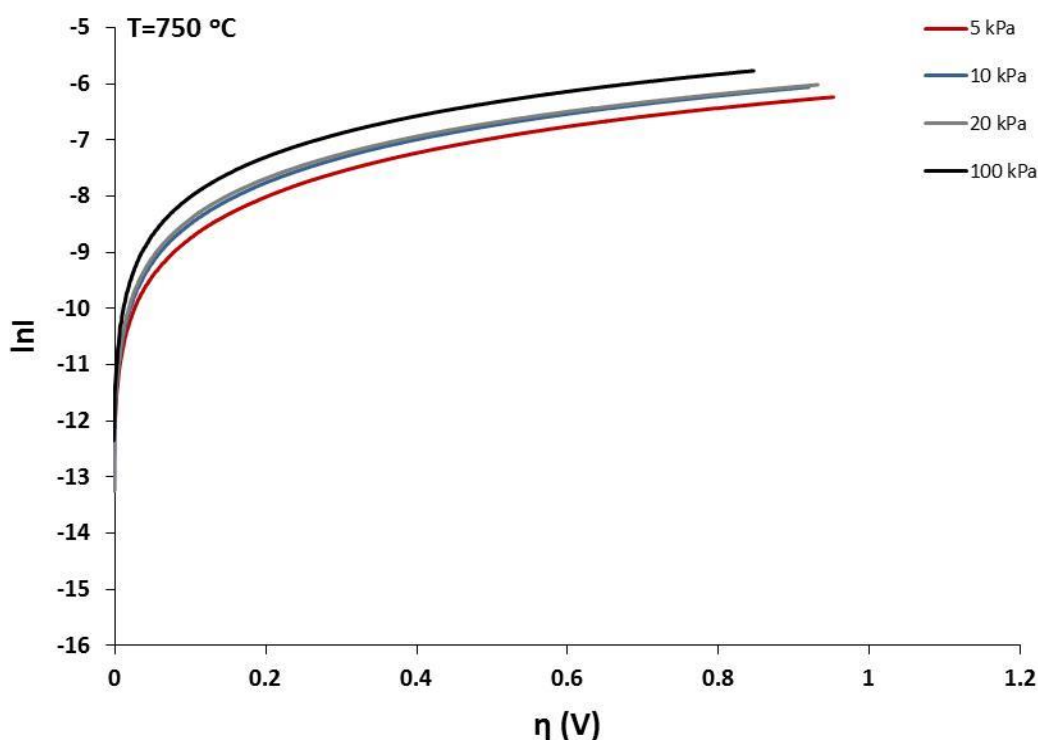
Σχήμα 10.11: Επίδραση της θερμοκρασίας στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{H_2}=5, 10, 20$ kPa, $T=650-800$ °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

Ηλεκτροχημικές μετρήσεις κατά την ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, ισο-οκτανίου/H₂O και αιθανόλης/H₂O σε κεραμική κυψέλη πρωτονιακής αγωγιμότητας

Πίνακας 10.2: Ηλεκτροχημικές παράμετροι. Συνθήκες αντίδρασης: P_{H₂}=100 kPa, T=650-800 °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

T (°C)	R _{Ohmic} (Ω.cm ²)	R _{EL} (Ω.cm ²)	P _{H₂} (kPa)	I ₀ (mA/cm ²)	α _a
650	559.2	386.1	100	0.143	0.28
700	340.7	169.6	100	0.301	0.29
750	213.3	55.2	100	0.698	0.31
800	149.7	29.7	100	1.093	0.33
<i>E_{act.} (kcal/mol)</i>	<i>17.4</i>	<i>34.7</i>	-	<i>27.4</i>	-

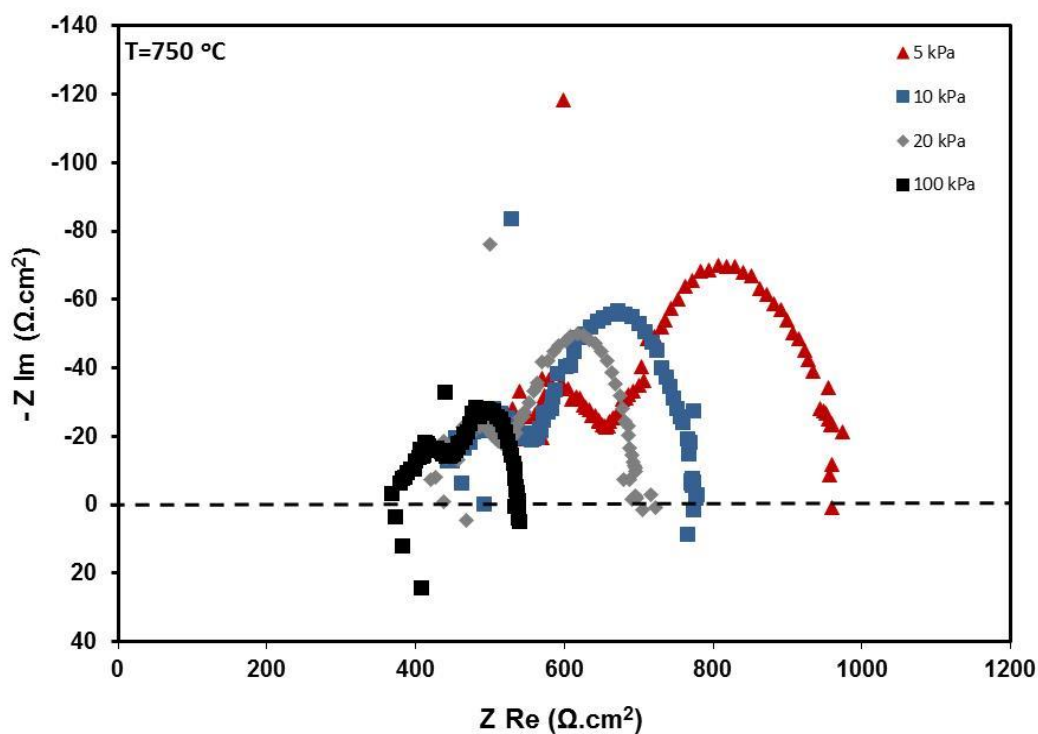
Σε ένα επόμενο στάδιο της παρούσας μελέτης, διερευνήθηκε η επίδραση της μερική πίεσης του υδρογόνου. Στο πλαίσιο αυτό, διεξήχθησαν ηλεκτροχημικές μετρήσεις στη θερμοκρασία των 750 °C, μεταβάλλοντας τη μερική πίεση του υδρογόνου από 5 σε 10, 20 και 100 kPa.



Σχήμα 10.12: Διάγραμμα Tafel. Συνθήκες αντίδρασης: P_{H₂}=5, 10, 20, 100 kPa, T=750 °C, Τροφοδοσία Ar στην κάθοδο.

Στο Σχήμα 10.12, αποτυπώνεται η εξάρτηση της υπέρτασης (η) από το λογάριθμο της πυκνότητας ρεύματος (ln I) στη θερμοκρασία των 750 °C και σε μερικές πιέσεις υδρογόνου (P_{H₂}) 5, 10, 20 και 100 kPa κατά την τροφοδοσία Ar στην κάθοδο, ενώ το Σχήμα 10.13,

απεικονίζει τα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας, μερικής πίεσης υδρογόνου και τροφοδοσίας καθόδου. Στον Πίνακα 10.3, παρουσιάζονται οι σχετικές τιμές των ηλεκτροχημικών παραμέτρων, καθώς και η εξάρτηση των αντιστάσεων (R_{ohmic} και R_{EL}) και της πυκνότητας ανταλλαγής ρεύματος (I_0) από τη μερική πίεση του υδρογόνου.



Σχήμα 10.13: Επίδραση της μερικής πίεσης του υδρογόνου (P_{H_2}) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{H_2}=5, 10, 20, 100$ kPa, $T=750$ °C, Τροφοδοσία Ar στην κάθοδο.

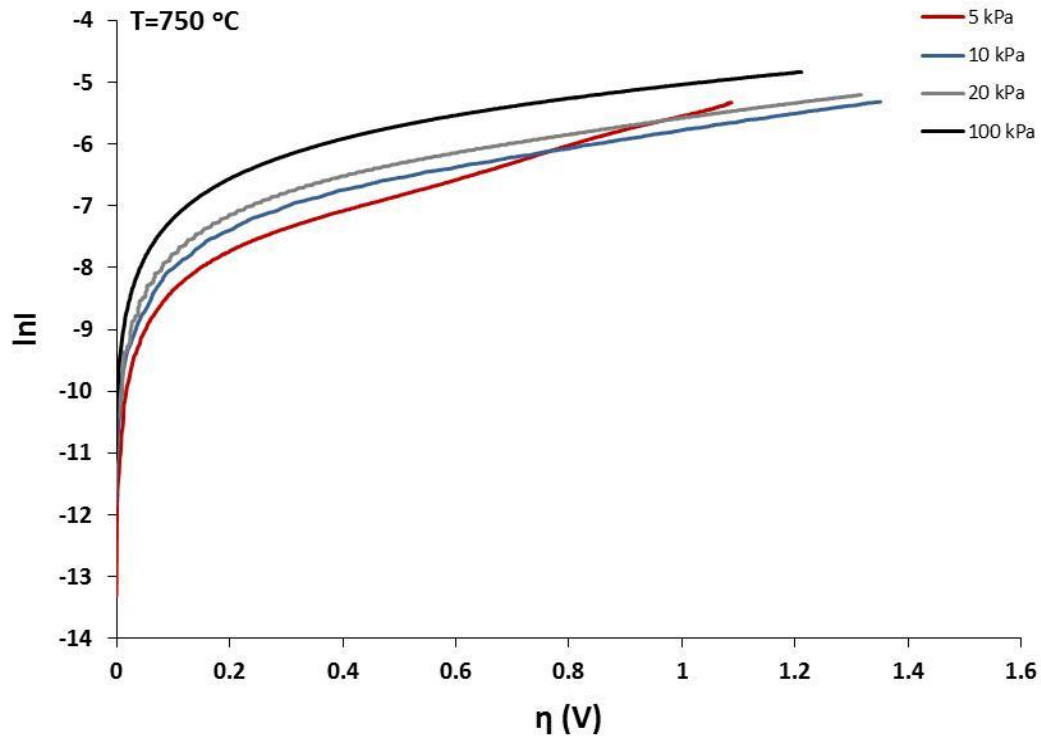
Είναι προφανές ότι η αύξηση της μερικής πίεσης του υδρογόνου, οδηγεί σε αύξηση της αγωγιμότητας του κελλίου. Επίσης, οι τιμές του ανοδικού συντελεστή μεταφοράς φορτίου (α_a), δεν επηρεάζονται από τη μερική πίεση του υδρογόνου, αλλά παραμένουν σταθερές και περίπου ίσες με 0.36 (κατά μέσο όρο), υποδηλώνοντας ότι ο μηχανισμός αντίδρασης μεταφοράς φορτίου δεν επηρεάζεται από τη μεταβολή της μερικής πίεσης του υδρογόνου. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε αυτή την περίπτωση των πειραμάτων, η αύξηση της μερικής πίεσης του υδρογόνου, είναι πιο έντονη στην αντίσταση του ηλεκτροδίου (R_{EL}), απ' ό τι στη συνολική ωμική αντίσταση (R_{ohmic}) του κελλίου, αφού η εξάρτηση της αντίστασης του ηλεκτροδίου από τη μερική πίεση του υδρογόνου, υπολογίστηκε ίση με 0.30, ενώ η αντίστοιχη της συνολικής αντίστασης βρέθηκε ίση με 0.12. Όσον αφορά την πυκνότητα

Ηλεκτροχημικές μετρήσεις κατά την ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, ισοοκτανίου/ H_2O και αιθανόλης/ H_2O σε κεραμική κυψέλη πρωτονιακής αγωγιμότητας ανταλλαγής ρεύματος (I_0), η αντίστοιχη εξάρτηση από τη μερική πίεση του υδρογόνου, είναι ίση με 0.24. Από την άλλη μεριά, σημαντική είναι και σε αυτή την περίπτωση η επίδραση της μερικής πίεσης του υδρογόνου στο 2^ο τόξο, το οποίο φαίνεται ότι βελτιώνεται σημαντικά, καθώς αυξάνεται η μερική πίεση του υδρογόνου, γεγονός που καταδεικνύει τη διευκόλυνση της διάχυσης του καυσίμου στην τριεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτροδίου, ηλεκτρολύτη και αέριας φάσης (TPB) στην άνοδο. Κατά συνέπεια, από τα μέχρι στιγμής αποτελέσματα, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το 2^ο τόξο που παρουσιάζεται στα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, σχετίζεται με φαινόμενα διάχυσης τόσο στα ηλεκτρόδια της ανόδου, όσο και της κάθόδου.

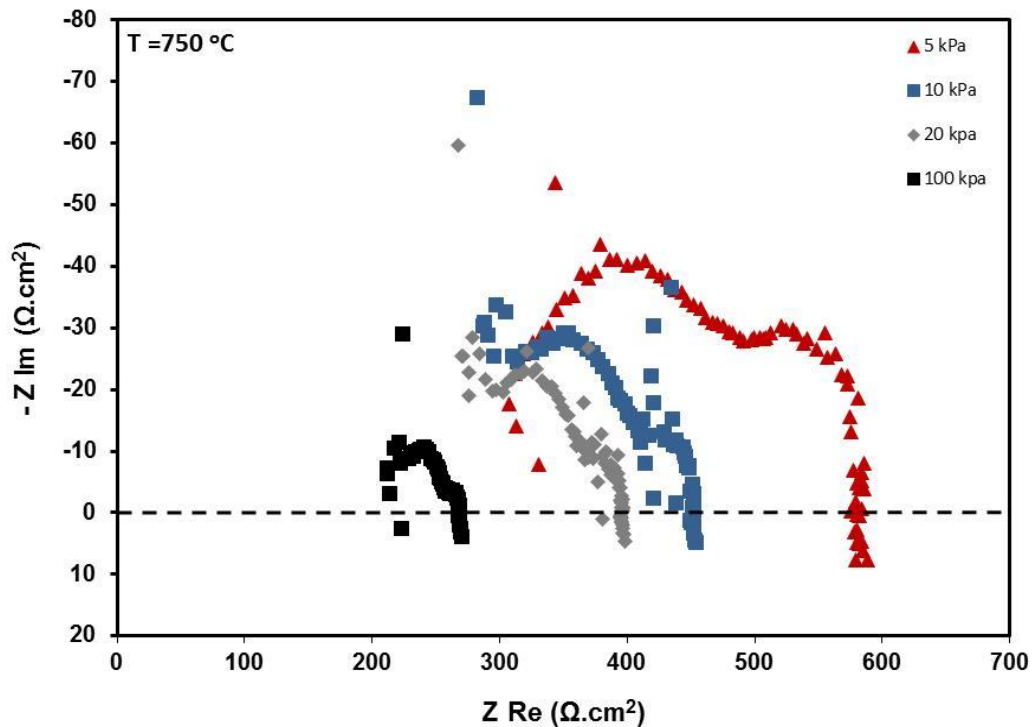
Πίνακας 10.3: Ηλεκτροχημικές παράμετροι. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{H_2}=5, 10, 20, 100$ kPa, $T=750$ °C, Τροφοδοσία Ar στην κάθοδο.

P_{H_2} (kPa)	R_{Ohmic} ($\Omega.cm^2$)	R_{EL} ($\Omega.cm^2$)	I_0 (mA/cm ²)	α_a
5	534.3	425.4	0.141	0.37
10	461.6	311.9	0.183	0.37
20	437.7	259.7	0.203	0.36
100	368.7	168.35	0.302	0.35
<i>Εξάρτηση από P_{H_2}</i>	-0.12	-0.30	0.24	-

Ολοκληρώνοντας τη σειρά των ηλεκτροχημικών πειραμάτων που αφορούν την ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου στο υπό μελέτη κελίο $Co-CeO_2/BZY/Ag$, το οποίο λειτούργησε τόσο ως ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας μεμβράνης, όσο και ως κυψέλη καυσίμου, μελετήθηκε η επίδραση της μερικής πίεσης του υδρογόνου παρουσία αέρα στην κάθοδο στη θερμοκρασία των 750 °C. Το αντίστοιχο διάγραμμα Tafel, καθώς επίσης και τα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, απεικονίζονται στα Σχήματα 10.14 και 10.15 αντίστοιχα. Παρατηρήθηκε (Πίνακας 10.4), ότι η αύξηση της μερικής πίεσης του υδρογόνου επιφέρει, αντίστοιχα, αύξηση της αγωγιμότητας. Ακόμη, η επίδραση της μερικής πίεσης του υδρογόνου παρουσία αέρα στην κάθοδο, παρουσιάζεται, για ακόμα μία φορά, εντονότερη στην αντίσταση του ηλεκτροδίου (η εξάρτηση από τη P_{H_2} βρέθηκε ίση με 0.49), συγκρινόμενη τόσο με τη συνολική αντίσταση του κελτίου (η εξάρτηση από τη P_{H_2} βρέθηκε ίση με 0.14), όσο και με την αντίστοιχη τιμή της κατά την τροφοδοσία Ar στην κάθοδο, όπου η εξάρτηση από τη P_{H_2} βρέθηκε ίση με 0.30.



