

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ, ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΑΝΤΙΡΥΠΑΝΣΗΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Διδακτορική διατριβή

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΝΕΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕ ΣΤΟΧΟ ΤΗΝ
ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΒΙΟΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

υπό

Κωνσταντίνου Θ. Πουλιανίτη

Εργασία υποβληθείσα για την απόκτηση διδακτορικού διπλώματος

Επταμελής εξεταστική επιτροπή

Τσιακάρας Παναγιώτης, Επιβλέπων, Αναπληρωτής Καθηγητής ΤΜΜΒ του ΠΘ

Μποντόζογλου Βασίλειος, Καθηγητής ΤΜΜΒ του ΠΘ

Στουκίδης Μιχάλης, Καθηγητής ΤΧΜ του ΑΠΘ

Βλάχος Νικόλαος, Καθηγητής ΤΜΜΒ του ΠΘ

Ανδρίτσος Νικόλαος, Επίκουρος Καθηγητής ΤΜΜΒ του ΠΘ

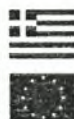
Λόης Ευρυπίδης, Καθηγητής ΤΧΜ του ΕΜΠ

Γκέκας Βασίλειος, Καθηγητής ΤΜΠ του Πολυτεχνείου Κρήτης

ΒΟΛΟΣ, Νοέμβριος 2007



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΕΘΝΙΚΗΣ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΕΠΕΑΕΚ
ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ
ΣΥΓΧΡΗΜΑΤΟΔΟΤΗΤΗ
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΤΑΜΕΙΟ ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ



Η ΠΑΙΔΕΙΑ ΣΤΗΝ ΚΟΡΥΦΗ
Επιχειρησιακό Πρόγραμμα
Εκπαίδευσης και Αρχικής
Επαγγελματικής Κατάρτισης



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ & ΚΕΝΤΡΟ ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 6112/1
Ημερ. Εισ.: 25-01-2008
Δωρεά: Συγγραφέα
Ταξιθετικός Κωδικός: Δ
621.312 429
ΠΟΥ

ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

- Αποδοχή για διδακτορική διατριβή, αρ.39^η / 10.07.2002 ΓΣΕΣ/ΤΜΜΒ
- Ορισμός Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής, αρ.41^η / 09.10.2002 ΓΣΕΣ/ΤΜΜΒ
α) Τσιακάρας Παναγιώτης, β) Μποντόζογλου Βασίλειος, γ) Στουκίδης Μιχάλης
- Ορισμός θέματος διδακτορικής διατριβής, πρακτικό 3μελούς στις 11.10.2002
- Ορισμός Πενταμελούς Επιτροπής, αρ. 79^η / 08.03.2006 ΓΣΕΣ/ΤΜΜΒ, πρακτικό 5μελούς στις 10.07.2006
α) Τσιακάρας Παναγιώτης, β) Μποντόζογλου Βασίλειος, γ) Στουκίδης Μιχάλης
δ) Βλάχος Νικόλαος, ε) Ανδρίτσος Νικόλαος
- Ορισμός Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής, αρ. 94^η / 18.07.2007 ΓΣΕΣ/ΤΜΜΒ
α) Τσιακάρας Παναγιώτης, β) Μποντόζογλου Βασίλειος, γ) Στουκίδης Μιχάλης
δ) Βλάχος Νικόλαος, ε) Ανδρίτσος Νικόλαος, στ) Λόης Ευρυπίδης,
ζ) Γκέκας Βασίλειος

Χρηματοδότηση

ΗΡΑΚΛΕΙΤΟΣ-Υποτροφίες Έρευνας στο ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
Επιχειρησιακό Πρόγραμμα "Εκπαίδευση και Αρχική Επαγγελματική Κατάρτιση"
(Ε.Π.Ε.Α.Ε.Κ. - ΙΙ) του ΥΠΕΠΘ, Γ' ΚΠΣ (2000 - 2006)
ΣΑΕ: 2004ΣΕ44530236
ΕΡΓΟ:282
ΜΕΤΡΟ:002

Επικοινωνία:

Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Πολυτεχνική Σχολή

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας

Εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας

Λεωφόρος Αθηνών & Σέκερη, 383 34 Πεδίο Άρεος, Βόλος

Καθηγητής Π. Τσιακάρας, τηλ. 24210 74065 -66 -81, ηλεκ. ταχυδρομείο: tsiak@mie.uth.gr

Γραμματεία Τμήματος:

Τηλ. επικοινωνίας: 2421 0 74010, Fax: 2421 0 74050

Ηλεκτρονικό ταχυδρομείο: g-mie@mie.uth.gr

Abstract

Solid Oxide Fuel Cells have been considered as one of the most promising technologies for high-efficiency electric power generation. Ethanol is considered to be an alternative green fuel for fuel cell applications, with high energy density and could also overcome both the storage and infrastructure challenge of hydrogen for fuel cells. The direct use of ethanol on the anode electrode opens the pathway for various benefits, such as the higher efficiency by utilizing the heat which is released in chemical reactions, the simplification of the complexity of the system without the requirement of the fuel reformer and the reduction of the overall system cost. The complete electro-oxidation of ethanol to carbon dioxide and water is regarded to be a crucial matter and still remains a hard challenge. In this thesis, the ethanol steam reforming reaction is initially studied on silver (Ag) and platinum (Pt) catalysts. The experimental results showed the difficulty in dissociation of the carbon-carbon bond in ethanol's molecule, leading to the formation of various byproducts such as acetaldehyde, carbon monoxide, methane, C₂s, etc. Furthermore, the operation of three different configurations of solid oxide fuel cells fed directly with ethanol (DESOFCS) was studied. Firstly, Ag/YSZ/Ag and Pt/YSZ/Pt fuel cells were investigated and secondly an anode supported fuel cell Ni-YSZ/ScCeSZ/LSM was fabricated and tested. Finally, the performance of a PtCe/YSZ/PtPr fuel cell was evaluated and the products distribution was studied under both open and closed circuit conditions. It is proven that microstructure and choice of materials play a crucial role for the performance of the fuel cell. In all cases, the experimental results showed that the increase of power density was more rapidly enhanced above 600°C, which could be attributed to the improved ethanol reaction kinetics and to the higher ionic conductivity of the electrolyte at elevated temperatures. The maximum performance was achieved in Ni/ScCeSZ/LSM fuel cell which exhibited power density equal to 114 mW/cm² at 1000°C. In order to improve the electrochemical performance, new catalysts with higher electrochemical activity should be developed and studied. Moreover, new electrolyte materials with higher ionic conductivity at lower temperatures should be chosen, as well as the knowledge of reaction mechanisms and the associated kinetic rate constants must be known.

Περίληψη

Οι κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου SOFCs θεωρούνται ως η περισσότερο υποσχόμενη τεχνολογία για υψηλής απόδοσης παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η αιθανόλη θεωρείται ένα εναλλακτικό καύσιμο για τις κυψελίδες καυσίμου, φιλικό προς το περιβάλλον, με υψηλή ενεργειακή πυκνότητα που θα μπορούσε να υπερνικήσει τα προβλήματα που εμφανίζονται από την αποθήκευση και μεταφορά του υδρογόνου. Η απευθείας χρήση της αιθανόλης στο ηλεκτρόδιο της ανόδου αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα, όπως είναι η υψηλότερη απόδοση μέσω ανάκτησης της θερμότητας από τις χημικές αντιδράσεις, η απλοποίηση του συστήματος χωρίς τη χρήση του αναμορφωτή και η μείωση του συνολικού κόστους του συστήματος. Η πλήρης ηλεκτρο-οξείδωση της αιθανόλης αποτελεί σε διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο, αποτελεί κρίσιμο ζήτημα και πραγματική πρόκληση. Στην παρούσα διατριβή, μελετήθηκε αρχικά η αναμόρφωση της αιθανόλης με υδρατμό τόσο σε καταλύτη αργύρου (Ag) όσο και λευκοχρύσου (Pt). Τα πειραματικά αποτελέσματα κατέδειξαν τη δυσκολία διάσπασης του δεσμού άνθρακα-άνθρακα στο μόριο της αιθανόλης, γεγονός το οποίο οδηγεί στον σχηματισμό ποικίλων παραπροϊόντων, όπως είναι η ακεταλδεΐδη, το μονοξείδιο του άνθρακα, το μεθάνιο, κλπ. Επιπλέον, μελετήθηκε η λειτουργία τριών διαφορετικών διατάξεων κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη άμεσης τροφοδοσίας αιθανόλης (DE-SOFCs). Αρχικά, πραγματοποιήθηκε μελέτη των κυψελίδων καυσίμου τύπου Ag/YSZ/Ag και Pt/YSZ/Pt, ενώ στη συνέχεια κατασκευάστηκε και μελετήθηκε κυψελίδα τύπου Ni/ScCeSZ/LSM. Τέλος, μελετήθηκε η κυψελίδα PtCe/YSZ/PtPt, στην οποία εξετάστηκε και η κατανομή των κύριων προϊόντων της αντίδρασης σε συνθήκες ανοικτού και κλειστού κυκλώματος. Βρέθηκε πως η μικροδομή και η επιλογή των υλικών παίζουν καθοριστικό ρόλο στην απόδοση της κυψελίδας. Σε όλες τις περιπτώσεις, τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν πως η πυκνότητα ισχύος των κυψελίδων καυσίμου, ενισχύεται πάνω από τους 600°C, γεγονός το οποίο οφείλεται τόσο στη βελτιωμένη κινητική των αντιδράσεων όσο και στην υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας. Η κυψελίδα Ni/ScCeSZ/LSM εμφάνισε τη καλύτερη συμπεριφορά συγκριτικά με τις υπόλοιπες που μελετήθηκαν, αποδίδοντας μέγιστη πυκνότητα ισχύος 114 mW/cm² στους 1000°C. Για τη βελτίωση της ηλεκτροχημικής απόδοσης απαιτείται, η ανάπτυξη και μελέτη νέων δραστικότερων καταλυτών και ηλεκτρολυτών με υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα, καθώς και γνώση του μηχανισμού της αντίδρασης και των σχετικών κινητικών της σταθερών.

Ευχαριστίες

Πρώτα από όλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Παναγιώτη Τσιακάρρα για την καθοδήγησή του, την υποστήριξη και τις πολύτιμες συμβουλές του κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής, το γεγονός ότι μου έδωσε την ευκαιρία της έρευνας, καθώς και για την άφογη συνεργασία μας όλα αυτά τα χρόνια. Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής για την απόφασή τους να συμμετάσχουν και να παραστούν στην αξιολόγηση της διατριβής. Αρχικά, τον Καθηγητή κ. Νικόλαο Βλάχο, στον οποίο μάλιστα είχα εκπονήσει και τη διπλωματική μου εργασία ως προπτυχιακός τότε φοιτητής του τμήματος. Στη συνέχεια τα υπόλοιπα μέλη της επιτροπής, τον Καθηγητή κ. Βασίλειο Μπουτόζουλου, τον καθηγητή κ. Μιχάλη Στουκίδη, τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Νικόλαο Ανδρίτσο, τον Καθηγητή κ. Ευρυτίδη Λόη και τον Καθηγητή κ. Βασίλειο Γκέκα. Ένα ευχαριστώ θα ήθελα να εκφράσω στη συνεργάτιδά μου και Υποψήφια Διδάκτορα Σωτηρία Κόντου για τη συνεργασία της. Ακόμη, ευχαριστώ την Υποψήφια Διδάκτορα Βασιλική Μαραγκού για τη βοήθεια και συνεισφορά της τόσο κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων όσο κατά την επιμέλεια της διατριβής, καθώς και τον Υποψήφιο Διδάκτορα Γεώργιο Ανδρεάδη για τη συνεργασία του. Ευχαριστώ, επίσης, τον Υποψήφιο Διδάκτορα Βάγιο Στεργιόπουλο και τις μεταπτυχιακές φοιτήτριες Μαριλένα Φυτιλή και Μαλαματή Μιχαλάκη για τη συνεργασία τους. Θα ήθελα επιπλέον να ευχαριστήσω όλα τα άτομα με τα οποία συνεργάστηκα στο εργαστήριο και πραγματοποίησαν την εργασία τους, καθώς μου δόθηκε η δυνατότητα μέσα από τις συνεχείς τους απορίες και ερωτήσεις να βελτιώσω και να επεκτείνω τις γνώσεις μου. Επίσης, νιώθω υπόχρεος να ευχαριστήσω του φίλους μου και συναδέλφους για τη συμπαράστασή τους και με τους οποίους μας δίνει πραγματική φιλία από την εποχή της εισαγωγής μου στο πανεπιστήμιο, τον Σωτήριο Κακαράντζα, τον Αριστοτέλη Χουλιάρρα και τον Γεώργιο Ζήκο.

Τέλος, αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω πάνω από όλα τους γονείς μου Θεόδωρο και Ελένη, καθώς και την αδερφή μου Ηλιάνα για την ηθική και ψυχολογική τους συμπαράσταση σε όλο το διάστημα εκπόνησης της διδακτορικής μου διατριβής.

**Ο συγγραφέας της διατριβής
επιθυμεί να ευχαριστήσει το πρόγραμμα υποτροφιών «ΗΡΑΚΛΕΙΤΟΣ» του ΥΠΕΠΘ,
του επιχειρησιακού προγράμματος ΕΠΕΑΕΚ II - Γ΄ ΚΠΣ για την οικονομική
ενίσχυση της διατριβής.**

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Κεφάλαιο I

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	Σελίδα
1.1 Αντικείμενο και στόχοι της διατριβής.....	1
1.2 Δομή της διατριβής.....	1

Κεφάλαιο II

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ.....	Σελίδα
2.1 Εισαγωγή.....	1
2.2 Ηλεκτροχημικές διατάξεις.....	1
2.3 Κυψελίδες καυσίμου.....	2
2.4 Σύντομη ιστορική αναδρομή.....	4
2.5 Αρχή λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου.....	7
2.6 Θερμοδυναμική κυψελίδων καυσίμου.....	10
2.6.1 Χημικές αντιδράσεις.....	10
2.6.2 Απόδοση 1 ^{ου} θερμοδυναμικού νόμου.....	12
2.6.3 Απόδοση 2 ^{ου} θερμοδυναμικού νόμου.....	13
2.7 Χημική κινητική.....	13
2.7.1 Η εξίσωση του Arrhenius.....	15
2.8 Ηλεκτροχημεία.....	16
2.8.1 Βασικές αρχές ηλεκτροχημικής κυψελίδας.....	18
2.8.1.1 Ο νόμος του Faraday.....	18
2.8.2 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.....	19
2.8.3 Ιδανική απόδοση κυψελίδας καυσίμου.....	21
2.8.4 Κινητική του ηλεκτροδίου.....	23
2.8.4.1 Εξίσωση Butler – Volmer.....	24
2.8.4.2 Τριεπιφάνεια.....	27

2.8.5 Το φαινόμενο της υπέρτασης.....	28
2.8.5.1 Υπέρταση ενεργοποίησης.....	28
2.8.5.2 Ωμική υπέρταση.....	29
2.8.5.3 Υπέρταση συγκέντρωσης.....	29
2.8.5.4 Συνολική υπέρταση.....	31
2.9 Πραγματική απόδοση μιας κυψελίδας καυσίμου.....	31
2.9.1 Θερμοδυναμική απόδοση κυψελίδας καυσίμου.....	33
2.9.2 Απόδοση δυναμικού.....	33
2.9.3 Απόδοση ρεύματος.....	33
2.9.4 Συνολική απόδοση κυψελίδας καυσίμου.....	34
2.10 Ταξινόμηση κυψελίδων καυσίμου.....	34
2.10.1 Κυψελίδες καυσίμου αλκαλικών αλάτων (Alkaline Fuel Cells - AFCs).....	35
2.10.1.1 Αρχή λειτουργίας των αλκαλικών κυψελών καυσίμου.....	35
2.10.1.2 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.....	36
2.10.1.3 Ηλεκτρολύτης των AFCs.....	37
2.10.1.4 Ηλεκτρόδια των AFCs.....	38
2.10.2 Κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (Polymer Electrolyte Fuel Cells).....	39
2.10.2.1 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.....	39
2.10.2.2 Πλεονεκτήματα των PEMFCs.....	40
2.10.2.3 Μειονεκτήματα των PEMFCs.....	41
2.10.3 Κυψελίδες καυσίμου φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cells).....	41
2.10.3.1 Αρχή λειτουργίας των PAFCs.....	41
2.10.3.2 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.....	42
2.10.3.3 Ηλεκτρολύτης των κυψελίδων καυσίμου φωσφορικού οξέος.....	43
2.10.3.4 Ηλεκτρόδια των PAFCs.....	44
2.10.4 Κυψελίδες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cells - MCFCs).....	45
2.10.4.1 Αρχή λειτουργίας των MCFCs.....	45
2.10.4.2 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.....	46
2.10.4.3 Ο ηλεκτρολύτης των MCFCs.....	46
2.10.4.4 Προβλήματα των MCFCs.....	47
2.10.5 Κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cells-SOFCs).....	47
2.10.5.1 Αρχή λειτουργίας των SOFCs.....	48

2.10.5.2 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.....	48
2.10.5.3 Συστατικά στοιχεία και υλικά των SOFCs.....	49
2.10.5.4 Άνοδοι κυψελίδων καυσίμου τύπου SOFC.....	50
2.10.5.5 Κάθοδοι κυψελίδων καυσίμου τύπου SOFC.....	51
2.11 Τύποι και ιδιότητες ηλεκτρολυτών.....	53
2.11.1 Ηλεκτρολύτες υγρών διαλυμάτων.....	53
2.11.2 Ηλεκτρολύτες πολυμερικής μεμβράνης.....	54
2.11.3 Στερεοί ηλεκτρολύτες.....	55
2.11.3.1 Αγωγοί ιόντων οξυγόνου.....	57
2.11.3.1.1 Οξειδία με δομή φθορίτη.....	59
2.11.3.1.2 Περοβσκίτες.....	62
2.11.3.1.3 Απατίτες.....	63
2.11.3.2 Πρωτονιακοί αγωγοί.....	63
2.12 Γεωμετρία κυψελίδων καυσίμου τύπου SOFC.....	64
2.13 Πλεονεκτήματα των SOFCs.....	65
2.14 Μειονεκτήματα των SOFCs.....	66
2.15 Καύσιμα κυψελίδων καυσίμου τύπου SOFC.....	66
2.15.1 Υδρογόνο.....	66
2.15.2 Φυσικό αέριο.....	66
2.15.3 Μεθανόλη.....	68
2.15.4 Αιθανόλη.....	69
2.15.5 Αναμόρφωση αιθανόλης.....	72
2.15.5.1 Εξωτερική αναμόρφωση.....	72
2.15.5.2 Εσωτερική αναμόρφωση.....	72
2.15.5.3 Θεωρητικό υπόβαθρο αναμόρφωσης της αιθανόλης.....	73
2.15.6 Πρόσφατη βιβλιογραφία για απευθείας χρήση αιθανόλης σε SOFC.....	75
Βιβλιογραφία κεφαλαίου.....	77

Κεφάλαιο III

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ.....	Σελίδα
3.1 Εισαγωγή.....	1
3.2 Πειραματική διάταξη.....	1
3.3 Σύστημα τροφοδοσίας.....	3
3.3.1 Ψηφιακά ροόμετρα μάζας.....	3
3.4 Σύστημα αντιδραστήρα – κυψελίδας καυσίμου.....	4
3.4.1 Κυψελίδες καυσίμου.....	4
3.4.1.1 Κυψελίδα τύπου I.....	4
3.4.1.2 Κυψελίδα τύπου II.....	6
3.4.1.3 Κυψελίδα τύπου III.....	6
3.5 Σύστημα ανάλυσης.....	7
3.5.1 Αέριος χρωματογράφος.....	8
3.5.1.1 Αρχή λειτουργίας χρωματογράφου.....	8
3.5.1.2 Χρωματογραφικές στήλες.....	8
3.5.2 Σύστημα αναλυτών αερίων.....	9
3.5.2.1 Αρχή λειτουργίας αναλυτών αερίων.....	9
3.5.3 Φασματογράφος μάζας.....	10
3.6 Σύστημα ηλεκτροχημικών μετρήσεων.....	10
3.7 Ηλεκτροχημικές τεχνικές.....	11
3.7.1 Ποτενσιοστατική λειτουργία.....	12
3.7.2 Γαλβανοστατική λειτουργία.....	13
Βιβλιογραφία κεφαλαίου.....	14

Κεφάλαιο IV

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΑΡΓΥΡΟΥ.....	Σελίδα
--	---------------

4.1 Εισαγωγή.....	1
4.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	2
4.3 Παράμετροι της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης.....	6
4.3.1 Ρυθμός αντίδρασης.....	6
4.3.2 Μετατροπή της αιθανόλης.....	6
4.3.3 Εκλεκτικότητα προϊόντων.....	6
4.4 Διαδικασία παρασκευής του καταλύτη.....	8
4.5 Πειραματική διάταξη.....	9
4.6 Πειραματικά αποτελέσματα παρουσία καταλύτη αργύρου.....	10
4.6.1 Επίδραση της θερμοκρασίας της αντίδρασης.....	10
4.6.1.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση των συστατικών.....	10
4.6.1.2 Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της αιθανόλης.....	13
4.6.1.3 Επίδραση της ροής στη μετατροπή της αιθανόλης.....	14
4.6.1.4 Επίδραση της θερμοκρασίας στις εκλεκτικότητες των προϊόντων.....	15
4.6.1.5 Επίδραση της ροής στις εκλεκτικότητες των προϊόντων.....	17
4.6.1.6 Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό μεταβολής της σύστασης.....	20
4.7 Συμπεράσματα.....	22
4.8 Ηλεκτροχημική άντληση ιόντων οξυγόνου.....	23
4.8.1 Πειραματική διάταξη και διαδικασία.....	24
4.8.2 Πειραματικά αποτελέσματα.....	24
4.9 Συμπεράσματα.....	31
Βιβλιογραφία κεφαλαίου.....	32

Κεφάλαιο V

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ

ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ.....Σελίδα

5.1 Εισαγωγή.....	1
5.2 Παρασκευή του καταλύτη λευκοχρύσου.....	2
5.3 Πειραματικά αποτελέσματα και σχολιασμός.....	3
5.3.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των προϊόντων.....	3

5.3.2 Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της αιθανόλης.....	6
5.3.3 Επίδραση της θερμοκρασίας και της ροής στην εκλεκτικότητα των προϊόντων...	7
5.3.4 Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό της αντίδρασης.....	10
5.3.5 Προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης.....	12
5.4 Συμπεράσματα.....	22
Βιβλιογραφία κεφαλαίου.....	23

Κεφάλαιο VI

ΜΕΛΕΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΥΠΟΥ Ag/YSZ/Ag ΚΑΙ Pt/YSZ/Pt. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ.....	Σελίδα
6.1 Εισαγωγή.....	1
6.2 Θεωρητικό υπόβαθρο.....	2
6.3 Πειραματική διαδικασία.....	2
6.4 Πειραματικά αποτελέσματα της κυψελίδας Ag/YSZ/Ag.....	3
6.5 Πειραματικά αποτελέσματα της κυψελίδας Pt/YSZ/Pt.....	6
6.6 Σύγκριση κυψελίδων Ag/YSZ/Ag και Pt/YSZ/Pt.....	11
6.7 Προσομοίωση κυψελίδων καυσίμου.....	12
6.7.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	13
6.7.2 Ανάπτυξη μαθηματικού μοντέλου.....	14
6.7.3 Περιγραφή φαινομένου.....	14
6.7.4 Καταλύτης.....	16
6.7.5 Διαδικασία επίλυσης.....	17
6.7.7 Συμπεράσματα.....	23
Βιβλιογραφία κεφαλαίου.....	24

Κεφάλαιο VII

ΜΕΛΕΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΥΠΟΥ Ni/ScCeSZ/LSM.....	Σελίδα
7.1 Εισαγωγή.....	1
7.2 Θεωρητικό υπόβαθρο.....	2
7.3 Παρασκευή κυψελίδας.....	3
7.4 Αναγωγή του οξυγόνου στην κάθοδο LSM.....	4
7.5 Σύνθεση ηλεκτρολύτη – ηλεκτροδίων.....	7
7.7 Πειραματική διάταξη.....	8
7.8 Πειραματικά αποτελέσματα και σχολιασμός.....	10
7.9 Συμπεράσματα.....	13
Βιβλιογραφία κεφαλαίου.....	14

Κεφάλαιο VIII

ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΥΠΟΥ PtCe/YSZ/PtPr ΜΕ ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΚΑΙ ΟΞΥΓΟΝΟΥ: ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΗΣ ΙΣΧΥΟΣ ΚΑΙ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ.....	Σελίδα
8.1 Εισαγωγή.....	1
8.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	2
8.3 Πειραματική διάταξη.....	5
8.4 Πειραματικά αποτελέσματα και σχολιασμός.....	7
8.4 Συμπεράσματα.....	16
Βιβλιογραφία κεφαλαίου.....	17

Κεφάλαιο IX

ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ ΚΑΙ ΣΥΝΟΨΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....Σελίδα

9.1 Εισαγωγή.....	1
9.2 Ανακεφαλαίωση.....	2
9.3 Λειτουργία κυψελίδων καυσίμου στερεού οξειδίου.....	2
9.4 Συμπεράσματα.....	4
9.5 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	6

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Κεφάλαιο I

Κεφάλαιο II

Σχήμα 2-1 Ηλεκτροχημικές διατάξεις: α) διατάξεις ηλεκτρόλυσης, β) συσσωρευτές και γ) κυψέλες καυσίμου.	2
Σχήμα 2-2 Διαφορετικές "οδοί" μετατροπής της ενέργειας.	3
Σχήμα 2-3 Χαρακτηριστικές αποδόσεις διατάξεων μετατροπής ενέργειας.	3
Σχήμα 2-4 Σύγκριση κυψελών καυσίμου με τις μηχανές εσωτερικής καύσης.	4
Σχήμα 2-5 Η κυψελίδα καυσίμου του Grove.	6
Σχήμα 2-6 Κυριότερες εξελίξεις στον τομέα των κυψελίδων.	6
Σχήμα 2-7 Τεχνολογική πρόοδος των κυψελίδων καυσίμου στο χρόνο.	7
Σχήμα 2-8 Βασική δομή και λειτουργία κυψελίδας καυσίμου.	8
Σχήμα 2-9 Πορώδες καταλυτικό στρώμα.	9
Σχήμα 2-10 Σύγκριση αντιστρεπτού έργου κύκλου Carnot και κυψελίδας καυσίμου.	13
Σχήμα 2-11 Ενέργεια ενεργοποίησης για εξώθερμη αντίδραση.	15
Σχήμα 2-12 Χαρακτηριστική μορφή διαγράμματος Arrhenius.	16
Σχήμα 2-13 Απεικόνιση τάσης κελιού, E , σε σχέση με το ρεύμα i για (α) γαλβανικό κελί και (β) ηλεκτρολυτικό κελί. E_r είναι η τάση ανοικτού κυκλώματος ή ΗΕΔ. E_D , η τάση λειτουργίας, R_i , η εσωτερική αντίσταση του κελιού και R_e , η εξωτερική αντίσταση (λόγω φορτίου).	17

Σχήμα 2-14 Απεικόνιση ηλεκτροχημικού κελιού. Τα ηλεκτρόδια εμβαπτίζονται στον υγρό ηλεκτρολύτη. Το φορτίο μεταφέρεται με ιόντα στον ηλεκτρολύτη και με ηλεκτρόνια στο εξωτερικό κύκλωμα.....	18
Σχήμα 2-15 Κατεύθυνση ανοδικού και καθοδικού ρεύματος.....	19
Σχήμα 2-16 Ιδανικό δυναμικό κυψελίδας καυσίμου H ₂ -O ₂ σε σχέση με τη θερμοκρασία ..	22
Σχήμα 2-17 Τυπικό διάγραμμα ρεύματος-υπέρτασης.....	25
Σχήμα 2-18 Πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει υπέρτασης για σύστημα Cu/CuSO ₄ στους 25°C.....	26
Σχήμα 2-19 Χαρακτηριστική απεικόνιση τριεπιφάνειας.....	27
Σχήμα 2-20 Τυπική συμπεριφορά λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου.....	32
Σχήμα 2-21 Αρχή λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου τύπου AFC.....	36
Σχήμα 2-22 Αρχή λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου τύπου PEMFC.....	39
Σχήμα 2-23 Συστοιχία κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM.....	40
Σχήμα 2-24 Αρχή λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου φωσφορικού οξέος.....	42
Σχήμα 2-25 Μικροδομές και επιφανειακές απεικονίσεις του κελύφους του φωσφορικού οξέος, με τη μέθοδο SEM, για διάφορες περιπτώσεις διαλυτών (a), (b) κέλυφος 1 και (c), (d) κέλυφος 2.....	43
Σχήμα 2-26 Κυψελίδα καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων.....	46
Σχήμα 2-27 Απεικόνιση κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη.....	48
Σχήμα 2-28 Σχηματική απεικόνιση τροφοδοσίας ανόδου με και χωρίς τη χρήση αναμορφωτή.....	49
Σχήμα 2-29 Απεικόνιση σύνθεσης ανόδου/ηλεκτρολύτη/καθόδου.....	51
Σχήμα 2-30 Τυπικές τιμές ιοντικής αγωγιμότητας ορισμένων υλικών.....	52

Σχήμα 2-31 Απεικόνιση αλυσίδας του Nafion® DuPont.....	54
Σχήμα 2-32 Ατέλειες τύπου Schottky και Frenkel.....	56
Σχήμα 2-33 Παράδειγμα ηλεκτρολύτη μικτού αγωγού (MIEC).....	57
Σχήμα 2-34 Η ιοντική αγωγιμότητα ορισμένων οξειδίων με τη θερμοκρασία.....	58
Σχήμα 2-35 Σχηματική αναπαράσταση φθοριτικής δομής.....	59
Σχήμα 2-36 Αγωγιμότητες υλικών ScSZ, από πρόσφατη εργασία (2005) των Varanasi et al.....	60
Σχήμα 2-37 Αγωγιμότητα ιόντων οξυγόνου διαφόρων ηλεκτρολυτών.....	61
Σχήμα 2-38 Επίπεδη διάταξη SOFC. Τα υλικά διασύνδεσης που βρίσκονται στις δύο πλευρές παίζουν τόσο το ρόλο των καναλιών ροής των αερίων καθώς και των διπολικών διαχωριστών αερίων.....	64
Σχήμα 2-39 Κυλινδρικού τύπου στοιχείο καυσίμου τύπου SOFC.....	64
Σχήμα 2-40 Πρόσοψη κυλινδρικού τύπου SOFC. Η εξωτερική πλευρά είναι εκτεθειμένη στον αέρα, ενώ η εσωτερική τροφοδοτείται με καύσιμο.....	65
Σχήμα 2-41 Απεικόνιση διπλού αντιδραστήρα για αναμόρφωση του φυσικού αερίου.....	67
Σχήμα 2-42 Απλοποιημένη απεικόνιση διεργασιών παρασκευής αιθανόλης από βιομάζα.....	69
Σχήμα 2-43 «Κύκλος του άνθρακα». Το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται καταναλώνεται από τα φυτά προς ανάπτυξη της βιομάζας.....	70
Σχήμα 2-44 Μέγιστη ΗΕΔ λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου για διάφορα καύσιμα τροφοδοσίας.....	70
Σχήμα 2-45 Πιθανά πρακτικά καύσιμα για SOFCs.....	71
Σχήμα 2-46 Επίδραση της θερμοκρασίας στο σχηματισμό άνθρακα.....	74

Κεφάλαιο III

	Σελίδα
Σχήμα 3-1 Οργανόγραμμα πειραματικής διάταξης.....	1
Σχήμα 3-2 Απεικόνιση πειραματικής διάταξης.....	2
Σχήμα 3-3 Κυψελίδα καυσίμου στερεού οξειδίου τύπου I.....	5
Σχήμα 3-4 Κυψελίδα καυσίμου στερεού οξειδίου τύπου II.....	6
Σχήμα 3-5 Κυψελίδα καυσίμου στερεού οξειδίου τύπου III.....	7
Σχήμα 3-6 Ανάλογο ηλεκτρικό κύκλωμα της κυψελίδας τύπου III.....	7
Σχήμα 3-7 Ηλεκτροχημικός σταθμός AMEL5000.....	11
Σχήμα 3-8 Συνδεσμολογία τριών ηλεκτροδίων: (A+B): Ποτενσιοστατική λειτουργία, (C): Ηλεκτροχημική άντληση ιόντων (E.I.P), (D): Παθητική λειτουργία (fuel cell mode).....	12
Σχήμα 3-9 Ποτενσιοστατική λειτουργία: Εφαρμογή σταθερής τάσης μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας (W) και αναφοράς (R) και μέτρηση του ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρόδιο μέτρησης (C).....	12
Σχήμα 3-10 Γαλβανοστατική λειτουργία: Εφαρμογή σταθερού ρεύματος μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας (W) και μέτρησης (C) και μέτρηση της διαφοράς δυναμικού ρεύματος ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας και αναφοράς (R).....	13

Κεφάλαιο IV

	Σελίδα
Σχήμα 4-1 Το πλήρες δίκτυο αντιδράσεων της αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό...5	
Σχήμα 4-2 Απεικόνιση πειραματικής διάταξης.....	9
Σχήμα 4-3 Επίδραση της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση των προϊόντων για $F=25 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4.8 \text{ kPa}$	11

Σχήμα 4-4 Επίδραση της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση των προϊόντων για $F=50 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4.8 \text{ kPa}$	12
Σχήμα 4-5 Επίδραση της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση των προϊόντων για $F=100 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4.8 \text{ kPa}$	13
Σχήμα 4-6 Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της αιθανόλης για διάφορες ροές και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4.8 \text{ kPa}$	14
Σχήμα 4-7 Επίδραση της ροής τροφοδοσίας στη μετατροπή της αιθανόλης	14
Σχήμα 4-8 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα των προϊόντων για ροή $F=25 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4.8 \text{ kPa}$	15
Σχήμα 4-9 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα των προϊόντων για ροή $F=50 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4.8 \text{ kPa}$	16
Σχήμα 4-10 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα των προϊόντων για ροή $F=100 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4.8 \text{ kPa}$	17
Σχήμα 4-11 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα της ακεταλδεΐδης για διάφορες ροές και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4.8 \text{ kPa}$	18
Σχήμα 4-12 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του CO για διάφορες ροές και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4.8 \text{ kPa}$	18
Σχήμα 4-13 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του H_2 για διάφορες ροές και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4.8 \text{ kPa}$	19
Σχήμα 4-14 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του CH_4 για διάφορες ροές και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4.8 \text{ kPa}$	19
Σχήμα 4-15 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής και σχηματισμού της αιθανόλης και των προϊόντων της αντίδρασης, αντίστοιχα για ροή $F=25 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4.8 \text{ kPa}$	20

Σχήμα 4-16 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής και σχηματισμού της αιθανόλης και των προϊόντων της αντίδρασης αντίστοιχα για ροή $F=50 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4.8 \text{ kPa}$	21
Σχήμα 4-17 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής και σχηματισμού της αιθανόλης και των προϊόντων της αντίδρασης αντίστοιχα για ροή $F=100 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4.8 \text{ kPa}$	22
Σχήμα 4-18 Ηλεκτρική συνδεσμολογία πειραματικής διάταξης.....	24
Σχήμα 4-19 Δυναμική συμπεριφορά της συγκέντρωσης (επάνω) και του ρυθμού κατανάλωσης (κάτω) της αιθανόλης στους 600°C με την επιβολή ρεύματος $I=10 \text{ mA}$ και για ροή $F=25 \text{ cm}^3/\text{min}$. Οι μερικές πιέσεις νερού και αιθανόλης είναι $P_{\text{H}_2\text{O}}=5.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{EtOH}}=2.17 \text{ kPa}$ αντίστοιχα, ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φθάνει τα $V_{\text{WR}}=-428 \text{ mV}$	24
Σχήμα 4-20 Δυναμική συμπεριφορά του ρυθμού παραγωγής του μεθανίου στους 600°C , με την επιβολή ρεύματος $I=10 \text{ mA}$ και για ροή $F=25 \text{ cm}^3/\text{min}$. Οι μερικές πιέσεις νερού και αιθανόλης είναι $P_{\text{H}_2\text{O}}=5.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{EtOH}}=2.17 \text{ kPa}$ αντίστοιχα, ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φτάνει στα $V_{\text{WR}}=-428 \text{ mV}$	25
Σχήμα 4-21 Δυναμική συμπεριφορά του ρυθμού παραγωγής της ακεταλδεΐδης στους 600°C με την επιβολή ρεύματος $I=10 \text{ mA}$ και για ροή $F=25 \text{ cm}^3/\text{min}$. Οι μερικές πιέσεις νερού και αιθανόλης είναι $P_{\text{H}_2\text{O}}=5.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{EtOH}}=2.17 \text{ kPa}$ αντίστοιχα, ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φτάνει στα $V_{\text{WR}}=-428 \text{ mV}$	26
Σχήμα 4-22 Δυναμική συμπεριφορά της συγκέντρωσης (επάνω) και του ρυθμού κατανάλωσης (κάτω) της αιθανόλης στους 600°C , με την επιβολή ρεύματος $I=40 \text{ mA}$ και για ροή $F=25 \text{ cm}^3/\text{min}$. Οι μερικές πιέσεις νερού και αιθανόλης είναι $P_{\text{H}_2\text{O}}=5.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{EtOH}}=2.17 \text{ kPa}$ αντίστοιχα, ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φθάνει στην τιμή $V_{\text{WR}}=-250 \text{ mV}$	27
Σχήμα 4-23 Δυναμική συμπεριφορά του ρυθμού παραγωγής του μεθανίου στους 600°C , με την επιβολή ρεύματος $I=40 \text{ mA}$ και για ροή $F=25 \text{ cm}^3/\text{min}$. Οι μερικές πιέσεις νερού και αιθανόλης είναι $P_{\text{H}_2\text{O}}=5.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{EtOH}}=2.17 \text{ kPa}$ αντίστοιχα, ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φτάνει στην τιμή $V_{\text{WR}}=-250 \text{ mV}$	27

Σχήμα 4-24 Δυναμική συμπεριφορά του ρυθμού παραγωγής της ακεταλδεΐδης στους 600°C, με την επιβολή ρεύματος $I=40$ mA και για ροή $F=25$ cm³/min. Οι μερικές πιέσεις νερού και αιθανόλης είναι $P_{H_2O}=5.5$ kPa και $P_{EtOH}=2.17$ kPa αντίστοιχα, ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φτάνει στην τιμή $V_{WR}=-250$ mV.....28

Σχήμα 4-25 Δυναμική συμπεριφορά της συγκέντρωσης (επάνω) και του ρυθμού κατανάλωσης (κάτω) της αιθανόλης στους 600°C, κατά τη διαδοχική επιβολή ρεύματος $I=40$ mA και για ροή $F=25$ cm³/min. Οι μερικές πιέσεις νερού και αιθανόλης είναι $P_{H_2O}=5.5$ kPa και $P_{EtOH}=2.17$ kPa αντίστοιχα, ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φτάνει στην τιμή $V_{WR}=-250$ mV.....29

Σχήμα 4-26 Δυναμική συμπεριφορά του ρυθμού παραγωγής του μεθανίου στους 600°C, με την επιβολή διαδοχικά ρεύματος $I=40$ mA και για ροή $F=25$ cm³/min. Οι μερικές πιέσεις νερού και αιθανόλης είναι $P_{H_2O}=5.5$ kPa και $P_{EtOH}=2.17$ kPa αντίστοιχα, ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φτάνει στην τιμή $V_{WR}=-250$ mV.....30

Σχήμα 4-27 Δυναμική συμπεριφορά του ρυθμού παραγωγής της ακεταλδεΐδης στους 600°C, με την επιβολή διαδοχικά ρεύματος $I=40$ mA και για ροή $F=25$ cm³/min. Οι μερικές πιέσεις νερού και αιθανόλης είναι $P_{H_2O}=5.5$ kPa και $P_{EtOH}=2.17$ kPa αντίστοιχα, ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φτάνει στην τιμή $V_{WR}=-250$ mV.....30

Κεφάλαιο V

Σελίδα

Σχήμα 5-1 Τυπικό μικρογράφημα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) καθέτου τομής στη διεπιφάνεια Pt-YSZ.....2

Σχήμα 5-2 Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των προϊόντων για ροή $F=12$ cm³/min και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH}=3.5$ kPa και $P_{H_2O}=7.0$ kPa.....4

Σχήμα 5-3 Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των προϊόντων για ροή $F=25$ cm³/min και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH}=3.5$ kPa και $P_{H_2O}=7.0$ kPa.....5

Σχήμα 5-4 Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των προϊόντων για ροή $F=50$ cm³/min και για μερικές πιέσεις $P_{EtOH}=3.5$ kPa και $P_{H_2O}=7.0$ kPa.....6