Σχήμα 10.14: Διάγραμμα Tafel. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{H_2}=5, 10, 20, 100\text{ kPa}$, $T=750\text{ }^{\circ}\text{C}$, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.



Σχήμα 10.15: Επίδραση της μερικής πίεσης του υδρογόνου (P_{H_2}) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{H_2}=5, 10, 20, 100\text{ kPa}$, $T=750\text{ }^{\circ}\text{C}$, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

Ηλεκτροχημικές μετρήσεις κατά την ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, ισοοκτανίου/ H_2O και αιθανόλης/ H_2O σε κεραμική κυψέλη πρωτονιακής αγωγιμότητας. Ωστόσο όμως, οι τιμές των αντιστάσεων στα εν λόγω πειράματα, στα οποία διερευνήθηκε η επίδραση της μερικής πίεσης του υδρογόνου στις τιμές των ηλεκτροχημικών παραμέτρων, είναι φανερά μειωμένες, κατά την τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο, σε σύγκριση με την περίπτωση κατά την οποία τροφοδοτήθηκε στην κάθοδο Ar, κάτι το οποίο παρατηρήθηκε επίσης και στις μελέτες της επίδρασης της θερμοκρασίας στις τιμές των αντιστάσεων. Αντίθετα, οι τιμές της πυκνότητας ανταλλαγής ρεύματος (I_0), καθώς επίσης και η εξάρτηση του I_0 από τη μερική πίεση του υδρογόνου (η οποία βρέθηκε ίση με 0.38), είναι μεγαλύτερες, σε σχέση με την περίπτωση της τροφοδοσίας Ar στην κάθοδο (όπου η εξάρτηση του I_0 από τη P_{H_2} υπολογίστηκε ίση με 0.24) και στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας. Τέλος, και σε αυτή την περίπτωση, οι τιμές του ανοδικού συντελεστή μεταφοράς φορτίου (α_a), δεν επηρεάζονται από τη μερική πίεση του υδρογόνου, αλλά παραμένουν σταθερές και περίπου ίσες με 0.30 (κατά μέσο όρο).

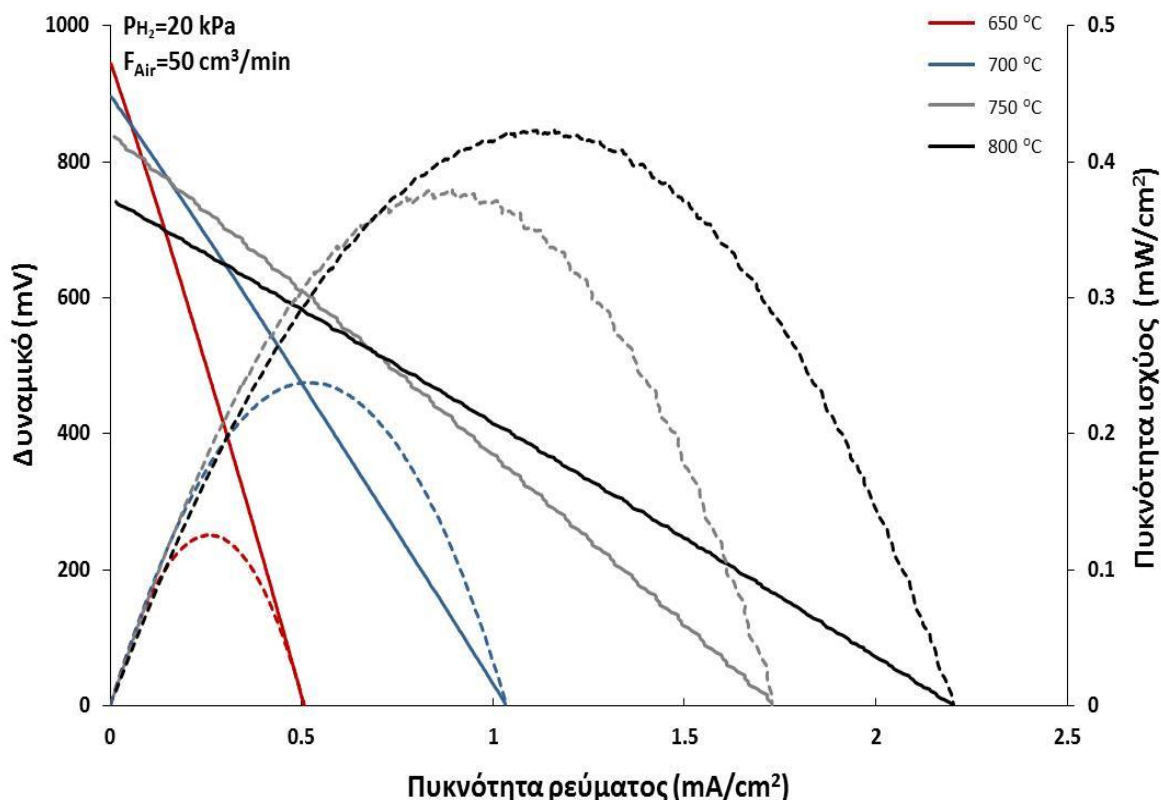
Πίνακας 10.4: Ηλεκτροχημικές παράμετροι. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{H_2}=5, 10, 20, 100$ kPa, $T=750$ °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

P_{H_2} (kPa)	R_{Ohmic} ($\Omega.cm^2$)	R_{EL} ($\Omega.cm^2$)	I_0 (mA/cm ²)	α_a
5	330.2	248.6	0.216	0.31
10	295.4	154.3	0.311	0.30
20	275.6	119.3	0.388	0.30
100	213.3	55.2	0.698	0.31
<i>Εξάρτηση από P_{H_2}</i>	<i>-0.14</i>	<i>-0.49</i>	<i>0.38</i>	<i>-</i>

Γενικότερα, παρατηρήθηκε ότι σε όλες τις μερικές πιέσεις του υδρογόνου (από 5 έως και 100 kPa) που μελετήθηκαν, για όλες τις τιμές υπέρτασης (η) και με τροφοδοσία Ar στην κάθοδο (Σχήματα 10.6 και 10.8), η αύξηση της θερμοκρασίας, οδήγησε σε ταυτόχρονη αύξηση των αντίστοιχων τιμών της προκύπτουσας πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής.

Στα Σχήματα 10.16 και 10.17, απεικονίζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες V-I και P-I για τα μίγματα H_2/Ar με P_{H_2} ίση με 20 και 100 kPa. Γενικά, παρατηρείται ότι η κλίση των καμπυλών V-I μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας και της συγκέντρωσης του υδρογόνου στην τροφοδοσία. Επίσης, η μεταξύ τους γραμμική συσχέτιση, υποδηλώνει ότι οι ωμικές υπερτάσεις υπερσχύουν των υπερτάσεων ενεργοποίησης και συγκέντρωσης.

Επιπλέον, το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, κυμάνθηκε σε σχετικά υψηλά επίπεδα, επιβεβαιώνοντας ότι η φραγή μεταξύ των δύο θαλάμων ήταν ικανοποιητική. Οι τιμές του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος αυξανόταν, κατ' απόλυτη τιμή, με αύξηση της συγκέντρωσης του υδρογόνου στην τροφοδοσία και μειωνόταν με αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας.

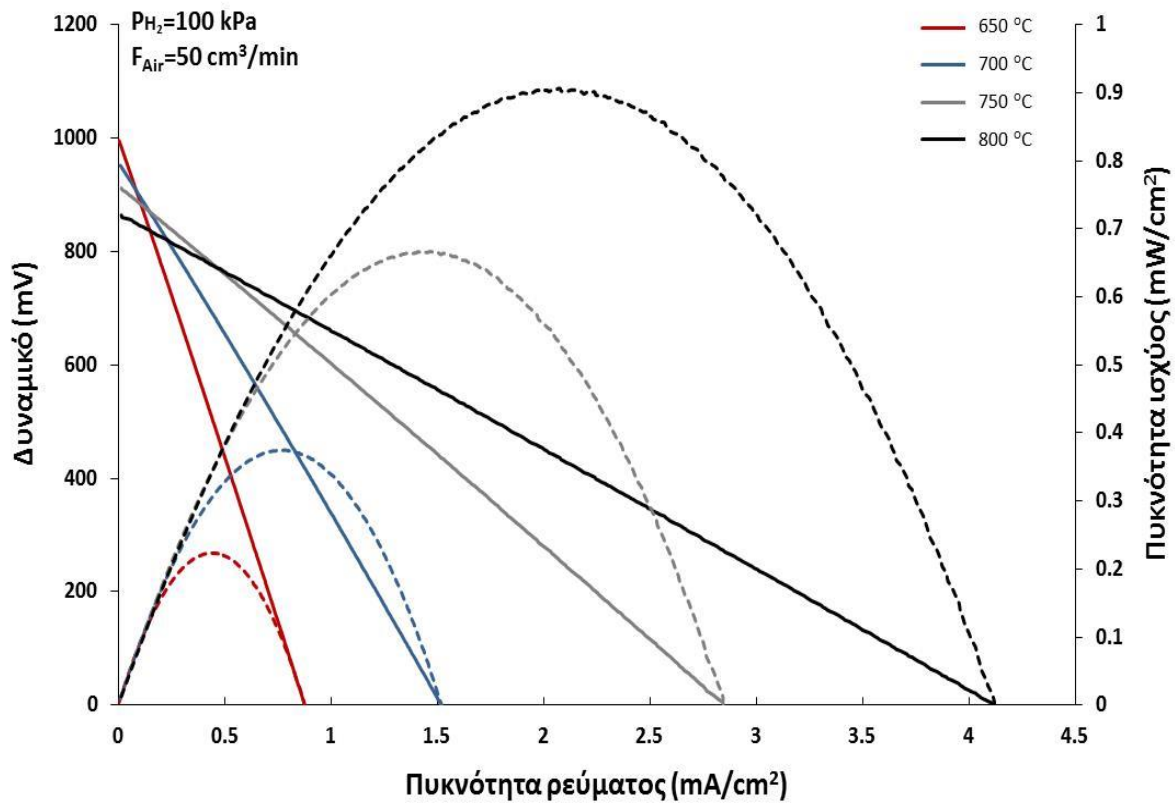


Σχήμα 10.16: Επίδραση της θερμοκρασίας στα χαρακτηριστικά πυκνότητας ρεύματος-δυναμικού (συνεχείς γραμμές) και πυκνότητας ρεύματος-πυκνότητας ισχύος (διακεκομμένες γραμμές) του κελιού. Συνθήκες αντίδρασης: P_{H₂}=20 kPa, T=650-800 °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

Επιπλέον, οι τιμές της πυκνότητας ισχύος αυξήθηκαν σημαντικά, με αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψέλης, ενώ η μέγιστη τιμή της πυκνότητας ισχύος, σημειώθηκε στη θερμοκρασία των 800 °C και κυμαίνονταν περίπου στα 0.4 και 0.9 mW/cm² για μερική πίεση υδρογόνου 20 και 100 kPa, αντίστοιχα. Επιπροσθέτως, θα πρέπει να σημειωθεί ότι τόσο κατά τη λειτουργία της διάταξης ως ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα μεμβράνης, όσο και ως κυψέλη καυσίμου, τα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, έδειξαν συνεισφορές από τις αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου, καθώς επίσης και από φαινόμενα διάχυσης στην άνοδο και στην κάθοδο, ενώ και στις δύο περιπτώσεις λειτουργίας της διάταξης (Σχήματα 10.12 και 10.14), βρέθηκε ότι σε υψηλές θερμοκρασίες (750 °C), η

Ηλεκτροχημικές μετρήσεις κατά την ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, ισο-οκτανίου/ H_2O και αιθανόλης/ H_2O σε κεραμική κυψέλη πρωτονιακής αγωγιμότητας

αύξηση της μερικής πίεσης του υδρογόνου, μειώνει τόσο τις συνολικές ωμικές αντιστάσεις της κυψέλης όσο και του ηλεκτροδίου, ενώ οι τιμές των πυκνοτήτων ανταλλαγής ρεύματος (I_0), αυξήθηκαν με αύξηση της μερικής πίεσης του υδρογόνου.



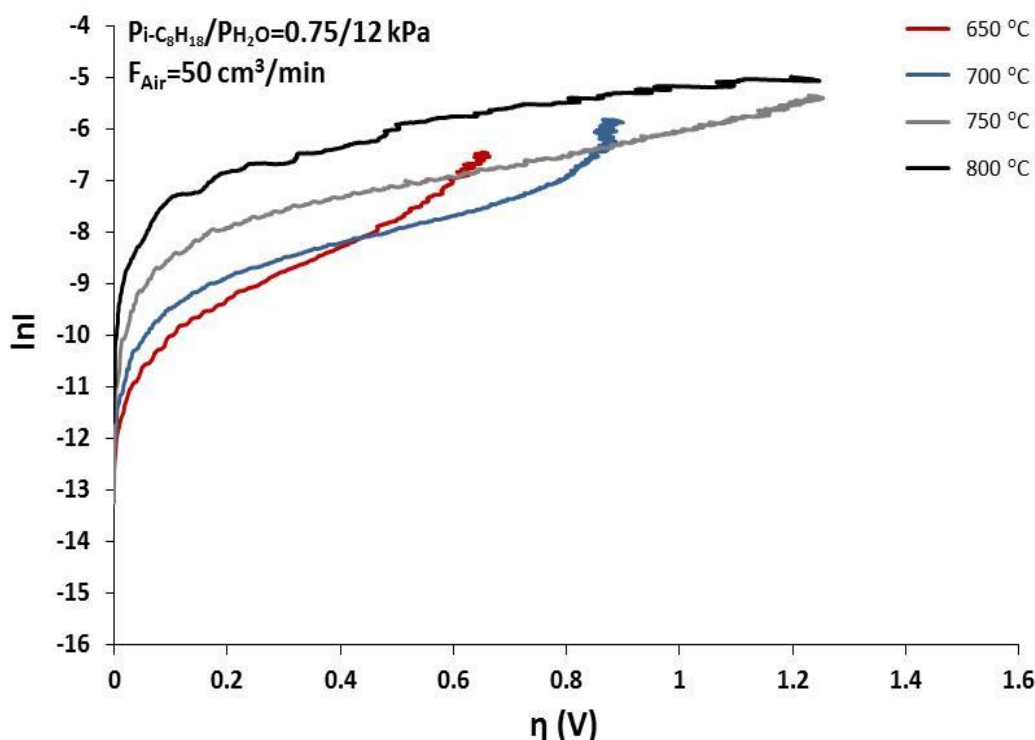
Σχήμα 10.17: Επίδραση της θερμοκρασίας στα χαρακτηριστικά πυκνότητας ρεύματος-δυναμικού (συνεχείς γραμμές) και πυκνότητας ρεύματος-πυκνότητας ισχύος (διακεκομμένες γραμμές) του κελιού. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{H_2}=100$ kPa, $T=650-800$ °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

10.2.4.2 Ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων ισο-οκτανίου/ H_2O

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η διεργασία της εσωτερικής ατμο-αναμόρφωσης μιγμάτων ισο-οκτανίου/ H_2O , σε αντιδραστήρα κυψέλης καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού πρωτονίων, σε αναλογία μερικών πιέσεων $P_{i-C_8H_{18}}$ και P_{H_2O} ίση με 0.75/12, με συνολική ογκομετρική παροχή 50 cm³/min. Η κάθοδος ήταν εκτεθειμένη σε ατμοσφαιρικό αέρα με ογκομετρική ροή σταθερή και ίση με 50 cm³/min, χρησιμοποιώντας ως καταλύτη/ανοδικό ηλεκτρόδιο το Co/CeO₂ και μεταλλικό Ag ως ηλεκτρόδιο καθόδου.

Σε πρώτη φάση, διερευνήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στις αντιστάσεις (συνολική ωμική αντίσταση, αντίσταση του ηλεκτροδίου), στην πυκνότητα ανταλλαγής ρεύματος και

στον ανοδικό συντελεστή μεταφοράς φορτίου. Οι μεταβολές των προαναφερθέντων ηλεκτροχημικών παραμέτρων συναρτήσκει της θερμοκρασίας, αποτυπώνονται στον Πίνακα 10.5, ενώ η εξάρτηση της υπέρτασης από την πυκνότητα ρεύματος, καθώς επίσης και η επίδραση της θερμοκρασίας στα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης για την περίπτωση της ανοδικής τροφοδοσίας μιγμάτων ισο-οκτανίου/ H_2O , παρουσιάζονται στα Σχήματα 10.18 και 10.19, αντίστοιχα.