Σχήμα 5-5 Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της αιθανόλης για διάφορες ροές..6	
Σχήμα 5-6 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του CO για διάφορες ροές... 7	
Σχήμα 5-7 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του CO ₂ για διάφορες ροές... 8	
Σχήμα 5-8 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα της CH ₃ CHO για διάφορες ροές..... 9	
Σχήμα 5-9 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του CH ₄ για διάφορες ροές.. 9	
Σχήμα 5-10 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής της αιθανόλης και σχηματισμού των προϊόντων για ροή F=12 cm ³ /min και για μερικές πιέσεις P _{EIOH} =3.5 kPa και P _{H₂O} =7.0 kPa..... 10	
Σχήμα 5-11 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής της αιθανόλης και σχηματισμού των προϊόντων για ροή F=25 cm ³ /min και για μερικές πιέσεις P _{EIOH} =3.5 kPa και P _{H₂O} =7.0 kPa..... 11	
Σχήμα 5-12 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής της αιθανόλης και σχηματισμού των προϊόντων για ροή F=50 cm ³ /min και για μερικές πιέσεις P _{EIOH} =3.5 kPa και P _{H₂O} =7.0 kPa..... 12	
Σχήμα 5-13 Ρυθμός καταστροφής αιθανόλης συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για διάφορες ροές..... 14	
Σχήμα 5-14 Ρυθμός παραγωγής CO συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για διάφορες ροές..... 15	
Σχήμα 5-15 Ρυθμός παραγωγής CO ₂ συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για διάφορες ροές..... 17	
Σχήμα 5-16 Ρυθμός παραγωγής CH ₃ CHO συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για διάφορες ροές..... 18	
Σχήμα 5-17 Ρυθμός παραγωγής CH ₄ συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για διάφορες ροές..... 20	

Σχήμα 5-18 Ρυθμός παραγωγής H_2 συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για διάφορες ροές.....	21
---	----

Κεφάλαιο VI

	Σελίδα
Σχήμα 6-1 Σχηματική απεικόνιση της ηλεκτρικής συνδεσμολογίας κατά τη λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου.....	3
Σχήμα 6-2 Γραφική παράσταση τάσης λειτουργίας συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος για την κυψελίδα Ag/YSZ/Ag. $F=25 \text{ cm}^3/\text{min}$, $P_{EtOH}= 2.5 \text{ kPa}$, $P_{H_2O}= 5.0 \text{ kPa}$	4
Σχήμα 6-3 Γραφική παράσταση πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος για την κυψελίδα Ag/YSZ/Ag. $F=25 \text{ cm}^3/\text{min}$, $P_{EtOH}= 2.5 \text{ kPa}$, $P_{H_2O}= 5.0 \text{ kPa}$	5
Σχήμα 6-4 Εκλεκτικότητα των προϊόντων σε διάφορες θερμοκρασίες κατά τη λειτουργία της κυψελίδας Ag/YSZ/Ag. Μερικές πιέσεις εισόδου $P_{EtOH}= 2.5 \text{ kPa}$ και $P_{H_2O}= 5.0 \text{ kPa}$	6
Σχήμα 6-5 Γραφική παράσταση τάσης λειτουργίας συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος για την κυψελίδα Pt/YSZ/Pt. $F=25 \text{ cm}^3/\text{min}$, $P_{EtOH}= 3.5 \text{ kPa}$, $P_{H_2O}= 7.5 \text{ kPa}$	7
Σχήμα 6-6 Γραφική παράσταση πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος για την κυψελίδα Pt/YSZ/Pt. $F=25 \text{ cm}^3/\text{min}$, $P_{EtOH}= 3.5 \text{ kPa}$, $P_{H_2O}= 7.5 \text{ kPa}$	7
Σχήμα 6-7 Επίδραση της θερμοκρασίας στις εκλεκτικότητες των προϊόντων κατά τη λειτουργία της κυψελίδας τύπου Pt/YSZ/Pt, για μερικές πιέσεις εισόδου $P_{EtOH} = 3.5 \text{ kPa}$, $P_{H_2O} = 7.5 \text{ kPa}$	8
Σχήμα 6-8 Γραφική παράσταση τάσης συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος σε διάφορες θερμοκρασίες.....	9
Σχήμα 6-9 Γραφική παράσταση πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος σε διάφορες θερμοκρασίες.....	10
Σχήμα 6-10 Επίδραση της θερμοκρασίας στις εκλεκτικότητες των προϊόντων στην κυψελίδα Pt/YSZ/Pt για μερικές $P_{EtOH}=5.0 \text{ kPa}$, $P_{H_2O}=7.5 \text{ kPa}$	11

Σχήμα 6-11 Μέγιστες πυκνότητες ισχύος σε κάθε θερμοκρασία για τους δύο καταλύτες..	12
Σχήμα 6-12 Τροφοδοσία ανόδου κυψελίδας καυσίμου.....	14
Σχήμα 6-13 Χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου με ηλεκτρόδια Ag στους 550°C. Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων με προσομοίωση.....	19
Σχήμα 6-14 Χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου με ηλεκτρόδια Ag στους 650°C. Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων με προσομοίωση.....	20
Σχήμα 6-15 Χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου με ηλεκτρόδια Ag στους 750°C. Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων με προσομοίωση.....	20
Σχήμα 6-16 Χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου με ηλεκτρόδια Pt στους 550°C. Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων με προσομοίωση.....	21
Σχήμα 6-17 Χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου με ηλεκτρόδια Pt στους 650°C. Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων με προσομοίωση.....	22

Κεφάλαιο VII

Σελίδα

Σχήμα 7-1 Ηλεκτρική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη 10ScSZ με διαφορετικές συστάσεις CeO ₂ : α) 1 mol% CeO ₂ β) 5 mol% CeO ₂ γ) 10 mol% CeO ₂	3
Σχήμα 7-2 Μικρογραφία σύνθεσης καθόδου/ηλεκτρολύτη/ανόδου με τη μέθοδο ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM.....	3
Σχήμα 7-3 Αγωγιμότητα της καθόδου LSM όταν τροφοδοτείται με αέρα.....	4
Σχήμα 7-4 Πιθανός μηχανισμός αναγωγής του οξυγόνου στο ηλεκτρόδιο της καθόδου.....	5
Σχήμα 7-5 Διεπιφάνεια καθόδου από πορώδες La _{0.85} Sr _{0.15} MnO ₃ και στερεό ηλεκτρολύτη YSZ. Τα μόρια του οξυγόνου μπορούν να διαχυθούν μέσω του πορώδους δικτύου προς την τριεπιφάνεια (<i>tpb</i>): περιοχή συνύπαρξης καθόδου, ηλεκτρολύτη, αέριας φάσης.....	6

Σχήμα 7-6 Απεικόνιση τριών τύπων της σύνθεσης άνοδος/ηλεκτρολύτης/κάθοδος μιας κυψελίδας: α) κυψελίδα υποστηριζόμενη από τον ηλεκτρολύτη, β) κυψελίδα υποστηριζόμενη από την κάθοδο και γ) κυψελίδα υποστηριζόμενη από την άνοδο.....	7
Σχήμα 7-7 Πειραματική διάταξη.....	9
Σχήμα 7-8 Σχηματική απεικόνιση επαφής του δίσκου με τους συλλέκτες ρεύματος.....	10
Σχήμα 7-9 Χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας κυψελίδας Ni/ScCeSZ/LSM τροφοδοτούμενη με μίγμα αιθανόλης-νερού σε διαφορετικές θερμοκρασίες.....	11
Σχήμα 7-10 Μεταβολή της πυκνότητας ισχύος σε σχέση με το ρεύμα για τάση λειτουργίας 0.5V.....	11
Σχήμα 7-11 Μεταβολή της μέγιστης πυκνότητας ισχύος με τη θερμοκρασία.....	12
Σχήμα 7-12 Συγκεντρώσεις προϊόντων συναρτήσει της θερμοκρασίας.....	13

Κεφάλαιο VIII

Σελίδα

Σχήμα 8-1 Λεπτομερής απεικόνιση της πειραματικής διάταξης.....	6
Σχήμα 8-2 Πειραματική διάταξη. Η κάθοδος αποτελείται PtPr, ενώ η άνοδος από PtCe....	6
Σχήμα 8-3 Συγκέντρωση των προϊόντων συναρτήσει της θερμοκρασίας.....	8
Σχήμα 8-4 Εκλεκτικότητα των προϊόντων συναρτήσει της θερμοκρασίας.....	9
Σχήμα 8-5α Τάση λειτουργίας συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος για διάφορες θερμοκρασίες.....	10
Σχήμα 8-5β Πυκνότητα ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος για διάφορες θερμοκρασίες.....	10
Σχήμα 8-6α Μέγιστη πυκνότητα ισχύος συναρτήσει της θερμοκρασίας λειτουργίας.....	11
Σχήμα 8-6β Μέγιστη πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει της θερμοκρασίας λειτουργίας...	12

Σχήμα 8-6γ Μέση αντίσταση κυψελίδας συναρτήσει της θερμοκρασίας λειτουργίας.....	12
Σχήμα 8-7 Κατανομή προϊόντων συναρτήσει του χρόνου σε κλειστό κύκλωμα.....	13
Σχήμα 8-8 Ενέργεια ενεργοποίησης για το H ₂	14
Σχήμα 8-9 Ενέργεια ενεργοποίησης για το CO ₂	15
Σχήμα 8-10 Ενέργεια ενεργοποίησης για το CO.....	15

Κεφάλαιο IX

Σελίδα

Σχήμα 9-1 Συγκριτικό διάγραμμα V-I των διαφόρων κυψελίδων καυσίμου.....	2
Σχήμα 9-2 Συγκριτικό διάγραμμα P-I των διαφόρων κυψελίδων καυσίμου.....	3

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Κεφάλαιο I

Κεφάλαιο II

	Σελίδα
Πίνακας 2-1 Μέρη κυψελίδας καυσίμου.....	9
Πίνακας 2-2 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις κυψελίδων καυσίμου.....	21
Πίνακας 2-3 Αντιδράσεις κυψελίδων καυσίμου και οι αντίστοιχες εξισώσεις Nernst.....	23
Πίνακας 2-4 Προσεγγιστικές τιμές του I_0 για διάφορες αντιδράσεις.....	25
Πίνακας 2-5 Τύποι και χαρακτηριστικά συνηθέστερων κυψελίδων καυσίμου.....	34
Πίνακας 2-6 Σταθεροποίηση ζirkονίας με ορισμένα οξείδια.....	60
Πίνακας 2-7 Ιδιότητες ορισμένων στερεών ηλεκτρολυτών αγωγών ιόντων οξυγόνου.....	62
Πίνακας 2-8 Σύσταση βιομάζας (% ξηρού βάρους).....	69

Κεφάλαιο III

	Σελίδα
Πίνακας 3-1 Σύνοψη στοιχείων συστήματος τροφοδοσίας.....	3
Πίνακας 3-2 Σύνοψη στοιχείων συστήματος αντιδραστήρα- κυψελίδας καυσίμου.....	4
Πίνακας 3-3 Κυριότεροι τύποι θερμοστοιχείων.....	5
Πίνακας 3-4 Σύνοψη στοιχείων συστήματος ανάλυσης.....	7

Κεφάλαιο IV

Κεφάλαιο V

Σελίδα

Πίνακας 5-1 Συγκεντρωτικός πίνακας ενέργειας ενεργοποίησης των συστατικών.....22

Κεφάλαιο VI

Σελίδα

Πίνακας 6-1 Μεταβλητές μαθηματικού μοντέλου..... 15

Πίνακας 6-2 Αριθμητικές τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο... 18

Πίνακας 6-3 Πειραματικές τιμές του I_0 και a_a για καταλύτη Ag..... 19

Πίνακας 6-4 Πειραματικές τιμές του I_0 και a_a για καταλύτη Pt.....21

Κεφάλαιο VII

Κεφάλαιο VIII

Κεφάλαιο IX

Πίνακας 9-1 Σύνοψη μέγιστων αποδόσεων των διαφόρων κυψελίδων καυσίμου στερεού οξειδίου.....3

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Αντικείμενο και στόχοι της διατριβής

Οι κυψελίδες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις απευθείας μετατροπής της χημικής ενέργειας του καυσίμου σε ηλεκτρική. Χαρακτηρίζονται από υψηλότερες αποδόσεις, σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα μετατροπής ενέργειας και είναι διατάξεις φιλικές προς το περιβάλλον, αφού δε λαμβάνει χώρα η διεργασία της καύσης με τη μορφή φλόγας. Το καύσιμο που χρησιμοποιείται στα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου είναι κυρίως το υδρογόνο, για αυτό και αποτελούν μια καθαρή τεχνολογία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Τόσο τα έντονα περιβαλλοντικά προβλήματα όσο και η επαιτούμενη (ή αναπόφευκτη μελλοντική) εξάντληση των ορυκτών καυσίμων, δημιουργούν την ανάγκη υιοθέτησης εναλλακτικών τεχνολογιών. Το αντικείμενο της παρούσας διατριβής αφορά τόσο στην επιλογή ενός φιλικού προς το περιβάλλον καύσιμο, όπως είναι η βιοαιθανόλη, όσο και στην ανάπτυξη και μελέτη νέων υλικών κυψελίδων καυσίμου οι οποίες τροφοδοτούνται από το εν λόγω καύσιμο.

Στόχος της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της απευθείας χρήσης της βιοαιθανόλης σε κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cells - SOFC) για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Βασικός παράγοντας για την βελτιστοποίηση της απόδοσης των SOFCs είναι η χρήση νέων καταλυτών, όπως αργύρου (Ag), λευκοχρύσου (Pt), λευκοχρύσου-δημητρίου (PtCe) και νικελίου (Ni), σε ρόλο ηλεκτροδίων ανόδου. Επίσης, στόχος της διατριβής αποτελεί η μελέτη της συμπεριφοράς της αντίδρασης αναμόρφωσης (εσωτερικής αναμόρφωσης) της αιθανόλης με υδρατμό σε ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος. Ένα από τα προβλήματα που συναντώνται κατά την απευθείας χρήση της αιθανόλης είναι η μη δυνατότητα πλήρους οξείδωσής της σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό και απελευθέρωση 12 ηλεκτρονίων, που είναι το θερμοδυναμικά παραγόμενο ηλεκτρικό φορτίο. Παράλληλα με αυτό, κατά την οξείδωση της αιθανόλης η εναπόθεση άνθρακα πάνω στο ηλεκτρόδιο της ανόδου και στον ηλεκτρολύτη αποτελεί ένα επιπλέον πρόβλημα που πρέπει να ληφθεί υπόψη, αλλά μπορεί να αποφευχθεί με την τροφοδοσία αραιών υδατικών μιγμάτων αιθανόλης.

1.2 Δομή της διατριβής

Η παρούσα εργασία περιλαμβάνει άλλα 8 κεφάλαια. Στο Κεφάλαιο 2 παρατίθεται η αρχή λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου, η ανατομία τους, καθώς και τα γενικά τους χαρακτηριστικά. Το δεύτερο κεφάλαιο αναλύει το γενικότερο θεωρητικό υπόβαθρο όσον

αφορά στη θερμοδυναμική ανάλυση, την χημική και ηλεκτροχημική κινητική, περιλαμβάνοντας επίσης και μια εκτεταμένη βιβλιογραφική ανασκόπηση για τα υλικά σύνθεσης των κυψελίδων καυσίμου, καθώς και της απευθείας χρήσης της αιθανόλης σε κυψελίδες καυσίμου στερεού. Το Κεφάλαιο 3 περιλαμβάνει την πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις που διεξήχθησαν και περιγράφεται αναλυτικά κάθε επιμέρους τμήμα της, ενώ περιλαμβάνει επίσης και την περιγραφή των διαφόρων τεχνικών μετρήσεων. Στο Κεφάλαιο 4 παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τη χρήση και μελέτη καταλύτη αργύρου (Ag) σε ρόλο ανόδου και καθόδου, σε έναν ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα Ag/YSZ/Ag κυλινδρικού τύπου (tubular), απευθείας τροφοδοτούμενο με μίγμα αιθανόλης-νερού. Παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της αιθανόλης και στην εκλεκτικότητα των προϊόντων για διαφορετικές ροές τροφοδοσίας. Ακόμη, στο εν λόγω κεφάλαιο παρουσιάζονται διαγράμματα που αφορούν σε μετρήσεις ηλεκτροχημικής προώθησης της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης στον καταλύτη Ag. Στο Κεφάλαιο 5 παρατίθενται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων που αφορούν στη χρήση καταλύτη λευκοχρύσου (Pt) στον ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα Pt/YSZ/Pt. Παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της αιθανόλης και στην εκλεκτικότητα των προϊόντων για διαφορετικές ροές τροφοδοσίας. Στο Κεφάλαιο 6 γίνεται συζήτηση αναφορικά με τις χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου τύπου SOFC, τόσο κατά τη λειτουργία της με ηλεκτρόδια αργύρου όσο και λευκοχρύσου και εξάγονται τα συγκριτικά συμπεράσματα. Επίσης, στο ίδιο κεφάλαιο περιγράφεται η χρήση ενός υπολογιστικού μοντέλου (Fortran90/95-based) για την πρόβλεψη της τάσης λειτουργίας και της παραγόμενης ισχύος της κυψελίδας καυσίμου συναρτήσει της έντασης της πυκνότητας ρεύματος και πραγματοποιείται σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα. Στη συνέχεια, το Κεφάλαιο 7 περιέχει τα αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν σε κυψελίδα καυσίμου με ηλεκτρολύτη από ζirkονία (ZrO_2) σταθεροποιημένη με σκάνδια (Sc_2O_3) και δημήτρια (CeO_2), ηλεκτρόδιο ανόδου από νικέλιο (Ni) και κάθοδο από περοβσκιτικό υλικό (LSM). Στο Κεφάλαιο 8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη μελέτη κυψελίδας καυσίμου στερεού οξειδίου τύπου PtCe/YSZ/PtPt και πραγματοποιείται ο σχολιασμός τους. Τέλος, το Κεφάλαιο 9 περιλαμβάνει την ανακεφαλαίωση και σύνοψη όλων των πειραματικών αποτελεσμάτων, τη σύγκριση των διαφορετικών περιπτώσεων που μελετήθηκαν, καθώς επίσης τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα μελέτη και κάποιες προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1 Εισαγωγή

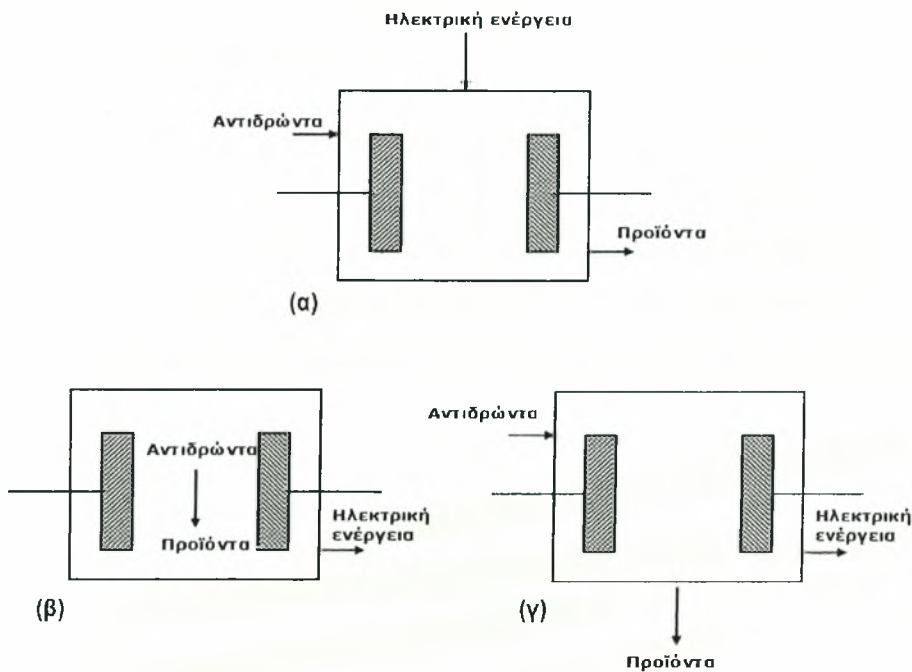
Το παρόν κεφάλαιο αναφέρεται στο θεωρητικό υπόβαθρο, το οποίο παρέχει πληροφορίες όσον αφορά στην αρχή λειτουργίας και την ανατομία των κυψελίδων καυσίμου. Στη συνέχεια, παρατίθεται η θερμοδυναμική ανάλυση, η χημική και η ηλεκτροχημική κινητική των αντιδράσεων που λαμβάνουν μέρος. Σχολιάζονται, ακόμη, η θερμοδυναμική απόδοση των κυψελίδων καυσίμου, καθώς και οι χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας τους. Λόγω του ότι δεν υπάρχει ευρύτητα στην ελληνική βιβλιογραφία όσο αφορά στις κυψελίδες καυσίμου και την τεχνολογία τους, κρίθηκε σκόπιμο να παρατεθεί μια ευρεία αναφορά τόσο στους διάφορους τύπους των κυψελίδων καυσίμου, όσο και στη θερμοδυναμική, κινητική και ηλεκτροχημική κινητική τους. Επιπρόσθετα, παρατίθεται η ταξινόμηση των κυψελίδων καυσίμου με βάση τα τεχνικά και γενικά τους χαρακτηριστικά, καθώς και μια εκτεταμένη βιβλιογραφική ανασκόπηση για τα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται κατά τη λειτουργία τους.

2.2 Ηλεκτροχημικές διατάξεις

Οι ηλεκτροχημικές διατάξεις χρησιμοποιούνται για τη μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας σε χημική και αντίστροφα. Απαντώνται στις εξής μορφές:

- α) διατάξεις ηλεκτρόλυσης
- β) συσσωρευτές ηλεκτρισμού
- γ) κυψελίδες καυσίμου

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2-1, οι διατάξεις ηλεκτρόλυσης (*electrolyzers*) μετατρέπουν την ηλεκτρική ενέργεια σε χημική. Το πιο απλό παράδειγμα αποτελεί η διάσπαση του νερού στα στοιχεία που το συνθέτουν, το υδρογόνο και οξυγόνο. Οι συσσωρευτές (κοινώς μπαταρίες) αποτελούν ένα κλειστό σύστημα, όπου η αποθηκευμένη χημική ενέργεια μετατρέπεται σε ηλεκτρική. Οι μπαταρίες έχουν συγκεκριμένη διάρκεια ζωής. Αντίθετα, οι κυψελίδες καυσίμου είναι διατάξεις που μετατρέπουν συνεχώς την χημική ενέργεια σε ηλεκτρική, με την προϋπόθεση ότι τροφοδοτούνται συνεχώς με καύσιμο, ενώ η λειτουργία τους είναι αντίστροφη εκείνης των ηλεκτρολυτικών συστημάτων.

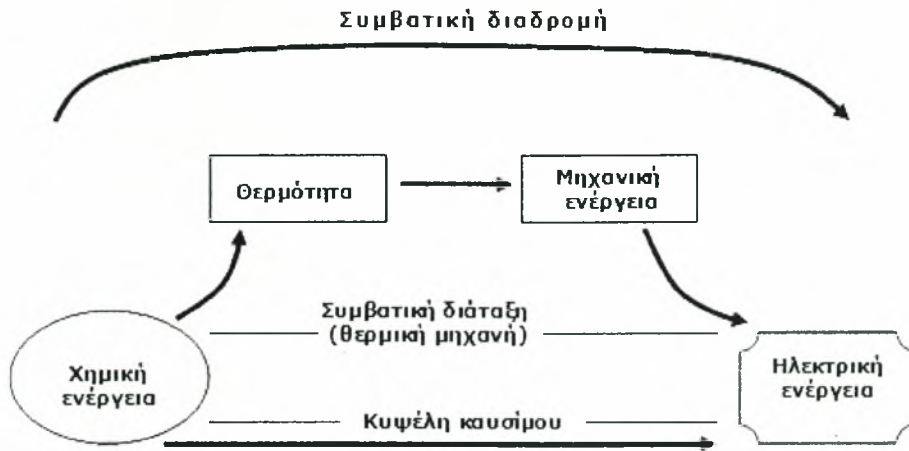


Σχήμα 2-1 Ηλεκτροχημικές διατάξεις: α) διατάξεις ηλεκτρόλυσης, β) συσσωρευτές και γ) κυψέλες καυσίμου.

2.3 Κυψελίδες καυσίμου

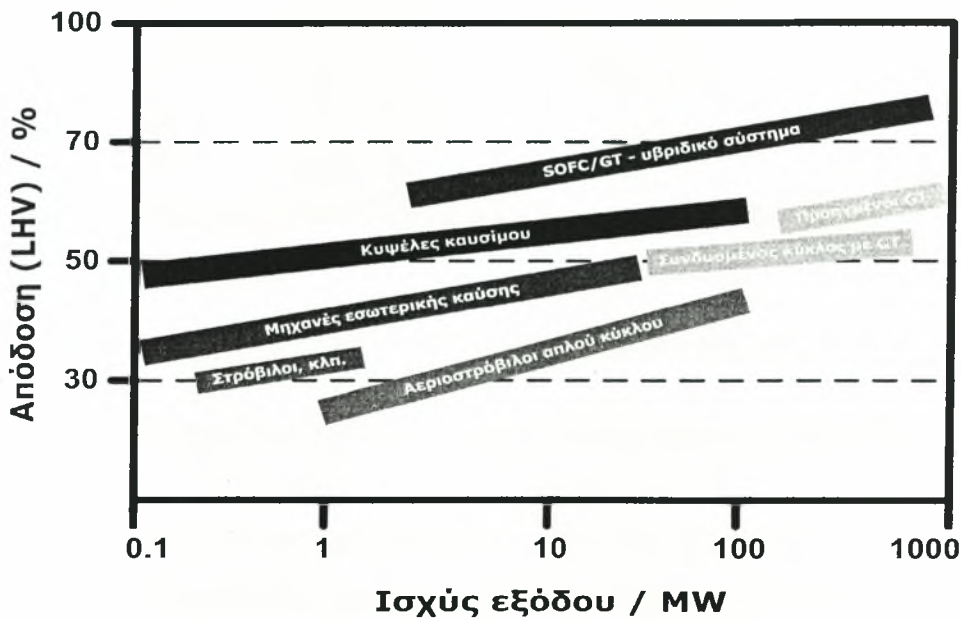
Οι κυψελίδες καυσίμου αποτελούν εναλλακτική λύση έναντι των συμβατικών διατάξεων μετατροπής ενέργειας. Μεταξύ των πλεονεκτημάτων τους είναι και το ότι δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον, καθώς το μόνο προϊόν όταν τροφοδοτούνται με υδρογόνο ως καύσιμο, είναι το νερό. Στο Σχήμα 2-2 φαίνεται η συμβατική και η μη συμβατική μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική.

Πιο συγκεκριμένα, όπως φαίνεται η κύρια διαφορά τους σε σχέση με τις θερμικές μηχανές έγκειται στο γεγονός ότι στις κυψέλες καυσίμου δεν υπάρχει το ενδιάμεσο στάδιο της μετατροπής της ενέργειας σε θερμότητα. Στις κυψελίδες καυσίμου η οξείδωση του καυσίμου λαμβάνει χώρα ήλεκτρο-καταλυτικά, αξιοποιώντας τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται από τις οξειδο-αναγωγικές αντιδράσεις.



Σχήμα 2-2 Διαφορετικές "οδοί" μετατροπής της ενέργειας.

Η απόδοσή των κυψελίδων καυσίμου είναι αρκετά υψηλή σε σχέση με τις συμβατικές διατάξεις (π.χ μηχανές εσωτερικής καύσης, στρόβιλοι, θερμικές μηχανές). Το γεγονός αυτό αποτελεί ένα άλλο σημαντικό πλεονέκτημα των κυψελίδων καυσίμου, δηλαδή δεν υπόκεινται κατά τη λειτουργία τους στον περιορισμό του κύκλου του Carnot όπως οι θερμικές μηχανές.



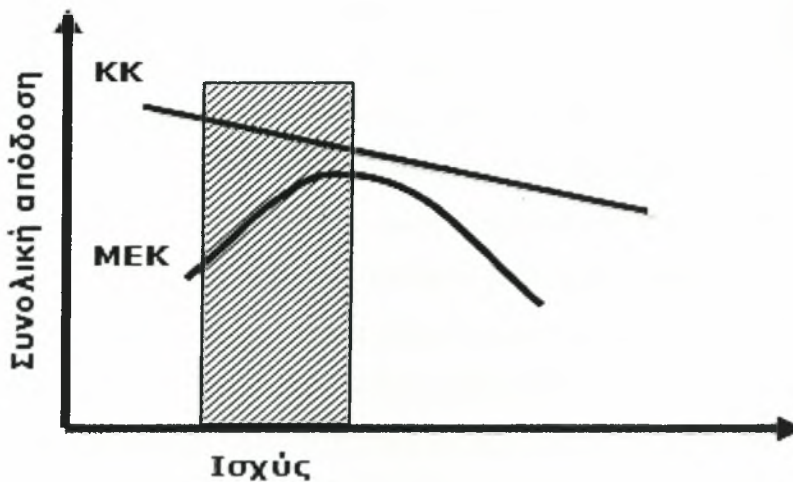
Σχήμα 2-3 Χαρακτηριστικές αποδόσεις διατάξεων μετατροπής ενέργειας.

Οι τελευταίες επιβαρύνουν το περιβάλλον με επιπλέον θερμική ρύπανση, με αποτέλεσμα την υποβάθμιση της ποιότητας της ενέργειας, όπως προκύπτει από το 2^ο θερμοδυναμικό αξίωμα. Όπως μπορεί να φανεί και από το Σχήμα 2-3, η απόδοση των κυψελίδων καυσίμου (συνήθως >55%) υπερτερεί σημαντικά των στροβίλων και των μηχανών εσωτερικής καύσης, ενώ ακόμη υψηλότερες αποδόσεις επιτυγχάνονται με τη χρήση υβριδικών συστημάτων (συμπαγωγής ενέργειας), όπου αξιοποιείται η θερμότητα που απελευθερώνεται. Για

παράδειγμα, η χρήση μιας κυψελίδας καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας, τύπου SOFC, σε συνεργασία

με έναν αεριοστρόβιλο (GT) έχει ως αποτέλεσμα πολλές φορές οι αποδόσεις του συστήματος να ξεπερνούν το 70%.

Επιπρόσθετα, οι κυψελίδες καυσίμου είναι ακόμη αποδοτικότερες σε σχέση με τις μηχανές εσωτερικής καύσης (ICE), όπως φαίνεται και από το Σχήμα 2-4, που απεικονίζει αναλυτικότερα την απόδοση σε σχέση με την παραγόμενη ισχύ. Επιπλέον, οι διατάξεις αυτές λειτουργούν αθόρυβα και είναι ευέλικτες όσον αφορά στην επιλογή του καυσίμου (H/C, CH₄, φυσικό αέριο, αλκοόλες κλπ.).



Σχήμα 2-4 Σύγκριση κυψελών καυσίμου (KK) με τις μηχανές εσωτερικής καύσης (MEK) [1].

Αντίθετα με τις θερμικές μηχανές οι οποίες λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες (~2000°C), οι κυψέλες καυσίμου λειτουργούν σε αρκετά χαμηλότερες [2, 3], οι οποίες ποικίλουν ανάλογα με τη θερμοκρασία που απαιτείται για την εμφάνιση επαρκούς ιοντικής αγωγιμότητας στον ηλεκτρολύτη. Παρόλα αυτά, όμως, η ύπαρξη ορισμένων μειονεκτημάτων στα συστήματα αυτά δεν έχει επιτρέψει την μέχρι τώρα εδραίωσή τους στην ενεργειακή αγορά. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι το αρκετά υψηλό κόστος εξαιτίας, κυρίως, των καταλυτών που χρησιμοποιούν (ευγενή μέταλλα) και η έλλειψη κατάλληλης υποδομής για την παραγωγή, αποθήκευση και μεταφορά του υδρογόνου, καθώς το υδρογόνο αποτελεί το κατεξοχήν καύσιμο για τις διατάξεις αυτές.

2.4 Σύντομη ιστορική αναδρομή

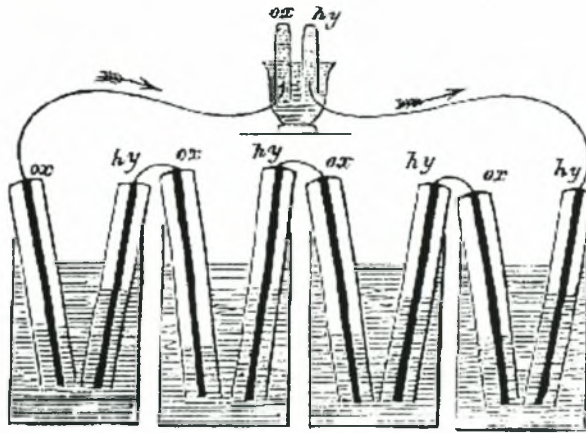
Παρά το γεγονός ότι έχει επικρατήσει η αντίληψη πως οι κυψελίδες καυσίμου είναι μια σύγχρονη λύση υψηλής τεχνολογίας, η ιστορία τους ξεκινάει πριν από αυτή των μηχανών

εσωτερικής καύσης. Ο Alessandro Volta (1745-1827) ήταν ο πρώτος που έθεσε τις παρατηρήσεις των ηλεκτρικών φαινομένων σε επιστημονικό επίπεδο. Ο J.W. Ritter (1776-1810), γνωστός ως ο ιδρυτής της ηλεκτροχημείας, συνέβαλε σημαντικά και αυτός στην κατανόηση του ηλεκτρισμού. Ο Sir Humphrey Davy, με τη σειρά του, δημιούργησε το 1802 ένα απλοποιημένο κελί καυσίμου, το οποίο παρείχε ένα ασθενές ηλεκτρικό ρεύμα [4]. Η ανακάλυψη της αρχής λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου αποδίδεται στον Christian F. Schönbein (1829-1868). Παρόλα αυτά, όμως, το όνομα που είναι άμεσα συνδεδεμένο με το πρώτο ηλεκτροχημικό κελί καυσίμου είναι εκείνο του Sir William Grove. Ο Sir William R. Grove (1811-1896), ένας Βρετανός δικηγόρος γνωστός ως «πατέρας των κυψελίδων καυσίμου» κέρδισε την αναγνώριση παρουσιάζοντας τη δημιουργία του πρώτου ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου το 1838, μια προηγμένη μπαταρία υγρού κελιού (wet-cell battery) [4]. Το αποκαλούμενο «*Grove cell*», Σχήμα 2-5, που λειτουργούσε σε θερμοκρασία δωματίου, χρησιμοποιούσε ως ηλεκτρολύτη αραιό θειικό οξύ, υδρογόνο στην άνοδο και οξυγόνο στην κάθοδο. Η διάταξη αυτή βασίστηκε στην αντίστροφη διεργασία της ηλεκτρόλυσης του νερού. Εκείνη την εποχή δεν ήταν διαθέσιμες συμβατικές μπαταρίες, όπως οι μπαταρίες μολυβδενικού οξέος ή κελιά τύπου *Leclanche* και έτσι τα κελιά καυσίμου, μπορεί να θεωρηθεί, ότι ήταν οι πρώτες διατάξεις παραγωγής υψηλής ηλεκτρικής ισχύος [5]. Ωστόσο, εξαιτίας προβλημάτων οξειδωσης των ηλεκτροδίων και αστάθειας των υλικών, το ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου του Grove δεν είχε πρακτική αξία. Το αποτέλεσμα του γεγονότος αυτού ήταν να παρατηρηθεί τα επόμενα χρόνια ελάχιστη έρευνα και πρόοδος στην τεχνολογία αυτή. Ο Grove εφήυρε, επίσης, δύο κελιά ιδιαίτερης σημασίας. Το πρώτο αποτελούταν από ψευδάργυρο σε υδατικό διάλυμα θειικού οξέος και λευκόχρυσο σε πυκνό διάλυμα νιτρικού οξέος, διαχωρισμένα από ένα πορώδες τοίχωμα. Το κελί του νιτρικού οξέος του Grove αποτέλεσε τη μπαταρία του πρώτου αμερικανικού τηλεγράφου (1840-1860), επειδή παρείχε υψηλή ένταση ρεύματος. Το δεύτερο κελί, μια «μπαταρία αερίου» (gas voltaic battery), αποτέλεσε τον πρόδρομο των σύγχρονων κελιών καυσίμου. Ο όρος «*fuel cell*» υιοθετήθηκε αργότερα από τους L. Mond και C. Langer, οι οποίοι αποπειράθηκαν να κατασκευάσουν την πρώτη πρακτική διάταξη, χρησιμοποιώντας αέρα και βιομηχανικό αέριο παραγόμενο από κάρβουνο. Ο Ludwig Mond (1839-1909) αφιέρωσε το μεγαλύτερο μέρος της καριέρας του στην ανάπτυξη βιομηχανικής χημικής τεχνολογίας.



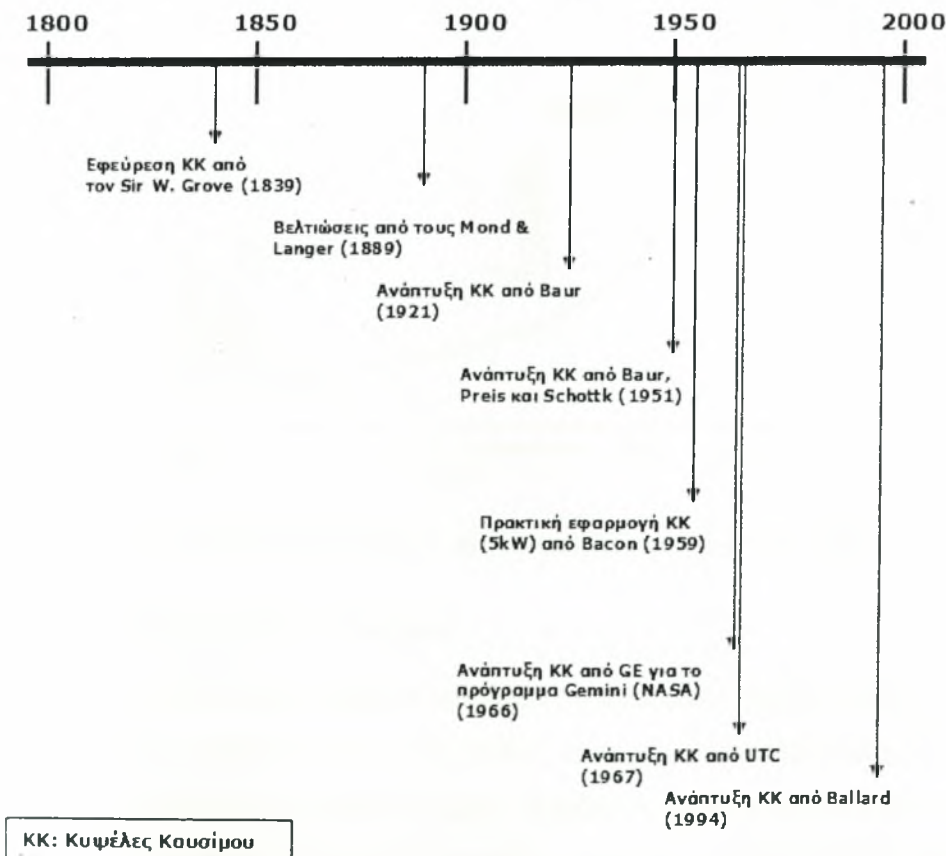
Τα κεραμικά κελιά καυσίμου εμφανίσθηκαν αρκετά αργότερα, με την ανακάλυψη των ηλεκτρολυτών στερεών οξειδίων από τον Nernst, το 1899. Ο Friedrich W. Ostwald (1853-

1932), ένας ιδρυτής του πεδίου της φυσικοχημείας, πρόσφερε πολλά στη θεωρητική κατανόηση της λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου. Κατά τη διάρκεια του πρώτου μισού



Σχήμα 2-5 Η κυψελίδα καυσίμου του Grove.

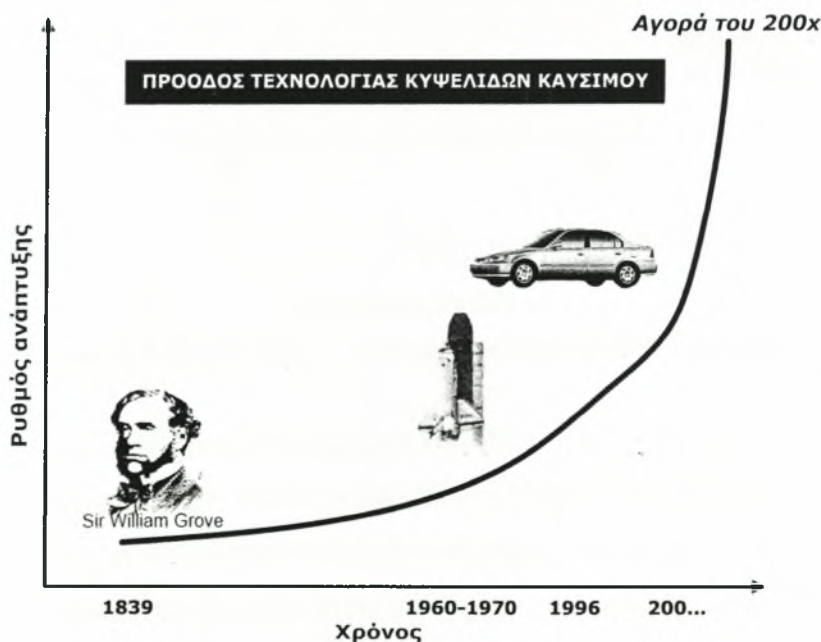
του 20^{ου} αιώνα, ο Baur (1873-1944) διεξήγαγε έρευνα σε διαφορετικούς τύπους κυψελίδων καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας χρησιμοποιώντας τηγμένο άργυρο ως ηλεκτρολύτη, καθώς και μία μονάδα η οποία χρησιμοποιούσε στερεό ηλεκτρολύτη από πηλό και μεταλλικά οξείδια. Επίσης, ο Francis Bacon (1904-1992) ξεκίνησε την έρευνα σε κυψελίδες καυσίμου με αλκαλικό ηλεκτρολύτη στα τέλη της δεκαετίας του 1930.