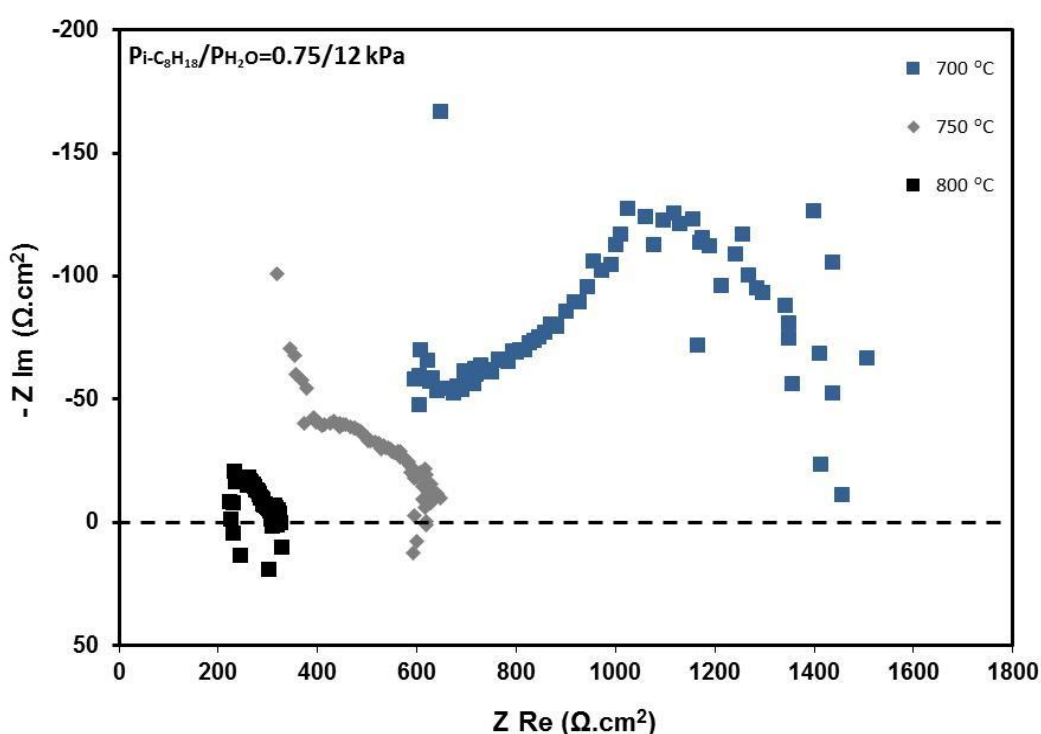
Σχήμα 10.18: Διάγραμμα Tafel. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{i-C_8H_{18}}/P_{H_2O} = 0.75/12 \text{ kPa}$, $T = 650-800 \text{ }^\circ\text{C}$, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

Όπως παρατηρείται (Πίνακας 10.5) από τις τιμές τόσο των αντιστάσεων, όσο και της πυκνότητας ανταλλαγής ρεύματος, η αύξηση της θερμοκρασίας, επιδρά θετικά στην αγωγιμότητα του κελλίου. Ωστόσο όμως, οι τιμές των αντιστάσεων, βρέθηκαν πολύ μεγαλύτερες σε σύγκριση με την περίπτωση της τροφοδοσίας μιγμάτων υδρογόνου στην άνοδο. Αντιστοίχως, οι τιμές της πυκνότητας ανταλλαγής ρεύματος, ήταν χαμηλότερες. Επιπλέον, οι σχετικές ενέργειες ενεργοποίησης οι οποίες αφορούν τη συνολική αντίσταση, την αντίσταση του ηλεκτροδίου και την πυκνότητα ανταλλαγής ρεύματος, υπολογίστηκαν κατά πολύ υψηλότερες (21.2, 44.4 και 38.0 αντιστοίχως), σε σχέση με τις προκείμενες τιμές παρουσία μιγμάτων υδρογόνου (17.4, 34.7 και 27.4 αντιστοίχως), αφού, όπως αποδείχθηκε, η παρουσία αυτού του μίγματος τροφοδοσίας, δεν ευνοεί σημαντικά την αγωγιμότητα.

Ηλεκτροχημικές μετρήσεις κατά την ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, ισο-οκτανίου/ H_2O και αιθανόλης/ H_2O σε κεραμική κυψέλη πρωτονιακής αγωγιμότητας

Πίνακας 10.5: Ηλεκτροχημικές παράμετροι. Συνθήκες αντίδρασης: $Pi-C_8H_{18}/P_{H_2O}=0.75/12$ kPa, $T=650-800$ °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

T (°C)	R_{Ohmic} ($\Omega.cm^2$)	R_{EL} ($\Omega.cm^2$)	I_0 (mA/cm ²)	α_a
650	1090.1	-	0.032	0.41
700	604.9	850.1	0.068	0.30
750	317.7	293.2	0.196	0.28
800	225.5	99.84	0.573	0.26
$E_{act.}$ (kcal/mol)	21.2	44.4	38.0	-

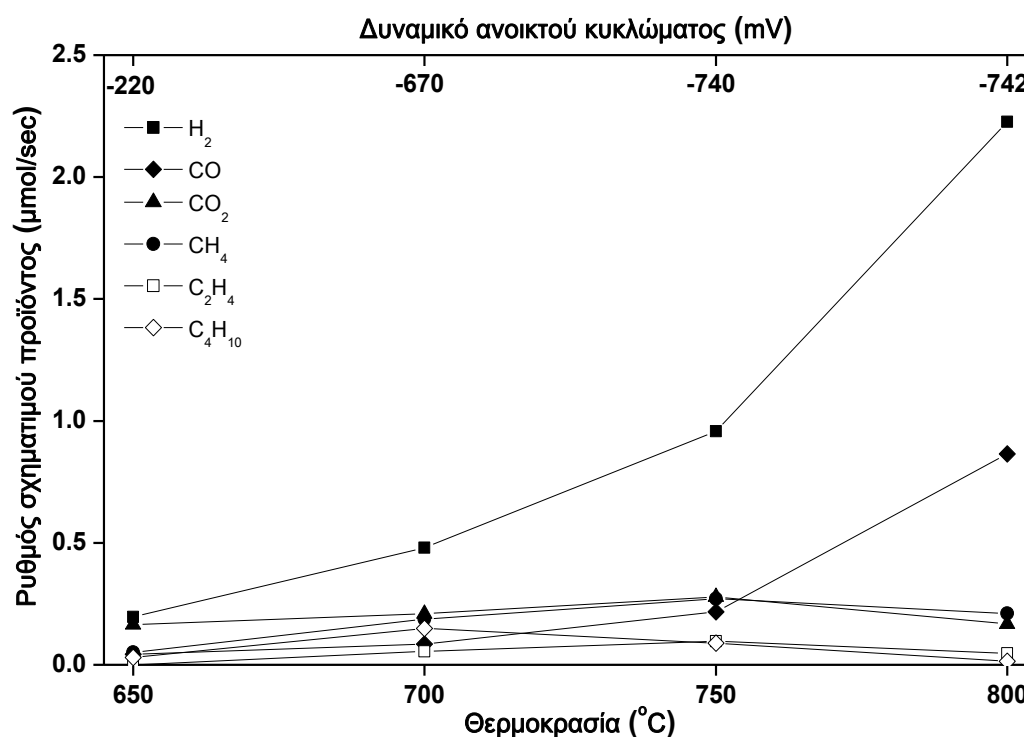


Σχήμα 10.19: Επίδραση της μερικής πίεσης του υδρογόνου (P_{H_2}) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης Συνθήκες αντίδρασης: $Pi-C_8H_{18}/P_{H_2O}=0.75/12$ kPa, $T=700-800$ °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

Από την άλλη μεριά, από τα διαγράμματα της υπέρτασης (Σχήμα 10.18), φαίνεται ότι στις θερμοκρασίες των 650 και 700 °C, παρουσιάστηκε η εμφάνιση οριακών ρευμάτων, τα οποία σχετίζονται με φαινόμενα διάχυσης λόγω ίσως της ισχυρής εναπόθεσης άνθρακα όπως θα αποδειχθεί παρακάτω. Τέλος, οι ενέργειες ενεργοποίησης, καταδεικνύουν ότι η επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας, ήταν σχεδόν διπλάσια στην περίπτωση της αντίστασης του ηλεκτροδίου ($E_{act.}=44.4$ kcal/mol), συγκρινόμενη με την συνολική ωμική αντίσταση του

κελλίου ($E_{act}=21.2$ kcal/mol), ενώ παρατηρήθηκε ότι με αύξηση της θερμοκρασίας από 650 σε 800 °C, ο ανοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου μειωνόταν σταδιακά (από περίπου 0.41 σε 0.26), γεγονός που ενδεχομένως να σχετίζεται με κάποια αλλαγή στο μηχανισμό της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου με αύξηση της θερμοκρασίας.

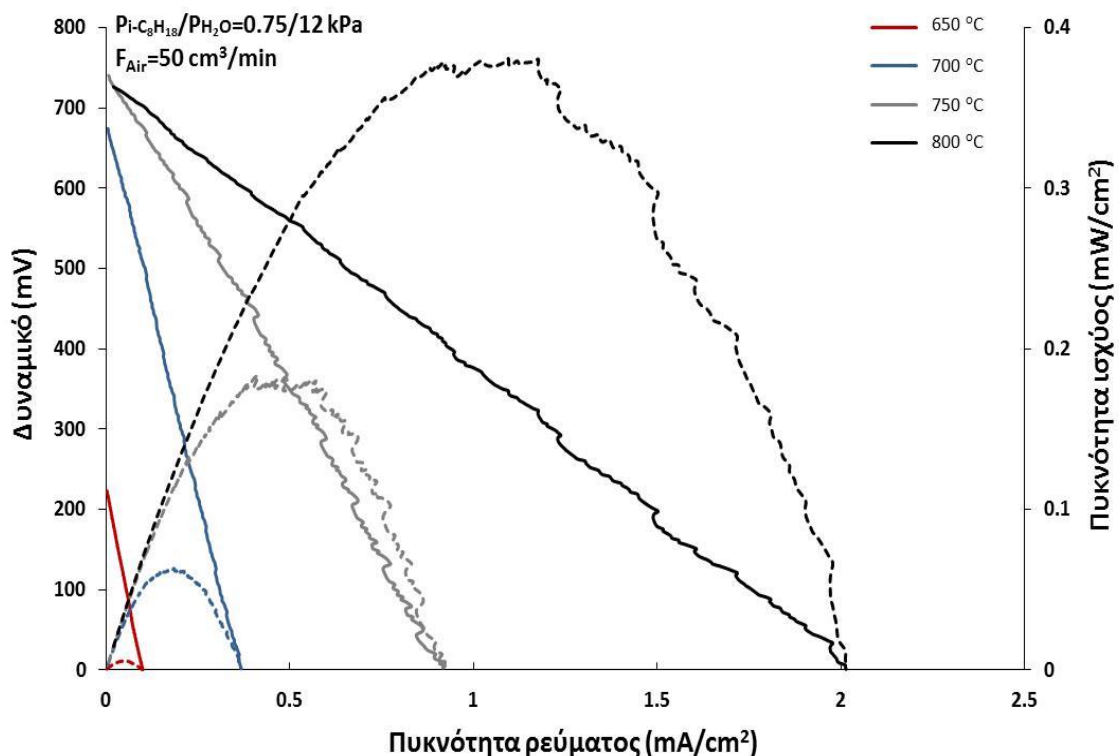
Σε ένα επόμενο στάδιο, εξετάστηκε διεξοδικά η επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας (650-800 °C) στο ρυθμό σχηματισμού των κυριότερων παρατηρηθέντων προϊόντων σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.20, τα κύρια παρατηρούμενα προϊόντα της αντίδρασης ήταν: H_2 , CO, CO_2 και CH_4 , ενώ ανιχνεύθηκαν επίσης μικρότερες ποσότητες ολεφινών, καθώς επίσης και ίχνη C_4H_{10} . Αυτή η κατανομή των προϊόντων, θα μπορούσε να αποδοθεί κυρίως στην αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου, η οποία, ωστόσο, επηρεάζεται επίσης από τις σχετιζόμενες αντιδράσεις θερμικής πυρόλυσης και διάσπασης του $i-C_8H_{18}$, καθώς επίσης και από την αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό και την αντίδραση μεθανίωσης. Η παρατηρηθείσα αύξηση των τιμών του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος με την θερμοκρασία, σε αντίθεση με την εξίδωση Nernst αποδίδεται κυρίως στην ραγδαία αύξηση του παραγόμενου H_2 , που σχεδόν δεκαπλασιάζεται από τους 650 στους 800 °C.



Σχήμα 10.20: Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό παραγωγής των προϊόντων. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{i-C_8H_{18}}/P_{H_2O}=0.75/12$ kPa, $T=650-700$ °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

Ηλεκτροχημικές μετρήσεις κατά την ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, ισο-οκτανίου/ H_2O και αιθανόλης/ H_2O σε κεραμική κυψέλη πρωτονιακής αγωγιμότητας

Συγκεκριμένα, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι οι ρυθμοί σχηματισμού του H_2 που προέκυψαν από τις συγκεκριμένες ηλεκτροχημικές μετρήσεις (περίπου $2.2 \mu\text{mol/s}$ στους 800°C), είναι αρκετά συγκρίσιμοι με τους αντίστοιχους (Κεφάλαιο 8^ο) των καταλυτικών πειραμάτων (περίπου $29.4 \mu\text{mol/s}$ στους 800°C), αν ληφθούν υπόψη τόσο η ποσότητα του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε σε κάθε πείραμα (250 mg στα καταλυτικά πειράματα και περίπου 21.2 mg στα ηλεκτροχημικά πειράματα), όσο και οι συγκεντρώσεις του ισο-οκτανίου στην είσοδο (1.5 και 0.75 kPa , αντίστοιχα). Αξίζει ακόμη να σημειωθεί ότι από το ισοζύγιο του άνθρακα, παρατηρήθηκε σχηματισμός κάποιας ποσότητας άνθρακα, κατά κύριο λόγο σε χαμηλές θερμοκρασίες, η οποία φάνηκε να επηρεάζει τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων, γεγονός που μπορεί να ερμηνεύσει και τους σχετικά χαμηλούς ρυθμούς σχηματισμού του υδρογόνου. Ωστόσο όμως, με αύξηση της θερμοκρασίας, το ισοζύγιο του άνθρακα βελτιώθηκε και η μείωση της εναπόθεσης άνθρακα ήταν αισθητή, παρ' όλο βέβαια που η ηλεκτροχημική απόδοση του κελιού είχε επηρεαστεί αρνητικά. Αυτή η συμπεριφορά, πιθανώς να αποδίδεται στην αεριοποίηση των εναποθέσεων άνθρακα από το H_2O σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς επίσης και στην οξείδωσή τους από το πλεγματικό οξυγόνο της CeO_2 .

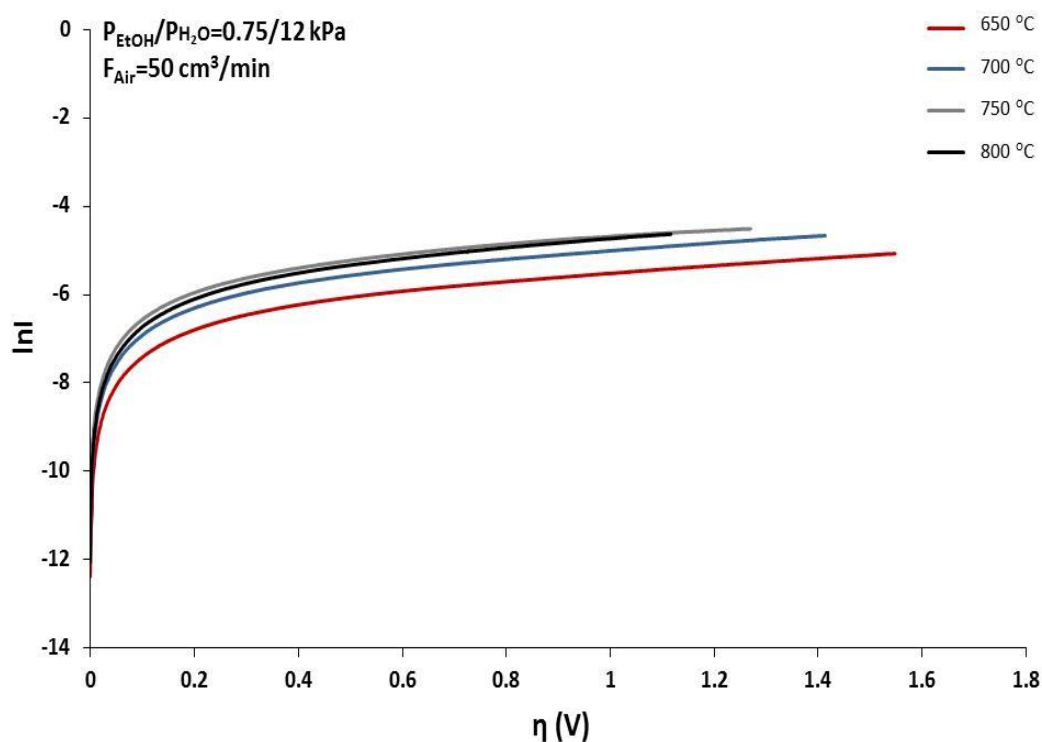


Σχήμα 10.21: Επίδραση της θερμοκρασίας στα χαρακτηριστικά πικνότητας ρεύματος-δυναμικού (συνεχείς γραμμές) και πικνότητας ρεύματος-πικνότητας ισχύος (διακεκομμένες γραμμές) του κελιού. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{\text{I-C}_8\text{H}_{18}}/P_{\text{H}_2\text{O}}=0.75/12 \text{ kPa}$, $T=650-800^\circ\text{C}$, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

Το Σχήμα 10.21, απεικονίζει τις χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας κυψέλης καυσίμου κατά την τροφοδοσία μιγμάτων ισο-οκτανίου/ H_2O . Παρατηρείται ότι η αντίσταση της κυψέλης και γενικά η μέγιστη πυκνότητα ισχύος, βελτιώνονταν με αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας ($\sim 0.38 \text{ mW/cm}^2$ στους $800 \text{ }^\circ\text{C}$). Επίσης, σε χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας ($600 \text{ }^\circ\text{C}$), το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος δεν ήταν επαρκές για τη διενέργεια μετρήσεων κυψέλης καυσίμου. Ωστόσο, με αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας, το δυναμικό αυξανόταν, κατ' απόλυτη τιμή, παραμένοντας όμως σε σχετικά χαμηλά επίπεδα.

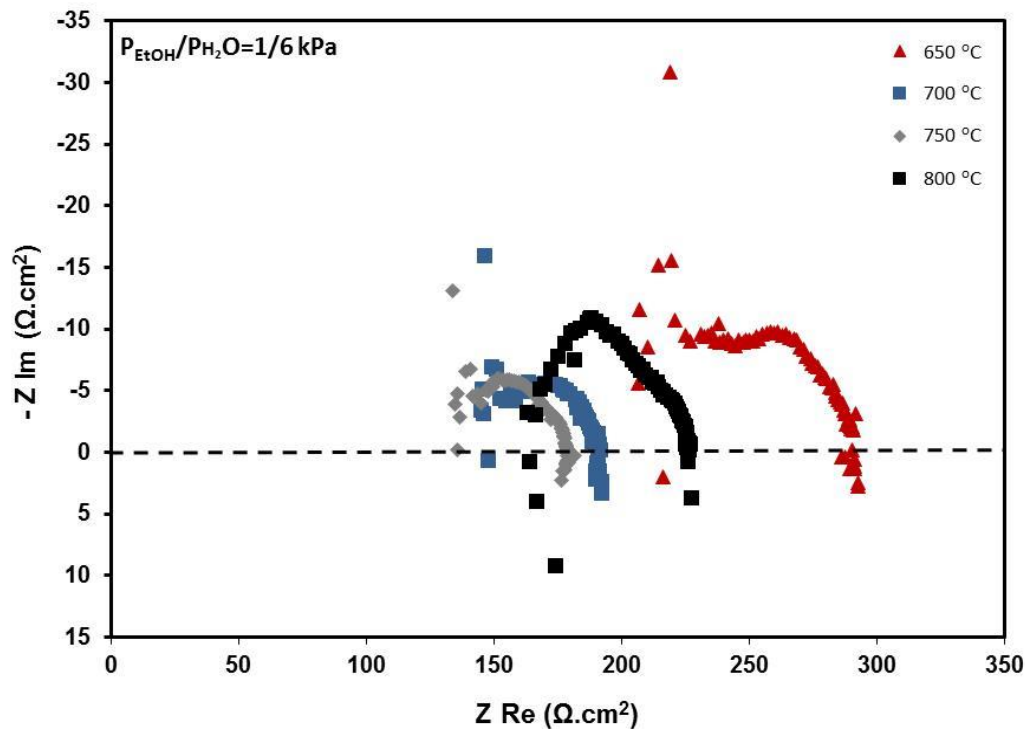
10.2.4.3 Ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων αιθανόλης/ H_2O

Η τελευταία διεργασία που μελετήθηκε, αφορούσε την εσωτερική ατμο-αναμόρφωση μιγμάτων αιθανόλης/ H_2O , σε αναλογία μερικών πιέσεων P_{EtOH} και $P_{\text{H}_2\text{O}}$ στην τροφοδοσία ίση με $1/6$ και με συνολική ογκομετρική ροή $50 \text{ cm}^3/\text{min}$. Στη δεδομένη περίπτωση, στην κάθοδο τροφοδοτούνταν μίγμα αέρα με ογκομετρική παροχή $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ χρησιμοποιώντας και πάλι ως καταλύτη/ανοδικό ηλεκτρόδιο το Co/CeO_2 και μεταλλικό Ag ως ηλεκτρόδιο μέτρησης. Η εξάρτηση της υπέρτασης από την πυκνότητα ρεύματος, καθώς επίσης και η επίδραση της θερμοκρασίας στα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, παρουσιάζονται στα Σχήματα 10.22 και 10.23, αντίστοιχα.



Σχήμα 10.22: Διάγραμμα Tafel. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{\text{EtOH}}/P_{\text{H}_2\text{O}} = 1/6 \text{ kPa}$, $T = 650\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

Ηλεκτροχημικές μετρήσεις κατά την ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, ισο-οκτανίου/ H_2O και αιθανόλης/ H_2O σε κεραμική κυψέλη πρωτονιακής αγωγιμότητας



Σχήμα 10.23: Διάγραμμα Tafel. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{\text{EtOH}}/P_{\text{H}_2\text{O}}=1/6$ kPa, $T=650-800$ °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

Γενικότερα, και σε αυτή την περίπτωση της ανοδικής τροφοδοσίας, προέκυψε μία σχεδόν παρόμοια τάση, όσον αφορά πάντα τις τιμές των ηλεκτροχημικών παραμέτρων οι οποίες και αποτυπώνονται στον Πίνακα 10.6. Ωστόσο όμως, κατά την τροφοδοσία αιθανόλης στην άνοδο, τα αποτελέσματα φαίνονται πιο ενθαρρυντικά. Συγκεκριμένα, οι τιμές των αντιστάσεων (R_{ohmic} και R_{EL}), καθώς επίσης και των πυκνοτήτων ανταλλαγής ρεύματος (I_0), είναι φανερά βελτιωμένες, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες των μιγμάτων υδρογόνου και ισο-οκτανίου/ H_2O . Επίσης, παρατηρήθηκε ότι, όπως ακριβώς συνέβη και στην περίπτωση της τροφοδοσίας μιγμάτων υδρογόνου, η αύξηση της θερμοκρασίας, οδήγησε σε αύξηση των τιμών του ανοδικού συντελεστή μεταφοράς φορτίου, οι οποίες κυμάνθηκαν σε χαμηλότερα ωστόσο επίπεδα (από περίπου 0.25 σε 0.30), σε αντίθεση με τις περιπτώσεις της τροφοδοσίας ισο-οκτανίου/ H_2O , κατά τις οποίες παρατηρήθηκε μείωση των αντίστοιχων τιμών. Οι τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης, τόσο για τη συνολική ωμική αντίσταση (7.95 kcal/mol) και την αντίσταση του ηλεκτροδίου (13.3 kcal/mol), όσο και για την πυκνότητα ανταλλαγής ρεύματος (15.9 kcal/mol), υπολογίστηκαν μικρότερες, συγκρινόμενες με τις δύο προαναφερθείσες περιπτώσεις τροφοδοσίας, συγκεκριμένα με την ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων ισο-οκτανίου/ H_2O , όπου οι τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης βρέθηκαν ίσες με 21.2, 44.4 και 38 kcal/mol αντίστοιχα, καθώς επίσης και με την ανοδική τροφοδοσία

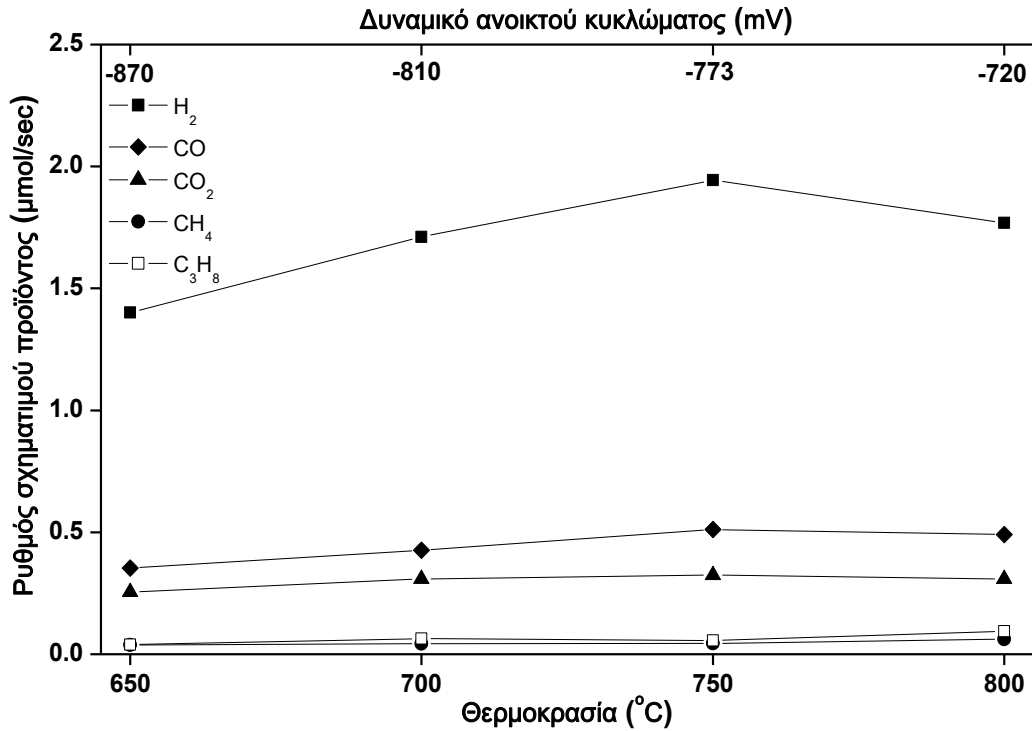
μιγμάτων υδρογόνου, όπου οι αντίστοιχες τιμές διαμορφώθηκαν ως εξής: 17.4, 34.7 και 27.4 kcal/mol, αντίστοιχα. Επιπροσθέτως, ενδιαφέρον αποτελεί το γεγονός ότι στους 800 °C, παρατηρήθηκε μία αντιστροφή των τάσεων, δηλαδή προέκυψαν λίγο μεγαλύτερες τιμές αντιστάσεων και αντιθέτως, λίγο μικρότερες τιμές πυκνότητας ανταλλαγής ρεύματος, σε σχέση με τη θερμοκρασία των 750 °C, γεγονός το οποίο ίσως να οφείλεται σε κάποια αλλαγή του μηχανισμού της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη.

Πίνακας 10.6: Ηλεκτροχημικές παράμετροι. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{EtOH}/P_{H_2O}=1/6$ kPa, $T=650-800$ °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

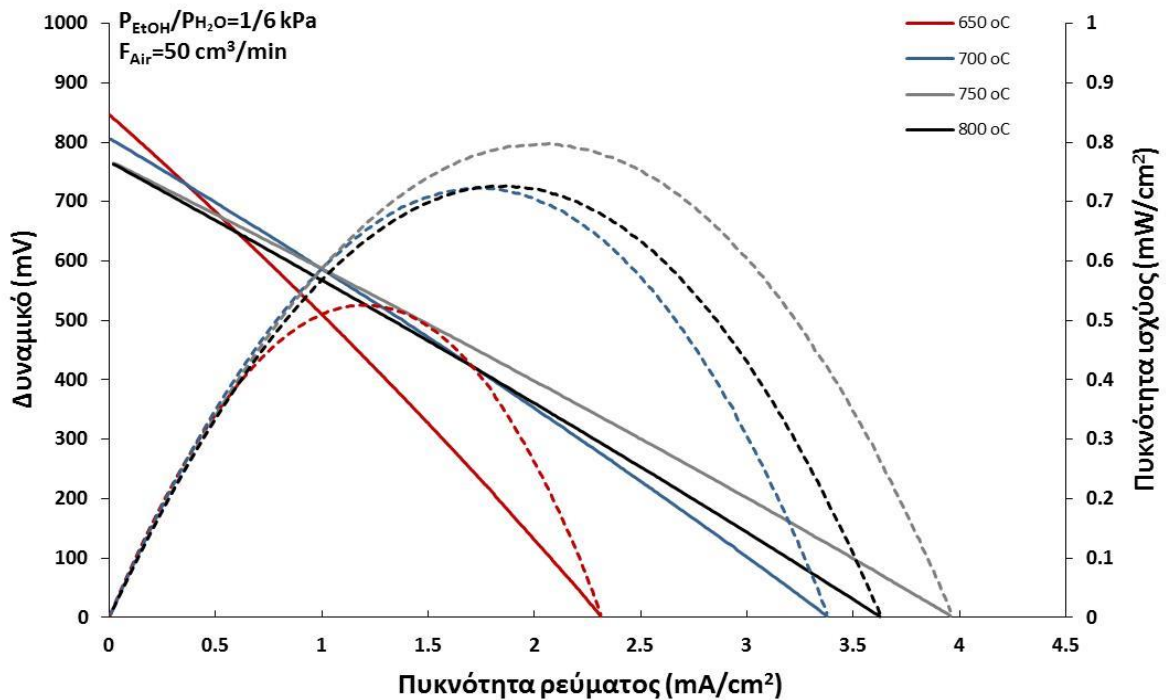
T (°C)	R_{Ohmic} ($\Omega.cm^2$)	R_{EL} ($\Omega.cm^2$)	I_0 (mA/cm ²)	α_a
650	206.6	84.7	0.595	0.25
700	147.7	41.9	0.973	0.26
750	135.8	42.25	1.387	0.27
800	163.9	62.3	1.165	0.30
$E_{activation}$ (kcal/mol)	7.95	13.3	15.9	-

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 10.24, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, το H₂ ήταν το κυριότερο προϊόν, ενώ οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας, ως προς την εκλεκτικότητα του H₂ και το ρυθμό σχηματισμού, ήταν οι 750 °C (1.94 μ mol/sec και 67.4%, αντίστοιχα). Στις συγκεκριμένες συνθήκες, ανιχνεύτηκαν μόνο μικρές ποσότητες ορισμένων ανώτερων υδρογονανθράκων, γεγονός που καταδεικνύει την εξαιρετική καταλυτική ενεργότητα του καταλύτη Co/CeO₂ ως ανοδικό, πλέον, ηλεκτρόδιο, για την αντίδραση της εσωτερικής ατμο-αναμόρφωσης της EtOH. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, παρατηρήθηκε αύξηση του ρυθμού σχηματισμού του υδρογόνου, με αύξηση της θερμοκρασίας. Επίσης, βρέθηκαν υψηλότεροι ρυθμοί σχηματισμού του υδρογόνου ανά γραμμάριο καταλύτη (περίπου 1.8 μ mol/s στους 800 °C, ποσότητα καταλύτη: 21.2 mg), σε σχέση με τους αντίστοιχους (Κεφάλαιο 9^ο) των καταλυτικών πειραμάτων (περίπου 8.2 μ mol/s στους 800 °C, ποσότητα καταλύτη: 250 mg), λαμβάνοντας επίσης υπόψη και τις συγκεντρώσεις της αιθανόλης στην είσοδο (1 και 2 kPa, αντίστοιχα). Επομένως, βάσει των παραπάνω δεδομένων, είναι δυνατό να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι τα διάφορα στάδια της θερμικής κατεργασίας του υλικού 20% κ.β. Co/CeO₂ τα οποία ακολουθήθηκαν προκειμένου να εναποτεθεί ως ανοδικό, πλέον, ηλεκτρόδιο στο στερεό ηλεκτρολύτη, δεν επηρέασαν την καταλυτική του απόδοση.