Σχήμα 2-6 Κυριότερες εξελίξεις στον τομέα των κυψελίδων.

Η πρώτη κυψελίδα καυσίμου κατασκευάστηκε, τελικά, το 1939. Από το 1945, τρεις ερευνητικές ομάδες από ΗΠΑ, Γερμανία και την πρώην Σοβιετική Ένωση ανέλαβαν τις μελέτες για κάποιους κύριους τύπους γεννητριών, εξελίσσοντας την τεχνολογία τους με σκοπό τη βιομηχανική ανάπτυξη. Σε συνδυασμό με το πρόγραμμα Apollo, το 1960, η NASA (Σχήμα 2-6) χρησιμοποίησε κυψελίδες καυσίμου για την τροφοδοσία των ηλεκτρικών συστημάτων στο σκάφος Apollo, κατά τη διάρκεια του ταξιδιού του στο φεγγάρι [6]. Από τα μέσα του 1980, οι κυβερνήσεις των Η.Π.Α., Καναδά και Ιαπωνίας αύξησαν σημαντικά τη χρηματοδότηση για την έρευνα και την ανάπτυξη (R&D) των κυψελίδων καυσίμου. Σήμερα, οι κυψελίδες καυσίμου απαντώνται στις διαστημικές πτήσεις (σε σκάφη όπως το Space Shuttle, το Skylab και το Gemini), στις μεταφορές, ενώ ερευνάται και η χρήση τους ως φορητές πηγές ισχύος, ενέργειας οικιακής χρήσης, καθώς και ισχύος μεγάλης κλίμακας [6].

Η συμπεριφορά των κυριότερων εξελίξεων των κυψελίδων καυσίμου, από τη εφεύρεση του Grove (1839) έως πρόσφατα, φαίνεται χαρακτηριστικά στο Σχήμα 2-7.

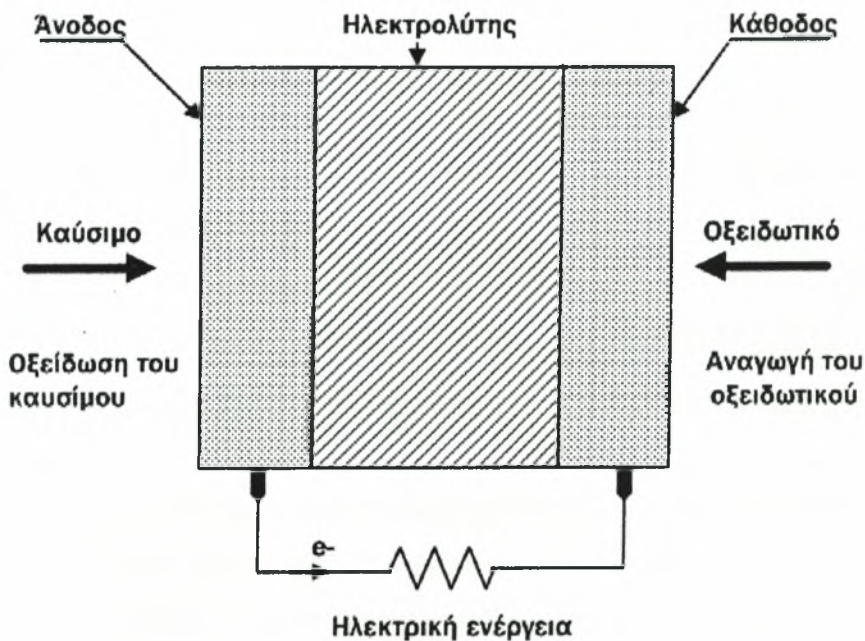


Σχήμα 2-7 Τεχνολογική πρόοδος των κυψελίδων καυσίμου στο χρόνο.

2.5 Αρχή λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου

Τη βασική δομή μιας κυψελίδας καυσίμου αποτελούν ο ηλεκτρολύτης και τα ηλεκτρόδια της ανόδου και καθόδου, εκατέρωθεν του. Η άνοδος είναι το ηλεκτρόδιο πάνω στο οποίο πραγματοποιείται η οξείδωση του καυσίμου, ενώ η κάθοδος το ηλεκτρόδιο πάνω στο οποίο γίνεται η αναγωγή του οξειδωτικού μέσου (συνήθως αέρας ή οξυγόνο). Τα δύο ηλεκτρόδια συνδέονται με ένα εξωτερικό κύκλωμα, μέσω του οποίου κινούνται τα ηλεκτρόνια που

απελευθερώνονται κατά την οξείδωση του καυσίμου στην άνοδο. Στην τυπική μορφή μίας κυψελίδας καυσίμου το υδρογόνο τροφοδοτείται στο τμήμα της ανόδου και το οξυγόνο στο τμήμα της καθόδου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2-8. Καύσιμο και οξειδωτικό αντιδρούν παράγοντας νερό, ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα. Ο ηλεκτρολύτης, ο οποίος εξυπηρετεί σαν φράγμα, διαχωρίζει το καύσιμο από το οξειδωτικό, εμποδίζοντας τη διάχυση του ενός στο άλλο και αντίστροφα, αλλά επιτρέπει τη μεταφορά ιόντων. Έτσι, στην περίπτωση που ο ηλεκτρολύτης άγει πρωτόνια, το υδρογόνο θα οξειδωθεί στην άνοδο προς σχηματισμό πρωτονίων και ηλεκτρονίων.



Σχήμα 2-8 Βασική δομή και λειτουργία κυψελίδας καυσίμου.

Τα ηλεκτρόνια, με τη βοήθεια του εξωτερικού κυκλώματος οδηγούνται στην κάθοδο, ενώ τα πρωτόνια διέρχονται μέσω του ηλεκτρολύτη. Στην κάθοδο συναντώνται τα ηλεκτρόνια, τα πρωτόνια και το οξυγόνο και αντιδρούν παράγοντας νερό. Η ροή του ιοντικού φορτίου, μέσω του ηλεκτρολύτη, πρέπει να εξισορροπείται από τη ροή των ηλεκτρονίων. Όταν η κυψελίδα καυσίμου τροφοδοτείται με καθαρό υδρογόνο και καθαρό οξυγόνο, το συνολικό φαινόμενο μπορεί να περιγραφεί από τις παρακάτω αντιδράσεις:



Τα αποτελούμενα μέρη και τα χαρακτηριστικά μιας κυψελίδας καυσίμου συνοψίζονται στον Πίνακα 2-1. Ένας από τους τρόπους ταξινόμησης των διαφόρων τύπων κυψελίδων καυσίμου

που έχουν αναπτυχθεί έως σήμερα είναι αυτός που γίνεται με βάση τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται και μέσω του οποίου, ανάλογα με την περίπτωση, είναι δυνατό να μετακινηθούν πρωτόνια (H^+), ή ιόντα οξυγόνου (O^{2-}), ή οξείδια, υδροξύλια (OH^-), ή ανθρακικά ιόντα (CO_3^{2-}). Το κύριο χαρακτηριστικό του ηλεκτρολύτη είναι ότι άγει ιόντα, οπότε απαραίτητη προϋπόθεση για την επιλογή του είναι το μέτρο της ιοντικής του αγωγιμότητας. Το γεγονός ότι ο ηλεκτρολύτης λειτουργεί ως φράγμα μεταξύ καυσίμου και οξειδωτικού επιβάλλει ως αναγκαία προϋπόθεση τη χαμηλή διαπερατότητά του (*low permeability*) και από τις δύο ουσίες. Πρέπει να χαρακτηρίζεται από χαμηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, γιατί σε αντίθετη περίπτωση η κυψελίδα καυσίμου βραχυκυκλώνει.

Πίνακας 2-1 Μέρη κυψελίδας καυσίμου.

Μέρη κυψελίδας καυσίμου	Χαρακτηρισμός	Ρόλος
Ανοδος	Αγωγός ηλεκτρονίων	Οξείδωση του καυσίμου
Ηλεκτρολύτης	Αγωγός ιόντων	Μεταφορά ιόντων
Κάθοδος	Αγωγός ηλεκτρονίων	Αναγωγή του οξειδωτικού

Τέλος, ο ηλεκτρολύτης πρέπει να εμφανίζει καλή χημική και θερμομηχανική σταθερότητα, σε ένα ευρύ φάσμα συνθηκών λειτουργίας. Η ιοντική του αγωγιμότητα εξαρτάται έντονα από τη θερμοκρασία [7] (αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ιοντική αγωγιμότητα) και είναι διαφορετική για κάθε υλικό. Συνεπώς, το υλικό από το οποίο αποτελείται καθορίζει και τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου.

Ο ρόλος των ηλεκτροδίων στη λειτουργία της κυψελίδας είναι επίσης σημαντικός.



Σχήμα 2-9 Πορώδες καταλυτικό στρώμα.

Τα ηλεκτρόδια πάνω στα οποία πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις οξειδωσης του καυσίμου και αναγωγής του οξειδωτικού μέσου είναι λεπτά φιλμ από πορώδες καταλυτικό υλικό (Σχήμα 2-9). Από τα ηλεκτρόδια διέρχονται τα ηλεκτρόνια με κατεύθυνση από ή προς το εξωτερικό κύκλωμα και πρέπει να είναι ηλεκτροχημικά ενεργά και σταθερά τόσο σε αναγωγικό, όσο και σε οξειδωτικό περιβάλλον.

2.6 Θερμοδυναμική κυψελίδων καυσίμου

Μέσω των θερμοδυναμικών υπολογισμών μπορεί να διαπιστώσει κανείς εάν ένα σύστημα μπορεί να κινηθεί αυθόρμητα προς μια δεδομένη κατεύθυνση. Επιπλέον, μέσω της θερμοδυναμικής υπολογίζεται το μέγιστο έργο το οποίο είναι δυνατό να παραχθεί από μια δεδομένη κυψελίδα καυσίμου ή αντίστροφα το ελάχιστο έργο που μπορεί να δαπανηθεί προς την παραγωγή των επιθυμητών προϊόντων. Τέλος, οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί παρέχουν πληροφορίες όσον αφορά καταστάσεις ισορροπίας, αλλά αδυνατούν να πληροφορήσουν σχετικά με το ρυθμό με τον οποίο επιτυγχάνεται η ισορροπία.

2.6.1 Χημικές αντιδράσεις

Η θερμότητα της αντίδρασης ορίζεται ως η ενέργεια που απορροφάται από το σύστημα της αντίδρασης, όταν τα προϊόντα διατηρούνται στη θερμοκρασία των αντιδρώντων. Στην περίπτωση που τα αντιδρώντα και τα προϊόντα βρίσκονται στην ίδια πίεση, η θερμότητα της αντίδρασης είναι ίση με τη μεταβολή της ενθαλπίας:

$$\Delta H = H_R - H_P \quad [2-4]$$

όπου H_R και H_P είναι οι ενθαλπίες των αντιδρώντων και προϊόντων, αντίστοιχα. Ως εκ τούτου, η θερμότητα κάθε αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί από τις θερμότητες σχηματισμού ή τις θερμότητες καύσης των αντιδρώντων. Η μεταβολή της θερμότητας της αντίδρασης σε σχέση με τη θερμοκρασία εξαρτάται από τις διαφορές των θερμοχωρητικοτήτων των αντιδρώντων και προϊόντων. Έτσι:

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_P dT \quad [2-5]$$

όπου:

$$\Delta C_P = \sum (N_i C_{P_i})_P - \sum (N_i C_{P_i})_R, \quad [2-6]$$

με τους δείκτες P και R να αναφέρονται στα προϊόντα και αντιδρώντα, αντίστοιχα, N_i είναι ο αριθμός των moles και C_{P_i} η θερμοχωρητικότητα των ειδών i υπό σταθερή πίεση. Για

γνωστές μέσες θερμοχωρητικότητες, $\overline{C_{P_i}}$, των ειδών στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ T_0 και T , η Εξίσωση 2-5 μπορεί να απλοποιηθεί ως εξής:

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_0} + (T - T_0) \left(\sum (N_i \overline{C_{P_i}})_P - \sum (N_i \overline{C_{P_i}})_R \right) \quad [2-7]$$

Όταν η αντίδραση λαμβάνει χώρα στην ισορροπία, η θερμοκρασία και η πίεση είναι σταθερές και η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας είναι μηδέν ($\Delta G=0$). Οι περιορισμοί αυτοί μπορούν να οδηγήσουν στην ακόλουθη έκφραση για τη μεταβολή της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας ΔG° :

$$\Delta G^\circ = -R_g T \ln K \quad [2-8]$$

όπου K η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης και R_g η σταθερά των αερίων. Το ΔG_0 εκφράζει τη διαφορά ανάμεσα στην ελεύθερη ενέργεια των αντιδρώντων και των προϊόντων, όταν αυτά βρίσκονται στις πρότυπες συνθήκες (*standard conditions*) που για τα ιδανικά αέρια αντιστοιχούν σε θερμοκρασία 298K και πίεση 1atm. Από την άλλη πλευρά, για μια απλή αντίδραση ιδανικών αερίων όπως η ακόλουθη:



η σταθερά ισορροπίας K εκφράζεται ως:

$$K = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad [2-10]$$

όπου, για παράδειγμα, η μερική πίεση P_A του συστατικού A σχετίζεται με την ολική πίεση P_t μέσω του γραμμομοριακού κλάσματος y_A του αερίου στο μίγμα, ως εξής:

$$P_A = P_t y_A \quad [2-11]$$

Γνωρίζοντας, λοιπόν, το K επιτρέπεται ο υπολογισμός της σύστασης ισορροπίας. Στην περίπτωση όπου δύο ή περισσότερες αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα, η μέθοδος των πολλαπλασιαστών Langrange [8] μπορεί να θεωρηθεί ως η πιο κατάλληλη για την επίλυση τέτοιων θερμοδυναμικών προβλημάτων. Στην περίπτωση που δεν υπάρχουν θερμοδυναμικά δεδομένα και απαιτείται η εύρεση της ενέργειας *Gibbs* της αντίδρασης σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, T_1 , υψηλότερη των $T_0=298K$, τότε γίνεται χρήση της εξίσωσης του *van't Hoff*:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad [2-12]$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω εξίσωση στο θερμοκρασιακό εύρος T_0 έως T_1 προκύπτει:

$$\frac{\Delta G^{T_1}}{T_1} - \frac{\Delta G^{T_0}}{T_0} = -\Delta H^\circ \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right) \quad [2-13]$$

2.6.2 Απόδοση 1^{ου} θερμοδυναμικού νόμου

Το μέγιστο έργο που παράγεται από ένα κλειστό σύστημα, σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση, δίνεται από τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, ΔG , του συστήματος:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [2-14]$$

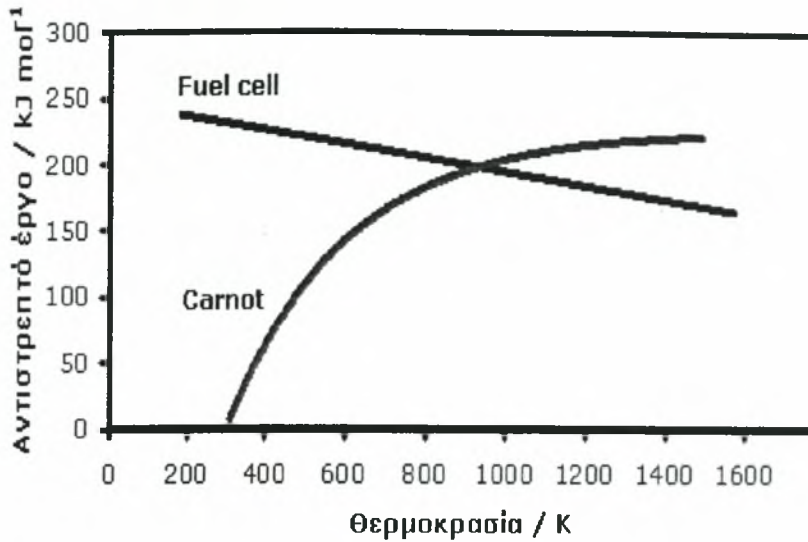
Είναι γνωστό ότι η θερμική απόδοση, η_{th} , μίας θερμικής μηχανής είναι ίση με:

$$\eta_{th} = \frac{W_{net}}{Q_{in}} \quad [2-15]$$

όπου W_{net} το καθαρό έργο που παράγεται και Q_{in} η συνολική ενέργεια που παρέχεται στη μηχανή από το καύσιμο. Η μέγιστη θερμική απόδοση που μπορεί να επιτύχει μία θερμική μηχανή καθορίζεται από τον θεωρητικό αντιστρεπτό κύκλο του Carnot. Σύμφωνα με αυτόν, μία θερμική μηχανή που λειτουργεί μεταξύ δύο διαφορετικών πηγών θερμότητας με θερμοκρασίες T_L και T_H , όπου T_L η χαμηλότερη θερμοκρασία και T_H η υψηλότερη, μπορεί να έχει μέγιστη θερμική απόδοση:

$$\eta_{th,Carnot} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad [2-16]$$

Όλες οι θερμικές μηχανές που λειτουργούν μεταξύ δύο θερμοκρασιών έχουν χαμηλότερες αποδόσεις από αυτή του αντιστρεπτού κύκλου του Carnot. Αυτό συμβαίνει διότι στις πραγματικές θερμικές μηχανές υπάρχουν αναντιστρεπτότητες. Αυτές εντοπίζονται κυρίως στη διαδικασία της καύσης, καθώς υπάρχουν πολλές απώλειες κατά τη μετατροπή της χημικής ενέργειας του καυσίμου σε θερμότητα, όπως επίσης και στην τριβή που αναπτύσσεται στα κινητά τους μέρη. Αντίθετα με τις θερμικές μηχανές, οι κυψελίδες καυσίμου λειτουργούν σχεδόν ισοθερμοκρασιακά [9]. Αποτέλεσμα αυτού του γεγονότος, αλλά και του ότι οι κυψελίδες καυσίμου παρουσιάζουν κινητά μέρη (έμβολα κλπ, όπως στις ΜΕΚ), είναι η αυξημένη απόδοσή τους (Σχήμα 2-10) σε σχέση με τις θερμικές μηχανές, αφού το μεγαλύτερο μέρος της χημικής ενέργειας του καυσίμου μετατρέπεται απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια.



Σχήμα 2-10 Σύγκριση αντιστρεπτού έργου κύκλου Carnot και κυψελίδας καυσίμου.

Στις κυψελίδες καυσίμου, όπως έχουμε ήδη αναφέρει, δεν ισχύουν οι περιορισμοί του κύκλου *Carnot* σχετικά με τη μέγιστη θερμοκρασία. Το μέγιστο έργο, $W_{\max, \text{cell}}$ είναι ίσο με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας *Gibbs*, ΔG , μεταξύ των προϊόντων και των αντιδρώντων συστατικών της αντίδρασης.

2.6.3 Απόδοση 2^{ου} θερμοδυναμικού νόμου

Η απόδοση, σύμφωνα με το 2^ο νόμο της θερμοδυναμικής, μιας συσκευής παραγωγής ενέργειας εκφράζει το ποσοστό του έργου που χάνεται λόγω της εμφάνισης αναντιστρεπτοτήτων. Για τις θερμικές μηχανές ισχύει:

$$n_{II} = \frac{W_{\text{act}}}{W_{\text{rev}}} \quad \text{ή} \quad n_{II} = \frac{W_{\text{act}}}{W_{\text{Carnot}}} \quad [2-17]$$

όπου n_{II} η απόδοση του 2ου νόμου, W_{act} το πραγματικό έργο και W_{rev} το αντιστρεπτό έργο, το οποίο για τις θερμικές μηχανές ισούται με το έργο του κύκλου του Carnot. Για τις κυψελίδες καυσίμου η απόδοση του 2^{ου} νόμου είναι η εξής:

$$n_{II} = \frac{W_{\text{act}}}{W_{\text{rev}}} = \frac{n \times F \times E}{n \times F \times E^{\circ}} \Rightarrow \hat{U} n_{II} = \frac{E}{E^{\circ}} \quad [2-18]$$

όπου E° το πρότυπο δυναμικό και E το πραγματικό δυναμικό.

2.7 Χημική κινητική

Η χημική κινητική εξετάζει το ρυθμό και το μηχανισμό με τον οποίο πραγματοποιείται μία αντίδραση. Ο ρυθμός είναι η μάζα, εκφρασμένη σε *moles*, ενός προϊόντος που παράγεται ή

ενός αντιδρώντος που καταναλώνεται, στη μονάδα του χρόνου. Ο μηχανισμός είναι η αλληλουχία των χημικών γεγονότων σε ατομική κλίμακα, των οποίων αποτέλεσμα είναι η χημική αντίδραση. Είναι σημαντικό να είναι γνωστές οι σχέσεις που συνδέουν τον ρυθμό με τις λειτουργικές παραμέτρους, οι σημαντικότερες από τις οποίες είναι η θερμοκρασία και η σύσταση του αντιδρώντος μίγματος. Ο όρος «ρυθμός της αντίδρασης» υποδηλώνει την ταχύτητα με την οποία παράγεται ένα προϊόν ή την ταχύτητα με την οποία καταναλώνεται ένα αντιδρών. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση ενός αντιδρώντος A, ο ρυθμός της αντίδρασης δίνεται από τη σχέση:

$$r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt}, \text{ όπου } dn_A \text{ η μεταβολή των moles} \quad [2-19]$$

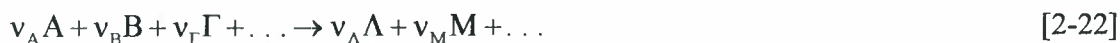
ή

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt}, \quad [2-20]$$

όταν ο όγκος είναι σταθερός. Το C_A υποδηλώνει τη συγκέντρωση του A. Το αρνητικό πρόσημο, στην παραπάνω εξίσωση, υποδηλώνει την κατανάλωση (μείωση) του αντιδρώντος, ενώ το θετικό πρόσημο την παραγωγή του προϊόντος. Η επίδραση της συγκέντρωσης στο ρυθμό της αντίδρασης περιγράφεται από το νόμο δράσεων των μαζών:

$$r_A = kf(C_A, C_B, \dots) \quad [2-21]$$

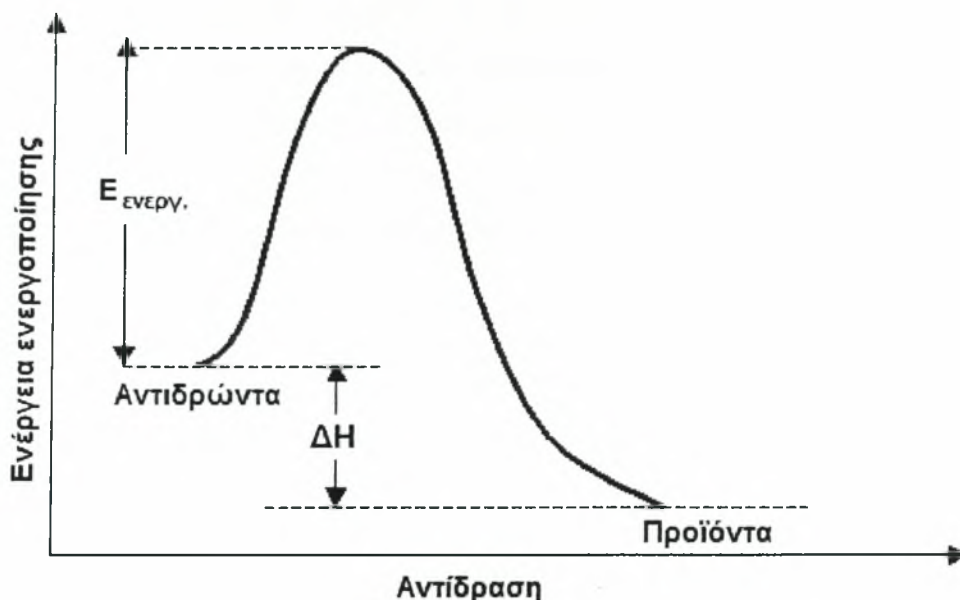
όπου η κινητική σταθερά k είναι ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση, αλλά εξαρτάται από τη θερμοκρασία, τον καταλύτη, την πίεση και άλλους παράγοντες. Ο νόμος δράσης των μαζών δηλώνει πως ο ρυθμός της αντίδρασης είναι ανάλογος προς τη συγκέντρωση των αντιδρώντων. Έτσι, για την αντίδραση:



η εξίσωση του ρυθμού γίνεται:

$$r_A = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = k C_A^p C_B^q C_\Gamma^r \dots \quad [2-23]$$

Οι εκθέτες (p, q, r, \dots) είναι εμπειρικοί, αλλά ταυτίζονται με τους στοιχειομετρικούς συντελεστές ($v_A, v_B, v_\Gamma, \dots$), όταν η στοιχειομετρική εξίσωση αντιπροσωπεύει το μηχανισμό της αντίδρασης. Το άθροισμα των εκθετών δίνει την τάξη της αντίδρασης. Μια χημική αντίδραση εξελίσσεται αυθόρμητα όταν $\Delta G < 0$, ενώ όταν $\Delta G > 0$ μπορεί να συμβαίνουν δύο πράγματα: είτε να είναι αδύνατη είτε εξαναγκασμένη. Η ενεργειακή συμπεριφορά μιας αντίδρασης φαίνεται στο Σχήμα 2-11.



Σχήμα 2-11 Ενέργεια ενεργοποίησης για εξώθερμη αντίδραση.

Για να πραγματοποιηθεί αντίδραση πρέπει να ξεπεραστεί το «ενεργειακό φράγμα» (energy hill). Εάν ένα μόριο με αρκετή ενέργεια έχει μικρή πιθανότητα να υπερβεί το ενεργειακό φράγμα, τότε η χημική αντίδραση θα εξελιχθεί αργά. Οι τρεις κύριοι τρόποι για την επίσπευση των ρυθμών των χημικών αντιδράσεων είναι οι εξής:

- α) η χρήση καταλυτών
- β) η αύξηση της θερμοκρασίας
- γ) η αύξηση της επιφάνειας των ηλεκτροδίων

Οι δύο πρώτοι μπορούν να εφαρμοστούν για κάθε χημική αντίδραση, ενώ ο τρίτος αποτελεί ειδική περίπτωση και είναι πολύ σημαντικός.

2.7.1 Η εξίσωση του Arrhenius

Η σταθερά της ταχύτητας μιας αντίδρασης είναι ανεξάρτητη από τις συγκεντρώσεις των συστατικών, εξαρτάται όμως από τη θερμοκρασία. Η εξάρτηση αυτή δίδεται από τη σχέση του Arrhenius:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad [2-24]$$

όπου E είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης (μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs) και A είναι ο παράγοντας συχνότητας ή αλλιώς προεκθετικός παράγοντας, ο οποίος εκφράζει τον αριθμό των αποτελεσματικών συγκρούσεων στη μονάδα του χρόνου, των συγκρούσεων δηλαδή ανάμεσα στα μόρια των αντιδρώντων που οδηγούν στο σχηματισμό προϊόντων. Το R_g δηλώνει την παγκόσμια σταθερά των αερίων και το T την απόλυτη

θερμοκρασία. Η Εξίσωση 2-24 επιτρέπει τον υπολογισμό του ρυθμού της αντίδρασης από μεγέθη που μπορούν εύκολα να μετρηθούν πειραματικά, όπως είναι η συγκέντρωση και η θερμοκρασία. Η αριθμητική τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης E προκύπτει από τη γραφική παράσταση πειραματικών αποτελεσμάτων των σταθερών ρυθμών που μετρήθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες. Η λογαριθμική τιμή της Εξίσωσης 2-24 είναι η εξής:

$$\ln k = -\frac{E}{R_g} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A \quad [2-25]$$

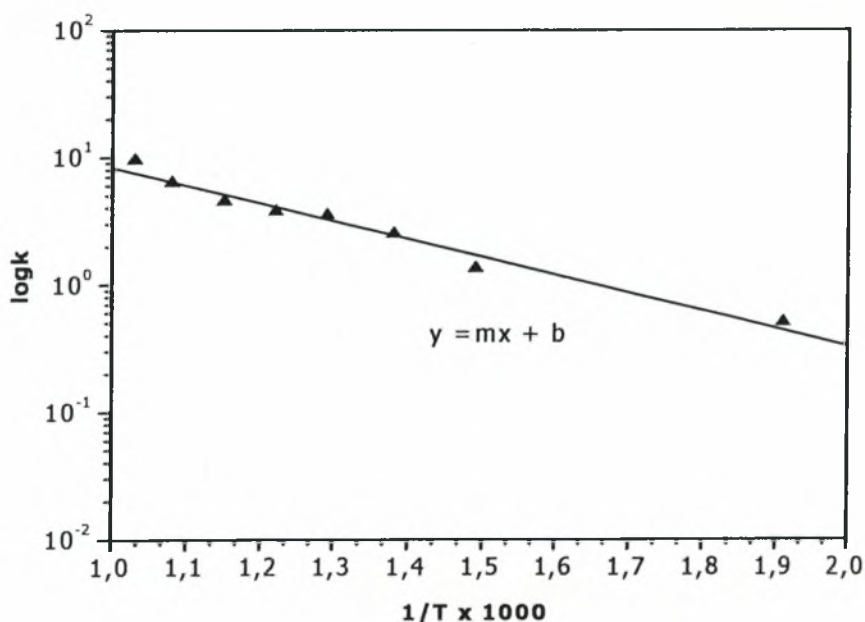
ή πιο απλά,

$$\log k = -\frac{E}{2.3RT} + \log A \quad [2-26]$$

Η Εξίσωση 2-26 είναι της μορφής $y=mx+b$. Παριστάνοντας γραφικά το $\log k$ ως προς $1/T$ λαμβάνεται μια ευθεία, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2-12. Από την κλίση της ευθείας, m , υπολογίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης ως εξής:

$$E = 2.3RT \cdot m \quad [2-27]$$

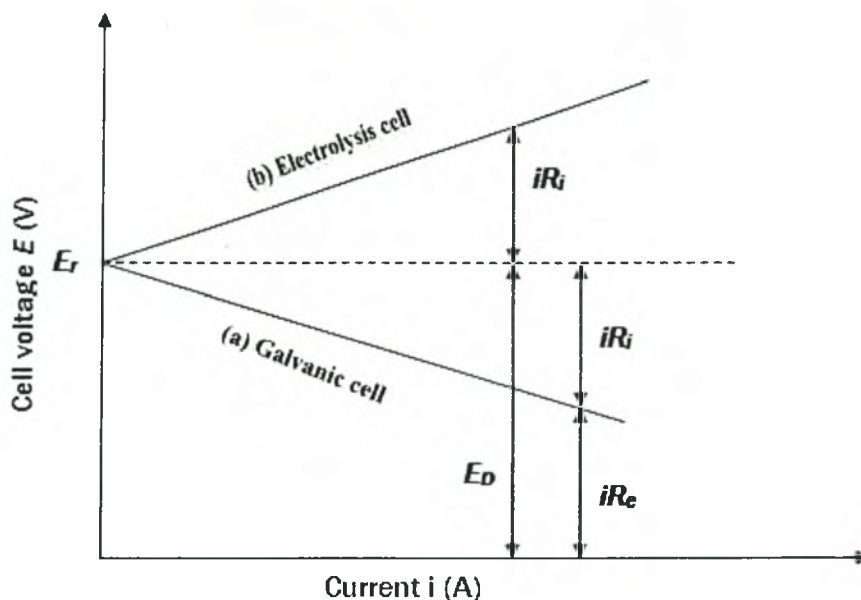
Η τεταγμένη επί την αρχή b ισούται με $\log A$.



Σχήμα 2-12 Χαρακτηριστική μορφή διαγράμματος Arrhenius.

2.8 Ηλεκτροχημεία

Η ενέργεια ενός χημικού συστήματος ωθεί τα φορτία να κινηθούν και η ωθούσα δύναμη αυξάνει το δυναμικό της κυψελίδας ενός συστήματος που ονομάζεται γαλβανικό κελί (*galvanic cell*), το οποίο αποτελεί το αντίστροφο ενός ηλεκτρολυτικού κελιού (*electrolytic cell*).



Σχήμα 2-13 Απεικόνιση τάσης κελιού, E , σε σχέση με το ρεύμα i για (a) γαλβανικό κελί και (b) ηλεκτρολυτικό κελί. E_r είναι η τάση ανοικτού κυκλώματος ή ΗΕΔ. E_D , η τάση λειτουργίας, R_i , η εσωτερική αντίσταση του κελιού και R_e , η εξωτερική αντίσταση (λόγω φορτίου).

Χαρακτηριστικά παρατίθεται στο Σχήμα 2-13 η διαφορά της λειτουργίας των δύο αυτών κελιών.

Για ένα ηλεκτροχημικό σύστημα ισχύει:

$$\Delta U = q + W \quad [2-28]$$

όπου q η θερμότητα.

Όμως:

$$q = T\Delta S \quad [2-29]$$

Το έργο δίνεται από τη σχέση:

$$W = -p\Delta V - Q\Delta E \quad [2-30]$$

όπου Q το ηλεκτρικό φορτίο που διέρχεται σε διαφορά δυναμικού ΔE .

Οπότε:

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V - Q\Delta E \quad [2-31]$$

$$\Delta U + p\Delta V - T\Delta S = \Delta H - T\Delta S = \Delta G \quad [2-32]$$

Άρα:

$$\Delta G = -Q\Delta E \quad [2-33]$$

$$Q = nF \quad [2-34]$$

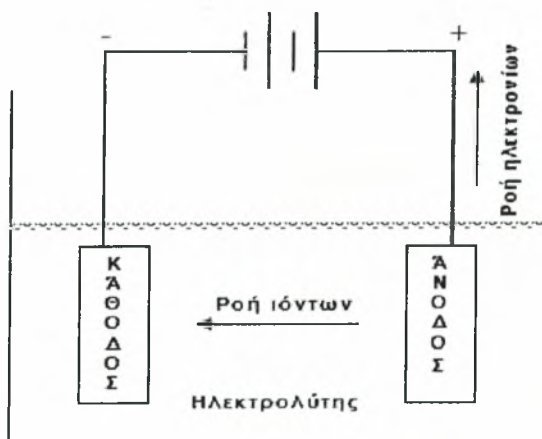
με n εκφράζεται ο αριθμός των ηλεκτρονίων και F η σταθερά Faraday. Τελικά:

$$\Delta G = - nF\Delta E \quad [2-35]$$

όπου το ΔG αντιπροσωπεύει τη χημική ενέργεια, ενώ το γινόμενο $nF\Delta E$ την ηλεκτρική.

2.8.1 Βασικές αρχές ηλεκτροχημικής κυψελίδας

Ένα ηλεκτροχημικό κελί αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια και έναν ηλεκτρολύτη μέσω του οποίου άγονται ιόντα. Τα ηλεκτρόδια πρέπει να είναι ικανά να άγουν ηλεκτρόνια μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, έτσι ώστε να διατηρείται η διεργασία μεταφοράς φορτίου. Στην περίπτωση που στα ηλεκτρόδια παρέχεται ηλεκτρική ενέργεια από μια εξωτερική πηγή, τότε μια τέτοιου είδους διάταξη αποκαλείται *ηλεκτρολυτικό κελί (electrolytic cell)*, Σχήμα 2-14, αντίθετα μια διάταξη η οποία χρησιμοποιεί τη χημική ενέργεια και παράγει ηλεκτρική αποκαλείται *γαλβανικό κελί (galvanic cell)*. Υπό σταθερές συνθήκες, στο γαλβανικό κελί, τα χημικά είδη ανάγονται στο ένα ηλεκτρόδιο (κάθοδος) και οξειδώνονται στο άλλο ηλεκτρόδιο (άνοδος).



Σχήμα 2-14 Απεικόνιση ηλεκτροχημικού κελιού. Τα ηλεκτρόδια εμβαπτίζονται στον υγρό ηλεκτρολύτη.

Το φορτίο μεταφέρεται με ιόντα στον ηλεκτρολύτη και με ηλεκτρόνια στο εξωτερικό κύκλωμα.

2.8.1.1 Ο νόμος του Faraday

Η σχέση ανάμεσα στη ροή φορτίου και χημικής αντίδρασης καθιερώθηκε από τον Faraday και δίνεται από την Εξίσωση 2-36:

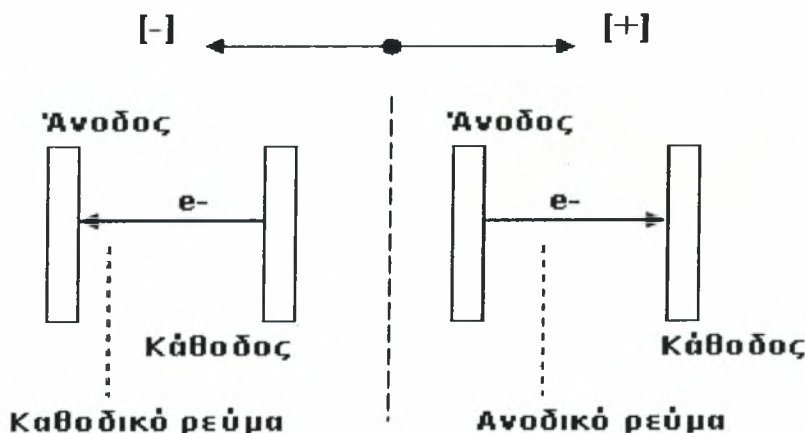
$$m = \frac{MIt}{nF} \quad [2-36]$$

όπου m είναι η μάζα της παραγόμενης ουσίας, M το ατομικό ή μοριακό βάρος των ειδών, I το ηλεκτρικό ρεύμα, t ο χρόνος διέλευσης, n ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση στο ηλεκτρόδιο και F η σταθερά του Faraday ($\sim 96500\text{C/mol}$). Ο νόμος του Faraday διατυπώνεται ως εξής: «Κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης οι μάζες των

σχηματιζόμενων ουσιών σε ένα ηλεκτρόδιο είναι ανάλογες της ποσότητας του ηλεκτρικού φορτίου που διαπερνά τον ηλεκτρολύτη». Το γινόμενο του ρεύματος με το χρόνο δίνει το συνολικό φορτίο που πέρασε. Εάν το ηλεκτρικό ρεύμα δεν είναι σταθερό, τότε το συνολικό φορτίο υπολογίζεται ολοκληρώνοντας το ρεύμα στο χρόνο.

2.8.2 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

Ο όρος ηλεκτροχημική αντίδραση είναι γενικός και περιλαμβάνει το συνολικό ηλεκτροχημικό φαινόμενο που πραγματοποιείται στη διαφασική περιοχή ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη, δηλαδή περιλαμβάνει όλες τις φυσικές και χημικές διεργασίες, όπως είναι η προσρόφηση ουσιών και οι χημικές δράσεις που προηγούνται της ηλεκτροδιακής αντίδρασης. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις είναι δυνατόν να χωριστούν σε καθοδικές και ανοδικές. Στις καθοδικές αντιδράσεις τα ηλεκτρόνια κινούνται από την κάθοδο προς την άνοδο, προκαλώντας έτσι καθοδικό ρεύμα, I_C , ενώ στις ανοδικές αντιδράσεις οι ηλεκτρο-ενεργές ουσίες αποβάλλουν ηλεκτρόνια στην άνοδο, προκαλώντας έτσι ένα ανοδικό ρεύμα, I_A , που κινείται από την άνοδο στην κάθοδο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2-15.



Σχήμα 2-15 Κατεύθυνση ανοδικού και καθοδικού ρεύματος.

Το μέγιστο ηλεκτρικό έργο, W_{el} , που μπορεί να παραχθεί από μια κυψελίδα καυσίμου, σε ισόθερμη και ισοβαρή λειτουργία, είναι ίσο με τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας, εξαιτίας της συνολικής ηλεκτροχημικής αντίδρασης:

$$W_{el} = \Delta G = -nFE \quad [2-37]$$

όπου το n υποδηλώνει τον αριθμό των ηλεκτρονίων που εμπλέκονται στη συνολική ηλεκτροχημική αντίδραση, F τη σταθερά του Faraday και E το θεωρητικό δυναμικό της κυψελίδας. Στην περίπτωση που τόσο τα αντιδρώντα όσο και τα προϊόντα βρίσκονται στην πρότυπη κατάσταση ισχύει:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad [2-38]$$

όπου ο εκθέτης “ο” υποδηλώνει τις πρότυπες συνθήκες (298 K, 1 atm). Από τα παραπάνω είναι φανερό ότι το μέγιστο διαθέσιμο έργο, το οποίο μπορεί να παραχθεί από ένα ηλεκτροχημικό κελί, σχετίζεται με την ελεύθερη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης, σε αντίθεση με τις θερμικές μηχανές που το μέγιστο διαθέσιμο έργο σχετίζεται με τη μεταβολή της ενθαλπίας. Όπως αναφέρθηκε, το μέγιστο διαθέσιμο ηλεκτρικό έργο είναι ΔG , και το συνολικό διαθέσιμο ενεργειακό περιεχόμενο είναι ΔH . Οι αντιδράσεις στις κυψελίδες καυσίμου που έχουν αρνητική μεταβολή της εντροπίας παράγουν θερμότητα, ενώ εκείνες με θετική μεταβολή της εντροπίας απορροφούν θερμότητα από το περιβάλλον, εάν η αντιστρεπτή παραγωγή θερμότητας είναι μικρότερη από την αντιστρεπτή απορρόφηση θερμότητας. Επίσης ισχύει:

$$\Delta H_T = \Delta H^\circ + \int_{298K}^T \Delta C_p dT \quad [2-39]$$

και

$$\Delta S_T = \Delta S^\circ + \int_{298K}^T \Delta C_p \left(\frac{1}{T} \right) dT \quad [2-40]$$

Το ιδανικό δυναμικό της κυψελίδας σε δεδομένη θερμοκρασία T μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας τα ΔS° και ΔH° της αντίδρασης στη θερμοκρασία των 298K, λαμβάνοντας υπόψη τη μεταβολή του C_p με τη θερμοκρασία. Επομένως, για τη γενική χημική αντίδραση είναι:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R_g T \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad [2-41]$$

Στη συνέχεια αντικαθιστώντας έχουμε:

$$E = E^\circ + \frac{R_g T}{nF} \ln \frac{P_A^a P_B^b}{P_C^c P_D^d} \quad [2-42]$$

ή

$$E = E^\circ + \frac{R_g T}{nF} \ln \frac{\prod_i a_i}{\prod_j a_j} \quad [2-43]$$

που αποτελεί την γενική έκφραση της *εξίσωσης του Nernst*. Προφανώς, το ηλεκτρικό δυναμικό της κυψελίδας αυξάνεται με την ενεργότητα, a_i , των αντιδρώντων και μειώνεται με την ενεργότητα των προϊόντων, a_j . Το δυναμικό εξαρτάται επίσης από τη θερμοκρασία. Στην

περίπτωση ιδανικών αερίων η Εξίσωση 2-43 μπορεί να αντικατασταθεί από την Εξίσωση 2-42, η οποία είναι εκφρασμένη με ως προς τις μερικές πιέσεις των αερίων της αντίδρασης.

2.8.3 Ιδανική απόδοση κυψελίδας καυσίμου

Το δυναμικό του Nernst, E , δίνει το ιδανικό δυναμικό ανοικτού κυκλώματος. Το δυναμικό αυτό δίνει το ανώτατο όριο ή τη μέγιστη απόδοση που μπορεί να επιτευχθεί από μια κυψελίδα καυσίμου. Οι συνολικές αντιδράσεις για ορισμένους τύπους κυψελίδων καυσίμου παρουσιάζονται στον Πίνακα 2-2. Οι αντίστοιχες εξισώσεις του Nernst για τις αντιδράσεις αυτές δίνονται στον Πίνακα 2-3.

Η εξίσωση του Nernst παρέχει μια σχέση ανάμεσα στο πρότυπο ιδανικό δυναμικό (E°) και το ιδανικό δυναμικό ισορροπίας (E), σε διαφορετικές μερικές πιέσεις αντιδρώντων και προϊόντων.

Πίνακας 2-2 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις κυψελίδων καυσίμου.

Κυψέλη καυσίμου	Ανοδική αντίδραση	Καθοδική αντίδραση
PEMFC, PAFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
AFC	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$
MCFC	$H_2 + CO_3^- \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^- \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^-$
SOFC	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

Για τη συνολική αντίδραση της κυψελίδας, το δυναμικό αυξάνεται με την αύξηση της μερικής πίεσης (συγκέντρωσης) των αντιδρώντων και τη μείωση της μερικής πίεσης των προϊόντων. Για παράδειγμα, για την αντίδραση του υδρογόνου το ιδανικό δυναμικό της κυψελίδας, σε δεδομένη θερμοκρασία, μπορεί να αυξηθεί σε υψηλότερες πιέσεις αντιδρώντων.

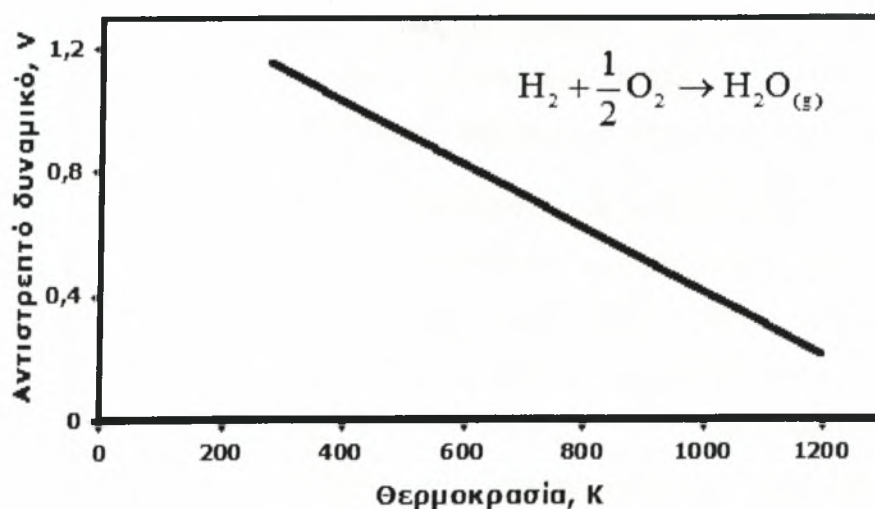
Η αντίδραση του H_2 με το O_2 παράγει H_2O . Όταν το καύσιμο περιέχει άνθρακα, τότε στην ανοδική αντίδραση, παράλληλα με το νερό, παράγεται και CO_2 . Στα MCFCs (βλ. §2.10.2), το CO_2 απαιτείται στην καθοδική αντίδραση για τη διατήρηση σταθερής συγκέντρωσης ανθρακικών ιόντων στον ηλεκτρολύτη. Επειδή το CO_2 παράγεται στην άνοδο και καταναλώνεται στην κάθοδο ενός MCFC και επειδή οι συγκεντρώσεις των ρευμάτων τροφοδοσίας άνοδου και καθόδου δεν είναι κατά ανάγκη ίσες, οι μερικές πιέσεις του

διοξειδίου του άνθρακα τόσο για το ηλεκτρόδιο της ανόδου όσο και της καθόδου εμφανίζονται στη δεύτερη εξίσωση του Nernst του Πίνακα 2-3.

Πίνακας 2-3 Αντιδράσεις κυψελίδων καυσίμου και οι αντίστοιχες εξισώσεις Nernst.

Αντιδράσεις	Εξίσωση του Nernst
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(P_{O_2}^{1/2} \right)$
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 + CO_{2(g)} \rightarrow H_2O + CO_{2(a)}$	$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{CO_{2(g)}}}{P_{H_2O}} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(P_{O_2}^{1/2} P_{CO_{2(a)}} \right)$
$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$	$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(P_{O_2}^{1/2} \right)$
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$	$E = E^\circ + \frac{RT}{8F} \ln \left(\frac{P_{CH_4}}{P_{H_2O}^2 P_{CO_2}} \right) + \frac{RT}{8F} \ln \left(P_{O_2}^2 \right)$

Η διαφορά μεταξύ 1.23 V και 1.18 V παριστάνει τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας, κατά την εξαέρωση του νερού στις πρότυπες συνθήκες. Η θερμαντική αξία του καυσίμου που τροφοδοτεί την κυψελίδα εξαρτάται από τη φάση του νερού στα προϊόντα.. Έτσι, όταν το νερό των προϊόντων βρίσκεται στην υγρή φάση τότε η τιμή της θερμαντικής αξίας ονομάζεται ανώτερη θερμογόνος δύναμη (HHV), αντίθετα όταν το νερό είναι αέριο, κατώτερη θερμογόνος δύναμη (LHV) [10]. Το Σχήμα 2-16 παρουσιάζει το αντιστρεπτό δυναμικό σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας.



Σχήμα 2-16 Ιδανικό δυναμικό κυψελίδας καυσίμου H_2-O_2 σε σχέση με τη θερμοκρασία.

Επειδή το σχήμα αναφέρεται στο δυναμικό κυψελίδας καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας, το ιδανικό δυναμικό αντιστοιχεί στην αντίδραση όπου το νερό βρίσκεται στην

αέρια φάση. Το πρότυπο ιδανικό δυναμικό (E°), στους 298K, για κυψελίδα καυσίμου, στην οποία αντιδρούν το H_2 με το O_2 , είναι 1.23 V όταν το παραγόμενο νερό βρίσκεται στην υγρή κατάσταση και 1.18 V εάν το νερό βρίσκεται στην αέρια φάση (υδρατμός). Το δυναμικό αυτό αποτελεί το δυναμικό οξείδωσης του H_2 και είναι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs που απορρέει από την αντίδραση του υδρογόνου με το οξυγόνο.

2.8.4 Κινητική του ηλεκτροδίου

Ο ρυθμός με τον οποίο πραγματοποιείται μια ηλεκτροχημική διεργασία εξαρτάται από την εσωτερική κινητική του ηλεκτροδίου ή από διεργασίες μεταφοράς μάζας [11]. Εάν τα αντιδρώντα συστατικά είναι επαρκώς διαθέσιμα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, τότε ο συνολικός ρυθμός της αντίδρασης δεν ελέγχεται από περιορισμούς στη μεταφορά μάζας. Πολλές από τις θεωρήσεις που γίνονται από τη συνήθη χημική κινητική εμφανίζουν αντιστοιχίες στην κινητική του ηλεκτροδίου. Τα αντιδρώντα συστατικά πρέπει να ξεπεράσουν τα ενεργειακά φράγματα, για να σχηματιστούν τα προϊόντα. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η πιθανότητα να ξεπεραστεί αυτό το φράγμα (*energy barrier*). Η σημαντική διαφορά στα ηλεκτροχημικά συστήματα είναι ότι ο ρυθμός της αντίδρασης είναι δυνατόν να αυξηθεί με την αύξηση της διαφοράς δυναμικού στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Στην πραγματικότητα, ένα σημαντικό πλεονέκτημα των ηλεκτροχημικών διεργασιών είναι ότι μια αύξηση της υπέρτασης κατά 1V, μπορεί να επιφέρει αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης κατά ένα παράγοντα της τάξης του 10^8 [11]. Σε μια χημική αντίδραση, αντιθέτως, απαιτείται μια αύξηση εκατοντάδων βαθμών Κελσίου, για μια ισοδύναμη αύξηση του ρυθμού.

Η κινητική των ηλεκτροδίων επηρεάζεται από τη διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται σε μια περιοχή πολύ κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Καθώς το ηλεκτρόδιο πολώνεται, τα φορτία συγκεντρώνονται στην επιφάνειά του και μια αντίστοιχη κατανομή αντίθετου φορτίου συγκεντρώνεται στο διάλυμα σε απόσταση 10\AA περίπου από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Το τμήμα που δημιουργείται από τις δύο αυτές επιμέρους περιοχές αντίθετου φορτίου αναφέρεται ως *διπλοστοιβάδα* (*double layer*). Αφού η απόσταση μεταξύ των δύο παράλληλων στοιβάδων είναι πολύ μικρή, ακόμη και μια διαφορά δυναμικού της τάξης των 100 mV οδηγεί σε ένα πολύ ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο με ένταση μεγαλύτερη από 10^6 V/cm [11]. Η ύπαρξη μιας καθαρής ροής ηλεκτρικού ρεύματος μέσω ενός ηλεκτροδίου υποδηλώνει ότι το ηλεκτρόδιο δεν βρίσκεται πια σε ισορροπία και ότι κάποιο ποσό υπέρτασης έχει αναπτυχθεί στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη. Η πυκνότητα της έντασης του ρεύματος (A/cm^2) που διαρρέει το ηλεκτρόδιο δίνεται από την εξίσωση *Butler-Volmer*.

2.8.4.1 Εξίσωση Butler – Volmer

Η πυκνότητα ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει της υπέρτασης μέσω της εξίσωσης Butler-Volmer, που αποτελεί τη θεμελιώδη σχέση της ηλεκτροχημικής κινητικής και εκφράζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{a_A F}{RT} \eta_s\right) - \exp\left(-\frac{a_C F}{RT} \eta_s\right) \right] \quad [2-44]$$

όπου με I_0 παριστάνεται η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής, a_A είναι ο ανοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου, a_C ο καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου και η_s η υπέρταση ενεργοποίησης. Οι όροι ανοδικός και καθοδικός, για τους συντελεστές μεταφοράς φορτίου, αναφέρονται στην αντίδραση ηλεκτρονίωσης και από-ηλεκτρονίωσης, αντίστοιχα, για το συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο.

Η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής, I_0 , και οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου καθορίζονται από πειραματικά δεδομένα, όπως φαίνεται από το Σχήμα 2-17. Από την κλίση της ευθείας υπολογίζεται ο συντελεστής μεταφοράς φορτίου, α , ενώ το σημείο τομής της εφαπτομένης με τον λογαριθμικό άξονα του ρεύματος ισούται με το ρεύμα ανταλλαγής, I_0 . Οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου έχουν τιμές που τυπικά κυμαίνονται από 0.2 έως 2, ενώ η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής ποικίλει ανάμεσα σε 10^{-14} και 10^{-1} A/cm². Προσεγγιστικές τιμές του I_0 παρατίθενται στον Πίνακα 2-4. Η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής της ισορροπίας, I_0 , εξαρτάται ισχυρά από τα υλικά της κυψελίδας, την κατασκευή και τη θερμοκρασία και δίνεται τυπικά από μια σχέση τύπου Arrhenius της μορφής [12]:

$$I_0 = A \exp\left(\frac{-E_{act}}{R_g T}\right) \quad [2-45]$$

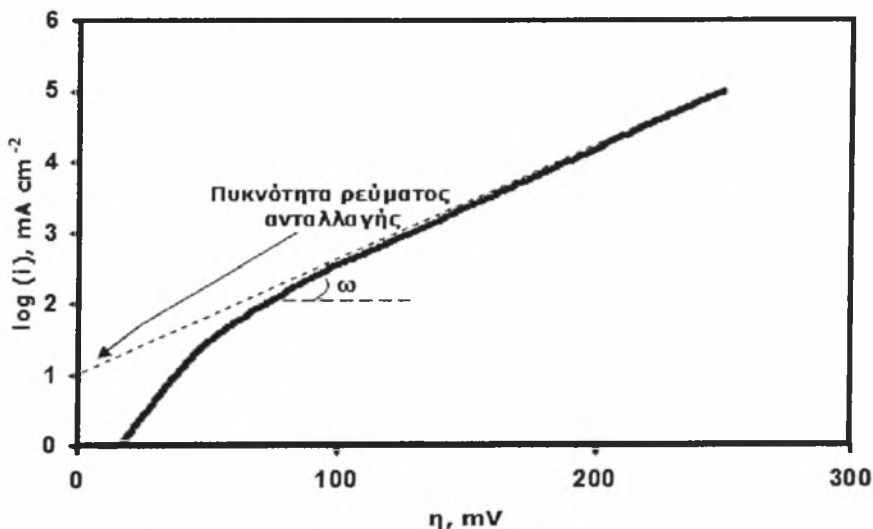
Για παράδειγμα, για την εναπόθεση χαλκού σε υδατικό ηλεκτρολύτη κοντά στη θερμοκρασία δωματίου θα είναι $I_0 = 0.001 \text{ A/cm}^2$, $a_A = 1.5$ και $a_C = 0.5$ και η εξίσωση Butler – Volmer παίρνει τη μορφή:

$$I = 10^{-3} [\exp(58.06\eta_s) - \exp(-19.35\eta_s)] \quad [2-46]$$

Πίνακας 2-4 Προσεγγιστικές τιμές του I_0 για διάφορες αντιδράσεις.

Αντίδραση	Ηλεκτρόδιο	Θερμοκρασία (°C)	I_0 (A/cm ²)
Οξειδωση H ₂	Pt	25	10 ⁻³
Οξειδωση H ₂	Hg	25	10 ⁻¹³
Αναγωγή O ₂	Pt	25	10 ⁻¹⁰
Αναγωγή O ₂	Au	25	10 ⁻¹²
Οξειδωση C ₂ H ₂	Pt	80	10 ⁻¹⁰
Εναπόθεση Cu	Cu	25	10 ⁻³

Η γραφική παράσταση της παραπάνω σχέσης φαίνεται στο Σχήμα 2-18. Η εξίσωση Butler-Volmer αποτελεί τη θεμελιώδη σχέση ανάμεσα στο ηλεκτρικό ρεύμα που διαρρέει το ηλεκτροχημικό κελί και την εφαρμοζόμενη διαφορά δυναμικού.



Σχήμα 2-17 Τυπικό διάγραμμα ρεύματος-υπέρτασης.

Η παραπάνω εξίσωση αποτελεί ένα συνδυασμό όσον αφορά στο αναγωγικό (δεξιός όρος της παρένθεσης) και το οξειδωτικό μέρος της διεργασίας (αριστερός όρος). Στην περίπτωση πολύ μεγάλων ή πολύ μικρών (σε απόλυτη τιμή) υπερτάσεων η εξίσωση *Butler-Volmer* μετασχηματίζεται σε οριακές μορφές, μέσω των οποίων καθίσταται εφικτός ο προσδιορισμός των α_a , α_c και I_0 . Όταν η τιμή της υπέρτασης ενεργοποίησης είναι πολύ μεγάλη ($\eta_{act} > 120\text{mV}$) και ισχύει ότι $\eta_{act} \gg RT$, το ρεύμα αποηλεκτρονίωσης είναι μεγαλύτερο από το ρεύμα ηλεκτρονίωσης. Η πυκνότητα ρεύματος είναι, τότε, εκθετική συνάρτηση της υπέρτασης και η εξίσωση *Butler-Volmer* μετασχηματίζεται στην εξίσωση *Tafel*:

$$\eta = a + b \log I \quad [2-47]$$

όπου για καθοδικές υπερτάσεις ισχύει:

$$a = \frac{2.3RT \log I_o}{\alpha nF} \text{ και } b = -\frac{2.3RT}{\alpha nF} \quad [2-48]$$

ενώ για ανοδικές υπερτάσεις ισχύει:

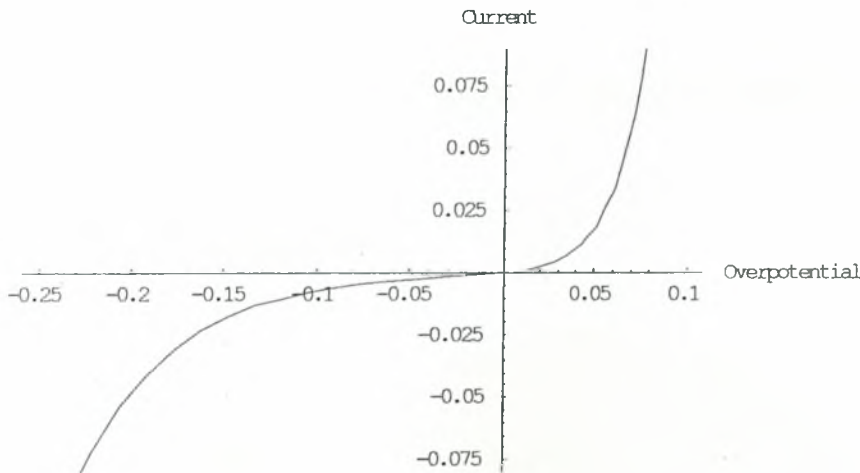
$$a = -\frac{2.3RT \log I_o}{(1-\alpha)nF} \text{ και } b = \frac{2.3RT}{(1-\alpha)nF} \quad [2-49]$$

Αντίθετα, όταν η τιμή της υπέρτασης είναι πολύ μικρή ($\eta < 10\text{mV}$), έτσι ώστε $\eta_{\text{act}} \ll \frac{RT}{F}$,

τότε μετά από ανάπτυξη κατά *Taylor* των εκθετικών όρων της εξίσωσης *Butler-Volmer*, και παράλειψη (ως αμελητέων) των όρων δεύτερης τάξης και πάνω, προκύπτει η εξής:

$$I = \frac{I_o(\alpha_a + \alpha_c)F\eta_s}{RT} \quad [2-50]$$

όπου η πυκνότητα ρεύματος είναι γραμμική συνάρτηση της υπέρτασης. Η περιοχή, στην οποία ισχύει η εξίσωση αυτή, ονομάζεται ωμική περιοχή της εξίσωσης *Butler-Volmer*, καθώς μεταξύ των I και η υπάρχει αναλογία αντίστοιχη προς το νόμο του *Ohm*. Αν το άθροισμα συντελεστών μεταφοράς ($\alpha_a + \alpha_c$) είναι γνωστό, τότε μπορεί να βρεθεί η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής από την κλίση των διαγραμμάτων $\log i$ vs η .



Σχήμα 2-18 Πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει υπέρτασης για σύστημα Cu/CuSO_4 στους 25°C .

Στις κυψελίδες καυσίμου, κυρίως, υψηλών θερμοκρασιών, λόγω του ότι η αντίδραση οξείδωσης απαιτεί υψηλότερη υπέρταση από την καθοδική αντίδραση, η συνολική διεργασία δύναται να περιγραφεί από τον οξειδωτικό όρο της εξίσωσης *Butler-Volmer*, επιλύοντας ως προς την υπέρταση για δεδομένη πυκνότητα ρεύματος.

Η παράμετρος I_o είναι μια από τις σημαντικότερες της ηλεκτροχημείας στερεάς κατάστασης, καθώς αποτελεί μέτρο της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας της τριεπιφάνειας *καταλύτη* -

στερεού ηλεκτρολύτη - αέριας φάσης (βλέπε § 2.8.4.2) για μια ηλεκτροκαταλυτική αντίδραση, όπως η ακόλουθη, όταν πρόκειται για στερεό ηλεκτρολύτη αγωγό ιόντων οξυγόνου:



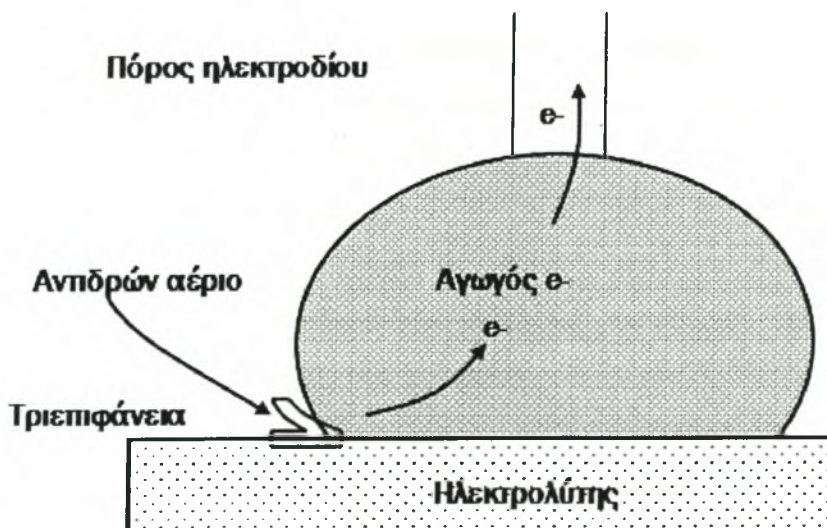
Έχει βρεθεί ότι η ποσότητα I_0 είναι ανάλογη του μήκους της τριεπιφάνειας [13] και εξαρτάται από:

- α) τη φύση του ηλεκτροδίου (μέγεθος κόκκων, πορώδες, κλπ),
- β) την κάλυψη του ηλεκτροδίου από τα προσροφημένα είδη,
- γ) τη θερμοκρασία λειτουργίας και την αέρια σύσταση που περιβάλλει το ηλεκτρόδιο,
- δ) την αντίδραση που λαμβάνει χώρα.

Επομένως, μεγάλη τιμή του I_0 σημαίνει πολύ μικρή αντίσταση στη μεταφορά του φορτίου και επομένως μικρή πολωσιμότητα του ηλεκτροδίου. Όσον αφορά στους συντελεστές μεταφοράς φορτίου α_a και α_c είναι ανεξάρτητοι της συγκέντρωσης των αντιδρώντων και της θερμοκρασίας, ενώ οι τιμές τους καθορίζουν το συνολικό μηχανισμό μεταφοράς φορτίου στο ηλεκτρόδιο. Για την πραγματοποίηση μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης απαιτούνται το αέριο καύσιμο υδρογόνο, τα ιόντα οξυγόνου του ηλεκτρολύτη, καθώς και η απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης.

2.8.4.2 Τριεπιφάνεια

Η αντίδραση του καύσιμου H_2 και των ιόντων O^{2-} πραγματοποιείται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.



Σχήμα 2-19 Χαρακτηριστική απεικόνιση τριεπιφάνειας.

Έτσι, η αντίδραση αυτή που περιλαμβάνει καύσιμο ή οξειδωτικό (οξυγόνο), με τον ηλεκτρολύτη (στερεό ή υγρό) και το ηλεκτρόδιο, αποκαλείται **τριεπιφάνεια** (*three phase boundary*), όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο Σχήμα 2-19. Η τριεπιφάνεια καθιερώνεται

μεταξύ των αντιδρώντων, του ηλεκτρολύτη και του καταλύτη στην περιοχή του πορώδους ηλεκτροδίου. Η φύση της τριεπιφάνειας παίζει «κρίσιμο» ρόλο στην ηλεκτροχημική απόδοση της κυψελίδας καυσίμου.

2.8.5 Το φαινόμενο της υπέρτασης

Το δυναμικό που παράγεται από μια κυψελίδα καυσίμου κατά την πραγματοποίηση μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης, περιγράφεται από την εξίσωση του Nernst (Εξίσωση 2-42). Μια κυψελίδα παράγει το μέγιστο δυναμικό σε κατάσταση ισορροπίας ($I=0$) και αυτό είναι το E° . Σε οποιαδήποτε άλλη περίπτωση το δυναμικό που παράγεται είναι E , που είναι μικρότερο από το E° . Η διαφορά δυναμικού $E-E^\circ$ ονομάζεται υπέρταση και γενικά στη βιβλιογραφία συμβολίζεται με « η ». Έτσι ισχύει:

$$\eta = E - E^\circ \quad [2-52]$$

Η υπέρταση, ανάλογα με το ηλεκτρόδιο στο οποίο εμφανίζεται, διακρίνεται σε ανοδική (θετική) υπέρταση, η_A , και σε καθοδική (αρνητική) υπέρταση, η_C . Το γεγονός ότι η τάση E είναι μικρότερη από το E° οφείλεται σε διάφορες αναντιστρεπτότητες που εμφανίζονται στην ηλεκτροχημική αντίδραση. Ανάλογα με το είδος της αναντιστρεπτότητας η υπέρταση ταξινομείται σε τρεις κύριες κατηγορίες: α) την υπέρταση ενεργοποίησης, β) την ωμική υπέρταση και γ) την υπέρταση συγκέντρωσης.

2.8.5.1 Υπέρταση ενεργοποίησης

Η *υπέρταση ενεργοποίησης* (activation polarization) εμφανίζεται όταν ο ρυθμός μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης, στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου, καθορίζεται από την αργή κινητική του ηλεκτροδίου. Με άλλα λόγια, η υπέρταση ενεργοποίησης σχετίζεται άμεσα με τους ρυθμούς των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Το ηλεκτρικό ρεύμα, δηλαδή η συνεχής ροή των ηλεκτρονίων από την άνοδο προς την κάθοδο, έχει σαν αποτέλεσμα τη μεταβολή του δυναμικού ισορροπίας ανάλογα με την ένταση του ρεύματος και ονομάζεται υπέρταση ή πόλωση ηλεκτροδίου. Το φαινόμενο, λοιπόν, της υπέρτασης συνδέεται άμεσα με την ένταση του ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρόδιο και συνεπώς με την ταχύτητα που πραγματοποιούνται οι ηλεκτροχημικές δράσεις (κινητική των ηλεκτροδιακών δράσεων). Στην περίπτωση μιας ηλεκτροχημικής αντίδρασης με υπέρταση ενεργοποίησης $\eta_{act} > 50-100$ mV εκφράζεται, κατά το σύνηθες, πτώση τάσης εξαιτίας της υπέρτασης ενεργοποίησης από την ημι-εμπειρική εξίσωση Tafel που αναφέρθηκε παραπάνω. Τα διαγράμματα Tafel (*Tafel plots*) παρέχουν μια οπτική κατανόηση της υπέρτασης ενεργοποίησης μιας κυψελίδας καυσίμου. Χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής, της οποίας η τιμή δίνεται από την αποτέμνουσα

στο $\eta_{act} = 0$. Η υπέρταση ενεργοποίησης, η_{act} , περιλαμβάνει τις απώλειες που οφείλονται σε αργές αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου που πραγματοποιούνται στα ηλεκτρόδια.

2.8.5.2 Ωμική υπέρταση

Η *ωμική υπέρταση* (ohmic polarization) οφείλεται στην αντίσταση που συναντούν τα ιόντα και τα ηλεκτρόνια κατά τη ροή τους μέσω του ηλεκτρολύτη και μέσω των ηλεκτροδίων και των συλλεκτών ρεύματος, αντίστοιχα, καθώς και από την αντίσταση επαφής μεταξύ των εξαρτημάτων της κυψελίδας. Η πτώση τάσης είναι γραμμική και ανάλογη με την πυκνότητα ρεύματος και είναι σημαντική σε όλους τους τύπους κελιών. Επειδή η ροή ιόντων στον ηλεκτρολύτη, όπως και η ροή ηλεκτρονίων στα ηλεκτρόδια υπακούουν στο νόμο του Ohm, οι ωμικές απώλειες μπορούν να εκφραστούν από τη σχέση:

$$\eta_{Ohm} = IR_{Ohm} \quad [2-53]$$

όπου I είναι η πυκνότητα ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα και R_{Ohm} η εσωτερική αντίσταση της κυψελίδας, που περιλαμβάνει τις ηλεκτρονιακές και τις ιοντικές αντιστάσεις, καθώς και την αντίσταση λόγω επαφής (contact resistance). Η R_{Ohm} μπορεί να υπολογιστεί από τις μετρούμενες αντιστάσεις της κυψελίδας ως εξής:

$$R_{Ohm} = \frac{\Gamma_{anode}}{G_{anode}} + \frac{\Gamma_{electrolyte}}{G_{electrolyte}} + \frac{\Gamma_{cathode}}{G_{cathode}} \quad [2-54]$$

όπου τα Γ_{anode} , $\Gamma_{electrolyte}$, $\Gamma_{cathode}$ αναφέρονται στο πάχος της ανόδου, του ηλεκτρολύτη και της καθόδου, αντίστοιχα, τα G_{anode} , $G_{cathode}$ αναφέρονται στην ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα της ανόδου και της καθόδου και το $G_{electrolyte}$ στην ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη. Οι κυρίαρχες ωμικές απώλειες διαμέσου του ηλεκτρολύτη μειώνονται με την ελάττωση της απόστασης των ηλεκτροδίων (ανόδου-καθόδου) και με την αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη. Η μέτρηση της αντίστασης μπορεί να πραγματοποιηθεί με αρκετούς τρόπους, όπως είναι η μέθοδος διακοπής ρεύματος (βλ. Κεφ. 3), η μέθοδος EIS (electrochemical impedance spectroscopy) και HFR (high frequency resistance). Ένας απλούστερος τρόπος που χρησιμοποιείται εργαστηριακά, είναι η εύρεση της αντίστασης του ηλεκτρολύτη από το αντίστροφο της ιοντικής του αγωγιμότητας, σ .

2.8.5.3 Υπέρταση συγκέντρωσης

Η υπέρταση συγκέντρωσης (*concentration polarization*) περιλαμβάνει τις απώλειες που οφείλονται στα φαινόμενα αντίστασης κατά τη μεταφορά μάζας (αργή μεταφορά μάζας) προς την περιοχή που πραγματοποιείται η ανταλλαγή φορτίου. Καθώς το αντιδρών καταναλώνεται στο ηλεκτρόδιο λόγω της ηλεκτροχημικής αντίδρασης, η αρχική συγκέντρωση της κύριας

μάζας του ρευστού (*bulk fluid*) μειώνεται, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια βαθμίδα συγκέντρωσης. Ορισμένες διεργασίες που συνεισφέρουν στην υπέρταση συγκέντρωσης είναι η αργή διάχυση στην αέρια φάση στους πόρους του ηλεκτροδίου, η διαλυτοποίηση των αντιδρώντων και των προϊόντων μέσα και έξω από τον ηλεκτρολύτη και η διάχυση των αντιδρώντων και των προϊόντων διαμέσου του ηλεκτρολύτη προς και από την περιοχή της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Σε «πρακτικές» εντάσεις πυκνότητας ρεύματος η αργή μεταφορά των αντιδρώντων και προϊόντων, προς και από την περιοχή όπου λαμβάνει μέρος η ηλεκτροχημική αντίδραση, αποτελεί τον κύριο παράγοντα που συνεισφέρει στην υπέρταση συγκέντρωσης. Σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος και σε υψηλές συγκεντρώσεις της κύριας μάζας των αντιδρώντων (*bulk*) οι απώλειες λόγω μεταφοράς μάζας δεν είναι σημαντικές. Σε πραγματικές όμως συνθήκες (υψηλές πυκνότητες ρεύματος, χαμηλές συγκεντρώσεις καυσίμου και αέρα) οι αντιστάσεις κατά τη μεταφορά μάζας συνεισφέρουν σημαντικά στην απώλεια δυναμικού. Για κυψελίδες καυσίμου όπου τα αντιδρώντα βρίσκονται σε αέρια φάση (*gas-phase fuel cells*), ο ρυθμός μεταφοράς μάζας προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου σε πολλές περιπτώσεις περιγράφεται από τον πρώτο νόμο του *Fick* για τη διάχυση:

$$I = \frac{nFD(C_B - C_s)}{\delta} \quad [2-55]$$

όπου D είναι ο συντελεστής διάχυσης των αντιδρώντων ειδών, C_B είναι η συγκέντρωση της κύριας μάζας τους, C_s η συγκέντρωση στην επιφάνεια και δ το πάχος του στρώματος διάχυσης.

Το οριακό ρεύμα, «*limiting current density*», αποτελεί τη μέγιστη πυκνότητα του ρεύματος κατά την οποία μια δεδομένη αντίδραση ηλεκτροδίου μπορεί να λάβει χώρα και πάνω από αυτό το όριο διεξάγεται μια άλλη αντίδραση. Δηλαδή, με άλλα λόγια το «*οριακό ρεύμα*», I_L , αποτελεί μέτρο του μέγιστου ρυθμού με τον οποίο ένα αντιδρών μπορεί να τροφοδοτήσει ένα ηλεκτρόδιο και συμβαίνει, όταν $C_s = 0$, δηλαδή:

$$I_L = \frac{nFDC_B}{\delta} \quad [2-56]$$

Από τις Εξισώσεις 2-55 και 2-56, προκύπτει ότι:

$$\frac{C_s}{C_B} = 1 - \frac{I}{I_L} \quad [2-57]$$

Η εξίσωση του Nernst για τα αντιδρώντα είδη σε συνθήκες ισορροπίας ή όταν δεν υπάρχει διέλευση ρεύματος, έχει τη μορφή:

$$E_{I=0} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln C_B. \quad [2-58]$$

Όταν υπάρχει διέλευση ρεύματος, τότε η συγκέντρωση στην επιφάνεια γίνεται μικρότερη από τη συγκέντρωση στην κύρια μάζα και η εξίσωση του Nernst παίρνει τη μορφή:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln C_s \quad [2-59]$$

Η διαφορά δυναμικού (ΔE) που αναπτύσσεται λόγω της μεταβολής της συγκέντρωσης εκφράζει την υπέρταση συγκέντρωσης:

$$\Delta E = \eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_s}{C_B} \quad [2-60]$$

Με αντικατάσταση της 2-57 στη 2-60 προκύπτει ότι:

$$\Delta E = \eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{I}{I_L} \right) \quad [2-61]$$

2.8.5.4 Συνολική υπέρταση

Οι υπερτάσεις ενεργοποίησης και συγκέντρωσης εμφανίζονται και στα δύο ηλεκτρόδια της κυψελίδας καυσίμου. Η συνολική υπέρταση σε κάθε ηλεκτρόδιο είναι το άθροισμα των δύο επιμέρους υπερτάσεων η_{act} και η_{conc} , δηλαδή:

$$\eta_{\text{anode}} = \eta_{\text{act,a}} + \eta_{\text{conc,a}} \quad [2-62]$$

και

$$\eta_{\text{cathode}} = \eta_{\text{act,c}} + \eta_{\text{conc,c}} \quad [2-63]$$

Λόγω της επίδρασης της υπέρτασης η τιμή του δυναμικού του ηλεκτροδίου $E_{\text{electrode}}$ μεταβάλλεται σε μια νέα τιμή $V_{\text{electrode}}$:

$$V_{\text{electrode}} = E_{\text{electrode}} \pm |\eta_{\text{electrode}}|, \quad [2-64]$$

όπου το θετικό πρόσημο ισχύει για την περίπτωση της ανόδου, ενώ το αρνητικό για την κάθοδο.

2.9 Πραγματική απόδοση μιας κυψελίδας καυσίμου

Η συνολική υπέρταση είναι το άθροισμα και των τριών υπερτάσεων (ενεργοποίησης, ωμικής και συγκέντρωσης), καταλήγοντας έτσι στη σχέση:

$$V_{\text{cell}} = V_{\text{cathode}} - V_{\text{anode}} - IR, \quad [2-65]$$

Οπότε:

$$V_{\text{cell}} = E_{\text{cathode}} - |\eta_{\text{cathode}}| - (E_{\text{anode}} + |\eta_{\text{anode}}|) - IR \quad [2-66]$$

ή αλλιώς:

$$V_{\text{cell}} = \Delta E_{\text{electrode}} - |\eta_{\text{cathode}}| - |\eta_{\text{anode}}| - IR \quad [2-67]$$

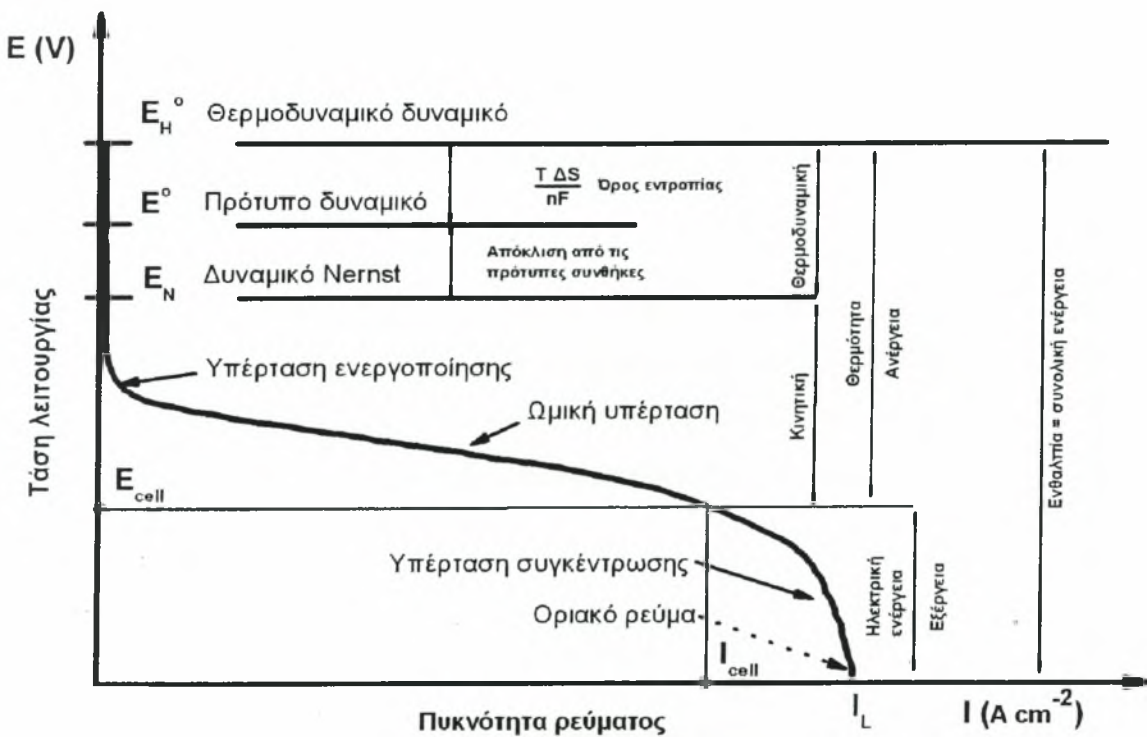
Οι απώλειες έχουν ως αποτέλεσμα η τάση της κυψελίδας να είναι μικρότερη της ιδανικής, επομένως:

$$V_{cell} = E_{ideal} - \eta \tag{2-68}$$

Οπου:

$$\eta = \eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{conc} \tag{2-69}$$

Στο Σχήμα 2-20 φαίνεται η χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου. Η υπέρταση ενεργοποίησης κυριαρχεί σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος. Στο σημείο αυτό τα ηλεκτρονιακά φράγματα (*electronic barriers*) πρέπει να ξεπεραστούν πριν από τη ροή ηλεκτρονίων και ιόντων.