Ηλεκτροχημικές μετρήσεις κατά την ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, ισοοκτανίου/ H_2O και αιθανόλης/ H_2O σε κεραμική κυψέλη πρωτονιακής αγωγιμότητας



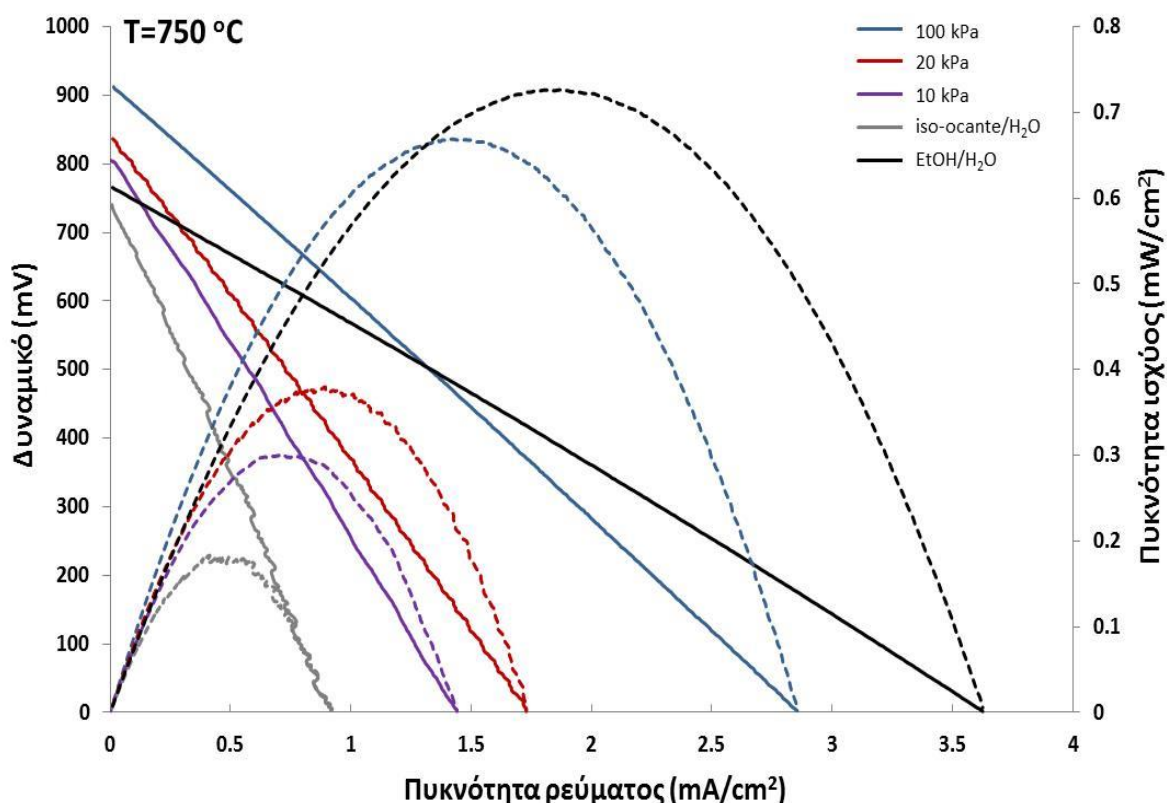
Σχήμα 10.24: Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό παραγωγής των προϊόντων. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{EtOH}/P_{H_2O}=1/6$ kPa, $T=650-700$ °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.



Σχήμα 10.25: Επίδραση της θερμοκρασίας στα χαρακτηριστικά πυκνότητας ρεύματος-δυναμικού (συνεχείς γραμμές) και πυκνότητας ρεύματος-πυκνότητας ισχύος (διακεκομμένες γραμμές) του κελλίου. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{EtOH}/P_{H_2O}=1/6$ kPa, $T=650-800$ °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

Ολοκληρώνοντας, στο Σχήμα 10.25, παριστάνονται τα χαρακτηριστικά λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου με τροφοδοσία αιθανόλης-υδρατμών. Είναι φανερό ότι με αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας μέχρι τους 750 °C, οι τιμές της μέγιστης πυκνότητας ισχύος αυξάνονται, ενώ παρατηρείται μία μείωση στους 800 °C. Σε κάθε περίπτωση βέβαια, τα αποτελέσματα είναι βελτιωμένα, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα των πειραμάτων τροφοδοσίας μιγμάτων υδρογόνου και μιγμάτων ισο-οκτανίου/H₂O.

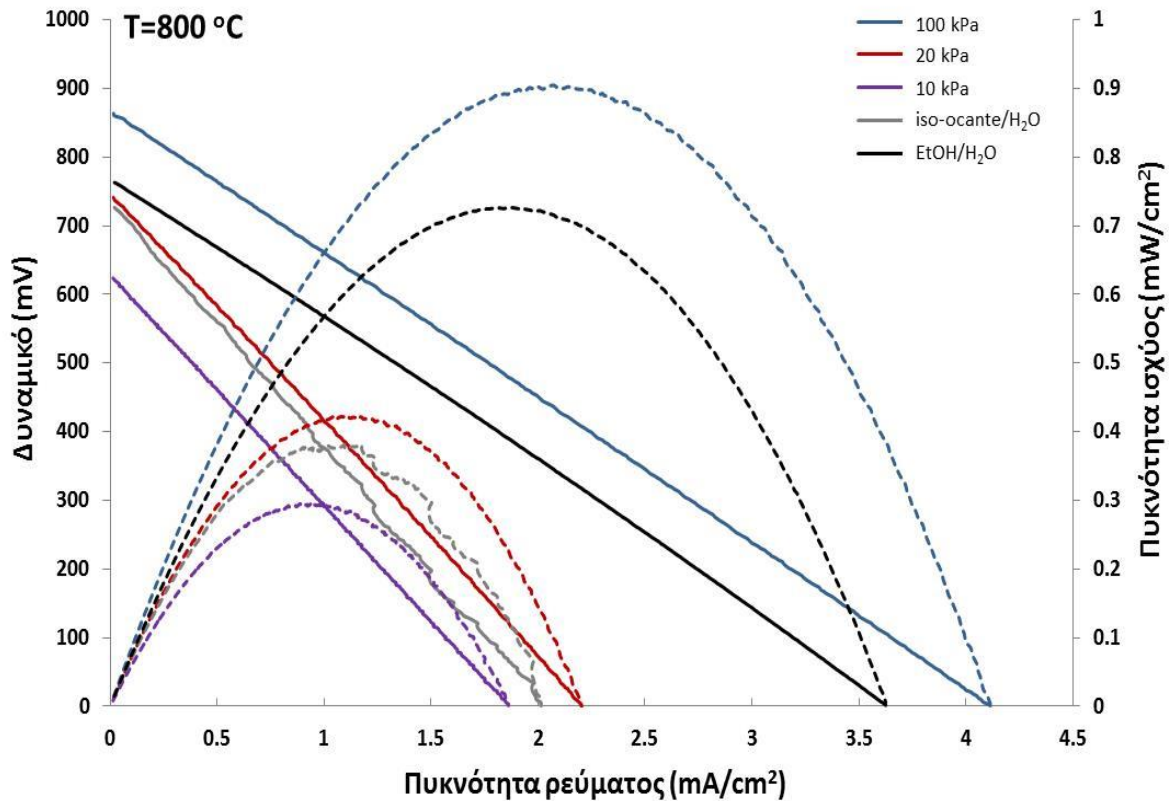
Τέλος, στο Σχήμα 10.26, παρουσιάζονται τα συγκριτικά αποτελέσματα κυψέλης καυσίμου για ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, σε μερικές πιέσεις 10, 20 και 100 kPa, μιγμάτων ισο-οκτανίου/H₂O και μιγμάτων αιθανόλης/H₂O στους 750 °C. Είναι εμφανές ότι στη θερμοκρασία των 750 °C, από το μίγμα αιθανόλη/H₂O, προέκυψαν οι υψηλότερες τιμές πυκνότητας ισχύος, σε σχέση τόσο με τα μίγματα υδρογόνου (P_{H₂}=10, 20 και 100 kPa), όσο και με το μίγμα ισο-οκτανίου/H₂O, το οποίο εμφάνισε τη χαμηλότερη απόδοση, λόγω εναποθέσεων άνθρακα.



Σχήμα 10.26: Επίδραση της θερμοκρασίας στα χαρακτηριστικά πυκνότητας ρεύματος-δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος-πυκνότητας ισχύος του κελλίου. Συνθήκες αντίδρασης: P_{EtOH}/P_{H₂O}=1/6 kPa, T=750 °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

Ηλεκτροχημικές μετρήσεις κατά την ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, ισο-οκτανίου/ H_2O και αιθανόλης/ H_2O σε κεραμική κυψέλη πρωτονιακής αγωγιμότητας

Από την άλλη μεριά, στους $800\text{ }^\circ\text{C}$ (Σχήμα 10.27), οι υψηλότερες τιμές πυκνότητας ισχύος επιτεύχθηκαν για την περίπτωση των μιγμάτων καθαρού υδρογόνου ($P_{H_2}=100\text{ kPa}$). Σε όλες τις περιπτώσεις, οι πυκνότητες ισχύος ήταν σχετικά χαμηλές, γεγονός το οποίο αποδίδεται κυρίως στο μεγάλο πάχος του στερεού ηλεκτρολύτη (περίπου 1 mm), καθώς επίσης και σε ορισμένα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά της κυψέλης καυσίμου (ηλεκτρόδια, εναπόθεση των ηλεκτροδίων, συλλέκτες ρεύματος κτλ).



Σχήμα 10.27: Επίδραση της θερμοκρασίας στα χαρακτηριστικά πυκνότητας ρεύματος-δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος-πυκνότητας ισχύος του κελλίου. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{EtOH}/P_{H_2O}=1/6\text{ kPa}$, $T=800\text{ }^\circ\text{C}$, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

Συμπεράσματα

Στο συγκεκριμένο Κεφάλαιο, παρατίθενται τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων που προέκυψαν κατά την τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, ισο-οκτανίου/ H_2O και αιθανόλης/ H_2O σε κεραμική κυψέλη πρωτονιακής αγωγιμότητας βασισμένη σε στερεό ηλεκτρολύτη BZY και με χρήση Co/CeO_2 ως ανοδικού ηλεκτροδίου, η οποία χρησιμοποιήθηκε τόσο ως ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας μεμβράνης, όσο και ως κυψέλη καυσίμου. Συγκεκριμένα, για τα παραπάνω τρία μίγματα τροφοδοσίας, παρουσιάζονται τα

πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις των φαινομένων πόλωσης, της φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης και της κυψέλης καυσίμου, ενώ ταυτόχρονα, προσδιορίζονται και αναλύονται οι σημαντικοί ηλεκτροχημικοί παράμετροι (πυκνότητα ανταλλαγής ρεύματος, ολική αντίσταση και αντίσταση ηλεκτροδίου, πυκνότητα ισχύος) που καθορίζουν την ηλεκτροχημική απόδοση των προτεινόμενων διατάξεων.

Τα κελία Co-CeO₂/BZY/Ag, εμφάνισαν σχετικά χαμηλές πυκνότητες ισχύος, οι οποίες αποδίδονται, κατά κύριο λόγο, στο μεγάλο πάχος του στερεού ηλεκτρολύτη (περίπου 1 mm), καθώς επίσης και σε ορισμένα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά της κυψέλης καυσίμου (ηλεκτρόδια, εναπόθεση των ηλεκτροδίων, συλλέκτες ρεύματος κτλ). Επιπλέον, παρουσία καθαρού H₂, οι τιμές της συνολικής αντίστασης (R_{ohmic}) και της αντίστασης του ηλεκτροδίου (R_{EL}), ήταν υψηλές, παρ' όλο που βελτιώνονταν σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας και της μερικής πίεσης του υδρογόνου. Επιπροσθέτως, θα πρέπει να αναφερθεί ότι τα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, έδειξαν δύο συνεισφορές, μία σε υψηλές συχνότητες, η οποία αποδίδεται στις αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου στην άνοδο και την κάθοδο και μία δεύτερη σε χαμηλές συχνότητες, που αποδίδεται σε φαινόμενα διάχυσης στα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου. Όσον αφορά την περίπτωση των μιγμάτων ισοοκτανίου/H₂O, τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις ενεργότητας, έδειξαν ότι έλαβε χώρα εναπόθεση άνθρακα με συνέπεια τη μειωμένη παραγωγή H₂ και την υποβάθμιση της κυψέλης καυσίμου. Αντιθέτως, τα αποτελέσματα της τροφοδοσίας μιγμάτων EtOH/H₂O, ήταν πιο ενθαρρυντικά. Συγκεκριμένα, σε αυτή την περίπτωση της τροφοδοσίας, οι ρυθμοί σχηματισμού υδρογόνου των ηλεκτροδίων, ήταν ικανοποιητικοί και η ηλεκτροχημική απόδοση στα πειράματα κυψέλης καυσίμου, ήταν υψηλότερη, σε σχέση με την αντίστοιχη που προέκυψε κατά την τροφοδοσία μιγμάτων H₂.

Βιβλιογραφία

- [1] Marnellos GE, Athanasiou C, Makridis SS, Kikkinides ES. Integration of hydrogen energy technologies in autonomous power systems. In: Zoulias EI, Lymberopoulos N, editors. Hydrogen based Autonomous Power Systems, London: Springer Eds; 2008, p. 23-81.
- [2] Boudghene Stambouli A, Traversa E. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. Renewable Sustainable Energy Rev 2002;6:297-306.
- [3] Norby T. Ceramic proton and mixed proton-electron conductors in Membranes for energy conversion applications. J Chem Eng Jpn 2007;40(13):1166-71.

Ηλεκτροχημικές μετρήσεις κατά την ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, ισοοκτανίου/ H_2O και αιθανόλης/ H_2O σε κεραμική κυψέλη πρωτονιακής αγωγιμότητας

- [4] Iwahara H. Proton conducting ceramic membranes and hydrogen devices. Proc of the 9th Int Conference on Inorganic membranes, Lillehammer, Norway; 2006, p. 48-59.
- [5] Kreuer K. Proton-conducting oxides. *Annu Rev Mater Res* 2003;33:333-59.
- [6] Kreuer K, Paddison S, Spohr E, Schuster M. Transport in proton conductors for fuel cell applications: simulations, elementary reactions and phenomenology. *Chem Rev* 2004;104:4637-78.
- [7] Meng G, Ma G, Ma Q, Peng R, Liu X. Ceramic membrane fuel cells based on solid proton electrolytes. *Solid State Ionics* 2007;178:697-703.
- [8] Essoumhi A, Taillades G, Taillades-Jacquín M, Jones DJ, Roziere J. Synthesis and characterization of Ni-cermet/proton conducting thin film electrolyte symmetrical assemblies. *Solid State Ionics* 2008;179(38):2155-9.
- [9] Chevallier L, Zunic M, Esposito V, Di Bartolomeo E, Traversa E. A wet-chemical route for the preparation of Ni-BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} cermet anodes for IT-SOFCs. *Solid State Ionics* 2009;180(9-10):715-20.
- [10] Mather GC, Figueiredo FM, Fagg DP, Norby T, Jurado JR, Frade JR. Synthesis and characterisation of Ni-SrCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-δ} cermet anodes for protonic ceramic fuel cells. *Solid State Ionics* 2003;158(3-4):333-42.
- [11] Pionke M, Mono T, Schweika W, Springer T, Schober T. Investigation of the hydrogen mobility in a mixed perovskite: Ba[Ca_{(1+x)/3}Nb_{(2-x)/3}]O_{3-x/2} by quasielastic neutron scattering. *Solid State Ionics* 1997;97(1-4):497-504.
- [12] Zunic M, Chevallier L, Deganello F, D'Epifanio A, Licoccia S, Di Bartolomeo E, Traversa E. Electrophoretic deposition of dense BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-x} electrolyte thick-films on Ni-based anodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2009;190(2):417-22.
- [13] Zhao L, He B, Nian Q, Xun Z, Peng R, Meng G, Liu X. In situ drop-coated BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ} electrolyte-based proton-conductor solid oxide fuel cells with a novel layered PrBaCuFeO_{5+δ} cathode. *J Power Sources* 2009;194(1):291-4.
- [14] Lin B, Dong Y, Yan R, Zhang S, Hu M, Zhou Y, Meng G. In situ screen-printed BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ} electrolyte-based protonic ceramic membrane fuel cells with layered SmBaCo₂O_{5+x} cathode. *J Power Sources* 2009;186(2):446-9.
- [15] Sun W, Yan L, Lin B, Zhang S, Liu W. High performance proton-conducting solid oxide fuel cells with a stable Sm_{0.5}Sr_{0.5}Co_{3-δ}-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ} composite cathode. *J Power Sources* 2010;195(10):3155-8.

- [16] Ding H, Xue X, Liu X, Meng G. A novel layered perovskite cathode for proton conducting solid oxide fuel cells. *J Power Sources* 2010;195(3):775–8.
- [17] Esposito V, Traversa E, Wachsman ED. $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ as a low-temperature cathode for bismuth oxide electrolytes. *J Electrochem Soc* 2005;152(12):A2300-5.
- [18] Agarwal V, Liu M. Electrochemical properties of $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ electrolyte films deposited on Ni - $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ substrates. *J Electrochem Soc* 1997;144(3):1035-40.
- [19] Ranran P, Yan W, Lizhai Y, Zongqiang M. Electrochemical properties of intermediate-temperature SOFCs based on proton conducting Sm-doped BaCeO_3 electrolyte thin film. *Solid State Ionics* 2006;177(3-4):389-93.
- [20] Yamaguchi S, Shishido T, Yugami H, Yamamoto S, Hara S. Construction of fuel cells based on thin proton conducting oxide electrolyte and hydrogen-permeable metal membrane electrode. *Solid State Ionics* 2003;162–163:291–6.
- [21] Hibino T, Hashimoto A, Suzuki M, Sano M. A solid oxide fuel cell using Y-doped BaCeO_3 with Pd-Loaded FeO anode and $\text{Ba}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CoO}_3$ cathode at low temperatures. *J Electrochem Soc* 2002;149(11):A1503-8.
- [22] Jin Y, Saito H, Yamahara K, Ihara M. Improvement in durability and performance of nickel cermet anode with $\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ in dry methane fuel. *Electrochem Solid-State Lett* 2009;12(2):B8-10.
- [23] Fang S, Bi L, Wu X, Gao H, Chen C, Liu W. Chemical stability and hydrogen permeation performance of Ni– $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ in an H_2S -containing atmosphere. *Journal of Power Sources* 2008;183(1):126-32.
- [24] Kek D, Bonanos N. Electrochemical H-D isotope effect at metal-perovskite proton conductor interfaces. *Solid State Ionics* 1999;125:345-53.
- [25] Uchida H, Kimura H, Iwahara H. Limiting current in a hightemperature hydrogen pump with a SrCeO_3 -based proton conductor. *J Appl Electrochem* 1990;20:390-4.
- [26] Bonanos N, Mogensen M. H_2 oxidation at the interface Ni/ $\text{Sr}_{0.995}\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2.975}$. *Solid State Ionics* 1997;97:483-8.
- [27] Kek D, Bonanos N, Mogensen M, Pejovnik S. Effect of electrode material on the oxidation of H_2 at the metale $\text{Sr}_{0.995}\text{Ce}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2.970}$ interface. *Solid State Ionics* 2000;131:249-59.
- [28] Chiang PH, Eng D, Stoukides M. Electrocatalytic conversion of methane to C_2 hydrocarbons in O^{2-} and H^+ solid electrolytic cells: electrokinetics and mass transport limitations. *Solid State Ionics* 1994;67:179-82.

Ηλεκτροχημικές μετρήσεις κατά την ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, ισο-οκτανίου/H₂O και αιθανόλης/H₂O σε κεραμική κυψέλη πρωτονιακής αγωγιμότητας

- [29] Marnellos G, Kyriakou A, Florou F, Angelidis T, Stoukides M. Polarization studies in the Pd | SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{2.975} | Pd proton conducting solid electrolyte cell. *Solid State Ionics* 1999;125:279-84.
- [30] Zisekas S, Karagiannakis G, Ouzounidou M, Skodra A, Stoukides M. Polarization phenomena at the metal/proton conducting electrolyte interphase. *Ionics* 2003;9:115-21.
- [31] Zisekas S, Karagiannakis G, Stoukides M. Electrode polarization at the Pd/proton conductor interface. *Solid State Ionics* 2005;176:2929-34.
- [32] Finocchio E, Rossetti I, Ramis G. Redox properties of Co- and Cu-based catalysts for the steam reforming of ethanol. *Int J Hydrogen Energy* 2013;(38):3213-3225.
- [33] Cai W, De la Piscina PR, Homsa N. Hydrogen production from the steam reforming of bio-butanol over novel supported Co-based bimetallic catalysts. *Bioresour Technol* 2012;107:482-486.
- [34] Al-Musa A, Al-Saleh M, Ioakeimidis ZC, Ouzounidou M, Yentekakis IV, Konsolakis M, Marnellos GE. Hydrogen production by iso-octane steam reforming over Cu catalysts supported on rare earth oxides (REOs). *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:1350-1363
- [35] Praharso AA, Adesina DL, Trimm S, Cant NW. Kinetic study of iso-octane steam reforming over a nickel-based catalyst. *Chem Eng J* 2004;99(2):131-136.
- [36] Murata K, Wang L, Saito M, Inaba M, Takahara I, Mimura N. Hydrogen Production from Steam Reforming of Hydrocarbons over Alkaline-Earth Metal-Modified Fe- or Ni-Based Catalysts. *Energy Fuels* 2004;18(1):122-126.
- [37] Ilieva L, Pantaleo G, Sobczak JW, Ivanov I, Venezia AM, Andreev D. NO reduction by CO in the presence of water over gold supported catalysts on CeO₂ - Al₂O₃ mixed support, prepared by mechanochemical activation. *Appl Catal B Environ* 2007;76:107-14.
- [38] Baudin F, Da Costa P, Thomas C, Calvo S, Lendresse Y, Schneider S, Delacroix F, Plassat G, Mariadassou GD. NO_x reduction over CeO₂-ZrO₂ supported iridium catalyst in the presence of propanol. *Top Catal* 2004;30-31(1-4):97-01.
- [39] De Lima SM, Da Cruz IO, Jacobs G, Davis BH, Mattos LV, Noronha FB. Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO₂ catalyst. *J Catal* 2008;257:356-68.
- [40] Laosiripojana N, Assabumrungrat S. Catalytic steam reforming of ethanol over high surface area CeO₂: The role of CeO₂ as an internal pre-reforming catalyst. *Appl Catal B Environ* 2006;66:29-39.
- [41] Zhang C, Li S, Li M, Wang S, Ma X, Gong J. Enhanced Oxygen Mobility and Reactivity for Ethanol Steam Reforming. *AIChE J* 2012;58(2):516-25.

[42] Wang H, Liu Y, Wang L, Qin Y. Study on the Carbon Deposition in Steam Reforming of Ethanol over Co/CeO₂ Catalyst. Chem Eng J 2008;145(1):25-31.

[43] Song H, Ozkan US. Changing the Oxygen Mobility in Co/Ceria Catalysts by Ca Incorporation: Implications for Ethanol Steam Reforming. J Phys Chem A 2010;114(11):3796-01.

Κεφάλαιο 11^ο

Συμπεράσματα-Προτάσεις

11.1 Συμπεράσματα

Η παραγωγή ενέργειας από τα ορυκτά καύσιμα με χρήση συμβατικών τεχνολογιών μετατροπής ενέργειας, συνδέεται άμεσα με την επιβάρυνση του περιβάλλοντος και την επερχόμενη κλιματική αλλαγή. Από την άλλη μεριά, η μείωση στα αποθέματα των ορυκτών καυσίμων, σε συνδυασμό με την παγκόσμια αύξηση των απαιτήσεων σε ενέργεια, έχουν οδηγήσει σήμερα στην αναζήτηση και αξιοποίηση νέων εναλλακτικών μορφών ενέργειας και στην υιοθέτηση νέων αποδοτικών μεθόδων μετατροπής ενέργειας. Προς αυτή την κατεύθυνση, η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ), αντιλαμβανόμενη τις επιταγές των καιρών, προσπαθεί με το Σχέδιο 20-20-20 για το 2020 (20% μείωση των αερίων του θερμοκηπίου-20% εξοικονόμηση ενέργειας-20% αύξηση του μεριδίου των ΑΠΕ στο ενεργειακό ισοζύγιο για το 2020), να δρομολογήσει τις εξελίξεις για ένα αειφόρο μέλλον, όπου οι ενεργειακές ανάγκες (ασφάλεια του ενεργειακού εφοδιασμού) θα καλύπτονται με όσο το δυνατό ελάχιστη συμβολή στην υποβάθμιση του περιβάλλοντος και με σεβασμό στην εξοικονόμηση των διαθέσιμων φυσικών πόρων.

Οι κυψέλες καυσίμου, είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις άμεσης μετατροπής της χημικής ενέργειας των καυσίμων σε ηλεκτρική, σε υψηλότερες αποδόσεις, σε σχέση με τις συμβατικές θερμικές μηχανές και με χαμηλότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα ανά μονάδα παραγόμενης ενέργειας. Στο πλαίσιο αυτό, οι συγκεκριμένες διατάξεις, είναι δυνατό να συμβάλλουν ουσιαστικά στην ικανοποίηση των στόχων της ενεργειακής πολιτικής της ΕΕ και, κατά κύριο λόγο, στη μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου και στη γενικότερη εξοικονόμηση ενέργειας. Ακόμη, η χρήση βιοκαυσίμων, είναι γνωστό ότι οδηγεί σε παραγωγή ενέργειας με σχετικά μηδενικό ανθρακικό αποτύπωμα, συμβάλλοντας περαιτέρω στη μείωση των αερίων του θερμοκηπίου και επιπλέον, στην αύξηση του ποσοστού των ΑΠΕ στο παγκόσμιο ενεργειακό ισοζύγιο.

Θα πρέπει ωστόσο να αναφερθεί ότι η τεχνολογία των κυψελών καυσίμου θεωρείται, εδώ και καιρό, ιδιαίτερα δαπανηρή και πρακτικά μη εφαρμόσιμη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι παρ' όλο που το υδρογόνο θεωρείται το πλέον σύννηθες καύσιμο τροφοδοσίας σε κυψέλες καυσίμου, εξακολουθούν να υπάρχουν σημαντικά προβλήματα που σχετίζονται με τη χρήση του και αφορούν αφενός τη μη-διαθεσιμότητά του ως ελεύθερο στοιχείο στη φύση και αφετέρου, το γεγονός ότι οι διεργασίες παραγωγής, μεταφοράς και αποθήκευσής του δεν είναι, με βάση τις σημερινές συνθήκες, οικονομικά βιώσιμες για μεγάλες κεντροποιημένες εφαρμογές. Επιπλέον, δεν υφίστανται οι απαραίτητες υποδομές για το συγκεκριμένο καύσιμο. Επομένως, με γνώμονα την ευρεία εφαρμογή, καθώς επίσης και την ταχύτερη εμπορευματοποίηση των κυψελών καυσίμου, η τροφοδοσία τους θα πρέπει να επεκταθεί σε εμπορικά συμβατικά και ανανεώσιμου χαρακτήρα καύσιμα, όπως η βενζίνη (ισο-κτάνιο) ή ακόμα και τα βιοκαύσιμα (βιο-αιθανόλη).

Στον αντίποδα, οι κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC), λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας τους, μπορούν να χρησιμοποιούν, εκτός του H_2 , ένα μεγάλο εύρος καυσίμων (υδρογονάνθρακες) ως τροφοδοσία, ενώ επιπλέον, είναι ανθεκτικές στην παρουσία του CO . Επιπροσθέτως, η απευθείας χρήση καυσίμων υδρογονανθράκων, βελτιώνει την αυτονομία και απλοποίηση αυτών των διατάξεων και συνεπώς, συμβάλλει στη μείωση του κόστους της πάγιας επένδυσης των υποδομών, οδηγώντας έτσι προς την άμεση εμπορευματοποίησή τους.

Τα κύρια μίγματα τροφοδοσίας των SOFCs, αποτελούνται από καθαρό H_2 ή αέριο σύνθεσης εμπλουτισμένο σε H_2 , η παραγωγή των οποίων προσθέτει επιπλέον κόστη στην πάγια

επένδυση των υποδομών, απαιτεί επιπρόσθετες ποσότητες ενέργειας και έτσι, επιφέρει πολυπλοκότητα στο συνολικό σύστημα. Από την άλλη μεριά όμως, η χρήση καυσίμων διαφορετικών από το υδρογόνο, είναι πιθανό να προκαλέσει προβλήματα σταθεροποίησης στα ηλεκτρόδια της ανόδου που χρησιμοποιούνται στο συγκεκριμένο τύπο κυψελών καυσίμου, και αφορούν, κατά κύριο λόγο, τα κεραμομεταλλικά μίγματα Ni.

Λαμβάνοντας, λοιπόν, υπόψη τις δυνατότητες που είναι δυνατό να προσδώσει η υιοθέτηση των κυψελών καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες στην προοπτική ενός αειφόρου μοντέλου ανάπτυξης στο άμεσο μέλλον, στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής, ήταν η επιλογή και χρήση ανθεκτικών και αποδοτικών ανοδικών ηλεκτροδίων σε αντιδραστήρα κυψέλης καυσίμου τύπου SOFC άμεσης τροφοδοσίας με συμβατικά καύσιμα ($i\text{-C}_8\text{H}_{18}$), καθώς επίσης και βιοκαύσιμα (αιθανόλη), για την ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου και ηλεκτρικής ισχύος στην ίδια διάταξη.

Στο παραπάνω πλαίσιο, στην παρούσα διατριβή, αρχικά πραγματοποιήθηκε μία ανασκόπηση (Κεφάλαιο 4) που αφορά τις τρεις κύριες κατηγορίες υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ανοδικά ηλεκτρόδια σε SOFCs άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες και συγκεκριμένα, τα κεραμομεταλλικά μίγματα που βασίζονται στο Ni, τα κεραμομεταλλικά μίγματα που βασίζονται στο Cu και τα μικτά οξειδία διαφόρων κρυσταλλικών δομών. Αυτά τα υποψήφια υλικά, θα πρέπει να διαθέτουν κατάλληλη ηλεκτρική αγωγιμότητα, ηλεκτρο-καταλυτική ενεργότητα, οξειδο-αναγωγική σταθερότητα και ευελιξία ως προς το χρησιμοποιούμενο καύσιμο.

Τα κεραμομεταλλικά μίγματα Ni, θεωρούνται ως τα πλέον υποσχόμενα υλικά για χρήση τους ως ανοδικά ηλεκτρόδια σε SOFCs άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες, επειδή είναι συμβατά με την τεχνολογία αιχμής που χρησιμοποιείται σήμερα στις SOFCs και δεν απαιτούν ιδιαίτερες τεχνικές τροποποιήσεις. Ωστόσο όμως, τα υλικά αυτά ευνοούν τις εναποθέσεις άνθρακα, ενώ ταυτόχρονα εμφανίζουν ταχεία απενεργοποίηση, όταν εκτίθενται σε μίγματα καυσίμων υδρογονανθράκων. Επιπροσθέτως, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η εναπόθεση άνθρακα στα κεραμομεταλλικά μίγματα Ni, είναι μία μη αντιστρεπτή διεργασία και επομένως, η εμφάνισή της έχει ως επακόλουθο τη δραστική μείωση της απόδοσης της κυψέλης καυσίμου και τελικά, την καταστροφή της.

Προς αυτή την κατεύθυνση έχει προταθεί στη βιβλιογραφία η αντικατάσταση των ηλεκτροδίων Ni με κεραμομεταλλικά μίγματα Cu, τα οποία έχουν αποδειχθεί ότι ανθίστανται στην εναπόθεση άνθρακα. Αυτός ο τύπος ηλεκτροδίου αποτελεί ένα από τα ελάχιστα ανοδικά ηλεκτρόδια τα οποία μπορούν να επεξεργαστούν άμεσα μεγάλου μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες. Ωστόσο όμως, η ηλεκτροχημική απόδοση των κυψελών καυσίμου κεραμομεταλλικών μιγμάτων χαλκού, είναι χαμηλή καθώς ο Cu είναι, ουσιαστικά, ανενεργός ως προς την ηλεκτροχημική οξειδωση των καυσίμων. Για αυτό το λόγο, θα πρέπει να συνεμποτιστούν μαζί με το χαλκό ηλεκτροκαταλύτες όπως η δημητρία και άλλα μέταλλα. Επιπλέον, η μακροπρόθεσμη σταθερότητα επίσης της μικροδομής των ανοδικών ηλεκτροδίων χαλκού, αποτελεί ένα σημαντικό θέμα που εξακολουθεί να απασχολεί την ερευνητική κοινότητα.