Σχήμα 2-20 Τυπική συμπεριφορά λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου.

Οι απώλειες λόγω ενεργοποίησης αυξάνονται, με την αύξηση του ρεύματος. Οι ωμικές απώλειες μεταβάλλονται γραμμικά με την πυκνότητα ρεύματος, ενώ η συνολική αντίσταση της κυψελίδας παραμένει ουσιαστικά σταθερή. Οι απώλειες λόγω μεταφοράς μάζας του αερίου κυριαρχούν, όταν απαιτούνται υψηλές πυκνότητες ρεύματος (υψηλά φορτία), όπου γίνεται αρκετά δύσκολη η παροχή απαιτούμενης ποσότητας αντιδρώντων στις περιοχές, όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Ο στόχος είναι η ελαχιστοποίηση της υπέρτασης, κάτι που επιτυγχάνεται με διάφορες τροποποιήσεις στο σχεδιασμό της κυψελίδας, όπως για παράδειγμα η βελτίωση της δομής των ηλεκτροδίων, η εύρεση πιο δραστικών καταλυτών και πιο αγώγιμων ηλεκτρολυτών, κλπ.

2.9.1 Θερμοδυναμική απόδοση κυψελίδας καυσίμου

Η *θερμοδυναμική απόδοση* μιας κυψελίδας καυσίμου δίνεται από τη σχέση:

$$\eta_T = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad [2-70]$$

Η *θερμική απόδοση* μιας κυψελίδας καυσίμου λαμβάνεται υπόψη σε περιπτώσεις όπου το καύσιμο περιέχει αδρανή αέρια, ακαθαρσίες και άλλα καύσιμα υλικά μαζί με τα ηλεκτροχημικά ενεργά είδη. Οπότε, η θερμική απόδοση δίνεται από τον τύπο:

$$\eta_H = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta H_{\text{com}}} \quad [2-71]$$

όπου το ΔH° αντιπροσωπεύει το ποσό της ενθαλπίας των καυσίμων ειδών που διατίθενται στην κυψελίδα προς την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και το ΔH_{com} υποδηλώνει το ποσό της ενθαλπίας που περιλαμβάνεται σε όλα τα καύσιμα είδη που τροφοδοτούν την κυψελίδα.

2.9.2 Απόδοση δυναμικού

Κατά τη λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου η τάση λειτουργίας είναι πάντοτε μικρότερη από την αντιστρεπτή. Με την αύξηση του ρεύματος το δυναμικό ελαττώνεται, εξαιτίας της υπέρτασης. Η *απόδοση δυναμικού* (voltage efficiency) ορίζεται ως ο λόγος της τάσης λειτουργίας V_{cell} , προς την τάση σε κατάσταση ισορροπίας, E° , και είναι:

$$\eta_v = \frac{V_{\text{cell}}}{E^\circ} \quad [2-72]$$

2.9.3 Απόδοση ρεύματος

Η απόδοση της κυψελίδας καυσίμου μειώνεται σε περίπτωση που τα αντιδρώντα δεν μετατρέπονται πλήρως σε προϊόντα. Στην περίπτωση πλήρους μετατροπής του καυσίμου (100%), το ποσό της πυκνότητας ρεύματος που παράγεται, δίνεται από το νόμο του Faraday:

$$I_F = nF \frac{df}{dt} \quad [2-73]$$

όπου το $\frac{df}{dt}$, είναι η γραμμομοριακή παροχή του καυσίμου. Η πυκνότητα ρεύματος που παράγεται για την πραγματική ποσότητα του καυσίμου που καταναλώνεται, δίνεται από τη σχέση:

$$I_F = nF \left(\frac{df}{dt} \right)_{\text{consumed}} \quad [2-74]$$

Συνεπώς, η απόδοση του ρεύματος, η_j , είναι ο λόγος της πραγματικής πυκνότητας ρεύματος που παράγεται προς τη διαθέσιμη πυκνότητα ρεύματος από την πλήρη ηλεκτροχημική μετατροπή του καυσίμου, δηλαδή:

$$\eta_j = \frac{I}{I_F} \quad [2-75]$$

2.9.4 Συνολική απόδοση κυψελίδας καυσίμου

Η συνολική απόδοση μιας κυψελίδας καυσίμου, η_{cell} , προκύπτει από το γινόμενο της ηλεκτροχημικής απόδοσης, η_E , με τη θερμική απόδοση, η_H . Η ηλεκτροχημική απόδοση είναι το γινόμενο της θερμοδυναμικής, η_T , της απόδοσης δυναμικού, η_V και της απόδοσης ρεύματος [9]. Έτσι, λοιπόν:

$$\eta_{cell} = \eta_E \eta_H \quad [2-76]$$

$$\text{ή,} \quad \eta_{cell} = \eta_T \eta_V \eta_I \eta_H \quad [2-77]$$

2.10 Ταξινόμηση κυψελίδων καυσίμου

Οι κυριότεροι τύποι κυψελίδων καυσίμου θα μπορούσαν να ταξινομηθούν είτε ως προς τα χαρακτηριστικά του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν είτε ως προς τη θερμοκρασία λειτουργίας, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2-5.

Πίνακας 2-5 Τύποι και χαρακτηριστικά συνηθέστερων κυψελίδων καυσίμου [4].

Τύπος	Ηλεκτρολύτης	Θερμοκρασία λειτουργίας/ °C	Καύσιμο	Οξειδωτικό	Ιόν	Απόδοση
AFC	Καυστικό κάλιο	50-200 °C	Καθαρό H ₂ ή υδραζίνη	O ₂ /αέρας	OH ⁻	50-55%
PEMFC	Πολυμερές, μεμβράνη πρωτονιακής αγωγιμότητας	50-80 °C	H ₂ ή MeOH	O ₂ /αέρας	H ⁺	40-50%
PAFC	Φωσφορικό οξύ	160-210 °C	H ₂ από H/C και αλκοόλη	O ₂ /αέρας	H ⁺	40-50%
MCFC	Τηγμένων ανθρακικών αλάτων	630-650 °C	H ₂ , CO, φυσικό αέριο, προπάνιο, ντίζελ	CO ₂ /O ₂ /αέρας	(CO ₃) ²⁻	50-60%
SOFC	Κεραμικός (όπως YSZ ή ντοπαρισμένος περοβσκίτης)	600-1000 °C	Φυσικό αέριο ή προπάνιο, άλλοι H/C	O ₂ /αέρας	O ²⁻	45-60%

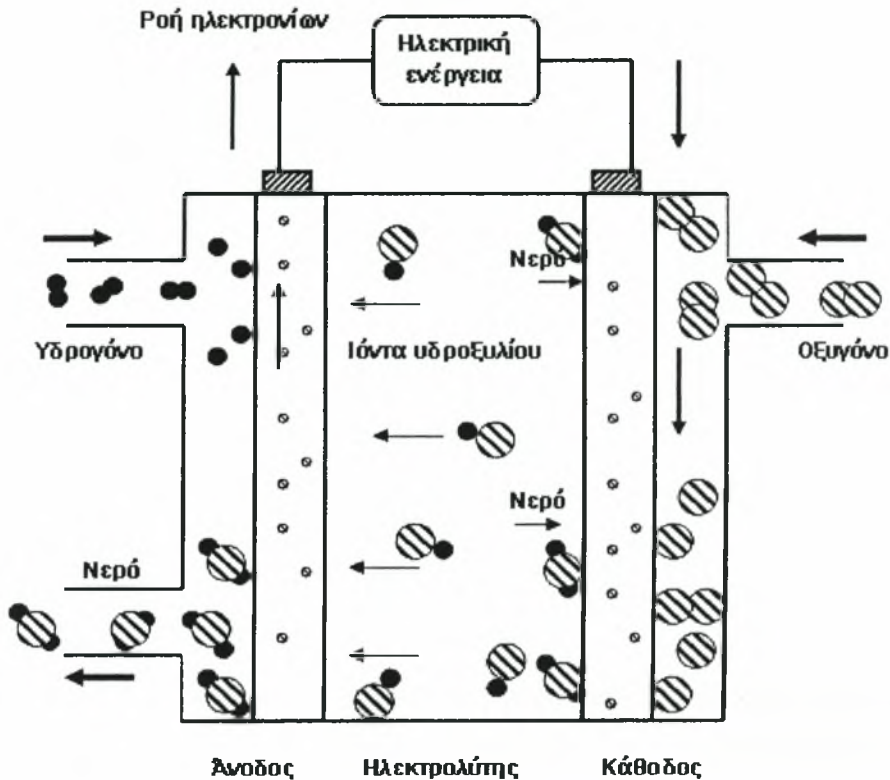
Οι τρεις πρώτοι τύποι χαρακτηρίζονται από χαμηλές έως μέσες θερμοκρασίες λειτουργίας (50-210°C) και σχετικά χαμηλές αποδόσεις (40%) κατά τη λειτουργία τους με διαθέσιμα καύσιμα, όπως μεθανόλη και υδρογονάνθρακες και 50% όταν τροφοδοτούνται με καθαρό υδρογόνο), ενώ οι δύο τελευταίες είναι υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας. Στις κυψελίδες καυσίμου το οξειδωτικό μέσο που χρησιμοποιείται είναι κυρίως ο αέρας, ή σε περιπτώσεις που υπάρχουν υψηλότερες απαιτήσεις, το καθαρό οξυγόνο. Ο κυριότερος τύπος των κυψελίδων καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών είναι οι κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEMFCs), οι οποίες παρουσιάζουν έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον και βρίσκουν εφαρμογή κυρίως σε φορητές και κινητές μονάδες. Αντίθετα, οι κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFCs) εμφανίζονται ως το κυριότερο σύστημα κυψελίδων καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας και προορίζονται κυρίως για ακίνητες και μεγάλης κλίμακας εφαρμογές. Τα SOFCs χαρακτηρίζονται από ευελιξία όσον αφορά τη χρήση του καυσίμου και επιπλέον εμφανίζουν αντοχή στην παρουσία CO. Ο συνηθέστερος ηλεκτρολύτης των SOFCs είναι η ντοπαρισμένη ζirkονία με ύττρια (Y_2O_3 -stabilized ZrO_2), η οποία εμφανίζει πολύ καλές ιδιότητες και έχει εμπορική εφαρμογή.

2.10.1 Κυψελίδες καυσίμου αλκαλικών αλάτων (Alkaline Fuel Cells - AFCs)

Οι κυψελίδες καυσίμου αλκαλικού τύπου ή AFCs χρησιμοποιούν ηλεκτρολύτη από υδατικό διάλυμα καυστικού καλίου (KOH). Είναι αρκετά ευαίσθητες, όχι μόνο στο μονοξείδιο του άνθρακα, το οποίο δρα ως δηλητήριο για τα ηλεκτρόδια-καταλύτες, αλλά και στο διοξείδιο του άνθρακα. Αυτό έχει οδηγήσει στην εφαρμογή τους σε διαστημικά προγράμματα, εάν και μερικά από τα πρώτα πειραματικά οχήματα χρησιμοποιούσαν AFCs για παραγωγή ενέργειας. Η θερμοκρασία λειτουργίας των AFCs είναι περίπου 70°C. Χρησιμοποιούνταν ευρέως για διαστημικές και στρατιωτικές εφαρμογές, όπου τροφοδοτούνταν με καθαρό υδρογόνο ως καύσιμο. Η ευαισθησία τους, όμως, στην παρουσία διοξειδίου του άνθρακα, έχει περιορίσει την έρευνα και την ανάπτυξη.

2.10.1.1 Αρχή λειτουργίας των αλκαλικών κυψελών καυσίμου

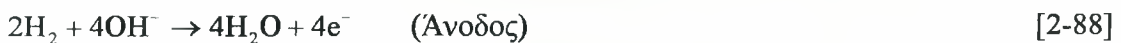
Η αρχή λειτουργίας ενός AFC φαίνεται στο Σχήμα 2-21. Το φέρον φορτίο των AFCs είναι το ιόν υδροξυλίου (OH⁻), το οποίο κινείται από την κάθοδο, μέσω του ηλεκτρολύτη, προς την άνοδο, όπου και αντιδρά με το υδρογόνο που τροφοδοτεί το ηλεκτρόδιο της ανόδου για την παραγωγή νερού και ηλεκτρικής ενέργειας.



Σχήμα 2-21 Αρχή λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου τύπου AFC.

2.10.1.2 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος σε ένα αλκαλικό κελί καυσίμου είναι οι εξής:



Η συνολική αντίδραση:



Πραγματοποιείται συνεχής διάχυση ιόντων OH^- από την κάθοδο προς την άνοδο, ενώ το H_2O διαχέεται προς την αντίθετη κατεύθυνση. Τα υδροξύλια αντιδρούν με το υδρογόνο στην άνοδο απελευθερώνοντας ενέργεια, ηλεκτρόνια και παράγοντας νερό. Στην κάθοδο το οξυγόνο αντιδρά με τα ηλεκτρόνια του ηλεκτροδίου και το νερό του ηλεκτρολύτη, σχηματίζοντας νέα ιόντα υδροξυλίου. Για τη συνεχή διεξαγωγή των παραπάνω αντιδράσεων τα υδροξύλια πρέπει να έχουν τη δυνατότητα να περάσουν μέσα από τον ηλεκτρολύτη και πρέπει να υπάρχει μια ροή ηλεκτρονίων από την άνοδο προς την κάθοδο. Σε αυτές τις περιπτώσεις, τα αντιδρώντα αέρια διαχέονται μέσω ενός λεπτού φιλμ ηλεκτρολύτη που «διαβρέχει» περιοχές του πορώδους ηλεκτροδίου και αντιδρούν ηλεκτροχημικά πάνω στην

αντίστοιχη επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Εάν το πορώδες ηλεκτρόδιο περιέχει επιπλέον ποσότητα του ηλεκτρολύτη, το ηλεκτρόδιο μπορεί να «πλημμυρίσει» και να περιορίσει τη μεταφορά των αερίων ειδών στη φάση του ηλεκτρολύτη προς τις περιοχές, όπου λαμβάνουν μέρος οι αντιδράσεις. Αυτό έχει ως συνέπεια τη μείωση της ηλεκτροχημικής απόδοσης του πορώδους ηλεκτροδίου. Έτσι λοιπόν, πρέπει να διατηρηθεί μια ισορροπία μεταξύ ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη-αέριας φάσης.

Τα στοιχεία καυσίμου αλκαλικού τύπου πλεονεκτούν στο γεγονός ότι εμφανίζουν χαμηλή *υπέρταση ενεργοποίησης* στο ηλεκτρόδιο της καθόδου, όπου λαμβάνει χώρα η αναγωγή του οξυγόνου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη γρήγορη αναγωγή του οξυγόνου στο αλκαλικό σύστημα, προσφέροντας τάση λειτουργίας 0.875 V/κυψελίδα[2].

2.10.1.3 Ηλεκτρολύτης των AFCs

Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, ο ηλεκτρολύτης στις κυψελίδες καυσίμου έχει τριπλό ρόλο. Από τη μια πλευρά μεταφέρει τα διαλυμένα αντιδρώντα στο ηλεκτρόδιο και από τη άλλη άγει τα ιοντικά φορτία μεταξύ των ηλεκτροδίων, ολοκληρώνοντας με αυτόν τον τρόπο το ηλεκτρικό κύκλωμα της κυψελίδας. Παρέχει, επίσης, ένα φυσικό εμπόδιο για να αποτρέπει την απευθείας ανάμιξη του καυσίμου και του οξειδωτικού. Η συγκέντρωση του ΚΟΗ ποικίλει ανάλογα με τη θερμοκρασία λειτουργίας του AFC, η οποία κυμαίνεται από 50°C έως 200°C. Συνήθως, χρησιμοποιείται ηλεκτρολύτης ΚΟΗ με συγκέντρωση 85% κ.β για υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας (~200°C) ή 35-50% κ.β ΚΟΗ για χαμηλές θερμοκρασίες (<120°C). Ως ηλεκτρολυτικό υλικό μπορεί, επίσης, να χρησιμοποιηθεί το καυστικό νάτριο (NaOH), εμφανίζει όμως ορισμένα μειονεκτήματα σε σχέση με το καυστικό κάλιο, όπως είναι η χαμηλότερη διαλυτότητα του ανθρακικού νατρίου σε σχέση με το ανθρακικό κάλιο. Το γεγονός ότι χρησιμοποιούνται υδατικά διαλύματα αλκαλικών αλάτων καθιστά το κόστος του ηλεκτρολύτη των AFCs αρκετά μικρό, μικρότερο από οποιαδήποτε άλλο τύπο κυψελίδων καυσίμου. Ένα χαρακτηριστικό των AFCs είναι η μεγάλη ευαισθησία τους στο CO₂, το οποίο υπάρχει και στον ατμοσφαιρικό αέρα. Το CO₂ αντιδρά με τον ηλεκτρολύτη ΚΟΗ, Εξίσωση 2-80, προς το σχηματισμό ανθρακικού καλίου (K₂CO₃), προκαλώντας ραγδαία δηλητηρίασή του και μειώνοντας σημαντικά, με τον τρόπο αυτό, την απόδοση της κυψελίδας. Για το λόγο αυτό πραγματοποιείται συνεχής αλλαγή του ηλεκτρολύτη. Η υψηλή ευαισθησία των αλκαλικών ηλεκτρολυτών στην παρουσία CO₂ οφείλεται στο γεγονός ότι σχηματίζονται καρβίδια που φράσσουν τους ενεργούς πόρους του ηλεκτρολύτη (*blockage*). Για το λόγο αυτό, τα AFCs περιορίζονται σε κλειστό περιβάλλον, όπως διαστημικές και υποθαλάσσιες εφαρμογές και πρέπει να τροφοδοτούνται τόσο με καθαρό υδρογόνο στην

άνοδο όσο και καθαρό οξυγόνο στην κάθοδο. Επιπρόσθετα, ενώσεις όπως το CO, το νερό H₂O και το μεθάνιο CH₄, αποτελούν δηλητήρια για τα AFCs.



Το φράξιμο των ενεργών πόρων είναι ένα από τα πιο καταστρεπτικά αποτελέσματα που συνεπάγεται μικρή διάρκεια ζωής των AFCs. Η απομάκρυνση του 0.03% διοξειδίου του άνθρακα από τον ατμοσφαιρικό αέρα μπορεί να επιτευχθεί με χημική απορρόφηση [3]. Σημαντικό πρόβλημα, όμως, αποτελεί η απομάκρυνση των προϊόντων της καύσης από την κυψελίδα, λόγω του ότι το νερό μπορεί να διαπεράσει τον ηλεκτρολύτη προκαλώντας την αραίωσή του, πράγμα το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την πτώση της τάσης λειτουργίας.

2.10.1.4 Ηλεκτρόδια των AFCs

Όσον αφορά στην κατασκευή των ηλεκτροδίων των AFCs, η κάθοδος μπορεί να παρασκευαστεί από μη ευγενή μέταλλα, πράγμα που μειώνει σημαντικά το κόστος παρασκευής των AFCs. Η δυνατότητα επιλογής των καταλυτών είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με τα όξινα κελιά, τα οποία περιορίζονται κυρίως στη χρήση Pt και/ή άλλων της ομάδας του Pt και του καρβιδίου του βολφραμίου (Tungsten Carbide ή WC). Ηλεκτροκαταλύτες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι το νικέλιο (Ni), ο άργυρος (Ag), ορισμένα μεταλλικά οξείδια και ευγενή μέταλλα. Βασικά συστατικά των ηλεκτροδίων των AFCs αποτελούν τα μίγματα άνθρακων, καθώς και το PTFE. Τα πορώδη ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται σε κυψελίδες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας, όπως τα AFCs, αποτελούνται από μια σύνθετη δομή που περιέχει λευκόχρυσο (Pt) ως ηλεκτροκαταλύτη, υποστηριζόμενο από άνθρακα (carbon black) και σκόνη (*binder*) από PTFE.

Στα πορώδη αυτά ηλεκτρόδια, το PTFE είναι υδροφοβικό και συνεπώς ενεργεί ως μέσο προστασίας από την υγρασία (*wet-proofing agent*). Επιπλέον, το PTFE συμπεριφέρεται και ως μεμβράνη που επιτρέπει τη διαπερατότητα του αερίου και ο μαύρος άνθρακας είναι ένας ηλεκτρονιακός αγωγός που παρέχει μεγάλη ειδική επιφάνεια για την υποστήριξη του καταλύτη. Ο λευκόχρυσος παίζει το ρόλο του καταλύτη που προάγει το ρυθμό των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων (οξειδωσης/αναγωγής) για μια δεδομένη επιφάνεια. Ο μαύρος άνθρακας εμφανίζει έως ένα βαθμό υδροφοβικές τάσεις, οι οποίες εξαρτώνται από τις ιδιότητες της επιφάνειας του υλικού. Παρουσία, όμως, CO ή ενώσεων του θείου (S) είναι δυνατή η δηλητηρίαση των ηλεκτροδίων που είναι κατασκευασμένα από λευκόχρυσο (Pt).

2.10.2 Κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (Polymer Electrolyte Fuel Cells-PEMFCs)

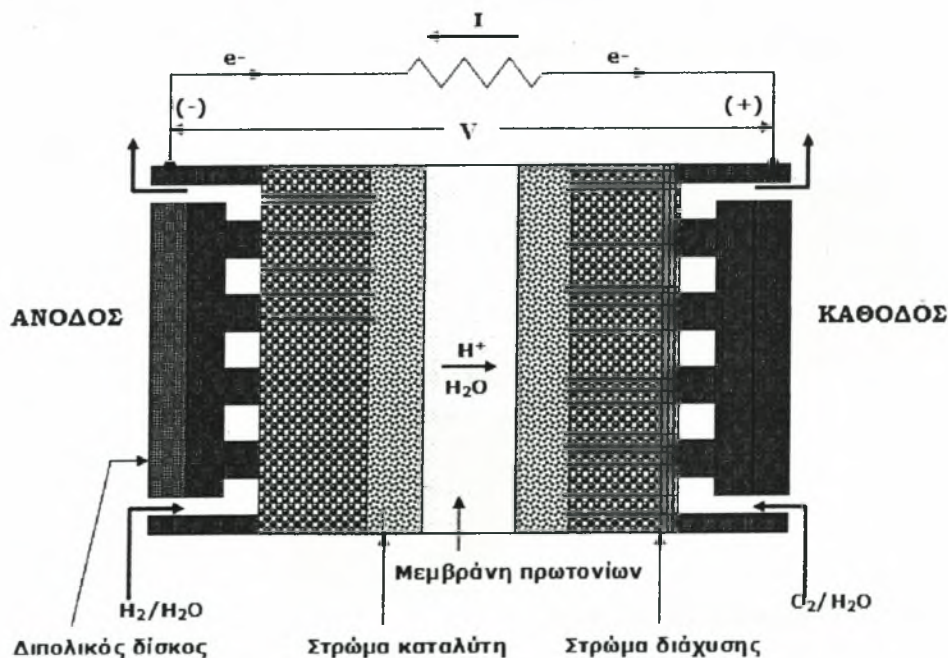
Στις κυψελίδες καυσίμου αυτού του τύπου, ο ηλεκτρολύτης είναι μια πολυμερική μεμβράνη ανταλλαγής ιόντων από θειικά πολυμερή, η οποία έχει υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα. Αποδίδουν σημαντικές ποσότητες ισχύος, με σχετικά χαμηλό κόστος και εξασφαλίζουν μεγάλη διάρκεια ζωής που ανέρχεται περίπου σε 10^5 h λειτουργίας. Τυπικά, τα ηλεκτρόδια είναι κατασκευασμένα από λευκόχρυσο σε φορέα άνθρακα (Pt/C) και μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο για την άνοδο όσο και για την κάθοδο.

2.10.2.1 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα κελί καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης είναι οι εξής:



Και η συνολική αντίδραση:



Σχήμα 2-22 Αρχή λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου τύπου PEMFC.

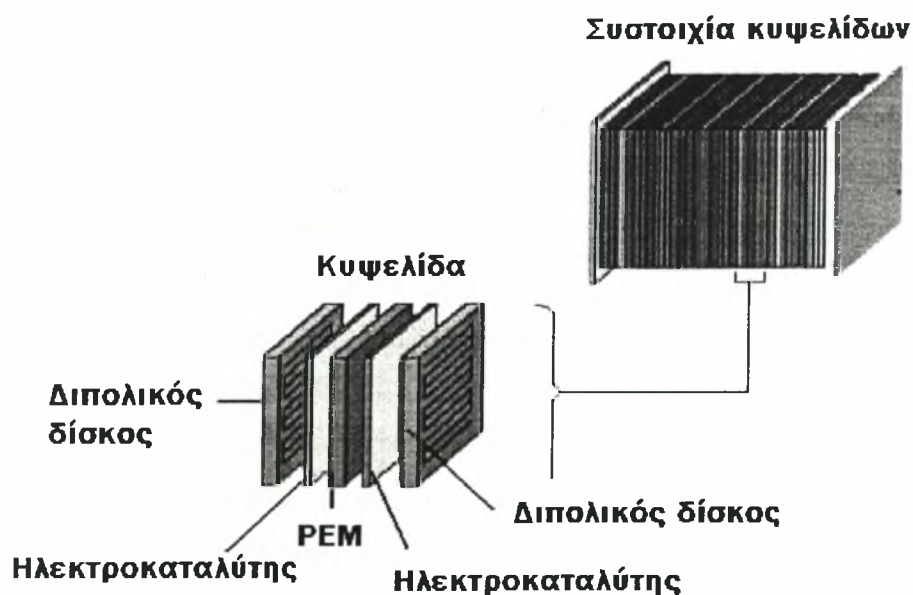
Η διαχείριση της ροής του νερού (*water management*) στη μεμβράνη αποτελεί κρίσιμη παράμετρο για την ορθή λειτουργία της κυψελίδας. Το νερό που φθάνει στη μεμβράνη δεν πρέπει να εξατμίζεται γρηγορότερα από ότι παράγεται, γιατί η μεμβράνη πρέπει να ενυδατώνεται συνεχώς για να μη χάσει την ιοντική της αγωγιμότητα. Οι κυψελίδες αυτές

λειτουργούν σε θερμοκρασίες ως 100°C, κυρίως όμως η λειτουργία τους οροθετείται μεταξύ των 60°C και των 80°C, εξαιτίας των περιορισμών που θέτει το πολυμερές.

Εξαιτίας των προβλημάτων που παρουσιάζονται με το ισοζύγιο του νερού, το καύσιμο που τροφοδοτείται πρέπει να είναι πλούσιο σε υδρογόνο, με μηδαμινές εκπομπές CO, ώστε να αποφευχθεί η δηλητηρίαση του καταλύτη. Εκτεταμένη προ-επεξεργασία του καυσίμου χρειάζεται σε άλλα καύσιμα όχι τόσο πλούσια σε H₂, καθώς η άνοδος εύκολα δηλητηριάζεται, έστω και με μικρή ποσότητα CO ή θεικών ενώσεων. Τα PEMFCs χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, κυρίως για την παραγωγή ισχύος στα αυτοκίνητα που χρησιμοποιούν κυψελίδες καυσίμου (FCVs). Συνεπώς, το υψηλό ενδιαφέρον για αυτού του είδους την τεχνολογία επέφερε επενδύσεις που αφορούσαν το συγκεκριμένο γνωστικό αντικείμενο, υποβαθμίζοντας όλους τους άλλους τύπους κυψελίδων καυσίμου. Παρόλο που υπήρξε σημαντική ανάπτυξη στα PEMFCs όσον αφορά μη κινητές εφαρμογές, πρόσφατα το ενδιαφέρον της έρευνας έχει στραφεί και σε φορητές συσκευές.

2.10.2.2 Πλεονεκτήματα των PEMFCs

Οι κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης έχουν στερεό ηλεκτρολύτη ο οποίος εμφανίζει ικανοποιητική αντίσταση στην διαπερατότητα του καυσίμου (*fuel crossover*).



Σχήμα 2-23 Συστοιχία κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM.

Επίσης, το γεγονός ότι λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες επιτρέπει την γρήγορη εκκίνηση τους. Τα PEMFCs έχουν μεγαλύτερη απόδοση όταν χρησιμοποιούν υδρογόνο ως

καύσιμο. Για μεγαλύτερη ισχύ οι κυψελίδες καυσίμου μπορούν να συνδεθούν μεταξύ τους αποτελώντας μια συστοιχία, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2-23.

2.10.2.3 Μειονεκτήματα των PEMFCs

Οι χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας τους (50-80°C) και το μικρό εύρος διακύμανσης της θερμοκρασίας καθιστά δύσκολη τη διαχείριση της θερμότητας, ειδικότερα σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος, όπου μεγάλα ποσά θερμότητας εκλύονται χωρίς να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βάση ενός άλλου κύκλου. Η διαχείριση του νερού είναι, επίσης, ένας σημαντικός παράγοντας στο σχεδιασμό ενός PEMFC, καθώς πρέπει να διασφαλιστεί η επαρκής ενυδάτωση της πολυμερικής μεμβράνης, όπως και η αποφυγή μεγάλων ποσοτήτων νερού σε αυτή. Επιπρόσθετα, τα PEMFCs είναι πολύ ευάλωτα λόγω του ότι ο καταλύτης μπορεί να δηλητηριαστεί ακόμη και από ίχνη CO, αμμωνίας και άλλων ουσιών. Τα μειονεκτήματα μπορούν, όμως, να αντιμετωπιστούν ως ένα βαθμό, μειώνοντας την πυκνότητα του ρεύματος λειτουργίας και αυξάνοντας το φορτίο του ηλεκτρο-καταλύτη. Οι δύο πιθανές αυτές αλλαγές, όμως, επιφέρουν αύξηση στο κόστος του συστήματος.

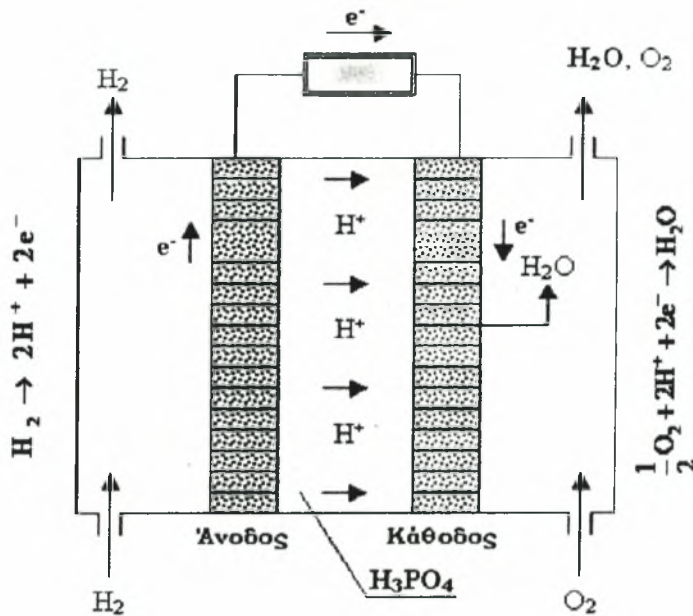
2.10.3 Κυψελίδες καυσίμου φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cells-PAFCs)

Η τεχνολογία των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFCs) παίζει σημαντικότατο ρόλο στη βιομηχανία των διαστημικών προγραμμάτων και αποτελεί την πιο ώριμη τεχνολογία των κυψελών καυσίμου που υπάρχει. Τα PAFCs συγκαταλέγονται στους πιο εξελιγμένους τύπους, με μεγάλη ανάπτυξη στις ΗΠΑ και την Ιαπωνία τις τελευταίες, κυρίως, δεκαετίες και καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, καθώς χρησιμοποιούνται σε κινητές (αυτοκίνητα) και ακίνητες μονάδες (βιομηχανίες) παραγωγής ισχύος. Τα PAFCs λειτουργούν στο θερμοκρασιακό εύρος 160 έως 210°C και εμφανίζουν διάρκεια ζωής η οποία φθάνει τις 40000 h λειτουργίας. Παράγουν ηλεκτρική ενέργεια με αποδόσεις που ξεπερνούν το 40%, απόδοση σχετικά υψηλή, αν σκεφτεί κανείς ότι τα συμβατικά συστήματα, όπως οι θερμικές μηχανές χαρακτηρίζονται από αποδόσεις όχι υψηλότερες από 30%. Κατά τη λειτουργία τους παράγεται και θερμότητα που χρησιμοποιείται συχνά σε εφαρμογές θέρμανσης. Σημαντικό τους, όμως, μειονέκτημα αποτελεί η δηλητηρίαση (απενεργοποίηση) του καταλύτη (λευκοχρύσου) στο ηλεκτρόδιο της ανόδου λόγω της παρουσίας του μονοξειδίου του άνθρακα στο καύσιμο, η συγκέντρωση του οποίου δεν πρέπει να ξεπερνά το 2% κ.ο [14].

2.10.3.1 Αρχή λειτουργίας των PAFCs

Η κυψελίδα καυσίμου φωσφορικού οξέος χρησιμοποιεί ως ηλεκτρολύτη έναν πρωτονιακό αγωγό. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν μέρος κατά τη λειτουργία φαίνονται στο Σχήμα 2-24,

στην περίπτωση που η τροφοδοσία γίνεται με υδρογόνο ως καύσιμο και οξυγόνο ως οξειδωτικό. Τα ηλεκτρόδια αποτελούνται από διασπαρμένα σωματίδια καταλύτη, κυρίως λευκοχρύσου (Pt) ή κραμάτων σε φορέα άνθρακα. Τα ιόντα υδρογόνου στην άνοδο, διέρχονται μέσω του ηλεκτρολύτη για να αντιδράσουν με το οξυγόνο της καθόδου και τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται στην άνοδο κινούνται προς την κάθοδο μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, προς την παραγωγή νερού και ηλεκτρικής ενέργειας.



Σχήμα 2-24 Αρχή λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου φωσφορικού οξέος.

Το νερό, ως προϊόν της αντίδρασης, απομακρύνεται με τη μορφή ατμού στην πλευρά της καθόδου. Για να επιτευχθεί η απομάκρυνση του νερού, το σύστημα πρέπει να λειτουργεί σε θερμοκρασία 190°C, περίπου. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας, το παραγόμενο νερό διαλύεται στον ηλεκτρολύτη (διάλυμα H_3PO_4), με αποτέλεσμα να είναι ανέφικτη η αποβολή του με τη μορφή ατμού. Στους 210°C περίπου, το φωσφορικό οξύ αρχίζει να διίσταται [15]. Επίσης, οι κυψελίδες καυσίμου φωσφορικού οξέος απαιτούν περισσότερο χρόνο προθέρμανσης σε αντίθεση, για παράδειγμα, με τις κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης. Παρά το γεγονός ότι εμφανίζουν αυτά τα μειονεκτήματα, υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός πλεονεκτημάτων αυτής της τεχνολογίας, όπως είναι η απλή τους κατασκευή, η σταθερότητα και η χαμηλή πτητικότητα του ηλεκτρολύτη.

2.10.3.2 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε μια κυψελίδα καυσίμου φωσφορικού οξέος είναι οι εξής:





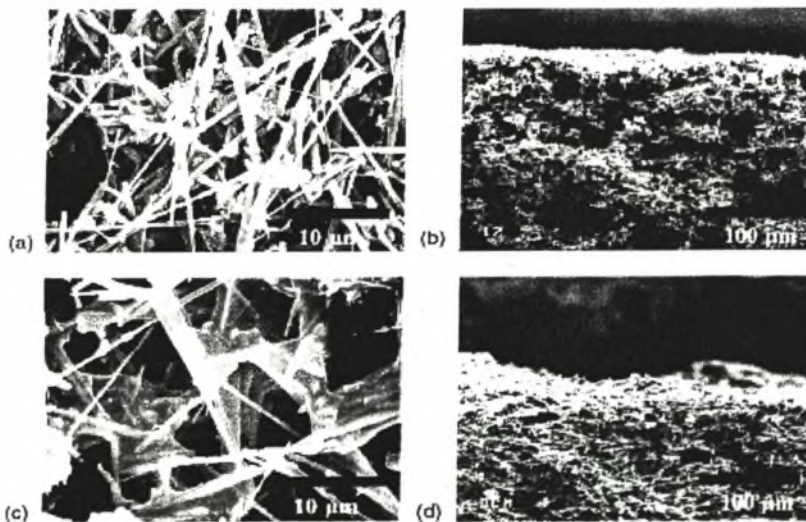
Η συνολική αντίδραση δίνεται από την εξίσωση:



Η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας των κυψελίδων φωσφορικού οξέος τα καθιστά προσιτά και υποψήφια για εφαρμογές ευρείας κλίμακας. Η απόδοσή τους είναι μικρότερη εκείνης των κυψελίδων καυσίμου αλκαλικών αλάτων (AFCs), εξαιτίας της αργής αναγωγής (αργή κινητική) του οξυγόνου στην κάθοδο. Επίσης, η λειτουργία τους προϋποθέτει την αναμόρφωση των υδρογονανθράκων σε αέριο υψηλής περιεκτικότητας σε υδρογόνο (>95% κ.ο). Η θερμότητα που απελευθερώνεται από την κυψελίδα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη θέρμανση. Οι κυψελίδες φωσφορικού οξέος επιτυγχάνουν αποδόσεις από 37 έως 42% της ηλεκτρικής απόδοσης (με βάση το LHV του φυσικού αερίου) και αυτό αποτελεί το χαμηλότερο επιτρεπτό όριο για κυψελίδες καυσίμου που παράγουν ενέργεια σε βιομηχανική κλίμακα. Στο τύπο αυτό κυψελίδων χρησιμοποιούνται ως ηλεκτροκαταλύτες ευγενή μέταλλα υψηλού κόστους, όπως ο λευκόχρυσος.

2.10.3.3 Ηλεκτρολύτης των κυψελίδων καυσίμου φωσφορικού οξέος

Ο ηλεκτρολύτης που αρχικά χρησιμοποιήθηκε βασιζόταν σε διάλυμα φωσφορικού οξέος 95% κ.β. Τελευταία χρησιμοποιείται 100% κ.β φωσφορικό οξύ, σε ρόλο ηλεκτρολύτη, το οποίο ελαχιστοποιεί την τάση ατμών του νερού, καθιστώντας με αυτόν τον τρόπο εύκολη τη διαχείρισή του (*water management*) στην κυψελίδα.



Σχήμα 2-25 Μικροδομές και επιφανειακές απεικονίσεις του κελύφους του φωσφορικού οξέος, με τη μέθοδο SEM, για διάφορες περιπτώσεις διαλυτών (a), (b) κέλυφος 1 και (c), (d) κέλυφος 2 [16].

Το κέλυφος, το οποίο χρησιμοποιείται για τη διατήρηση του φωσφορικού οξέος, είναι κατασκευασμένο από καρβίδιο του πυριτίου (SiC) [3] και ως ηλεκτροκαταλύτης χρησιμοποιείται ο λευκόχρυσος (Pt), τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο. Το κέλυφος (Σχήμα 2-25) που περιέχει το φωσφορικό οξύ αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά συστατικά των PAFCs, διότι έχει άμεση επίδραση στην ιοντική αγωγιμότητα και τη *διαπερατότητα* (*crossover*) των αέριων αντιδρώντων. Για το σκοπό αυτό το κέλυφος πρέπει να καλά ενυδατωμένο, ώστε να διατηρεί ένα ικανό ποσό οξέος κατά τη λειτουργία της κυψελίδας και να έχει κατάλληλη μηχανική αντοχή. Το κέλυφος περιέχει επίσης μικρή ποσότητα πολυτετρα-φθορο-αιθυλενίου (PTFE) [16].

Αξίζει να σημειωθεί ότι το φωσφορικό οξύ εμφανίζει χαμηλή πτητικότητα σε θερμοκρασίες λειτουργίας υψηλότερες των 150°C, γεγονός το οποίο αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα, αφού η συνήθης θερμοκρασία λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου φωσφορικού οξέος είναι περίπου 200°C. Το H₃PO₄ εμφανίζει πολύ καλή θερμοχημική σταθερότητα και χαμηλή τάση ατμών, ακόμη και στους 200°C, σε σύγκριση με άλλα οξέα, όπως είναι το HClO₄, H₂SO₄, HF και το HCl. Για τους λόγους αυτούς το H₃PO₄ είναι το μοναδικό ανόργανο οξύ που έχει αναπτυχθεί για χρήση σε κυψέλες καυσίμου.

2.10.3.4 Ηλεκτρόδια των PAFCs

Στα μέσα της δεκαετίας του 1960, τα ηλεκτρόδια ήταν κατασκευασμένα από PTFE σε συνδυασμό με λευκόχρυσο PTFE/Pt-black και η ποσότητα επίστρωσης ήταν περίπου 9 mg Pt/cm² [9]. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δύο δεκαετιών, ηλεκτρόδια Pt με φορέα άνθρακα αντικατέστησαν το PTFE/Pt-black. Πραγματοποιήθηκε, έτσι, σημαντική μείωση στο φορτίο του καταλύτη (*loading*), με χαρακτηριστικές τιμές 0.1 mg Pt/cm² στο ηλεκτρόδιο της ανόδου και περίπου 0.5 mg Pt/cm² στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Οι αργές κινητικές αναγωγής του οξυγόνου στην κάθοδο επιβάλλουν και εκεί τη χρήση λευκοχρύσου ως ηλεκτρόδιο καθόδου, γεγονός το οποίο συνεπάγεται την αύξηση του συνολικού κόστους κατασκευής της κυψελίδας. Ένα από τα σημαντικότερα επιτεύγματα στον τομέα της τεχνολογίας των PAFCs ήταν η ανάπτυξη υλικών με βάση τον άνθρακα (*carbon blacks*, *graphite*) για την κατασκευή ηλεκτροδίων για κυψελίδες καυσίμου [2, 3]. Ο άνθρακας χαρακτηρίζεται από ορισμένες σημαντικές λειτουργίες όπως:

- η διασπορά του καταλύτη Pt για καλή σύνθεση του καταλυτικού μετάλλου,
- η ύπαρξη μικροπόρων στο ηλεκτρόδιο για μέγιστη διάχυση αερίου στην καταλυτική επιφάνεια, καθώς και ως υλικό διεπιφάνειας μεταξύ ηλεκτροδίου ηλεκτρολύτη και,

- η αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του καταλύτη.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα υλικά *carbon black* χρησιμοποιούνται για την υποστήριξη του λευκόχρυσου σε θέση ηλεκτροδίου. Η μεγάλη ειδική επιφάνεια, που χαρακτηρίζει τα υλικά αυτά, έχει ως αποτέλεσμα την απαίτηση μικρότερης ποσότητας λευκοχρύσου, χωρίς, όμως, να μειώνεται η απόδοση της κυψελίδας. Έχει αναφερθεί, ότι απουσία άνθρακα θα ήταν αδύνατον να κατασκευαστεί μια φθηνή [17], σχετικά, κυψελίδα καυσίμου φωσφορικού οξέος, καθώς κανένα άλλο υλικό δε συνδυάζει ιδιότητες, όπως υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, καλή αντοχή σε διάβρωση, χαμηλή πυκνότητα και καλές επιφανειακές ιδιότητες με χαμηλό κόστος. Παρόλα αυτά, όμως, η διάβρωση του άνθρακα και η διαλυτοποίηση του λευκοχρύσου γίνεται αισθητή για τάσεις κυψελίδων υψηλότερες από 0.8 V. Τα πορώδη ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται στις κυψελίδες καυσίμου φωσφορικού οξέος περιγράφονται εκτενώς στη διεθνή βιβλιογραφία [18].

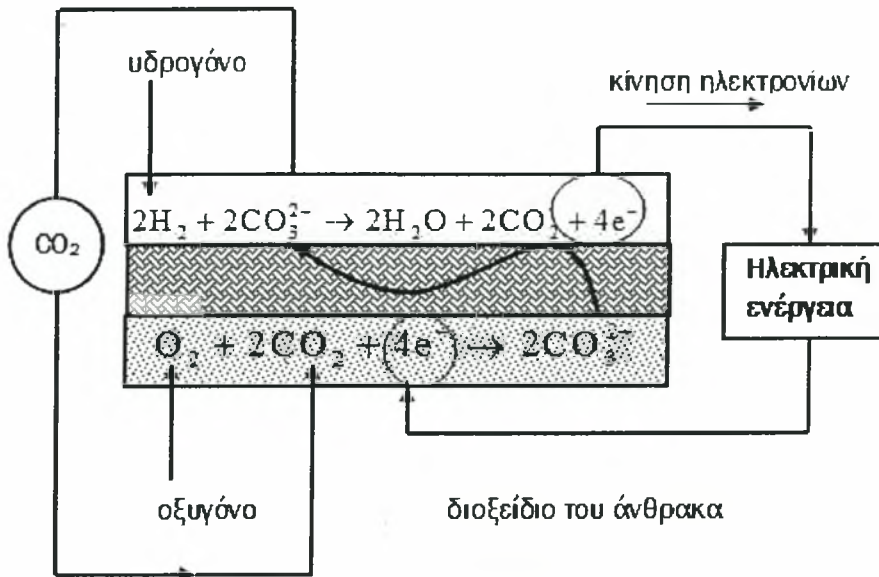
2.10.4 Κυψελίδες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cells - MCFCs)

Οι κυψελίδες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων ή MCFCs είναι ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου, στα οποία ο ηλεκτρολύτης αποτελείται από τήγμα ανθρακικών αλάτων και βρίσκεται εμφυτευμένος σε κεραμική μήτρα κατασκευασμένη από LiAlO_2 . Η θερμοκρασία λειτουργίας τους κυμαίνεται από 630 έως 650°C, όπου σχηματίζεται τηγμένο άλας υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας. Λόγω της υψηλής, σχετικά, θερμοκρασίας λειτουργίας, τα MCFCs χρησιμοποιούν συνήθως νικέλιο (Ni) ως ηλεκτρόδιο ανόδου και καθόδου. Τα ηλεκτρόδια αυτά επαρκούν για την προαγωγή της αντίδρασης, ενώ παράλληλα η χρήση μη ευγενών μετάλλων, με αποτέλεσμα το χαμηλότερο κόστος κατασκευής. Ένα από τα πλεονεκτήματα των MCFCs είναι ότι η απόδοση μετατροπής της χημικής ενέργειας του καυσίμου σε ηλεκτρική κυμαίνεται από 50 έως 60%. Αποδόσεις υψηλότερες από 60% είναι δυνατόν να επιτευχθούν με τη χρήση συνδυασμένου κύκλου συμπαραγωγής ισχύος με βάση MCFC. Από την άλλη πλευρά, όμως, υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας έχουν ως αποτέλεσμα τη μείωση της σταθερότητας και της διάρκειας ζωής του συστήματος.

2.10.4.1 Αρχή λειτουργίας των MCFCs

Στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (630-650°C), όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα ανθρακικά αλκάλια σχηματίζουν ένα άλας με υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Τα ανθρακικά ιόντα CO_3^{2-} αποτελούν τα κινούμενα φορτία από την κάθοδο προς την άνοδο μέσω του ηλεκτρολύτη. Οι αντιδράσεις που

πραγματοποιούνται κατά τη λειτουργία του MCFC φαίνονται στο Σχήμα 2-26. Σε αντίθεση με τα υπόλοιπα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου, η κάθοδος πρέπει να τροφοδοτείται με διοξείδιο του άνθρακα, καθώς και με οξυγόνο, τα οποία συνθέτουν την ανθρακική ρίζα που αποτελεί και το κινούμενο ιόν μεταξύ καθόδου και ανόδου.



Σχήμα 2-26 Κυψελίδα καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων.

Στην άνοδο τα ανθρακικά ιόντα μετατρέπονται ξανά σε διοξείδιο του άνθρακα, με αποτέλεσμα να υπάρχει μια καθαρή μεταφορά (*net transfer*) διοξειδίου του άνθρακα από την κάθοδο προς την άνοδο.

2.10.4.2 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε μια κυψελίδα καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων είναι οι εξής:



Η συνολική αντίδραση δίνεται από την εξίσωση:



2.10.4.3 Ο ηλεκτρολύτης των MCFCs

Ο ηλεκτρολύτης μιας κυψελίδας καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων περιέχει, τυπικά, 60% κ.β ανθρακικό άλας περιορισμένο σε μια μήτρα από 40% κ.β LiOAlO₂. Η μορφή γ-

LiOAlO_2 αποτελεί την πιο σταθερή μορφή ηλεκτρολύτη των MCFCs και χρησιμοποιείται με τη μορφή ινών (*fibers*).

2.10.4.4 Προβλήματα των MCFCs

Ένα από τα προβλήματα των MCFCs είναι η αργή κινητική της αντίδρασης αναγωγής του οξυγόνου στην κάθοδο. Επιπλέον, η διάλυση του οξειδίου του νικελίου, Εξίσωση 2-90, μπορεί να δημιουργήσει σοβαρά προβλήματα, καθώς κατά τη μετανάστευση του Ni προς την άνοδο, ενδέχεται να δημιουργηθούν ηλεκτρονικά αγωγίμα μονοπάτια (*pathways*) μέσω του ηλεκτρολύτη, προκαλώντας το βραχυκύκλωμα της κυψελίδας.



Ακόμη, στο καύσιμο τροφοδοσία πρέπει να υπάρχει νερό για την αποφυγή εναπόθεσης άνθρακα (*carbon deposition*), που σχηματίζεται σύμφωνα με την αντίδραση *Boudouard*:



Η διαχείριση του ηλεκτρολύτη αποτελεί ένα επιπρόσθετο σημαντικό πρόβλημα στα MCFCs. Έχει βρεθεί πως με την πάροδο του χρόνου πραγματοποιείται μια αργή, αλλά σταθερή απώλεια του ηλεκτρολύτη που οδηγεί σε βαθμιαία πτώση της απόδοσης. Η πτώση αυτή μπορεί να είναι καταστροφική για την κυψελίδα, εάν η απώλεια του ηλεκτρολύτη από τη μήτρα οδηγήσει σε φαινόμενα διαπερατότητας της μήτρας από τα καύσιμα αέρια. Η «διαπερατότητα» του αερίου, το λεγόμενο *gas crossover*, συνοδεύεται από έντονη πτώση της απόδοσης και για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η ύπαρξη ενός υγρού υμένα σε κάθε περίπτωση [19].

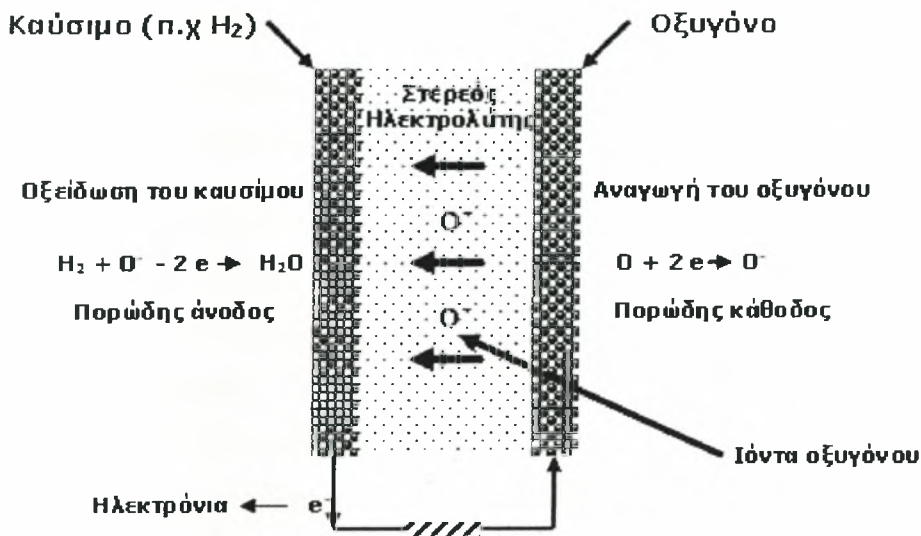
2.10.5 Κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cells-SOFCs)

Οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFCs) είναι οι πιο αποδοτικές διατάξεις μετατροπής της χημικής ενέργειας του καυσίμου σε ηλεκτρική και αποτελούν μια υψηλά υποσχόμενη τεχνολογία. Αρχικά, οι βασικές ιδέες και τα υλικά προτάθηκαν από τον Nernst και του συναδέλφους του στα τέλη του 19^{ου} αιώνα [20], ωστόσο σημαντική πρόοδος συνεχίζει να γίνεται. Οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη λειτουργούν στο θερμοκρασιακό εύρος των 600-1000°C και για το λόγο αυτό είναι ευέλικτες όσον αφορά στην επιλογή του καυσίμου, επιτρέποντας εσωτερική αναμόρφωση και προάγουν τη γρήγορη κινητική ηλεκτροδίων κατασκευασμένων από μη ευγενή μέταλλα. Επιπλέον, επειδή λειτουργούν σε υψηλή θερμοκρασία, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε κύκλο συμπαραγωγής ισχύος. Η απόδοση των SOFCs είναι αρκετά υψηλή και μπορεί να φθάσει το 70%,

παρέχοντας περιθώριο της τάξης του 20% στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται σε συνδυασμένο κύκλο ανάκτησης θερμότητας.

2.10.5.1 Αρχή λειτουργίας των SOFCs

Στο Σχήμα 2-27 φαίνεται μια κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού ιόντων οξυγόνου (SOFC). Αποτελείται από στερεό κεραμικό ηλεκτρολύτη, όπως η ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια (YSZ), που ενεργεί ως αγωγός ιόντων οξυγόνου κυρίως σε θερμοκρασίες από 600 έως 1000°C [7].

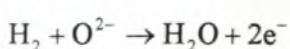


Σχήμα 2-27 Απεικόνιση κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη.

Το κεραμικό αυτό υλικό επιτρέπει στα άτομα του οξυγόνου να αναχθούν στην πορώδη επιφάνεια της καθόδου, όπου και μετατρέπονται σε ιόντα οξυγόνου, τα οποία στη συνέχεια μεταφέρονται μέσω του κεραμικού υλικού στη ζώνη της ανόδου, η οποία τροφοδοτείται με καύσιμο. Στην άνοδο, τα ιόντα οξυγόνου αντιδρούν με το καύσιμο (π.χ υδρογόνο) απελευθερώνοντας ηλεκτρόνια, τα οποία κινούνται μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος. Για την κατασκευή μιας τέτοιας κυψελίδας απαιτούνται 5 μέρη: ο ηλεκτρολύτης, η άνοδος, η κάθοδος και δύο αγωγοί (σύρματα).

2.10.5.2 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

Όταν η κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη τροφοδοτείται στην άνοδο με καθαρό υδρογόνο και στην κάθοδο με οξυγόνο, τότε στο ηλεκτρόδιο της ανόδου η αντίδραση που λαμβάνει μέρος είναι η εξής:



[2-92]

ενώ στο ηλεκτρόδιο της καθόδου:



Έτσι, η συνολική αντίδραση περιγράφεται από την παρακάτω σχέση:

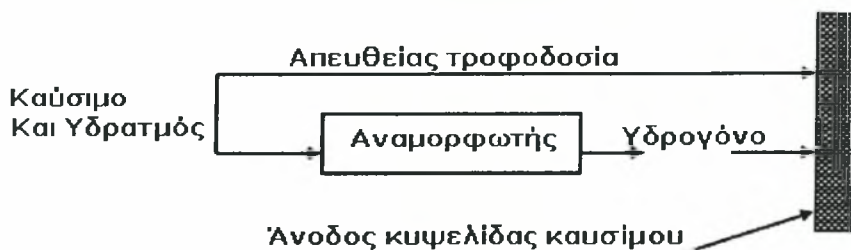


2.10.5.3 Συστατικά στοιχεία και υλικά των SOFCs

Η ανάπτυξη των κατάλληλων υλικών είναι ίσως ο πιο καθοριστικός παράγοντας για την επιτυχή πορεία των κυψελίδων καυσίμου. Τα υλικά ενός SOFC πρέπει να καλύπτουν τις απαιτούμενες προϋποθέσεις για τις οποίες προορίζεται η λειτουργία τους. Έτσι, η επιλογή τους γίνεται με βάση τα παρακάτω γενικά κριτήρια [4, 14].

- Ικανοποιητική αγωγιμότητα των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη,
- Επαρκής χημική και δομική σταθερότητα στις συνθήκες λειτουργίας και παρασκευής,
- Αμελητέα αντιδραστικότητα και διαχυτότητα μεταξύ των στοιχείων της κυψελίδας,
- Συμβατότητα θερμικής διαστολής μεταξύ των στοιχείων της κυψελίδας προς την αποφυγή αστοχιών και ρωγμών κατά τη λειτουργία της,
- Υψηλό πορώδες των ηλεκτροδίων για τη μεταφορά των αερίων στα ενεργά κέντρα του καταλύτη, και
- Χαμηλό κόστος.

Η επιλογή βέβαια των ηλεκτροκαταλυτών εξαρτάται και από το καύσιμο τροφοδοσίας της κυψελίδας (υδρογόνο, υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, κλπ), καθώς και από την περίπτωση να χρησιμοποιείται ή όχι αναμορφωτής, Σχήμα 2-28.



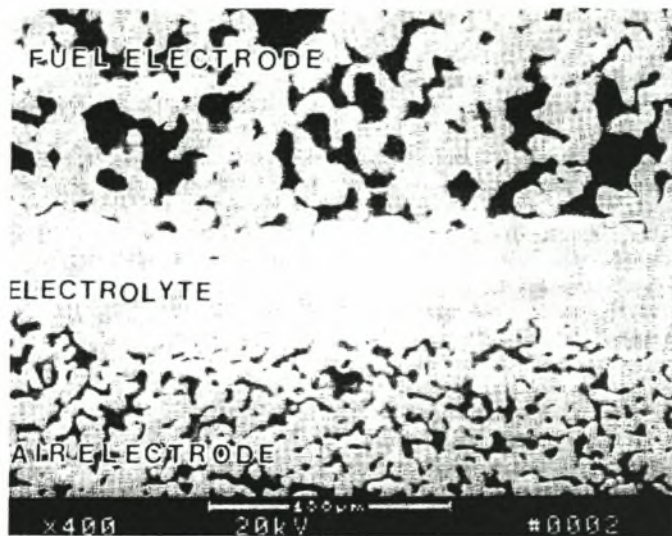
Σχήμα 2-28 Σχηματική απεικόνιση τροφοδοσίας ανόδου με και χωρίς τη χρήση αναμορφωτή.

Η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας παίζει ουσιαστικό ρόλο στην επιλογή των υλικών. Η μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας από τους 1000°C περίπου στους 500-600°C προτάθηκε σχετικά νωρίς στην εξέλιξη των SOFCs [21], εάν και οι περισσότερες ερευνητικές

προσπάθειες που παρατηρούνται προς αυτή την κατεύθυνση έχουν ξεκινήσει αρκετά πρόσφατα. Το φαινόμενο αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη νέων και οικονομικά αποτελεσματικών μεθόδων που βασίζονται στις διεργασίες παρασκευής λεπτών μεμβρανών (*thin films*) [4] και που οδηγούν σε κελιά υποστηριζόμενα από ηλεκτρόδιο (*anode-supported* ή *cathode supported cells*) ή ηλεκτρολύτη (*electrolyte-supported cells*) [22, 23] διαμορφώνοντας ένα λιγότερο διακριτό σχήμα ανόδου-ηλεκτρολύτη-καθόδου.

2.10.5.4 Άνοδοι κυψελίδων καυσίμου τύπου SOFC

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η άνοδος πρέπει να είναι ηλεκτρονιακά αγωγή, σταθερή στο αναγωγικό περιβάλλον του καυσίμου και να διακρίνεται από επαρκές πορώδες για την ελεύθερη μετακίνηση του καυσίμου και των προϊόντων προς και από την άνοδο αντίστοιχα. Ένα τυπικό υλικό που ικανοποιεί τις παραπάνω απαιτήσεις είναι το νικέλιο, Ni. Παρόλα αυτά, η θερμική διαστολή του νικελίου είναι σημαντικά υψηλότερη από αυτή της YSZ, η οποία είναι η πιο χρησιμοποιούμενη μορφή στερεού ηλεκτρολύτη. Επιπλέον, το νικέλιο είναι επιρρεπές σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας της κυψελίδας, επιφέροντας έτσι μείωση στο πορώδες της ανόδου. Αυτά τα προβλήματα παρακάμπτονται με τη χρήση ενός σύνθετου κεραμικού-μεταλλικού υλικού (*Ceramic – Metal* ή *cermet*) από Ni και YSZ [24-27]. Σε αυτή την περίπτωση, η YSZ αποτρέπει την τήξη των σωματιδίων του νικελίου και παρέχει συμβατότητα με τον ηλεκτρολύτη στη θερμική διαστολή και αυξημένη ιοντική αγωγιμότητα για την επέκταση της ζώνης αντίδρασης, που είναι γνωστή ως «*τριεπιφάνεια*» [14, 27]. Στο Σχήμα 2-29 φαίνεται χαρακτηριστικά το σύστημα άνοδος/ηλεκτρολύτης/κάθοδος. Η ηλεκτροχημική αντίδραση μπορεί να λάβει χώρα μόνο στην τριεπιφάνεια, όπου η αέρια φάση, ο ιοντικός αγωγός και ο ηλεκτρονιακός αγωγός συνυπάρχουν. Αν υπάρχει ασυνέχεια σύνδεσης, σε οποιαδήποτε από τις τρεις αυτές φάσεις, η αντίδραση δε μπορεί να πραγματοποιηθεί. Ομοίως, αν τα ιόντα από τον ηλεκτρολύτη ή τα μόρια της αέριας φάσης του καυσίμου δεν καταφέρουν να φτάσουν στο κέντρο της αντίδρασης ή ακόμη, αν τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να απομακρυνθούν από αυτό, τότε αυτό το σημείο δε μπορεί να συνεισφέρει στη λειτουργία της κυψελίδας [26]. Το μέγεθος της τριεπιφάνειας εξαρτάται από τη δομή και τη σύσταση, παρόλα αυτά έχει εκτιμηθεί με θεωρητικές και πειραματικές μεθόδους ότι αυτό εκτείνεται όχι περισσότερο από περίπου 10 μm από τον ηλεκτρολύτη στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Το Ni, το οποίο, συνήθως, αποτελεί το 30 με 50% της ανόδου χρησιμοποιείται συχνά σε διεργασίες εσωτερικής αναμόρφωσης, καθώς αποτελεί εξαιρετικό καταλύτη για την αναμόρφωση με υδρατμό (*steam reforming*). Στα SOFCs απευθείας οξείδωσης, όμως, ή σε συνθήκες αναμόρφωσης που ο λόγος υδρατμού-καυσίμου είναι μικρότερος του 2, η χρήση του νικελίου οδηγεί σε φαινόμενα σχηματισμού άνθρακα (*coking*) [25, 26, 28].



Σχήμα 2-29 Απεικόνιση σύνθεσης ανόδου/ηλεκτρολύτη/καθόδου [14].

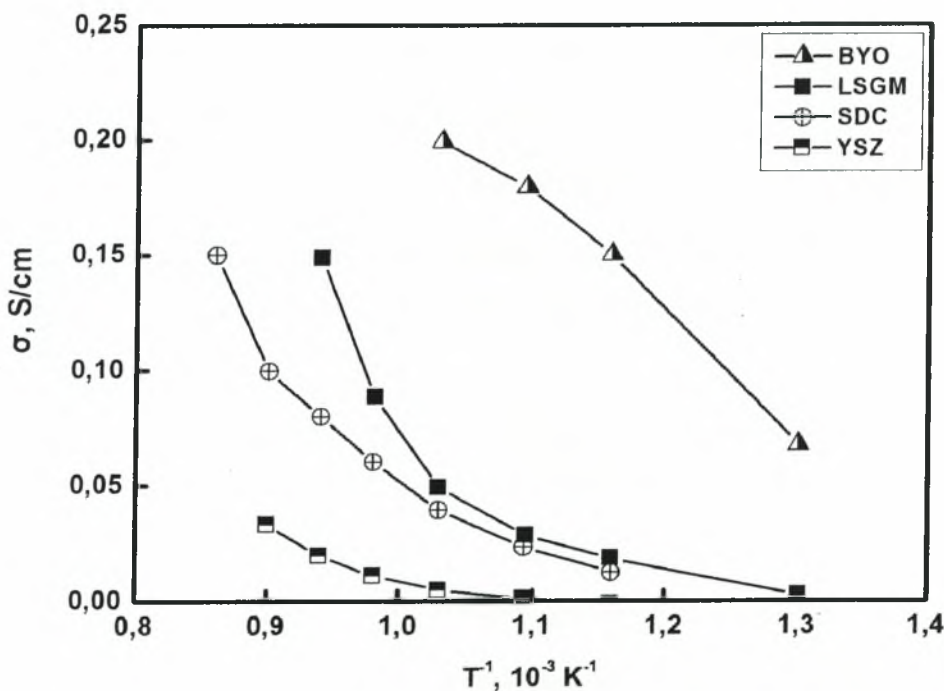
Για τη αποφυγή της εναπόθεσης άνθρακα (αυξάνοντας το λόγο υδρατμού/καυσίμου [29]) χωρίς τη χρήση περίσσειας υδρατμού, πραγματοποιήθηκαν προσπάθειες προς την κατεύθυνση της μείωσης της καταλυτικής δραστηριότητας του νικελίου. Αυτό πραγματοποιήθηκε με προσθήκη σιδήρου (Fe), χαλκού (Cu) ή οξειδίου του ασβεστίου (CaO) στο *cermet* του Ni/YSZ [28, 30], όπως και με τη χρήση λευκοχρύσου (Pt), ροδίου (Rd), τιτανίου (Ti) και ρουθηνίου (Ru), ως καταλύτες αναμόρφωσης με υδρατμό. Συγκεκριμένα, τα *cermet* Ru/YSZ και Ti/YSZ [30, 31] επέδειξαν εξαιρετική δραστηριότητα και υψηλή αντίσταση προς το σχηματισμό άνθρακα.

Ενθαρρυντικά αποτελέσματα έχουν σημειωθεί, ακόμη, στην περίπτωση της προσθήκης Ru, Ni ή Ti στο περοβσκιτικό υλικό $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CrO}_3$ [32, 33] για τη χρήση υδρογονανθράκων ή υδρογόνου ως καύσιμα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι έρευνες υλικών ανόδου για την απευθείας ηλεκτροχημική οξείδωση των υδρογονανθράκων, και ειδικότερα του μεθανίου, οι οποίες έχουν προσανατολιστεί προς τη χρήση, Pd-SDC (Samarium-doped Ceria), Ni-SDC [33, 34], Cu-SDC [35] και CuO-ZrO₂ [36]. Τέλος, δραστηριότητα, όσον αφορά στην αναμόρφωση (με μερική οξείδωση) του CH₄, παρατηρείται στη χρήση υλικών GDC (Gadolinium-doped Ceria) [37].

2.10.5.5 Κάθοδοι κυψελίδων καυσίμου τύπου SOFC

Τα τελευταία χρόνια έχουν πραγματοποιηθεί σημαντικές εξελίξεις, όσον αφορά στη χρήση των περοβσκιτών και των περοβσκιτικών μικτών αγωγών (ιόντων-ηλεκτρονίων) ως υλικά καθόδου στις κυψελίδες καυσίμου τύπου SOFC [38]. Παρόλο που οι ηλεκτρολύτες που βασίζονται στη ζirkονία χρησιμοποιούνται, κυρίως, για εφαρμογές σε υψηλές θερμοκρασίες,

τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον εστιάζεται σε υλικά ντοπαρισμένης δημήτριας για εφαρμογές σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [39-41]. Οι πρώτοι περοβσκίτες που χρησιμοποιήθηκαν ως υλικά καθόδου ήταν οι LaCoO_3 , BaCoO_3 και LaMnO_3 [42]. Παρατηρήθηκε όμως ότι κάθε μια από αυτές τις στοιχειομετρικές συνθέσεις ήταν ακατάλληλη, όσον αφορά στις ηλεκτροχημικές ιδιότητες, αλλά με «*doping*» για παράδειγμα Sr ή La σε BaCoO_3 [43], επιτυγχανόταν σημαντική βελτίωση της συμπεριφοράς της καθόδου. Από αυτές τις μελέτες, παρατηρήθηκε ότι το $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) εμφάνιζε μία από τις υψηλότερες ιοντικές αγωγιμότητες και σχετικά χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, ενώ το $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) [44] παρουσίαζε ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα της τάξης των 300 S cm^{-1} , αλλά φτωχή ιοντική αγωγιμότητα. Η υποκατάσταση του λανθανίου (La) από Pr ($\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$) υποστηρίζεται ότι βελτιώνει περαιτέρω τις ηλεκτρικές ιδιότητες [45]. Είναι εμφανές, λοιπόν, πως κάθε υλικό εμφανίζει τόσο πλεονεκτήματα, όσο και μειονεκτήματα, αν και στην περίπτωση του LSC, οι μηχανικές του ιδιότητες καθιστούν τη χρήση του με τους υπάρχοντες ηλεκτρολύτες σχεδόν απαγορευτική.



Σχήμα 2-30 Τυπικές τιμές ιοντικής αγωγιμότητας ορισμένων υλικών [4].

Οι ερευνητικές ομάδες του *Imperial College of London* και του πανεπιστημίου του *Missouri*, πρότειναν το ντοπάρισμα με σίδηρο (Fe), σχηματίζοντας τη σύνθεση $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ [38, 46]. Ο σίδηρος βρέθηκε ότι μειώνει το συντελεστή θερμικής διαστολής επιφέροντας όμως, και μικρή μείωση της ιοντικής αγωγιμότητας σε χαμηλές, κυρίως, θερμοκρασίες. Παραλλαγή του προαναφερθέντος υλικού, το $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSNF), παρουσιάζει μειωμένη ηλεκτρονιακή

αγωγιμότητα σε θερμοκρασίες άνω των 600°C [47]. Ενδιαφέρον παρουσιάζουν ακόμη και οι έρευνες στις συνθέσεις $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5-\delta}$ [48] και $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ [49].

Ανάμεσα στις ελκυστικές προτάσεις για υλικά καθόδου είναι, επίσης, οι περοβσκίτες με γανδολίνιο (Gd) και οι συνθέσεις $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSC), οι οποίες λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες, περίπου στους 500°C.

2.11 Τύποι και ιδιότητες ηλεκτρολυτών

Η ανάπτυξη και η πρακτική εφαρμογή των κυψελίδων καυσίμου ήταν ανέκαθεν αλληλένδετη με την έρευνα και την ανακάλυψη κατάλληλων ηλεκτρολυτών, οι οποίοι εμφανίζουν επιθυμητές ιδιότητες. Ο ηλεκτρολύτης είναι καίριας σημασίας κατά το σχεδιασμό μιας κυψελίδας καυσίμου και για αυτό το λόγο η ταξινόμησή τους γίνεται συνήθως με βάση το είδος του. Ο ηλεκτρολύτης αποτελεί την «καρδιά» (*heart element*) μιας κυψελίδας καυσίμου, επηρεάζοντας σχεδόν κάθε σχεδιαστική παράμετρο. Πιο συγκεκριμένα, ο ηλεκτρολύτης επιδρά:

- Στο είδος των ιόντων που επιτρέπεται να διαπεράσουν τη μάζα του,
- στη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας,
- στο ύψος των ενεργειακών απωλειών, λόγω αντιστάσεων, κατά τη μεταφορά ιόντων και
- στη μηχανική ακεραιότητα και αντοχή μιας κυψελίδας καυσίμου, καθώς τα ηλεκτρόδια προσαρμόζονται πάνω του και, επιπλέον, ο ηλεκτρολύτης αποτελεί αδιαπέραστο φράγμα για τα αέρια.

Οι μέχρι στιγμής χρησιμοποιούμενοι ηλεκτρολύτες καλύπτουν ένα φάσμα εφαρμογών θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας από 80 έως 1500°C και ταξινομούνται σύμφωνα με τη φυσική τους κατάσταση, όπως ακολούθως:

- σε υγρά διαλύματα για κυψελίδες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας,
- σε στερεές πολυμερικές μεμβράνες για κυψελίδες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών και
- σε στερεούς ηλεκτρολύτες για σχεδόν κάθε είδους εφαρμογή κυψελίδας καυσίμου.

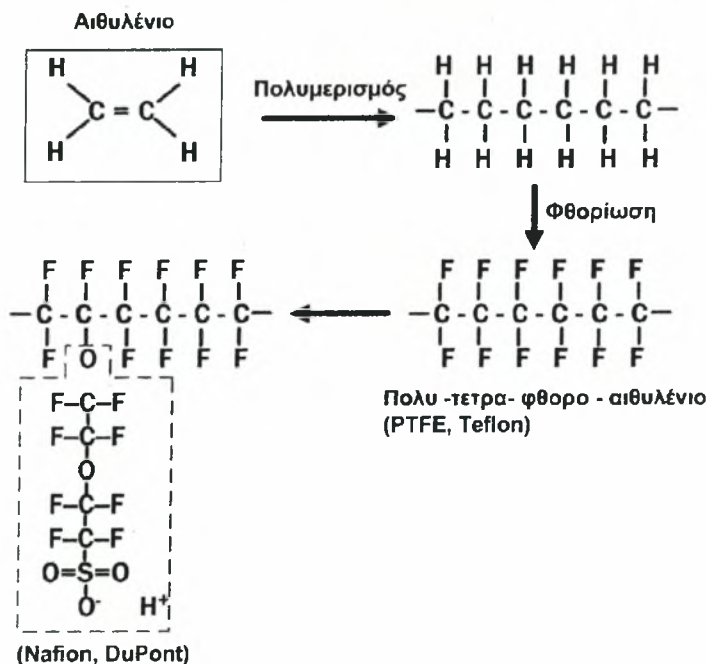
2.11.1 Ηλεκτρολύτες υγρών διαλυμάτων

Το 1839, ο Βρετανός W. Grove ήταν ο πρώτος που ανακάλυψε την αρχή λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου. Το πείραμα βασίστηκε στις θεμελιώδεις αρχές της ηλεκτροχημείας υγρής κατάστασης, οι οποίες ήταν γνωστές πολύ πριν την έρευνα για στερεούς ηλεκτρολύτες. Η γνώση της ηλεκτροχημείας υγρής φάσης παρείχε σημαντική εμπειρία στην τεχνολογία των

κυψελίδων καυσίμου και ιδιαίτερα στις κυψελίδες καυσίμου τύπου AFCs και PAFCs [50], οι οποίες περιγράφονται λεπτομερώς στην συνέχεια. Παραδείγματα υγρών ηλεκτρολυτών αποτελούν τα υδατικά διαλύματα NaOH και KOH με συγκεντρώσεις από 35% - 85% κ.β και το H₃PO₄ σε φορέα SiC που συναντάται στις κυψελίδες φωσφορικού οξέος.

2.11.2 Ηλεκτρολύτες πολυμερικής μεμβράνης

Ο ηλεκτρολύτης πολυμερικής μεμβράνης είναι ένα στερεό, οργανικό πολυμερές, συνήθως το Nafion[®] (της DuPont), που απεικονίζεται στο Σχήμα 2-31. Η μεμβράνη *Teflon* προκύπτει από τη φθοριοποίηση του πολυμερικού αιθυλενίου, οπότε σχηματίζεται το πολύτετραφθοροαιθυλένιο και κατόπιν με τη διεργασία της θείωσης προκύπτει το τελικό προϊόν. Τα αρνητικά ιόντα, SO₃⁻, είναι μόνιμα προσαρμοσμένα στην αλυσίδα και δεν έχουν τη δυνατότητα να μετακινηθούν. Παρόλα αυτά, όταν η μεμβράνη ενυδατώνεται παρέχεται η δυνατότητα στα ιόντα υδρογόνου, H⁺, να κινηθούν. Η κίνηση των ιόντων λαμβάνει χώρα από τα πρωτόνια, τα οποία είναι ενωμένα με μόρια νερού που αναπηδούν ανάμεσα στις περιοχές των SO₃⁻. Εξαιτίας αυτού του μηχανισμού, ο ενυδατωμένος πολυμερικός ηλεκτρολύτης αποκτά υψηλή αγωγιμότητα και αποτελεί ένα εξαιρετικό πρωτονιακό αγωγό.



Σχήμα 2-31 Απεικόνιση αλυσίδας του Nafion[®] DuPont.

Οι κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEMFCs) λειτουργούν σε θερμοκρασίες 60-90°C για να διατηρείται η μεμβράνη ενυδατωμένη προκειμένου να έχει ιοντική

αγωγιμότητα. Η λειτουργία των PEMFCs σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 100°C, είναι εφικτή σε πιέσεις υψηλότερες της ατμοσφαιρικής (1atm), αλλά το γεγονός αυτό μειώνει την διάρκεια ζωής τους.

2.11.3 Στερεοί ηλεκτρολύτες

Η τεχνολογική ανάπτυξη των στερεών ηλεκτρολυτών προκάλεσε τη μετάβαση του ερευνητικού ενδιαφέροντος από την υγρή στη στερεά φάση. Όπως οι υγροί ηλεκτρολύτες, έτσι και οι στερεοί, έχουν την ιδιότητα της αγωγής ιόντων, τα οποία μπορεί να είναι είτε ιόντα οξυγόνου (αγωγοί ιόντων οξυγόνου), είτε ιόντα υδρογόνου (πρωτονιακοί αγωγοί). Το μεγαλύτερο βάρος της έρευνας, βέβαια, επικεντρώνεται στους στερεούς ηλεκτρολύτες αγωγής ιόντων οξυγόνου. Στην συνέχεια γίνεται αναφορά στις βασικές αρχές λειτουργίας τους, στην παρασκευή [38] και την ταξινόμησή τους καθώς επίσης και στην εξέλιξή τους. Ένας στερεός ηλεκτρολύτης για να χαρακτηριστεί ως αξιόλογος πρέπει να πληρεί τις παρακάτω προϋποθέσεις [13, 50]:

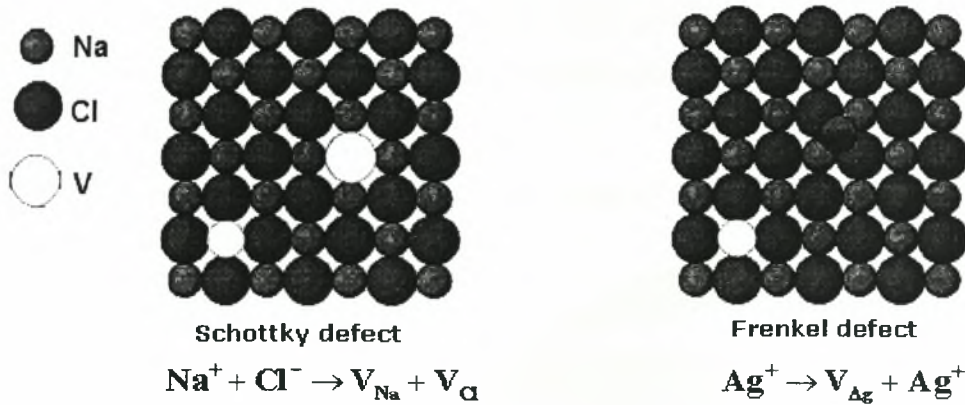
- υψηλή ιοντική αγωγιμότητα ($> 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$), ώστε να είναι ανεκτές οι ωμικές αντιστάσεις που εμφανίζονται κάτω από συνθήκες φόρτισης και
- αριθμούς ιοντικής μεταφοράς κοντά στη μονάδα, $t_i = (\sigma_i / \sigma_{ολ}) \approx 1$.

όπου με τον όρο $\sigma_{ολ} = \sigma_e + \sum_i \sigma_i$ συμβολίζεται το άθροισμα των αγωγιμοτήτων του ιόντος που μετακινείται.

Επίσης, ο στερεός ηλεκτρολύτης πρέπει να είναι χημικά αδρανής, να εμφανίζει μηχανική αντοχή κάτω από τις συνθήκες λειτουργίας του και να παρουσιάζει:

- χαμηλό κόστος,
- μεγάλη διάρκεια ζωής,
- αμελητέα ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα προς αποφυγή βραχυκυκλώματος.
- Αμελητέα αλληλεπίδραση με τα υλικά των ηλεκτροδίων στις θερμοκρασίες λειτουργίας
- Συμβατότητα θερμικής διαστολής με τα υλικά των ηλεκτροδίων και των άλλων υλικών διασύνδεσης

Οι στερεοί ηλεκτρολύτες εμφανίζουν αγωγιμότητες υψηλότερες των ημιαγωγών ($10^{-5} - 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$) και χαμηλότερες των μετάλλων ($10^{-1} - 10^5 \text{ S cm}^{-1}$).



Σχήμα 2-32 Ατέλειες τύπου *Schottky* και *Frenkel*.