Στο παραπάνω πλαίσιο, αρχικά διερευνήθηκε διεξοδικά η σκοπιμότητα της ρύθμισης των επιφανειακών, καθώς επίσης και των δομικών χαρακτηριστικών των καταλυτών που βασίζονται σε Cu, μέσω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος ή μετάλλου-μετάλλου (Κεφάλαιο 6). Στο πλαίσιο αυτό, παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο τρεις σειρές καταλυτών, δηλαδή, Cu/REOs, Cu/Ce_{1-x}Sm_xO_δ και Cu-Co/CeO₂, με σκοπό την απόκτηση επιπλέον γνώσεων σχετικά με τον αντίκτυπο της σύνθεσης του υποστρώματος και της ενεργού φάσης, στις φυσικοχημικές ιδιότητες των καταλυτών που έχουν υποστηριχτεί σε Cu. Οι μελέτες χαρακτηρισμού (BET, XRD, TPR, XPS), αποκάλυψαν διάφορες σημαντικές πτυχές που σχετίζονται με την επιφανειακή/δομική τροποποίηση του τοπικού περιβάλλοντος του Cu μέσω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος ή μετάλλου-μετάλλου, οι οποίες περιγράφονται συνοπτικά παρακάτω:

(1) Όσον αφορά τους καταλύτες Cu/REOs (CeO₂, La₂O₃, Sm₂O₃), ο χαλκός βρέθηκε ότι κρυσταλλώνεται στη μονοκλινική δομή, ενώ τα REOs, κρυσταλλώνονται, ως επί το πλείστον, στην κυβική δομή, ως καθαρά οξείδια. Επιπλέον, οι καταλύτες Cu/CeO₂, κατέχουν την υψηλότερη αναγωγική ικανότητα μεταξύ των καταλυτών Cu/REOs.

(2) Για τους καταλύτες Cu/Ce_{1-x}Sm_xO_δ, εξήχθησαν σημαντικές τροποποιήσεις, όσον αφορά την επιφανειακή χημεία και κατανομή του Cu, κατά την αύξηση της ατομικής αναλογίας Sm/Ce. Στην περίπτωση των πλούσιων σε CeO₂ υποστρωμάτων, ο Cu εμφανίστηκε κυρίως ως CuO, ενώ περισσότερο αναγωγικά είδη χαλκού, ελήφθησαν στα πλούσια σε Sm υποστρώματα. Με αύξηση της περιεκτικότητας σε Sm, προέκυψε μία σημαντική υποβάθμιση

της επιφάνειας του καταλύτη σε δημητρία, ενώ αποκαλήφθηκε επίσης ο σχηματισμός της φάσης Sm_2CuO_4 . Και οι δύο αυτοί παράγοντες, θα μπορούσαν να θεωρηθούν υπεύθυνοι για την κατώτερη αναγωγισιμότητα των δειγμάτων που έχουν ενισχυθεί με Sm, σε σύγκριση με το δείγμα Cu/CeO_2 .

(3) Για τα δι-μεταλλικά δείγματα $\text{Cu}_{20-y}\text{Co}_y/\text{CeO}_2$, προέκυψαν αρκετά διαφορετικές επιφανειακές και δομικές ιδιότητες, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μονο-μεταλλικά συστήματα. Στους μονο-μεταλλικούς καταλύτες, εντοπίστηκαν οι δομές των κρυσταλλιτών Co_3O_4 και CuO , ενώ στους δι-μεταλλικούς καταλύτες, εντοπίστηκε η δομή του σπινελίου $\text{Cu}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$, υποδηλώνοντας ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ Cu και Co. Όλοι οι δι-μεταλλικοί καταλύτες, επιδεικνύουν αναβαθμισμένη αναγωγισιμότητα, σε σύγκριση με τον καταλύτη Co/CeO_2 , γεγονός που υποδηλώνει μία συνεργιστική δράση μεταξύ Cu και Co, προς την κατεύθυνση της ενίσχυσης της αναγωγικής ικανότητας. Επιπλέον, η ανάλυση XPS, έδειξε ότι στους μονο-μεταλλικούς καταλύτες Cu/CeO_2 και Co/CeO_2 , το μέταλλο μετάπτωσης βρίσκεται σε υψηλή βαθμίδα οξειδωσης (Cu^{2+} , Co^{3+}), ενώ στους δι-μεταλλικούς καταλύτες, παρατηρείται μία συνύπαρξη των οξειδωμένων μεταλλικών ειδών με τα περισσότερο αναγωγικά είδη (Cu^+ , Co^0).

Τα παραπάνω συμπεράσματα, καταδεικνύουν σαφώς ότι τόσο οι επιφανειακές, όσο και οι δομικές ιδιότητες του καταλύτη που βασίζεται σε Cu, μπορεί να ρυθμιστούν αποτελεσματικά υιοθετώντας την προσέγγιση είτε της ενίσχυσης του υποστρώματος (support doping) ή της χρήσης δι-μεταλλικών φάσεων-καταλυτών. Λαμβάνοντας υπόψη τον κρίσιμο ρόλο του τοπικού περιβάλλοντος των ενεργών θέσεων στη δραστηριότητα και την εκλεκτικότητα των καταλυτικών συστημάτων, η γνώση που έχει αποκτηθεί, σε ατομικό επίπεδο, αναμένεται να οδηγήσει στη βελτιστοποίηση, ή ακόμη, στην ανάπτυξη νέων καταλυτικών υλικών με τις επιθυμητές φυσικοχημικές ιδιότητες για χρήση τους σε διάφορες ενεργειακές και περιβαλλοντικές εφαρμογές.

Στο επόμενο Κεφάλαιο των πειραματικών αποτελεσμάτων (Κεφάλαιο 7), διερευνήθηκε η καταλυτική ατμο-αναμόρφωση του ισο-οκτανίου (υποκατάστατο της βενζίνης) σε καταλύτες Cu υποστηριγμένους σε καθαρά οξειδία σπάνιων γαιών. Η αναμόρφωση του ισο-οκτανίου με ατμό, είναι μία πολύπλοκη διεργασία που περιλαμβάνει πολλές επιφανειακές αντιδράσεις, καθώς επίσης και κάποιες αντιδράσεις στην αέρια φάση, όπως είναι η πυρόλυση, η οξειδωση, η αναμόρφωση, η μεθανίωση και η αντίδραση μετατόπισης του CO

με ατμό. Κατά την αναμόρφωση του $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$ με H_2O , παρήχθησαν μίγματα πλούσια σε H_2 , CO , CO_2 και CH_4 . Μικρότερες ποσότητες ακόρεστων υδρογονανθράκων ($\text{C}_2\text{-C}_6$), καθώς επίσης και ίχνη n -βουτανίου, iso -πεντανίου, και n -εξανίου, τα οποία προέρχονται, κατά βάση, από τη θερμική και καταλυτική διάσπαση του $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$, παρατηρήθηκαν επίσης σε θερμοκρασίες έως και $700\text{ }^\circ\text{C}$, όπου και επιτυγχάνεται η πλήρης μετατροπή του $i\text{-C}_8\text{H}_{18}$. Τα αποτελέσματα αποκάλυψαν ότι η καλύτερη συμπεριφορά επιτεύχθηκε για την περίπτωση των καταλυτών που έχουν υποστηριχτεί σε CeO_2 , οι οποίοι επέδειξαν απόδοση προς H_2 περίπου 55% στους $700\text{ }^\circ\text{C}$ και για λόγο τροφοδοσίας $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ ίσο με 3. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων σταθερότητας παρατηρήθηκε μία αξιοσημείωτη υποβάθμιση των ιδιοτήτων των καταλυτών Cu/CeO_2 , γεγονός που αποδίδεται κυρίως σε προβλήματα εναπόθεσης άνθρακα και εκτεταμένης πυροσυσσωμάτωσης των σωματιδίων του καταλύτη. Επιπλέον, οι μη αντιστρεπτές αλλαγές στις οξειδοαναγωγικές ιδιότητες των καταλυτών Cu/CeO_2 που λαμβάνουν χώρα υπό συνθήκες αντίδρασης, θα μπορούσαν να ληφθούν υπόψη για την περαιτέρω απενεργοποίηση των καταλυτών Cu/CeO_2 .

Σε μία επόμενη φάση (Κεφάλαιο 8), διερευνήθηκε η σκοπιμότητα της ενίσχυσης της απόδοσης καθώς και της αντίστασης στην απενεργοποίηση των καταλυτών Cu/CeO_2 , κατά την αντίδραση αναμόρφωσης του iso -οκτανίου, με τη χρήση δι-μεταλλικών φάσεων. Σε αυτό το πλαίσιο, παρασκευάστηκαν και δοκιμάστηκαν διάφοροι δι-μεταλλικοί καταλύτες της μορφής $\text{Cu}_{20-x}\text{Co}_x/\text{CeO}_2$ ($x=0\text{-}20\%$ κ.β.), ως προς την αντίδραση ατμο-αναμόρφωσης του iso -οκτανίου, στο πλαίσιο της άμεσης, εσωτερικής αναμόρφωσης διαφόρων, υψηλής ενεργειακής πυκνότητας και εμπορικής ποιότητας, υγρών καυσίμων υδρογονανθράκων σε κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη. Σε όλους τους καταλύτες που εξετάστηκαν, το ρεύμα των προϊόντων αποτελούνταν κυρίως από H_2 , CH_4 , CO_2 , και CO . Εκτός από την ατμο-αναμόρφωση του iso -οκτανίου και των επιτόπου παραγόμενων υδρογονανθράκων, η αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του CO με ατμό και η αντίδραση της μεθανίωσης, φαίνεται ότι κατέχουν επίσης σημαντικό ρόλο στην προκύπτουσα κατανομή των προϊόντων. Τα πειράματα έδειξαν ότι, ο μονο-μεταλλικός καταλύτης Co/CeO_2 , παρουσίασε τη βέλτιστη απόδοση, κατά την αντίδραση ατμο-αναμόρφωσης του iso -οκτανίου, ως προς την παραγωγή H_2 , καθώς επίσης και ως προς τη διάρκεια της σταθερότητας. Πιο συγκεκριμένα, ο καταλύτης Co/CeO_2 , σημείωσε απόδοση προς H_2 αρκετά υψηλή, περίπου 77% στους $700\text{ }^\circ\text{C}$, συνοδευόμενη από εξαιρετική συμπεριφορά σταθερότητας. Σε αντίθεση, παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη υποβάθμιση των καταλυτών Cu/CeO_2 , κατά τη διάρκεια των μακροχρόνιων δοκιμών σταθερότητας, ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία λειτουργίας. Αυτό αποδίδεται

κυρίως σε προβλήματα εναπόθεσης άνθρακα και πυροσυσσωμάτωσης του καταλύτη. Από άποψη αποτελεσμάτων χαρακτηρισμού, καθώς επίσης και πειραμάτων καταλυτικής ενεργότητας, η βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη Co/CeO₂, μπορεί να αποδοθεί στη χαμηλότερη αναγωγική ικανότητα των καταλυτών Co/CeO₂, που συνδέεται με το σχηματισμό των ειδών Co³⁺ στη φάση Co₃O₄. Αυτό μπορεί επίσης να ερμηνεύσει την ενισχυμένη ανοχή στις εναποθέσεις άνθρακα των καταλυτών που βασίζονται σε Co. Επιπλέον, η υψηλή συγκέντρωση των επιφανειακών ειδών οξυγόνου στους καταλύτες Co/CeO₂, μπορεί να θεωρηθεί υπεύθυνη για την αεριοποίηση του εναποθετιμένου άνθρακα.

Όσον αφορά την παραγωγή υδρογόνου από αιθανόλη, διάφορες μελέτες της βιβλιογραφίας, έχουν καταδείξει ότι τα καταλυτικά συστήματα που χρησιμοποιούνται για την ατομο-αναμόρφωση της αιθανόλης, περιλαμβάνουν κυρίως βασικά μέταλλα μετάπτωσης (π.χ., Ni, Co, Cu) και ευγενή μέταλλα (π.χ., Pt, Rh, Ru, Pd, και Ir). Από αυτά, οι καταλύτες που βασίζονται στα ευγενή μέταλλα, παρουσιάζουν υψηλή ενεργότητα, ωστόσο, η μεγάλη κλίμακας εφαρμογή τους περιορίζεται από το σχετικά υψηλό κόστος των ευγενών μετάλλων. Επιπλέον, όπως προαναφέρθηκε, η CeO₂ ως υπόστρωμα, έχει ευρέως χρησιμοποιηθεί για την αντίδραση της αναμόρφωσης, λόγω τόσο των εξαιρετικών οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων της, όσο και της αυξημένης κινητικότητας του οξυγόνου στο υπόστρωμα της CeO₂, που οδηγεί σε οξείδωση του εναποθετιμένου άνθρακα, με αποτέλεσμα την αποτροπή της δηλητηρίασης του καταλύτη. Στο παραπάνω πλαίσιο, στο Κεφάλαιο 9, εξετάστηκε η αναμόρφωση της αιθανόλης με ατμό σε καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης (Fe, Co, Ni, Cu) υποστηριγμένους σε CeO₂. Η βέλτιστη καταλυτική συμπεριφορά, παρατηρήθηκε για τον καταλύτη 20% κ.β. Co/CeO₂, ο οποίος εμφάνισε απόδοση προς H₂ έως και 64%, σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 600 °C και για λόγο τροφοδοσίας H₂O/C ίσο με 3. Οι μακροχρόνιες δοκιμές σταθερότητας, κατέδειξαν την εξαιρετική ανθεκτικότητα των καταλυτών Co/CeO₂ στο θερμοκρασιακό εύρος των 400-800 °C. Από την άλλη μεριά, μία υποβαθμισμένη συμπεριφορά σταθερότητας, ιδιαίτερα σε χαμηλές θερμοκρασίες, παρατηρήθηκε για όλους τους υπόλοιπους καταλύτες, ακολουθώντας τη σειρά Ni > Cu > Fe. Η εξαιρετική σταθερότητα των καταλυτών Co/CeO₂, μπορεί να αποδοθεί, κυρίως, στις ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μετάλλου-υποστρώματος (εγγενής δραστηριότητα των ειδών Co), οι οποίες οδηγούν, σε μία επόμενη φάση, σε υψηλή συγκέντρωση των επιφανειακών ειδών οξυγόνου, σε σχέση με το πλεγματικό οξυγόνο στα οξείδια του δημητρίου και του κοβαλτίου, γεγονός που παρεμποδίζει την εναπόθεση άνθρακα. Αυτός ο παράγοντας,

θεωρείται ότι ευθύνεται για την προώθηση της διεργασίας αεριοποίησης των προσροφημένων ανθρακούχων ειδών, αποτρέποντας, κατά αυτό τον τρόπο, την απενεργοποίηση του καταλύτη. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ενισχυμένη απόδοση των καταλυτών που βασίζονται σε Co, σε σύγκριση με τους συμβατικούς καταλύτες που βασίζονται σε Ni, είναι μείζονος σημασίας, για την άμεση χρήση της αιθανόλης σε SOFCs, όπου απαιτούνται ισχυροί και υψηλής δραστηριότητας και σταθερότητας ηλεκτροκαταλύτες.

Στο τελευταίο Κεφάλαιο των πειραματικών αποτελεσμάτων της παρούσας διατριβής (Κεφάλαιο 10), ο καταλύτης 20% κ.β. Co/CeO₂, ο οποίος επέδειξε τα βέλτιστα αποτελέσματα καταλυτικής ενεργότητας και σταθερότητας ως προς τις αντιδράσεις αναμόρφωσης με υδρατμούς του ισο-οκτανίου και της αιθανόλης, χρησιμοποιήθηκε ως ανοδικό ηλεκτρόδιο σε εφαρμογές κυψελών καυσίμου αγωγών πρωτονίων, κατά την ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, ισο-οκτανίου/H₂O και αιθανόλης/H₂O. Στην κάθοδο, η οποία αποτελούνταν από Ag, τροφοδοτήθηκαν είτε μίγματα αδρανούς (Ar), στην περίπτωση που το κελίο Co-CeO₂/BZY/Ag λειτουργούσε ως ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας μεμβράνης, ή αέρας, στις περιπτώσεις της αυθόρμητης λειτουργίας της διάταξης ως γαλβανικό κελί, δηλαδή ως κυψέλης καυσίμου. Η απόδοση της κυψέλης χαρακτηρίστηκε ηλεκτροχημικά με χρήση διαφόρων τεχνικών που αφορούν i) την μελέτη των φαινομένων πόλωσης, από τις οποίες προέκυψαν οι κλασικές καμπύλες της πυκνότητας ρεύματος ως συνάρτηση της υπέρτασης βάσει των οποίων και με χρήση της εξίσωσης Tafel υπολογίστηκαν οι τιμές της πυκνότητας ανταλλαγής ρεύματος (I_0), καθώς επίσης και του ανοδικού συντελεστή μεταφοράς φορτίου (α_a), ii) της φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, απ' όπου προσδιορίστηκαν τόσο η συνολική αντίσταση της κυψέλης (R_{ohmic}), όσο και των ηλεκτροδιακών δράσεων (R_{EL}), και τέλος, iii) τις μετρήσεις των χαρακτηριστικών λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου, απ' όπου προέκυψαν τα διαγράμματα δυναμικού-πυκνότητας ρεύματος και δυναμικού-πυκνότητας ισχύος της κυψέλης.

Οι κυψέλες Co-CeO₂/BZY/Ag, εμφάνισαν σχετικά χαμηλές πυκνότητες ισχύος και υψηλές αντιστάσεις, οι οποίες αποδίδονται, κατά κύριο λόγο, στο μεγάλο πάχος του στερεού ηλεκτρολύτη (περίπου 1 mm), καθώς επίσης και σε ορισμένα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά της κυψέλης καυσίμου (ηλεκτρόδια, εναπόθεση των ηλεκτροδίων, συλλέκτες ρεύματος κτλ). Στην περίπτωση ανοδικής τροφοδοσίας με μίγματα H₂, οι τιμές της συνολικής αντίστασης (R_{ohmic}) και της αντίστασης του ηλεκτροδίου (R_{EL}), ήταν υψηλές, παρ' όλο που βελτιώνονταν σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας και της

συγκέντρωσης του υδρογόνου στο μίγμα τροφοδοσίας. Επιπροσθέτως, θα πρέπει να αναφερθεί ότι τα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, έδειξαν δύο συνεισφορές, μία σε υψηλές συχνότητες, η οποία αποδίδεται στις αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου στην τριεπιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου και μία δεύτερη, σε χαμηλές συχνότητες, που αποδίδεται σε φαινόμενα διάχυσης στα ηλεκτρόδια τόσο της ανόδου όσο και της καθόδου. Όσον αφορά την περίπτωση των μιγμάτων ισο-οκτανίου/ H_2O , τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις καταλυτικής ενεργότητας, έδειξαν ότι έλαβε χώρα σημαντική εναπόθεση άνθρακα με συνέπεια τη μειωμένη παραγωγή H_2 και τη ραγδαία υποβάθμιση της κυψέλης καυσίμου. Αντιθέτως, τα αποτελέσματα κατά την τροφοδοσία μιγμάτων $EtOH/H_2O$ στην άνοδο, ήταν πιο ενθαρρυντικά. Συγκεκριμένα, οι ρυθμοί σχηματισμού του υδρογόνου, ήταν ικανοποιητικοί και παραπλήσιοι των αντιστοιχών ρυθμών που επιτεύχθηκαν στα πειράματα καταλυτικής ενεργότητας, ενώ επιπλέον, η ηλεκτροχημική απόδοση στα πειράματα κυψέλης καυσίμου, ήταν υψηλότερη, σε σχέση με την αντίστοιχη μέγιστη πυκνότητα ισχύος που επιτεύχθηκε κατά την τροφοδοσία μιγμάτων H_2 .

Συνοψίζοντας τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής, διαπιστώθηκε ότι τα καταλυτικά συστήματα Co/CeO_2 , εμφανίζουν επαρκή καταλυτική ενεργότητα και ανθεκτικότητα στις εναποθέσεις άνθρακα για χρήση τους ως ανοδικά ηλεκτρόδια σε εσωτερικής αναμόρφωσης κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) αγωγών πρωτονίων με άμεση τροφοδοσία υδρογονανθράκων. Όμως μολονότι, η καταλυτική τους απόδοση ήταν άριστη, η ηλεκτροχημική τους συμπεριφορά, ως ανοδικά ηλεκτρόδια δεν ήταν ικανοποιητική, ειδικότερα στην περίπτωση της ανοδικής τροφοδοσίας μιγμάτων ισο-οκτανίου/ H_2O , όπου λόγω της εναπόθεσης άνθρακα, επηρεάστηκε σε αρνητικό βαθμό η απόδοση της κυψέλης. Είναι βέβαιο, ότι περαιτέρω βελτιώσεις στη σύνθεση και την εναπόθεσή των ηλεκτροδίων στην επιφάνεια του στερεού ηλεκτρολύτη, είναι δυνατό να συμβάλλουν σε αύξηση της παραγόμενης πυκνότητας ισχύος σε επίπεδα πολύ κοντά στα αντίστοιχα των κυψελών καυσίμου SOFC αγωγών ιόντων οξυγόνου (O^{2-}) της τρέχουσας τεχνολογίας αιχμής ($0.5-1 W/cm^2$).

11.2 Καινοτομικότητα της Διατριβής-προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Στο περιθώριο των τεχνικών/οικονομικών προκλήσεων κλιμάκωσης των διατάξεων κεραμικών κυψελών καυσίμου, η παρούσα Διδακτορική Διατριβή καινοτομεί και θέτει νέες προκλήσεις, οι οποίες σχετίζονται τόσο με τη δυνατότητα της απευθείας χρήσης πιο συμβατικών μορφών καυσίμου, όπως είναι τα υγρά ορυκτά καύσιμα (ισο-οκτάνιο), καθώς

επίσης και τα υγρά βιοκαύσιμα (βιο-αιθανόλη), όσο και με τη μεγιστοποίηση της χρήσης του καυσίμου, η οποία σήμερα δεν υπερβαίνει το 85%.

Όσον αφορά την πρώτη πρόκληση και πέρα από τη συνήθη “εσωτερική αναμόρφωση” του φυσικού αερίου, τα τελευταία χρόνια πληθαίνουν οι προσπάθειες απευθείας τροφοδοσίας βιοαερίου, αεριοποιημένων στερεών καυσίμων (λιγνίτης, βιομάζα), ατμών βενζίνης, βιο-αιθανόλης και βιοελαίου. Το σύνολο των προσπαθειών αυτών, αφορά σε (κεραμικές) κυψέλες στερεών οξειδίων (Solid Oxide Fuel Cells-SOFCs) αγωγών οξυγόνου. Έτσι, η παρούσα Διδακτορική Διατριβή καινοτομεί ως προς τη διερεύνηση των δυνατοτήτων της απευθείας (αλλά και υπό συνθήκες εσωτερικής ή/και αυτόθερμης αναμόρφωσης με ατμό) τροφοδοσίας ανώτερων υδρογονανθράκων και αιθανόλης σε SOFCs αγωγών πρωτονίων.

Όσον αφορά τη δεύτερη, στις κεραμικές κυψέλες αγωγών πρωτονίων, αποφεύγεται η αραίωση του καυσίμου (που τροφοδοτείται στην άνοδο) από τα προϊόντα της καύσης του (η οποία λαμβάνει χώρα στην κάθοδο). Η δυνατότητα αυτή, αναγνωρίζεται ως το καθοριστικό πλεονέκτημά τους έναντι των αντίστοιχων κεραμικών κυψελών αγωγών οξυγόνου και αποτελεί τη βασική κινητήρια δύναμη των αντίστοιχων ερευνητικών προσπαθειών. Ωστόσο, παρά την ύπαρξη σχετικής βιβλιογραφίας, η περαιτέρω διερεύνηση των κυψελών κεραμικών αγωγών πρωτονίων, αποτελεί ένα από τα πλέον καινοτόμα πεδία της επιστήμης και της τεχνολογίας των κυψελών στερεών οξειδίων.

Μία τρίτη διάσταση καινοτομίας της Διατριβής, η οποία όμως δεν αναπτύχθηκε επαρκώς και θα μπορούσε να εξεταστεί στο άμεσο μέλλον, αφορά τη μελέτη της ηλεκτροχημικής παραγωγής χημικών υψηλής προστιθέμενης αξίας, σε συνθήκες λειτουργίας τόσο ηλεκτροκαταλυτικού αντιδραστήρα όσο και χημικής συμπαραγωγής. Η επιπλέον διερεύνηση προς αυτή την κατεύθυνση, περιλαμβάνει την ανοδική αφυδρογόνωση ανώτερων υδρογονανθράκων και βιο-αιθανόλης προς μία πλειάδα πιθανών προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας (διμερείς υδρογονάνθρακες, μεθανόλη, φορμαλδεΐδη κ.ά.). Ωστόσο, παρά τις πρωτοπόρες ερευνητικές προσπάθειες που έχουν προηγηθεί στην αφυδρογόνωση του μεθανίου και του προπανίου, η χημική συμπαραγωγή σε κεραμικές κυψέλες πρωτονίων, συνεχίζει να αποτελεί ένα ανεξερευνητο πεδίο ερευνητικής αιχμής, ενώ η παρούσα διατριβή, μελέτησε τόσο την αφυδρογόνωση της βενζίνης (ισο-οκτάνιο), όσο και της βιο-αιθανόλης.

Στο παραπάνω πλαίσιο, λαμβάνοντας υπόψη τα ενθαρρυντικά αποτελέσματα που προέκυψαν από την παρούσα Διδακτορική Διατριβή και με στόχο την περαιτέρω βελτίωση τόσο της ηλεκτρο-καταλυτικής ενεργότητας και σταθερότητας των καταλυτικών συστημάτων/ηλεκτροδίων που αναπτύχθηκαν και εξετάστηκαν ως προς την αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου και της αιθανόλης, όσο και του συνολικού συστήματος της κυψέλης καυσίμου πρωτονιακής αγωγιμότητας, παρακάτω θα παρουσιαστούν κάποιες προτάσεις για συνέχιση της συγκεκριμένης ερευνητικής προσπάθειας στο άμεσο μέλλον.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την αντίδραση της ατμο-αναμόρφωσης τόσο του ισο-οκτανίου, όσο και της αιθανόλης, κατέδειξαν ότι, σε υψηλές θερμοκρασίες, οι καταλύτες Co/CeO₂ παρουσίασαν εξαιρετική καταλυτική συμπεριφορά κατά τη διάρκεια των πειραμάτων σταθερότητας μακράς διάρκειας (24 ώρες) τα οποία διεξήχθησαν για τις ανάγκες της παρούσας έρευνας. Προς αυτή την κατεύθυνση, μία ενδιαφέρουσα πρόταση για περαιτέρω διερεύνηση, αποτελεί η διεξαγωγή αντίστοιχων πειραμάτων σταθερότητας σε μακροχρόνια, ωστόσο, βάση, δηλαδή για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα έκθεσης τους σε αντιδρών μίγμα, χρησιμοποιώντας συμβατική βενζίνη και πραγματικά μίγματα βιο-αιθανόλης. Η διεξαγωγή πειραμάτων στις προαναφερθείσες συνθήκες, θα μπορούσε αφενός μεν να επιβεβαιώσει τη σταθερότητα των καταλυτικών συστημάτων ως προς το χρόνο και αφετέρου, να συμβάλλει περαιτέρω στην πρακτική εφαρμογή διαφόρων μεθόδων παραγωγής H₂ σε ευρεία κλίμακα (scale up) σε σταθερές και κινητές εφαρμογές, με χρήση μιγμάτων βενζίνης, ή άλλων υγρών ορυκτών καυσίμων, σε μονολιθικά καταλυτικά συστήματα.

Από την άλλη μεριά, σημαντική ερευνητική προσπάθεια απαιτείται για την αποφυγή της απενεργοποίησης των καταλυτών, η οποία παρατηρήθηκε, κατά βάση, σε χαμηλές θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, η ενεργότητα του καταλύτη/ανοδικού ηλεκτροδίου, θα μπορούσε να ενισχυθεί, όσον αφορά τις αντιδράσεις ατμο-αναμόρφωσης, μέσω διεργασιών σύνθεσης νανο-καταλυτικών συστημάτων και της ενίσχυσής τους με χρήση διαφόρων προωθητών. Για παράδειγμα, προτείνεται η ανάπτυξη και η αξιολόγηση, ως προς το μηχανισμό αντίδρασης, την ενεργότητα και τη σταθερότητά τους, σύνθετων καταλυτικών συστημάτων με χρήση ενός δεύτερου μετάλλου, για την ενίσχυση των ιδιοτήτων της ενεργού φάσης (π.χ. Rh, Co, Ni) ή/και διαφορετικών οξειδίων σπανίων και αλκαλικών γαιών (π.χ. La₂O₃, Sm₂O₃, BaO), για την υποκατάσταση της CeO₂, με σκοπό την ενίσχυση της ανοχής

τους σε εναποθέσεις άνθρακα και κατ' επέκταση, της αύξησης του ωφέλιμου χρόνου ζωής τους.

Όπως προαναφέρθηκε, οι τιμές της πυκνότητας ισχύος που επιτεύχθηκαν κατά τη διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών μετρήσεων (Κεφάλαιο 10), ήταν σχετικά χαμηλές, σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές πυκνότητας ισχύος της σχετικής βιβλιογραφίας, γεγονός το οποίο αποδίδεται κυρίως στο μεγάλο πάχος του στερεού ηλεκτρολύτη (1 mm), BZY, που χρησιμοποιήθηκε. Επομένως, το σύστημα επιδέχεται ορισμένων βελτιώσεων που σχετίζονται κυρίως με τη σύνθεση και τη διαμόρφωση των χρησιμοποιούμενων υλικών (ηλεκτρόδιο ανόδου, στερεός ηλεκτρολύτης).

Πιο συγκεκριμένα, η ελαχιστοποίηση του πάχους του στερεού ηλεκτρολύτη και των ηλεκτροδίων, καθώς επίσης και η βελτίωση της διεργασίας εναπόθεσης του ηλεκτροδίου στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη με μορφή λεπτών υμενίων, θα μπορούσαν να συνεισφέρουν στη συνολική μείωση των αντιστάσεων στη διεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτρολύτη/ηλεκτροδίου και στην επέκταση της ενεργής τριεπιφάνειας (TPB), όπου λαμβάνουν χώρα οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που συνεισφέρουν στην ηλεκτροχημική απόδοση της κυψέλης είτε ως αντιδραστήρας μεμβράνης ή ως κυψέλη καυσίμου. Οι προαναφερθείσες κατευθύνσεις, αποτελούν έναν ακόμη εξίσου σημαντικό μελλοντικό στόχο, για τον περιορισμό των απωλειών δυναμικού (υπερτάσεων) και την επίτευξη υψηλών πυκνοτήτων ισχύος και αποδόσεων.

Προς αυτή την κατεύθυνση, η έρευνα, θα μπορούσε, μελλοντικά, να εστιαστεί τόσο σε διατάξεις υποστηριζόμενες στο στερεό ηλεκτρολύτη (electrolyte supported) με χρήση σύγχρονων τεχνικών όπως η επίστρωση ταινίας (tape casting), η ψυχρή ή θερμή εκνέφωση (spray pyrolysis), η dip coating, η pulse laser deposition, όσο και σε διατάξεις υποστηριζόμενες στο ηλεκτρόδιο (electrode supported), για τη διαμόρφωση πολύ λεπτών στερεών ηλεκτρολυτών (περίπου 50-100 μm).

Επιπλέον, παράμετροι όπως το μέγεθος των σωματιδίων, η θερμοκρασία της πυροσυσσωμάτωσης, καθώς επίσης και οι τεχνικές της διαμόρφωσης των κελιών, χρήζουν περαιτέρω διερεύνησης. Ενδιαφέρον, θα παρουσίαζε επίσης η εις βάθος μελέτη των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στο όριο της τριεπιφάνειας (TPB), δηλαδή στην περιοχή

μεταξύ ηλεκτροδίου, στερεού ηλεκτρολύτη και αέριας φάσης, κατά τη διάρκεια λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου.

Επιπροσθέτως, εξίσου σημαντική είναι και η μελέτη του μηχανισμού των αντιδράσεων της ατμο-αναμόρφωσης κατά τη διάρκεια λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου (*in situ*) με χρήση φασματοσκοπίας FTIR και χρήση της τεχνικής εναλλαγής ισοτόπων (*isotope exchange*). Τέλος, θα ήταν επιθυμητή και θα παρείχε σημαντικότερες πληροφορίες, η μελέτη της αλληλεπίδρασης των διαφορετικών μιγμάτων τροφοδοσίας με τη δομή, τη μορφολογία και την επιφανειακή χημεία των χρησιμοποιούμενων ηλεκτροδίων με σκοπό τη βελτιστοποίηση της χημικής τους σύστασης και της μεθόδου παρασκευής τους για τη μεγιστοποίηση της ηλεκτροχημικής απόδοσης και της διερεύνησης της ενδεχόμενης δυνατότητας χημικής συμπαραγωγής, η οποία θα συνέβαλε σημαντικά στη βελτίωση των οικονομικών των προτεινόμενων διεργασιών.