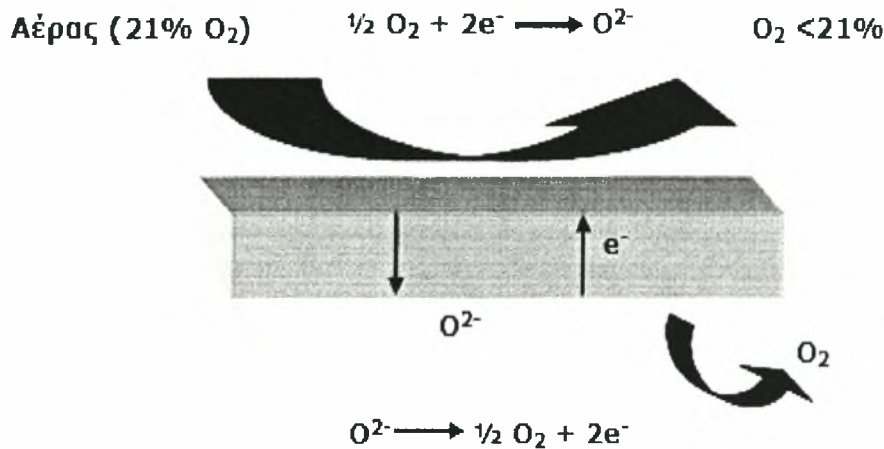
Επιπλέον, οι αγωγιμότητες τους είναι συγκρίσιμες με εκείνες αρκετών υδατικών ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων. Η ιοντική αγωγιμότητα στους στερεούς ηλεκτρολύτες οφείλεται στην ύπαρξη σημειακών ιοντικών ατελειών στο δομικό τους πλέγμα, οι οποίες αρχίζουν να εμφανίζονται, σχεδόν, σε όλες τις θερμοκρασίες ($T > 0\text{K}$). Για να μετακινηθεί ένα ιόν μέσω ενός κρυστάλλου πρέπει να υπερπηδήσει από μια κατειλημμένη θέση (*occupied site*) σε μια κενή (*vacant site*). Επομένως, η ιοντική αγωγιμότητα εμφανίζεται μόνο στην περίπτωση ατελειών (*defects*). Οι δύο απλούστεροι τύποι σημειακών ατελειών είναι οι ατέλειες τύπου *Schottky* και τύπου *Frenkel*, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2-32. Για τους περισσότερους τύπους στερεών ηλεκτρολυτών η εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία περιγράφεται από την ακόλουθη ημι-εμπειρική σχέση [13]:

$$\sigma = \left(\frac{\sigma_0}{T}\right) e^{-\frac{E}{k_b T}} \quad [2-95]$$

όπου ο όρος σ_0 είναι συνάρτηση των ακόλουθων παραμέτρων: α) του ιοντικού φορτίου, β) της συγκέντρωσης των ευκίνητων ιόντων, γ) της συχνότητας με την οποία επιχειρείται η μετακίνηση ενός ιόντος σε κάποια γειτονική θέση (*attempt frequency*) και τέλος δ) της απόστασης της ιοντικής μετατόπισης. Τα k_b και T αναφέρονται στη σταθερά του *Boltzmann* ($k_b = 5.67 \times 10^{-8} \text{W/m}^2\text{K}^4$) και στην απόλυτη θερμοκρασία, αντίστοιχα, ενώ η ενέργεια ενεργοποίησης, E , κυμαίνεται μεταξύ 0.5 και 2eV.

Οι στερεοί ηλεκτρολύτες είναι στερεά υλικά, τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλή ιοντική αγωγιμότητα [51]. Επειδή, στην πραγματικότητα, όλα τα υλικά εμφανίζουν ιοντική και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, έχει καθιερωθεί να αποκαλείται «καθαρός» (*pure*) ιοντικός αγωγός ο στερεός ηλεκτρολύτης, του οποίου ο αριθμός μεταφοράς ιόντων είναι τουλάχιστον δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερος του αντίστοιχου των ηλεκτρονίων [52]. Εάν αυτό δεν

συμβαίνει, ο στερεός ηλεκτρολύτης χαρακτηρίζεται ως «μικτός» (*mixed*) αγωγός ή MIEC (*Mixed Ionic-Electronic Conductor*), καθώς άγει και ηλεκτρόνια και ιόντα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2-33, στην περίπτωση ενός μικτού αγωγού.



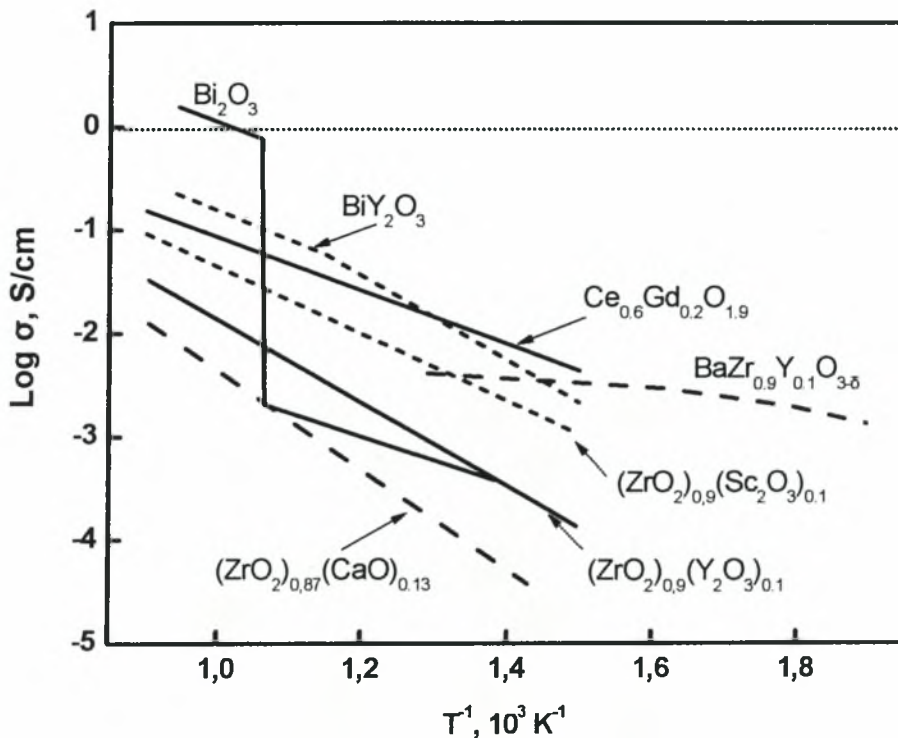
Σχήμα 2-33 Παράδειγμα ηλεκτρολύτη μικτού αγωγού (MIEC).

Ο χαρακτηρισμός ενός στερεού ηλεκτρολύτη βασίζεται κυρίως στο ιόν που άγει. Τα τελευταία χρόνια έχουν ανακαλυφθεί αγωγοί ιόντων H^+ , K^+ , Na^+ , Cu^+ , Ag^+ , Li^+ , O^{2-} και F^- , των οποίων οι ιδιότητες έχουν μελετηθεί λεπτομερώς [53], παρόλα αυτά, οι αγωγοί ιόντων οξυγόνου, O^{2-} , και υδρογόνου, H^+ είναι αυτοί που χρησιμοποιούνται, κυρίως, κατά τη μελέτη των αντιδραστήρων SEMR (*Solid Electrolyte Membrane Reactors*). Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς η πλειοψηφία των σημαντικότερων βιομηχανικών καταλυτικών αντιδράσεων αφορούν σε διεργασίες οξείδωσης και παραγωγής υδρογόνου [52]. Επιπλέον, οι συγκεκριμένοι αγωγοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας, τα οποία αποτελούν μιας ζωτικής σημασίας εναλλακτική λύση για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Οι υπόλοιποι τύποι αγωγών στερεάς κατάστασης, τόσο κατιόντων όσο και ανιόντων, χρησιμοποιούνται κυρίως σε διατάξεις αισθητήρων και σε συσσωρευτές στερεάς κατάστασης.

2.11.3.1 Αγωγοί ιόντων οξυγόνου

Στους αγωγούς ιόντων οξυγόνου, το ρεύμα δημιουργείται εξαιτίας της κίνησης των ιόντων οξυγόνου μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Αυτή η κίνηση οφείλεται στη θερμικά ενεργοποιούμενη «μεταπήδηση» των O^{2-} από τη μια θέση του κρυσταλλικού πλέγματος στην άλλη, κατά την κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου. Η ιοντική αγωγιμότητα, συνεπώς, εξαρτάται ισχυρά από τη θερμοκρασία και, μάλιστα, σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να προσεγγίσει τιμές κοντά στο 1 S/cm, τιμή που είναι συγκρίσιμη με την αγωγιμότητα που παρουσιάζουν οι υγροί ηλεκτρολύτες. Οι περισσότεροι αγωγοί ιόντων οξυγόνου είναι στην

πραγματικότητα μικτοί αγωγοί, άγουν δηλαδή και ηλεκτρόνια, και μόνο ελάχιστοι χαρακτηρίζονται ως «καθαροί». Παρόλα αυτά, πρέπει να αναφερθεί πως στις περισσότερες τεχνολογικές εφαρμογές η χρήση των υλικών αυτών γίνεται κάτω από ακραίες συνθήκες, κατά τις οποίες εφαρμόζεται ή ενεργοποιείται κάποια βαθμίδα μερικής πίεσης οξυγόνου. Ένας ηλεκτρολύτης, για παράδειγμα, κυψελίδας καυσίμου που τροφοδοτείται με υδρογόνο στην άνοδο και οξυγόνο στην κάθοδο, θα πρέπει να διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία, ίση ή μεγαλύτερη των 800°C.



Σχήμα 2-34 Η ιοντική αγωγιμότητα ορισμένων οξειδίων με τη θερμοκρασία [7].

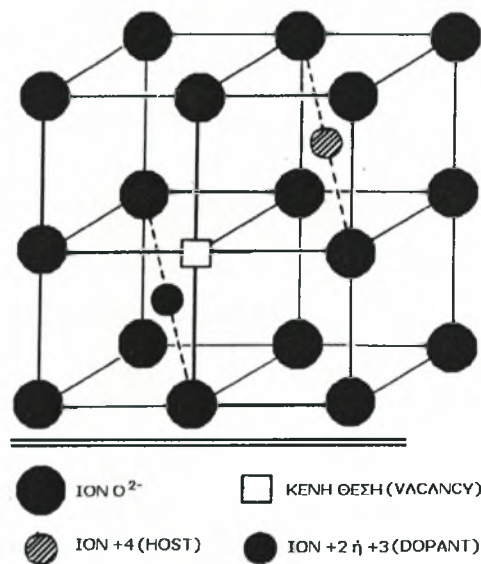
Οι αγωγοί ιόντων οξυγόνου (O^{2-}) είναι στην ουσία διαλύματα στερεών οξειδίων δισθενών και τρισθενών κατιόντων (Y_2O_3 , CaO , Yb_2O_3) σε οξείδια τετρασθενών μετάλλων (ZrO_2 , ThO_2 , CeO_2). Για παράδειγμα, το διάλυμα 6-10% mol ύττριας (Y_2O_3) σε ζirkόνια (ZrO_2) αποτελεί τη λεγόμενη ζirkόνια σταθεροποιημένη με ύττρια (yttria-stabilized zirconia, YSZ), η οποία είναι η πιο χρησιμοποιούμενη μορφή στερεού ηλεκτρολύτη. Ο ηλεκτρολύτης που βασίζεται στο οξείδιο του βισμούθιου (Bi_2O_3) προσδίδει αγωγιμότητα ιόντων οξυγόνου (O^{2-}) υψηλότερη από εκείνη της YSZ σε θερμοκρασιακό εύρος από 500 έως 700°C [53], αλλά η μικρή χημική και μηχανική του σταθερότητα στο στενό εύρος θερμοκρασιών από 730 έως 804°C [54] περιορίζει σε μεγάλο βαθμό τις εφαρμογές του.

Επιπλέον, τα οξείδια της φθοριτικής δομής με υψηλή αγωγιμότητα οξυγόνου (Bi_2O_3 ή CeO_2) εμφανίζουν και ταυτόχρονη μικρή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα σε χαμηλές μερικές πιέσεις

οξυγόνου [55]. Η κυβική δομή του Bi_2O_3 εμφανίζει την υψηλότερη αγωγιμότητα ιόντων οξυγόνου, περίπου 2.3 S cm^{-1} στους 800°C , σε σχέση με όλα τα οξειδία της φθοριτικής δομής.

2.11.3.1.1 Οξειδία με δομή φθορίτη

Τα φθοριτικά οξειδία (*fluorite oxides*) είναι συνηθισμένα υλικά αγωγών ιόντων οξυγόνου. Η κρυσταλλική τους δομή αποτελείται από ένα απλό κυβικό πλέγμα οξυγόνου με τα χωρικά τους κέντρα να είναι εναλλάξ κατειλημμένα από κατιόντα, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο Σχήμα 2-35. Ο γενικός τύπος τους είναι AO_2 , όπου A είναι ένα τετρασθενές κατιόν, ενώ χαρακτηριστικά παραδείγματα υλικών με αυτή τη δομή είναι το διοξείδιο του ουρανίου (UO_2), η θόρια (ThO_2), η δημήτρια (CeO_2) και η ζirkονία (ZrO_2). Ιδιαίτερα, η σταθεροποιημένη ζirkονία με ύττρια και η σταθεροποιημένη δημήτρια (*ceria*) βασίζονται στη φθοριτική δομή [7] και αποτελούν τους πιο συνηθισμένους τύπους αγωγών ιόντων οξυγόνου. Παρόλα αυτά η YSZ απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, πάνω από 1000°C , για να διατηρήσει υψηλά επίπεδα ιοντικής αγωγιμότητας [56].



Σχήμα 2-35 Σχηματική αναπαράσταση φθοριτικής δομής.

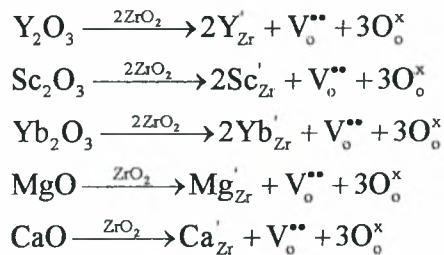
Για την εισαγωγή κενών θέσεων (οπών) διέλευσης ιόντων οξυγόνου στη ζirkονία (κυβική δομή), προστίθενται στο αρχικό συστατικό δισθενή ή τρισθενή είδη (τα λεγόμενα «*dopants*») για να επιτευχθεί η σταθεροποίηση. Η διεργασία που περιγράφει την προσθήκη πρόσμιξης ενός τυπικού τρισθενούς κατιόντος (M^{3+}) περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση:



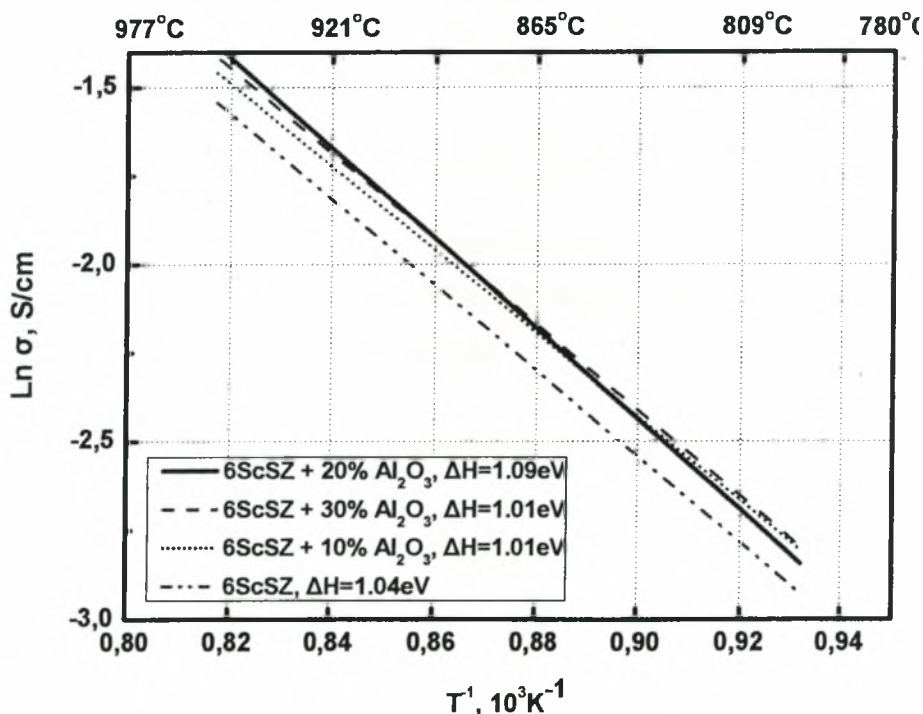
Σύμφωνα, λοιπόν, με την παραπάνω αντίδραση δημιουργείται μια οπή οξυγόνου-για κάθε δύο άτομα του στοιχείου M που προστίθενται. Το κατιόν Zr^{4+} είναι πολύ μικρό για να διατηρήσει

τη φθοριτική δομή και σχηματίζεται είτε σε υψηλές θερμοκρασίες, είτε όταν το ιόν της ζirkονίας αντικαθίσταται μερικώς από κάποιο άλλο (συνήθως μεγαλύτερο) κατιόν. Αυτή η αντικατάσταση, σύμφωνα με την ορολογία της τεχνολογίας των ημιαγωγών, ονομάζεται *ντοπάρισμα (doping)*. Το *doping*-πραγματοποιείται συνήθως με την αντικατάσταση κατιόντων χαμηλού σθένους στο πλέγμα, δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο διαθέσιμες θέσεις οξυγόνου (*vacancies*), έτσι ώστε να διατηρείται η συνολική ουδετερότητα του φορτίου. Τόσο για τη ζirkονία όσο και για τη δημήτρια η ιοντική αγωγιμότητα αυξάνεται με την αύξηση της σύστασης του *dopant* έως μια μέγιστη τιμή, ενώ περαιτέρω αύξηση της σύστασης οδηγεί σε απότομη πτώση της αγωγιμότητας [38]. Στον Πίνακα 2-6 φαίνεται η προσθήκη ορισμένων οξειδίων στη ζirkονία:

Πίνακας 2-6 Σταθεροποίηση ζirkονίας με ορισμένα οξείδια.

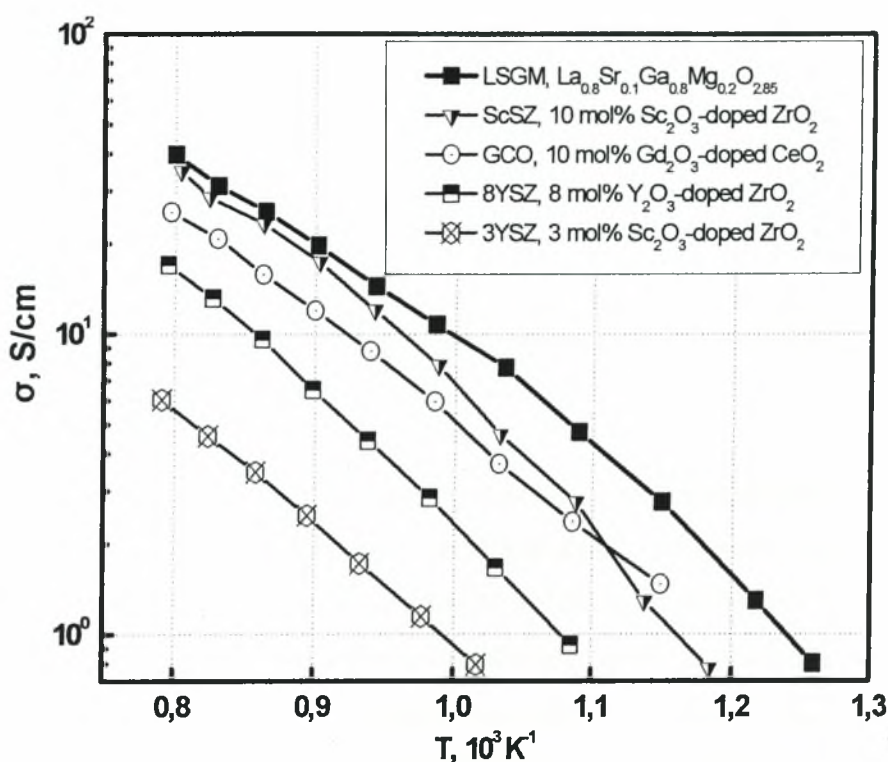


Από πειραματικές και θεωρητικές μετρήσεις προκύπτει ότι για την παρασκευή καλών αγωγών ιόντων οξυγόνου, εκτός από την εισαγωγή διαθέσιμων θέσεων, επιβάλλεται και η όσο το δυνατόν μικρότερη διατάραξη του κρυσταλλικού πλέγματος.



Σχήμα 2-36 Αγωγιμότητες υλικών ScSZ, από πρόσφατη εργασία (2005) των Varanasi *et al.* [57].

Έτσι, εξηγείται και το γεγονός ότι κάποιοι από τους καλύτερους αγωγούς ιόντων οξυγόνου είναι της μορφής $Zr_{1-x}Sc_xO_{2-\delta}$ και $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ [58, 59], όπου το «εγγενές» κατιόν και αυτό της αντικατάστασης έχουν πολύ μικρή διαφορά μεγέθους. Η ζιρκονία σταθεροποιημένη με σκάνδια (ScSZ) εμφανίζει υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα σε σχέση με τη YSZ [57]. Για αυτό το λόγο, εμφανίζεται έντονο το ενδιαφέρον για χρήση υλικών ScSZ [60-62]. Το Σχήμα 2-36 παριστάνει το διάγραμμα Arrhenius της αγωγιμότητας των υλικών ScSZ στο θερμοκρασιακό εύρος 800–950°C.



Σχήμα 2-37 Αγωγιμότητα ιόντων οξυγόνου διαφόρων ηλεκτρολυτών [63].

Γενικά, αποφεύγεται η χρήση του υλικού *Zirconia-Scandia* υψηλού κόστους και προτιμάται το επόμενο καλύτερο υλικό, η YSZ με το GCO (Gd-doped CeO₂), που αποτελούν ισχυρές εναλλακτικές λύσεις [64] για τις κυψελίδες καυσίμου.

Στον Πίνακα 2-7 φαίνονται οι ηλεκτρικές ιδιότητες διαφόρων αγωγών ιόντων οξυγόνου στους 900°C.

Πίνακας 2-7 Ιδιότητες ορισμένων στερεών ηλεκτρολυτών αγωγών ιόντων οξυγόνου [13].

Στερεός ηλεκτρολύτης	Ιοντική αγωγιμότητα στους 900 °C ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Ενέργεια ενεργοποίησης (eV)
ZrO ₂ + 12 mol% CaO	7.20×10^{-4}	1.1
ZrO ₂ + 9 mol% Y ₂ O ₃	$1,80 \times 10^{-4}$	0.8
ZrO ₂ + 10 mol% Sm ₂ O ₃	2.57×10^{-5}	0.95
ZrO ₂ + 8 mol% Yb ₂ O ₃	1.98×10^{-4}	0.75
ZrO ₂ + 10 mol% Sc ₂ O ₃	1.27×10^{-3}	0.65
ThO ₂ + 8 mol% Y ₂ O ₃	6.29×10^{-7}	1.1
ThO ₂ + 5 mol% CaO	6.16×10^{-8}	1.1
CeO ₂ + 11 mol% La ₂ O ₃	4.91×10^{-5}	0.91
CeO ₂ + 15 mol% CaO	5.63×10^{-5}	0.75
HfO ₂ + 8 mol% Y ₂ O ₃	3.8×10^{-6}	1.1
HfO ₂ + 12 mol% CaO	4.57×10^{-8}	1.4

2.11.3.1.2 Περοβσκίτες

Η δομή του περοβσκίτη είναι σχετικά απλή κι έχει τη στοιχειομετρία ABO₃. Τυπικά το A είναι ένα μεγάλο κατιόν σπάνιας γαίας και το B ένα μικρότερο κατιόν, συνήθως μέταλλο μετάπτωσης. Το ενδιαφέρον με αυτή τη δομή είναι, ακριβώς, ότι υπάρχουν δύο κατιόντα που μπορούν να αντικατασταθούν, οδηγώντας με αυτόν τον τρόπο σε πολύ μεγαλύτερο αριθμό πιθανών αγωγών ιόντων οξυγόνου. Κάποια από αυτά τα υλικά χαρακτηρίζονται ως «καθαροί» αγωγοί ιόντων και χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρολύτες σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες (650-800°C). Οι περοβσκίτες LSGM (lanthanum gallate) και τα υλικά με περοβσκιτικές δομές όπως K₂NiF₄, τα BIMEVOX και LAMOX αποτελούν πεδίο μεγάλου ενδιαφέροντος, εξαιτίας της υψηλής τους ιοντικής αγωγιμότητας [65]. Ενδιαφέροντα επίπεδα μικτής αγωγιμότητας παρατηρήθηκαν και σε ποικιλία περοβσκιτών με La και/ή Sr στην A-θέση και Co και/ή Fe στη B-θέση του LSCF. Επιπλέον, μικρές προσθήκες άλλων κατιόντων (π.χ. Al στη B-θέση) μπορούν να βελτιώσουν την απόδοσή τους [66-68].

Από τους περοβσκίτες που έχουν εξετασθεί μέχρι σήμερα, μόνο τα υλικά που βασίζονται στο LaGaO₃ έχει βρεθεί ότι είναι κατάλληλα για ιοντικές εφαρμογές [69]. Συγκεκριμένα, τα υλικά LSGM έχουν καλύτερη συμπεριφορά από κάποιους φθορίτες σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η περαιτέρω ανάπτυξη των υλικών αυτών με προσθήκη μικροποσοτήτων Co στη θέση B, η οποία έχει βρεθεί ότι βελτιώνει τη συμπεριφορά τους. Για

την περίπτωση του $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ έχουν δημοσιευθεί αποτελέσματα [70, 71], δίνοντας συγκρινόμενες τιμές αγωγιμότητας με αυτές της ντοπαρισμένης CeO_2 [7].

2.11.3.1.3 Απατίτες

Μια πρόσφατη εξέλιξη στο χώρο των στερεών ιοντικών αγωγών οξυγόνου είναι τα οξειδία της δομής απατίτη. Τα υλικά αυτά έχουν σχετικά υψηλά επίπεδα κινητικότητας ιόντων, όπως το $\text{La}_9\text{SrGe}_6\text{O}_{26.5}$ και έχουν προταθεί συνθέσεις της μορφής $\text{La}_{10-x}\text{Ge}_6\text{O}_{26+y}$ και $\text{La}_{10-x}\text{Si}_6\text{O}_{26+y}$. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, η σύνθεση αυτή έχει, περίπου, μισή τάξη μεγέθους υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα από την YSZ. Παρόλο που οι συγκεκριμένες επιδόσεις είναι ενθαρρυντικές, απαιτούνται ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες για τη σύνθεση και την παρασκευή τους, ενώ λίγα από αυτά τα οξειδία είναι γνωστά για τη συμβατότητά τους με τα ήδη υπάρχοντα υλικά ηλεκτροδίων.

2.11.3.2 Πρωτονιακοί αγωγοί

Τα υλικά αυτά είναι στερεά, με σημαντική πρωτονιακή αγωγιμότητα σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 200°C . Συνήθως, πρόκειται για υλικά, όπως η β-αλούμινα, στην οποία τα κατιόντα H^+ έχουν αντικαταστήσει τα ιόντα νατρίου (Na^+) στο δομικό πλέγμα. Επίσης, οι στερεοί ηλεκτρολύτες πολυμερικής μεμβράνης τύπου *Nafion* παρουσιάζουν σημαντική πρωτονιακή αγωγιμότητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Οι υψηλής θερμοκρασίας (500°C) πρωτονιακοί αγωγοί είναι οξειδία τύπου περοβσκίτη υποστηριζόμενα από SrCeO_3 . Στην περίπτωση του υλικού BaZrO_3 , η μεταφορά πρωτονίων επιτυγχάνεται με *doping* ενός τρισθενούς στοιχείου (όπως η ύττρια, Y) στη θέση του ζirkονίου (Zr), έτσι ώστε να εισαχθούν διαθέσιμες θέσεις οξυγόνου. Το υλικό, στη συνέχεια, εκτίθεται σε ατμόσφαιρα παρουσία νερού (υδρατμού), με τις ρίζες OH^- να τοποθετούνται στις σχηματιζόμενες διαθέσιμες θέσεις οξυγόνου και το εναπομένον πρωτόνιο να προσδένεται σε κάποιο άλλο άτομο οξυγόνου του κρυσταλλικού πλέγματος. Αυτός, όμως, ο δεσμός των πρωτονίων είναι ασθενής και έτσι η μεταφορά φορτίου επιτυγχάνεται καθώς αυτά μεταπηδούν από το ένα άτομο οξυγόνου στο άλλο. Σε σύγκριση με άλλους συσχετιζόμενους περοβσκίτες, όπως οι BaCeO_3 και SrCeO_3 που έχουν εξετασθεί, το BaZrO_3 προσφέρει υψηλή αγωγιμότητα κι εξαιρετική χημική σταθερότητα. Παρόλα αυτά, είναι ιδιαίτερα δυσκατέργαστο, με αποτέλεσμα η επεξεργασία πυκνών ηλεκτρολυτικών μεμβρανών από αυτό το υλικό να παραμένει σημαντική πρόκληση [7].

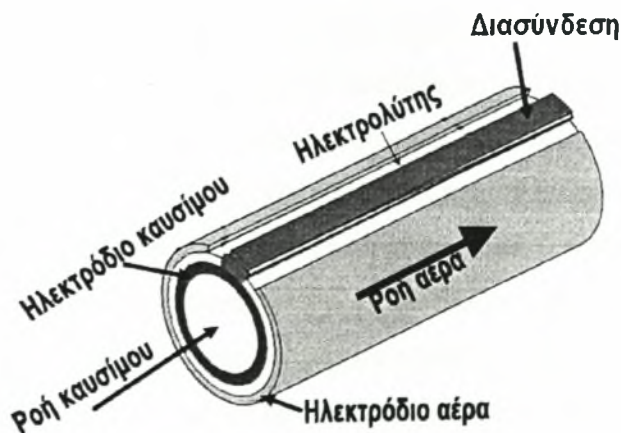
2.12 Γεωμετρία κυψελίδων καυσίμου τύπου SOFC

Σε αντίθεση με τους περισσότερους τύπους κυψελίδων καυσίμου τα ηλεκτροχημικά στοιχεία στερεού ηλεκτρολύτη μπορούν να έχουν πολλαπλές γεωμετρίες.

Σχήμα 2-38 Επίπεδη διάταξη SOFC. Τα υλικά διασύνδεσης που βρίσκονται στις δύο πλευρές παίζουν τόσο το ρόλο των καναλιών ροής των αερίων καθώς και των διπολικών διαχωριστών αερίων.

Η επίπεδη γεωμετρία (*planar*) αποτελεί την τυπική γεωμετρία των περισσότερων κυψελίδων καυσίμου, όπου ο ηλεκτρολύτης παρεμβάλλεται ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο της ανόδου και της καθόδου, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο Σχήμα 2-38.

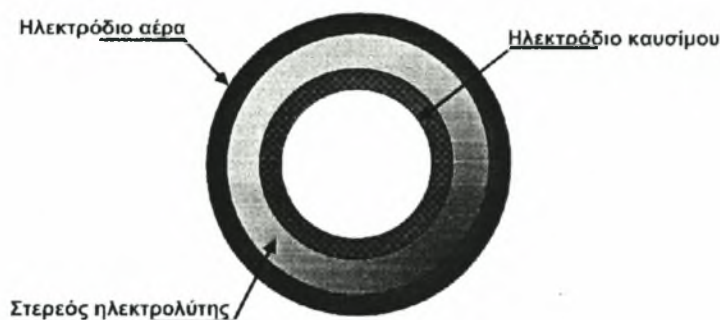
Τα SOFCs μπορούν, επίσης, να κατασκευαστούν σε κυλινδρικές γεωμετρίες (*tubular*), όπως στο Σχήμα 2-39, όπου είτε ο αέρας, είτε το καύσιμο εισέρχονται στο εσωτερικό του σωλήνα.



Σχήμα 2-39 Κυλινδρικού τύπου στοιχείο καυσίμου τύπου SOFC [14].

Το κυλινδρικού τύπου SOFC πλεονεκτεί εξαιτίας της ευκολίας διαχωρισμού του καυσίμου από τον αέρα, αλλά η απόδοση της επίπεδης γεωμετρίας είναι υψηλότερη, καθώς παρουσιάζει μικρότερη αντίσταση συγκριτικά με το SOFC κυλινδρικής γεωμετρίας.

Η κυλινδρική μορφή των SOFCs εμφανίζει τη μεγαλύτερη πρόοδο συγκριτικά με τις υπόλοιπες γεωμετρίες. Η ηλεκτρική αντίσταση του κυλινδρικού SOFC είναι υψηλή, ενώ η πυκνότητα ισχύος (W/cm^2) σχετικά χαμηλή. Το γεγονός αυτό καθιστά το κυλινδρικού τύπου SOFC κατάλληλο για ακίνητες εφαρμογές παραγωγής ισχύος και όχι ιδιαίτερα ελκυστικό για κινητές μονάδες [72].



Σχήμα 2-40 Πρόσωση κυλινδρικού τύπου SOFC. Η εξωτερική πλευρά είναι εκτεθειμένη στον αέρα, ενώ η εσωτερική τροφοδοτείται με καύσιμο.

Αντίθετα, η επίπεδη διάταξη SOFC επιτυγχάνει πολύ υψηλές πυκνότητες ισχύος, έως και $2 W/cm^2$ [72]. Από την άλλη πλευρά, όμως, η επίπεδη διάταξη καταλαμβάνει μεγάλο όγκο και είναι ασύμφορη. Η κυλινδρική διάταξη εμφανίζει υψηλότερη ανθεκτικότητα στη θερμική καταπόνηση και μπορεί να παίζει το ρόλο ενός αντιδραστήρα πλήρους ανάδευσης.

2.13 Πλεονεκτήματα των SOFCs

Οι κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFCs) αποτελούν τις πιο αποδοτικές διατάξεις παραγωγής ενέργειας. Τα SOFCs προσφέρουν ευελιξία στην επιλογή του καυσίμου, όπως υδρογονάνθρακες, αλκοόλες κ.λ.π και προσφέρονται για συμπαραγωγή ισχύος, εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας τους. Η τεχνολογία των SOFCs προσφέρεται κυρίως για ακίνητες εφαρμογές. Η κατασκευή των SOFCs είναι *modular* (αποτελούμενη από πρότυπα συναρτησιακά στοιχεία), στερεάς κατάστασης και δεν παρουσιάζει κινούμενα μέρη, οπότε λειτουργεί αθόρυβα. Επιπρόσθετα, η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας τους παράγει υψηλής ποιότητας θερμότητα, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για συμπαραγωγή ή για χρήση σε συνδυασμένο κύκλο παραγωγής ισχύος. Οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη δεν περιέχουν ευγενή μέταλλα σε ρόλο ηλεκτροκαταλυτών και δεν εμφανίζουν προβλήματα διαχείρισης του ηλεκτρολύτη (όπως για παράδειγμα οι υγροί ηλεκτρολύτες, οι οποίοι είναι διαβρωτικοί και δύσκολοι στη διαχείριση). Επιπλέον, τα SOFCs έχουν εξαιρετικά χαμηλές εκπομπές και η τυχόν ύπαρξη CO στα προϊόντα, εξαλείφεται εξαιτίας των υψηλών

θερμοκρασιών που προκαλούν τη μετατροπή του CO σε CO₂). Τέλος, ένα ακόμη πλεονέκτημα των SOFCs είναι η μεγάλη διάρκεια ζωής τους (τυπικά 40000–80000 h) [4].

2.14 Μειονεκτήματα των SOFCs

Εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας τα κόστη των υλικών κατασκευής και της διασύνδεσης είναι υψηλά. Τα υλικά διασύνδεσης (*interconnects*) μεταφέρουν ηλεκτρικό ρεύμα ανάμεσα στα μονήρη κελιά (κυψελίδες) της συστοιχίας και μπορούν επίσης να παίζουν το ρόλο του διαχωριστή ανάμεσα στα αέρια ρεύματα του καυσίμου και του οξειδωτικού. Στα υψηλής θερμοκρασίας SOFCs το συγκεκριμένο υλικό μπορεί να είναι ένα κεραμικό ή ένα κράμα (π.χ Y/Cr). Σε κάθε περίπτωση, όμως, το υλικό διασύνδεσης αποτελεί ένα σημαντικό μέρος του κόστους της συστοιχίας.

2.15 Καύσιμα κυψελίδων καυσίμου τύπου SOFC

2.15.1 Υδρογόνο

Το υδρογόνο (H₂) αποτελεί το πιο ελκυστικό καύσιμο για τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου. Παρουσιάζει εξαιρετική ηλεκτροχημική δραστηριότητα, παρέχοντας υψηλά επίπεδα πυκνότητας ισχύος σε ένα σύστημα που τροφοδοτείται με υδρογόνο/αέρα και έχοντας μηδενικούς ρύπους, καθώς το προϊόν σχηματισμού του με το οξυγόνο είναι το νερό. Το υδρογόνο υπάρχει άφθονο στη φύση, παρόλο που συνήθως δεν βρίσκεται ελεύθερο, αλλά με τη μορφή ενώσεων (π.χ H₂O, CH₄). Σήμερα, περίπου το 95% του υδρογόνου παρασκευάζεται με τη διεργασία της αναμόρφωσης του φυσικού αερίου με υδρατμό. Ακόμη, η ηλεκτρόλυση του νερού οδηγεί στη διάσπαση στα στοιχεία του σύμφωνα με την αντίδραση:



Η οικονομία του υδρογόνου «*hydrogen economy*» είναι ένα ενεργειακό σύστημα βασισμένο στην αποθήκευση, διανομή και χρήση του υδρογόνου. Παρόλα αυτά, η δυσκολία αποθήκευσης και μεταφοράς του, η διαπυδνικότητα που εμφανίζει μέσα από τα περισσότερα υλικά, καθώς και η υψηλή επικινδυνότητά του (εύφλεκτο) είναι ορισμένοι λόγοι που αποτελούν κίνητρο για στροφή και σε άλλες μορφές καυσίμων.

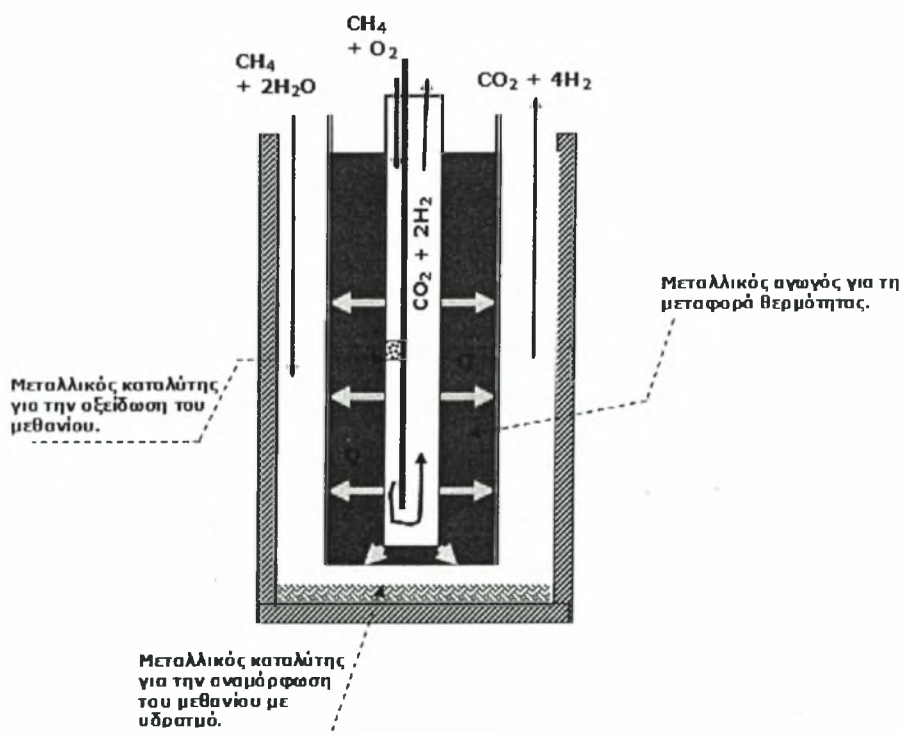
2.15.2 Φυσικό αέριο

Το φυσικό αέριο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο (CH₄), το οποίο παραμένει σε αέρια κατάσταση εκτός και αν αποθηκευτεί κάτω από κρυογενικές συνθήκες. Το φυσικό αέριο έχει προταθεί από πολλούς ερευνητές ως ένα υποσχόμενο καύσιμο για τα SOFCs, καθώς η θερμοκρασία λειτουργίας τους επιτρέπει την καταλυτική ενεργοποίηση της διάσπασής του.

Για τη ενεργοποίηση του μεθανίου στα SOFCs έχει πραγματοποιηθεί μια εκτενής μελέτη καταλυτών [73-84]. Έρευνα σε αυτόν τον τομέα έχει δείξει ότι χαμηλού κόστους καταλύτες με βάση το νικέλιο παρέχουν υψηλές μετατροπές [85, 86] κατά την αναμόρφωση του μεθανίου. Επιπλέον, η θερμοδυναμική της αναμόρφωσης του μεθανίου έχει μελετηθεί [87] και δίνεται από τις ακόλουθες δύο αντιδράσεις:



Όπου η αντίδραση (2-98) ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλές πιέσεις. Από την άλλη πλευρά η αντίδραση «*water-gas shift*» (2-99) ευνοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά είναι σχεδόν ανεπηρέαστη από μεταβολές της πίεσης. Η θερμοδυναμική ανάλυση του μεθανίου σε SOFCs έχει πραγματοποιηθεί από τους Demin *et al.* [88, 89] και πιο πρόσφατα από τους Assabumrungrat *et al.* [90].



Σχήμα 2-41 Απεικόνιση διπλού αντιδραστήρα για αναμόρφωση του φυσικού αερίου.

Τα μειονεκτήματα της χρήσης του μεθανίου είναι, κυρίως, η υψηλή χημική σταθερότητα, με αποτέλεσμα να απαιτούνται υψηλά ποσά ενέργειας για τη διάσπασή του, το υψηλό κόστος χειρισμού και μεταφοράς από απομακρυσμένα σημεία της φύσης και τέλος η συνεισφορά, από την καύση, στο φαινόμενο του θερμοκηπίου «*greenhouse effect*». Εξαιτίας όλων αυτών,

η έρευνα για χρήση εναλλακτικών καυσίμων εστιάζεται σε υγρά καύσιμα, όπως η μεθανόλη και η αιθανόλη, τα οποία προσελκύουν το ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες.

2.15.3 Μεθανόλη

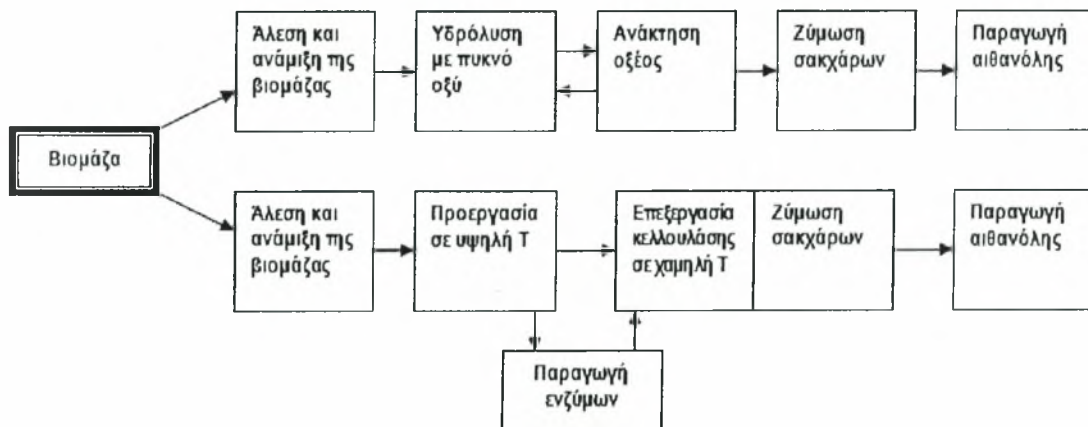
Η καθαρή μεθανόλη, CH₃OH, είναι ένα άχρωμο υγρό με σημείο ζέσης στους 65.2°C (πίεση 1atm) και πυκνότητα 0.7914 g/cm³ (στους 20°C). Είναι γνωστή ως ξυλόπνευμα, επειδή παρασκευαζόταν αρχικά από την πυρόλυση του ξύλου. Τα τελευταία χρόνια, η μεθανόλη παρασκευάζεται από τη σύνθεση κατάλληλου μίγματος μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου, παρουσία καταλύτη, σε υψηλή πίεση και θερμοκρασία, σύμφωνα με την αντίδραση [91]:



Παρόλο που το μίγμα μονοξειδίου του άνθρακα με υδρογόνο μπορεί να παρασκευαστεί από πολλές πηγές, προτιμάται η διαδικασία που περιγράφεται από την αντίδραση 2-101. Εξαιτίας της εξάρτησής της από το φυσικό αέριο, η μεθανόλη παρουσιάζει πολλά από τα μειονεκτήματα του φυσικού αερίου που προαναφέρθηκαν, όπως για παράδειγμα ότι συνεισφέρει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Σημαντικό πλεονέκτημα της μεθανόλης είναι η ευκολία αποθήκευσης και μεταφοράς της, εάν και προσβάλλει (χημικά) πολλά υλικά, όπως μέταλλα και κράματα. Επιπλέον, η μεθανόλη παρουσιάζει προβλήματα ασφάλειας εξαιτίας της υψηλής της τοξικότητας και επειδή τα μίγματα μεθανόλης-αέρα είναι εκρηκτικά σε κάποιες θερμοκρασιακές περιοχές. Η θερμοδυναμική ανάλυση της αναμόρφωσης της μεθανόλης με υδρατμό [92], καθώς και ο σχηματισμός μονοξειδίου του άνθρακα σε SOFC με χρήση εσωτερικού αναμορφωτή απευθείας τροφοδοτούμενου με μεθανόλη έχουν μελετηθεί [93]. Το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος της αναμόρφωσης ήταν 350-600K, γεγονός που περιορίζει την εφαρμογή μόνο σε κυψελίδες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας, καθώς είναι γνωστό ότι τα SOFCs λειτουργούν σε θερμοκρασίες πάνω από 650°C με σκοπό να επιτευχθεί επαρκής ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη. Οι πλέον χρησιμοποιούμενοι καταλύτες για την αναμόρφωση της μεθανόλης με υδρατμό βασίζονται στο χαλκό, αφού έχει βρεθεί ότι είναι αρκετά δραστικός και εκλεκτικός στο υδρογόνο [94-98]. Πρόσφατα, έχει προταθεί η αναμόρφωση της μεθανόλης με τη χρήση χαλκού σε αλούμινα (Cu/Al₂O₃) ή (Cu-Cs/Al₂O₃), όπου στους 300°C η μετατροπή της μεθανόλης ήταν 94 mol% και η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε υδρογόνο ήταν 97 mol%, χωρίς το σχηματισμό μονοξειδίου του άνθρακα [99]. Η χρήση της μεθανόλης σε κυψελίδες καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας έχει προταθεί από τους Tsiakaras *et al.* [100-102].

2.15.4 Αιθανόλη

Η καθαρή αιθανόλη, C_2H_5OH , είναι ένα άχρωμο υγρό με σημείο ζέσης στους $78^\circ C$ (πίεση 1atm) και πυκνότητα 0.789 g/cm^3 (στους $20^\circ C$) [103]. Παρασκευάζεται χημικά από το αιθυλένιο ή βιοχημικά από τη βιομάζα [104], όπως φαίνεται από το Σχήμα 2-42. Το σακχαροκάλαμο, ο αραβόσιτος και το γλυκό σόργο, τα αποκαλούμενα και ως “φυτά C4”, αποτελούν τις κυριότερες πηγές της βιομάζας, καθώς μετατρέπουν αποτελεσματικά την ηλιακή ενέργεια σε υδατάνθρακες. Χαρακτηριστικά παρατίθεται ο Πίνακας 2-8, ο οποίος δίνει τη βασική σύσταση των διαφόρων μορφών βιομάζας.

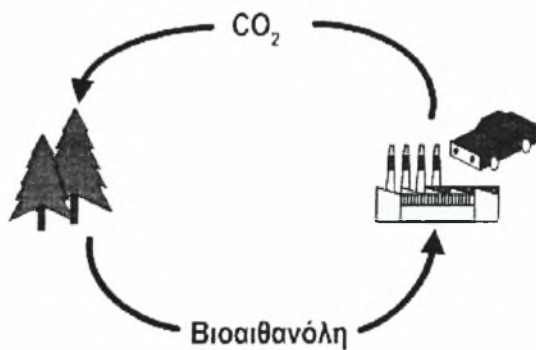


Σχήμα 2-42 Απλοποιημένη απεικόνιση διεργασιών παρασκευής αιθανόλης από βιομάζα [105].

Πίνακας 2-8 Σύσταση βιομάζας (% ξηρού βάρους).

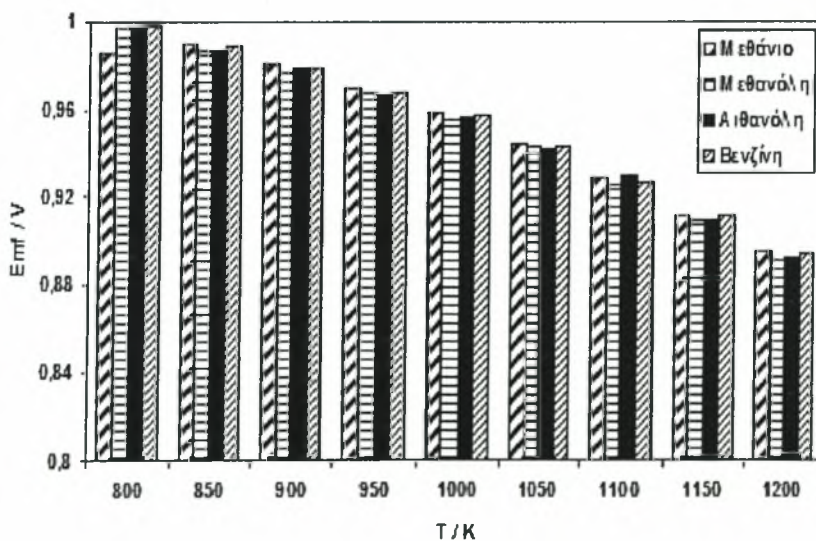
Πηγή Βιομάζας	Σάκχαρα	Κυτταρίνη	Ημικυτταρίνη	Λιγνίνη	Άλλα
Εκχυλισμένο σόργο	3	38	27	20	12
Μελάσσα	61	-	-	-	39
Σακχαροκάλαμο	33	25	17	12	13
Napier grass	-	32	20	9	39
Γλυκό σόργο	34	36	16	10	3
Eucalyptus grandis	-	38	13	37	12
Eucalyptus saligna	-	45	12	25	18
Laucaena leucoccephala	-	43	14	25	18
Αστικά Απορρίματα	-	33	9	17	41
Χαρτί εφημερίδας	-	62	16	21	1

Εξαιτίας τη φυσικής διαθεσιμότητάς της, η αιθανόλη θεωρείται ως εναλλακτικό καύσιμο και επιπλέον, σε αντίθεση με άλλα καύσιμα πλεονεκτεί, καθώς είναι ανανεώσιμη. Η δυνατότητα παραγωγής αιθανόλης μέσω της διεργασίας της υδρόλυσης και/ή της ζύμωσης της βιομάζας είναι γνωστή από πολύ παλιά. Από την άλλη πλευρά, όταν η αιθανόλη παράγεται από γεωργικά προϊόντα, μπορεί να υποβληθεί σε έναν κλειστό κύκλο, αυτόν του άνθρακα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2-43.



Σχήμα 2-43 «Κύκλος του άνθρακα». Το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται καταναλώνεται από τα φυτά προς ανάπτυξη της βιομάζας.

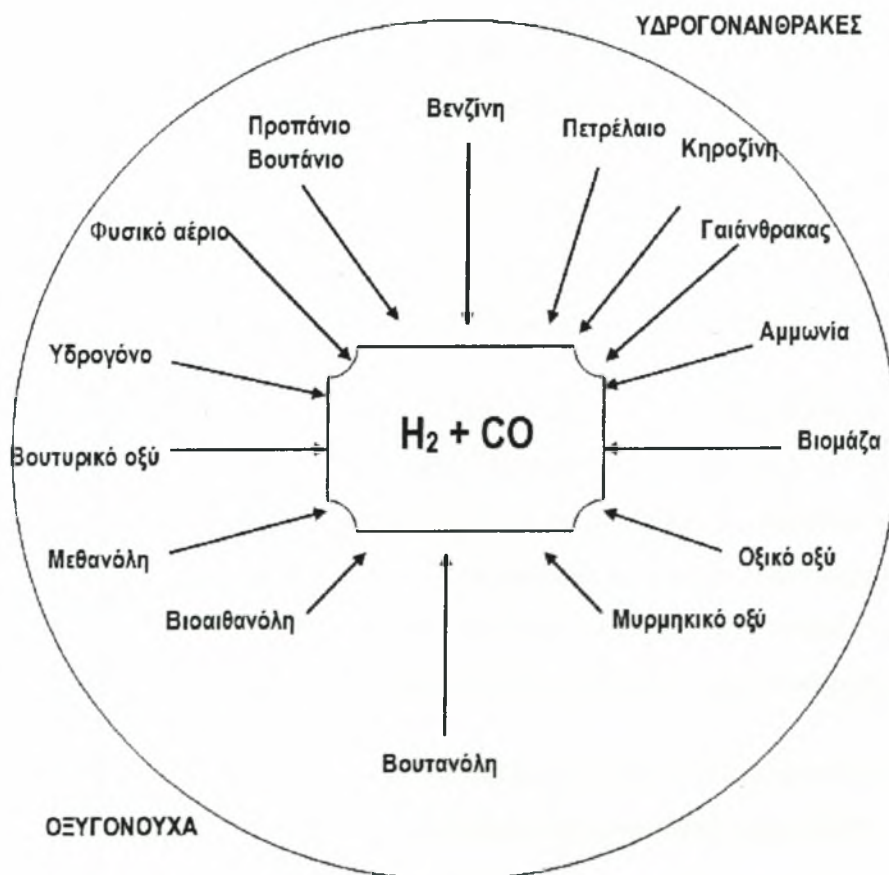
Ο παραπάνω κύκλος ζωής της αιθανόλης διασφαλίζει αμελητέο περιβαλλοντικό αντίκτυπο, πράγμα το οποίο είναι αδύνατο να πραγματοποιηθεί με την χρήση των ορυκτών καυσίμων. Επομένως, η λογική χρήση της αιθανόλης ως καύσιμο σε SOFCs μπορεί να θεωρηθεί ως σενάριο υψηλής οικολογικής σημασίας [106]. Επιπλέον, η αιθανόλη χαρακτηρίζεται από ευκολία μεταφοράς της και είναι λιγότερο τοξική από την μεθανόλη και τη βενζίνη.



Σχήμα 2-44 Μέγιστη ΗΕΔ λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου για διάφορα καύσιμα τροφοδοσίας [107].

Η βιοαιθανόλη έχει προταθεί από τους Tsiakaras *et al.* [107-115] ως ένα κατεξοχήν φιλικό προς το περιβάλλον καύσιμο και ικανό να τροφοδοτήσει απευθείας μία κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC), επιτρέποντας με αυτόν τον τρόπο την εσωτερική αναμόρφωση. Το Σχήμα 2-44 παρουσιάζει τη μέγιστη ηλεκτρεγερτική δύναμη (E_{mf}) κυψελίδας καυσίμου τροφοδοτούμενη με διάφορα καύσιμα σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 800-1200 K. Η μεθανόλη, η αιθανόλη και η βενζίνη επιδεικνύουν παρόμοια E_{mf} , η οποία μειώνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας.

Το Σχήμα 2-45 παρουσιάζει πιθανά καύσιμα τα οποία δίνουν μίγμα $H_2 + CO$ και μπορούν να τροφοδοτήσουν μία κυψελίδα καυσίμου τύπου SOFC. Πιο συγκεκριμένα, από τη βενζίνη και το πετρέλαιο μπορεί να παραχθεί αέριο σύνθεσης, (μίγμα H_2 και CO), το οποίο στη συνέχεια μπορεί να τροφοδοτήσει μια κυψελίδα καυσίμου. Μεταξύ των υπόλοιπων υδρογονανθράκων που παράγουν H_2 και CO είναι και το φυσικό αέριο, ένα από τα πιο συνηθισμένα καύσιμα των SOFCs. Στα καύσιμα που περιέχουν στο μόριό τους οξυγόνο, ανήκουν οι αλκοόλες, όπως η μεθανόλη και η αιθανόλη. Τέλος, στα πιθανά καύσιμα, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 2-45, ανήκει και η αμμωνία καθώς και κάποια οξέα όπως το οξικό και το βουτυρικό οξύ.



Σχήμα 2-45 Πιθανά πρακτικά καύσιμα για SOFCs.

2.15.5 Αναμόρφωση αιθανόλης

Η αιθανόλη μπορεί να υποστεί τη λεγόμενη διεργασία της αναμόρφωσης και να προκύψει μίγμα αερίων, πλούσιο σε υδρογόνο. Η αναμόρφωση της αιθανόλης διακρίνεται στις εξής κατηγορίες:

2.15.5.1 Εξωτερική αναμόρφωση

Σε αυτήν την περίπτωση πραγματοποιείται αρχικά αναμόρφωση του καυσίμου (συνήθως το καύσιμο μετατρέπεται σε υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα) στη διάταξη του αναμορφωτή και στη συνέχεια το παραγόμενο υδρογόνο, τροφοδοτεί την άνοδο της κυψελίδας καυσίμου. Στη συνέχεια, το υδρογόνο ηλεκτρο-οξειδώνεται.

2.15.5.2 Εσωτερική αναμόρφωση

Στην εσωτερική αναμόρφωση το καύσιμο μετατρέπεται επί τόπου «*in situ*» σε μίγμα υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα πάνω στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, το οποίο αποτελεί και τον καταλύτη της αντίδρασης. Διακρίνεται σε δύο υποκατηγορίες: α) έμμεση εσωτερική αναμόρφωση και β) στην απευθείας εσωτερική αναμόρφωση. Η εσωτερική αναμόρφωση του καυσίμου παρουσιάζει δύο κύρια πλεονεκτήματα, όπως είναι: α) η αύξηση της απόδοσης του συστήματος μέσω ανάκτησης θερμότητας, και β) η σημαντική μείωση της πολυπλοκότητας του συστήματος και τους κόστους. Από την άλλη πλευρά, εμφανίζονται ορισμένα προβλήματα όπως είναι [116]: α) η εναπόθεση του άνθρακα στο ηλεκτρόδιο της κυψελίδας, β) η υποβάθμιση του ηλεκτροδίου λόγω της ενδόθερμης φύσης της αντίδρασης αναμόρφωσης του καυσίμου με υδρατμό, γεγονός που συμβάλλει κατ'επέκταση στην απώλεια ισχύος, αντοχής και διάρκεια ζωής, και γ) στην περίπτωση παρουσίας θείου (δεν ισχύει στην περίπτωση χρήσης της αιθανόλης ως καύσιμο) ή/και μονοξειδίου του άνθρακα, απαιτείται μεγάλη ανθεκτικότητα.

Όσον αφορά στην απευθείας εσωτερική αναμόρφωση (Direct Internal Reforming ή DIR) του καυσίμου, η εν λόγω αντίδραση που παράγει αέριο σύνθεσης, επιτελείται πάνω στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Στην περίπτωση αυτή, η άνοδος παίζει τριπλό ρόλο, όπως: α) αποτελεί τον καταλύτη αναμόρφωσης του καυσίμου, β) αποτελεί τον ηλεκτροκαταλύτη για την ηλεκτροχημική οξείδωση του υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα που παράγεται προς νερό και διοξείδιο του άνθρακα, αντίστοιχα και γ) αποτελεί ένα αγωγίμο ηλεκτρόδιο για την διέλευση ηλεκτρικού φορτίου.

Επιπλέον, στα κυριότερα πλεονεκτήματα αυτής της διεργασίας συγκαταλέγονται τα εξής:

α) Απλούστερος και μικρότερου κόστους σχεδιασμός της κυψελίδας τύπου SOFC,

β) Υψηλότερη απόδοση του συστήματος με την ελάχιστη απώλεια ενέργειας

- γ) Η θερμότητα των εξώθερμων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων χρησιμοποιείται για την αναμόρφωση του καυσίμου
- δ) Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις βοηθούν την κατεύθυνση της αντίδρασης προς την ολοκλήρωση (κατανάλωση H_2 και CO), και
- ε) δεν απαιτείται αποθήκευση και μεταφορά του υδρογόνου, διότι παράγεται επί τόπου από την αναμόρφωση του καυσίμου στο ηλεκτρόδιο και στη συνέχεια ήλεκτρο-οξειδώνεται.

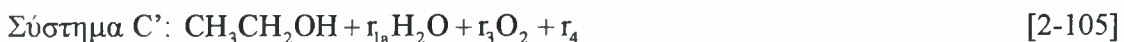
2.15.5.3 Θεωρητικό υπόβαθρο αναμόρφωσης της αιθανόλης

Στόχος της παρούσας διατριβής είναι απευθείας εσωτερική αναμόρφωση (Direct internal reforming) της αιθανόλης σε κυψελίδα καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC).

Σε αυτό το σημείο κρίνεται σκόπιμη η σύντομη αναφορά σε εργασία η οποία πραγματοποιήθηκε από τους *Tsiakaras & Demin (2001)*, [109], σχετικά με την εναπόθεση άνθρακα και τον παράγοντα αναμόρφωσης κατά την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό. Στην εν λόγω εργασία, τα κυριότερα οξειδωτικά για την οξείδωση της αιθανόλης είναι ο υδρατμός, το διοξείδιο του άνθρακα και το οξυγόνο. Αρχικά θεωρούνται τα ακόλουθα συστήματα:



όπου το r_i υποδηλώνει τη μοριακό λόγο οξειδωτικού/αιθανόλης. Τα δύο τελευταία συστήματα (Συστήματα B και C) είναι ενδιαφέροντα από θεωρητικής πλευράς, λόγω του ότι είναι άσκοπη πρακτικά η χρήση καθαρής αιθανόλης και καθαρού οξειδωτικού ως καύσιμο και οξειδωτικό, αντίστοιχα. Αντίθετα, τα παρακάτω συστήματα έχουν πρακτική βάση:



όπου r_{1a} η μοριακή αναλογία αζεοτροπικής αιθανόλης και r_4 είναι όλα τα συστατικά του αέρα εκτός του οξυγόνου.

Οι πιο πιθανές αντιδράσεις που οδηγούν στην εναπόθεση άνθρακα από τα αρχικά συστήματα αντιδράσεων είναι οι εξής:

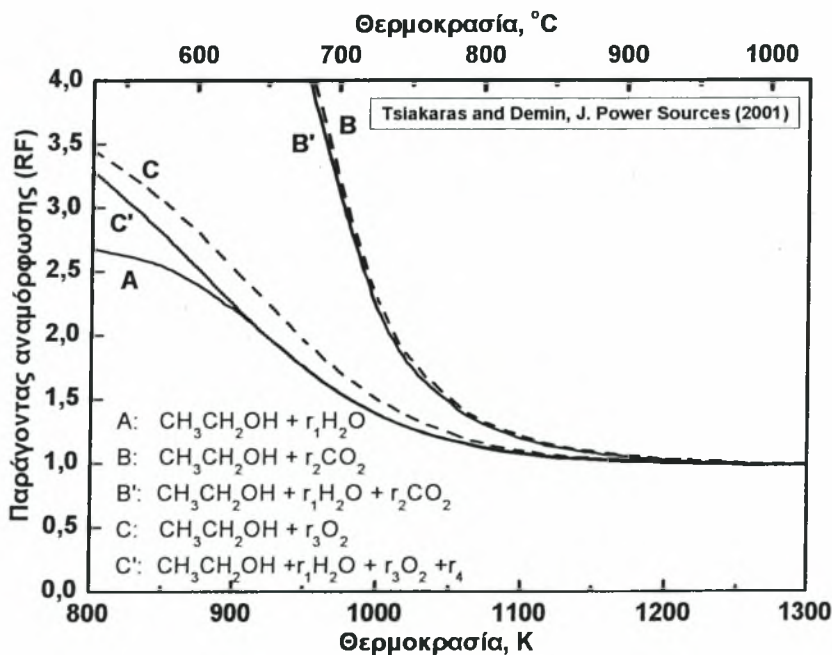


Η εναπόθεση του άνθρακα στην άνοδο του SOFC (συνήθως του Ni) οδηγεί στην ανάπτυξη ινών άνθρακα οι οποίες προσκολλώνται στους κρυσταλλίτες της ανόδου παράγοντας τάσεις στο ηλεκτρόδιο και οδηγώντας τελικά στην ταχεία αστοχία του [86]. Θερμοδυναμικά, η πιθανότητα, σχηματισμού άνθρακα εξετάζεται με βάση την αντίδραση 2-106, μέσω της ενεργότητας του άνθρακα a_c , η οποία δείχνει αν το σύστημα είναι σε ισορροπία από πλευράς σχηματισμού άνθρακα. Η τιμή αυτή εκφράζεται από τη σχέση:

$$a_c = K \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} \quad [2-109]$$

όπου το K υποδηλώνει τη σταθερά ισορροπίας, ενώ τα P_{CO} , P_{CO_2} τις μερικές πιέσεις του μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα αντίστοιχα.

Όταν $a_c > 1$ τότε το σύστημα δεν είναι σε ισορροπία και λαμβάνει μέρος ο σχηματισμός άνθρακα. Εάν $a_c = 1$ το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία, αλλά είναι άγνωστη η ποσότητα του άνθρακα στο σύστημα. Τέλος, εάν $a_c < 1$ ο σχηματισμός άνθρακα είναι θερμοδυναμικά αδύνατος. Για τη μελέτη αυτή, χρησιμοποιείται ο όρος «*Boundary of Carbonization*» που αποτελεί την ελάχιστη μοριακή αναλογία οξειδωτικού-αιθανόλης στο αρχικό σύστημα, στην οποία ο σχηματισμός άνθρακα είναι θερμοδυναμικά αδύνατος. Στο Σχήμα 2-46, που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι οριακές καμπύλες σχηματισμού άνθρακα (*boundaries of carbonization*).



Σχήμα 2-46 Επίδραση της θερμοκρασίας στο σχηματισμό άνθρακα.

Επίσης, έχει προταθεί η χρήση του παράγοντα αναμόρφωσης (*reforming factor* ή *RF*). Η παράμετρος αυτή ισούται με τον αριθμό των ατόμων οξυγόνου του οξειδωτικού μέσου που είναι

ικανά να οξειδώσουν την αιθανόλη. Έτσι, ένα μόριο οξυγόνου περιέχει δύο τέτοια άτομα και ένα μόριο υδρατμού περιέχει ένα τέτοιο άτομο. Το μόριο του διοξειδίου του άνθρακα, παρόλο που περιέχει δύο άτομα οξυγόνου, μόνο το ένα είναι ικανό για την οξείδωση της αιθανόλης. Από το Σχήμα 7-6 παρατηρείται πως για τα συστήματα A, C και C' ισχύει $RF < 3.5$ στους 800°C , ενώ τα συστήματα B και B' που χρησιμοποιούνται διοξείδιο του άνθρακα ως οξειδωτικό πρέπει να ξεπεράσουν τη θερμοκρασία των 950°C για $RF < 3.5$.

Είναι φανερό πως για θερμοκρασίες υψηλότερες των 1150K ($\sim 880^{\circ}\text{C}$) όλες οι οριακές τιμές του παράγοντα αναμόρφωσης (BRF) είναι σχεδόν ίσες συγκλίνοντας στο 1.

2.15.6 Πρόσφατη βιβλιογραφία για απευθείας χρήση αιθανόλης σε SOFC

Οι κυψελίδες καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας αιθανόλης (DESOFCS) αποτελούν πλεονέκτημα για το λόγο ότι η κατανάλωση του υδρογόνου λόγω ηλεκτροχημικής αντίδρασης θα μπορούσε να προάγει την αναμόρφωση της αιθανόλης στο ηλεκτρόδιο της ανόδου [117]. Η αύξηση της ηλεκτρο-δραστικότητας της αιθανόλης αποτελεί κρίσιμο ζήτημα και η πλήρης οξείδωσή της σε διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο, αποτελεί πραγματική πρόκληση [118-120]. Η περίπτωση της αιθανόλης είναι δυσκολότερη της μεθανόλης, καθώς πρέπει να διασπαστεί ο δεσμός C-C για να οξειδωθεί πλήρως και επίσης έχει διαπιστωθεί πως η διάσπαση του μορίου της οδηγεί σε μονοξείδιο του άνθρακα που προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη [121]. Οι Jiang, Virkar *et al.* (2001) [122] μελέτησαν κυψελίδα καυσίμου στερεού οξειδίου με απευθείας τροφοδοσίας αιθανόλης και μεθανόλης, όπου και παρατήρησαν σχηματισμό άνθρακα στο ηλεκτρόδιο της ανόδου Ni-YSZ. Στη συνέχεια, οι Sasaki *et al.* (2004) [123], χρησιμοποίησαν διαφορετικά μίγματα καυσίμου μεθανόλης, αιθανόλης, προπανόλης και βουτανόλης, ενώ οι Saunders *et al.* (2004) [124], διεξήγαγαν έρευνα σε SOFC χρησιμοποιώντας αιθανόλη, μεθανόλη και ισο-οκτάνιο. Οι Assabumrungrat *et al.* (2004) [125] διεξήγαγαν μια λεπτομερή θερμοδυναμική ανάλυση της αιθανόλης σε κυψελίδα καυσίμου στερεού οξειδίου άμεσης τροφοδοσίας αιθανόλης, για διάφορες αναλογίες αιθανόλης-νερού. Επίσης, σε πρόσφατη εργασία τους [126] παρουσίασαν θεωρητικές αποδόσεις κυψελίδας καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας αιθανόλης. Οι Tsiakaras *et al.* (2005), [127], πραγματοποίησαν μετρήσεις με ηλεκτρόδια αργύρου και πλατίνας σε κυψελίδα καυσίμου στερεού οξειδίου, ενώ η πλήρης μελέτη παρατίθεται στην εργασία τους [128]. Οι Zhu, Mat *et al.* (2007) [129] ανέπτυξαν καθόδους για χαμηλής θερμοκρασίας ($300-600^{\circ}\text{C}$) SOFCs τα οποία τροφοδοτούνται απευθείας με αιθανόλη ή μεθανόλη. Ανέπτυξαν επίσης, ένα μεγάλο αριθμό καταλυτών με βάση το χαλκό (Cu) και το νικέλιο (Ni) τόσο για αιθανόλη όσο και για μεθανόλη. Οι Laosirirojana *et al.* (2007) [117] μελέτησαν την απευθείας τροφοδοσία μεθανίου, μεθανόλης και αιθανόλης σε SOFC με άνοδο από Ni/YSZ. Υποστήριζαν πως η απευθείας χρήση της αιθανόλης σε

SOFC, ακόμη και σε υψηλές αναλογίες υδρατμού/αιθανόλης και υψηλές θερμοκρασίες, δεν προσφέρεται εξαιτίας της υποβάθμισης του ηλεκτροδίου από το σχηματισμό άνθρακα. Οι Xiao-Feng Ye, Bo Huang In *et al.* (2007) [130] σε πρόσφατη εργασία τους μελέτησαν τη λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου στερεού οξειδίου, άμεσης τροφοδοσίας αιθανόλης-νερού, υποστηριζόμενη από το ηλεκτρόδιο της ανόδου και με ηλεκτρολύτη από σταθεροποιημένη ζirkονία με σκάνδια (ScSZ), χρησιμοποιώντας ανόδους από Cu/CeO₂.

Βιβλιογραφία κεφαλαίου

- [1]. Rao, P. *Nuvera Fuel Cells: Fuel Cells - Why, What, Where and When*, Harvard Human Health and Global Environmental Change, March 2007, Harvard Medical School.
- [2]. Appleby, A., F. Foulkes, *Fuel Cell Handbook*, 1989, NY, Van Norstand Reinhold.
- [3]. Kordesch, K., G. Simader, *Fuel Cells and Their Applications*, 1996, NY, VCH Publishers.
- [4]. Stambouli, A., E. Traversa, *Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2002, 6(5): p. 433-455.
- [5]. Yamamoto, O., *Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects*, Electrochimica Acta, 2000, 45(15-16): p. 2423-2435.
- [6]. Σαρανταρίδης, Δ., *Διπλωματική εργασία: Παραγωγή αερίου σύνθεσης με αναμόρφωση αιθανόλης στην αέρια φάση για την τροφοδοσία κελιών καυσίμου στερεών οξειδίων-SOFC*, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχ/κων, 2003, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.
- [7]. Haile, S., *Fuel cell materials and components*. Acta Materialia, 2003, 51(19): p. 5981-6000.
- [8]. Smith, J., *Chemical Engineering Kinetics*. 3rd ed, 2003, Εκδόσεις Τζιόλα.
- [9]. Hirschenhofer, J., D. Stauffer, R. Engelman, M. Klett, *Fuel Cell Handbook*. 4th ed. 1998.
- [10]. Cengel, Y., M. Boles, *Θερμοδυναμική για Μηχανικούς*. 3rd ed. Vol. B, 1998, Εκδόσεις Τζιόλα.
- [11]. Prentice, G., *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, 3rd ed. Chemical Engineering, ed. Robert Meyers, 2002, Tarzana, California, U.S.A.
- [12]. Noren, D., M. Hoffman, *Clarifying the Butler-Volmer equation and related approximations for calculating activation losses in solid oxide fuel cell models*, Journal of Power Sources, 2005, 152: p. 175-181.

-
- [13]. Τσιακάρης, Ε., *Διδακτορική διατριβή: Καταλυτική και ηλεκτροκαταλυτική ενεργοποίηση του μεθανίου με την χρήση ηλεκτροχημικών τεχνικών*, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, 1993, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- [14]. Singhal, S., *Advances in solid oxide fuel cell technology*, Solid State Ionics, 2000, 135(1-4): p. 305-313.
- [15]. Larminie, J., A. Dicks, *Fuel cell Systems Explained*. 2nd ed, 2003, England: Wiley Interscience.
- [16]. Yoon, K., B. Yang, *Preparation and characterization of matrix retaining electrolyte for a phosphoric acid fuel cell by non-volatile solvent*, Journal of Power Sources, 2003, 124(1): p. 47-51.
- [17]. Appleby, J., Proceedings of the Workshop on the Electrochemistry of Carbon, Edited by S. Sarangapani, J.R. Akridge and B. Schumm, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, p. 251, 1984.
- [18]. Kinoshita, K., F. McLarnon, E. Cairns, *Fuel Cells, A Handbook prepared by for the U.S. Department of Energy*, 1988.
- [19]. *Handbook of Fuel Cells "Fundamentals, Technology & Applications"*. Vol. 1, 2003, England: John Wiley & Sons Ltd.
- [20]. Singhal S., *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells, Fundamentals, Design and Applications*, 2004, Elsevier.
- [21]. Steele, B., *Materials for IT-SOFC stacks: 35 years R&D: the inevitability of gradualness?* Solid State Ionics, 2000, 134(1-2): p. 3-20.
- [22]. Matsuzaki, Y., I. Yasuda, *Electrochemical properties of reduced-temperature SOFCs with mixed ionic-electronic conductors in electrodes and/or interlayers*, Solid State Ionics, 2002, 152-153: p. 463-468.
- [23]. Ralph J., M. Krumpelt, *Materials for lower temperature solid oxide fuel cells*, Journal of Materials Science, 2001, 36: p. 1161 - 1172.

- [24]. Irvine, J., A. Sauvet, *Improved Oxidation of Hydrocarbons with New Electrodes in High Temperature Fuel Cells*, Fuel Cells, 2001(1): p. 205-210.
- [25]. Marinsek, M., K. Zupan, J. Maeek, *Ni-YSZ cermet anodes prepared by citrate/nitrate combustion synthesis*. Journal of Power Sources, 2002, 106(1-2): p. 178-188.
- [26]. Gorte, R., J. Vohs, *Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons*, Journal of Catalysis, 2003, 216(1-2): p. 477-486.
- [27]. Gorte, R., S. Park, J. Vohs, C. Wang, *Anodes for Direct Oxidation of Dry Hydrocarbons in a Solid-Oxide Fuel Cell*, Adv. Mater, 2000, 19(12): p. 1465-1469.
- [28]. Takeguchi, T., Y. Kani, T. Yano, R. Kikuchi, K. Eguchi, K. Tsujimoto, Y. Uchida, A. Ueno, K. Omoshiki, M. Aizawa, *Study on steam reforming of CH₄ and C₂ hydrocarbons and carbon deposition on Ni-YSZ cermets*, Journal of Power Sources, 2002, 112(2): p. 588-595.
- [29]. Mas, V., R. Kipreos, N. Amadeo, M. Laborde, *Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the stoichiometric method*, International Journal of Hydrogen Energy, 2006, 31(1): p. 21-28.
- [30]. Moria, M., Y. Hieia, H. Itoha, G. Tompsett, N. Sammes, *Evaluation of Ni and Ti-doped Y₂O₃ stabilized ZrO₂ cermet as an anode in high-temperature solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics, in press.
- [31]. Tao, S., J. Irvine, *Optimization of Mixed Conducting Properties of Y₂O₃-ZrO₂-TiO₂ and Sc₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂-TiO₂ Solid Solutions as Potential SOFC Anode Materials*, Journal of Solid State Chemistry, 2002, 165(1): p. 12-18.
- [32]. Sauvet, A., J. Fouletier, F. Gaillard, M. Primet, *Surface Properties and Physicochemical Characterizations of a New Type of Anode Material, La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ru_yO_{3-δ}, for a Solid Oxide Fuel Cell under Methane at Intermediate Temperature*, Journal of Catalysis, 2002. 209(1): p. 25-34.
- [33]. Marina, O., N. Canfield, J. Stevenson, *Thermal, electrical, and electrocatalytical properties of lanthanum-doped strontium titanate*, Solid State Ionics, 2002, 149(1-2): p. 21-28.

- [34]. Wang, J., J. Jang, T. Huang, *Study of Ni-samarium-doped ceria anode for direct oxidation of methane in solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, 2003, 122(2): p. 122-131.
- [35]. McIntosh, S., J. Vohs, R. Gorte, *An examination of lanthanide additives on the performance of Cu-YSZ cermet anodes*, Electrochimica Acta, 2002, 47(22-23): p. 3815-3821.
- [36]. Dongare, M., A. Dongare, V. Tare, E. Kemnitz, *Synthesis and characterization of copper-stabilized zirconia as an anode material for SOFC*, Solid State Ionics, 2002, 152-153: p. 455-462.
- [37]. Störmer, A., P. Holtappels, H. Tu, U. Stimming, *Electrochemical behaviour of $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ SOFC anodes*. Mat.-wiss. u. Werkstofftech, 2002, 33: p. 339-342.
- [38]. Skinner, S., J. Kilner, *Oxygen ion conductors*, Materials Today, 2003, 6(3): p. 30-37.
- [39]. Huang, J., L. Yang, R. Gao, Z. Mao, C. Wang, *A high-performance ceramic fuel cell with samarium doped ceria-carbonate composite electrolyte at low temperatures*, Electrochemistry Communications, 2006, 8(5): p. 785-789.
- [40]. Wang, J., M. Liu, M. Lin, *Oxygen reduction reactions in the SOFC cathode of Ag/CeO₂*, Solid State Ionics, 2006, 177(9-10): p. 939-947.
- [41]. Xu, X., C. Xia, G. Xiao, D. Peng, *Fabrication and performance of functionally graded cathodes for IT-SOFCs based on doped ceria electrolytes*, Solid State Ionics, 2005, 176(17-18): p. 1513-1520.
- [42]. Horita, T., T. Tsunoda, K. Yamaji, N. Sakai, T. Kato, H. Yokokawa, *Microstructures and oxygen diffusion at the LaMnO₃ film/yttria-stabilized zirconia interface*, Solid State Ionics, 2002, 152-153: p. 439-446.
- [43]. Ishihara, T., S. Fukui, H. Nishiguchi, Y. Takita, *Mixed electronic-oxide ionic conductor of BaCoO₃ doped with La for cathode of intermediate-temperature-operating solid oxide fuel cell*, Solid State Ionics, 2002, 152-153: p. 609-613.
- [44]. Lee, H., *Electrochemical characteristics of La_{1-x}Sr_xMnO₃ for solid oxide fuel cell*, Materials Chemistry and Physics, 2003, 77(3): p. 639-646.

- [45]. Huang, X., L. Pei, Z. Liu, Z. Lu, Y. Sui, Z. Qian, W. Su, *A study on PrMnO₃-based perovskite oxides used in SOFC cathodes*, Journal of Alloys and Compounds, 2002, 345(1-2): p. 265-270.
- [46]. Taniguchi, I., R. van Landschoot, J. Schoonman, *Fabrication of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃ thin films by electrostatic spray deposition*, Solid State Ionics, 2003, 156(1-2): p. 1-13.
- [47]. Chiba, R., F. Yoshimura, Y. Sakurai, *Properties of La_{1-y}Sr_yNi_{1-x}Fe_xO₃ as a cathode material for a low-temperature operating SOFC*, Solid State Ionics, 2002, 152-153: p. 575-582.
- [48]. Yu, H., K. Fung, *La_{1-x}Sr_xCuO_{2.5- δ} as new cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells*, Materials Research Bulletin, 2003, 38(2): p. 231-239.
- [49]. Simner, S., J. Bonnett, N. Canfield, K. Meinhardt, J. Shelton, V. Sprenkle, J. Stevenson, *Development of lanthanum ferrite SOFC cathodes*, Journal of Power Sources, 2003, 113(1): p. 1-10.
- [50]. Douvartzides, S., *PhD thesis: 'Ethanol utilization for generation of electricity in solid oxide fuel cells'*, in *Mechanical and Industrial Engineering*. 2003, University of Thessaly: Volos.
- [51]. Riess I., *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, ed. P. J. Gellings, 1997, Boca Raton, FL: CRC Press, pp.223-269.
- [52]. Stoukides M., *Solid-Electrolyte Membrane Reactors: Current Experience and Future Outlook*, Catal. Rev.—Sci. Eng., 2000, 42: p. 1-70.
- [53]. Kudo, T., *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*. P. J. Gellings and H. J. M. Bouwmeester ed. 1997, CRC Press, Boca Raton, FL., 195-222.
- [54]. Mogensen, M., D. Lybye, N. Bonanos, P.V. Hendriksen, F.W. Poulsen, *Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides*, Solid State Ionics, 2004, 174(1-4): p. 279-286.

- [55]. Ishihara, T., H. Matsuda, Y. Mizuhara, Y. Takita, *Improved oxygen ion conductivity of NdAlO₃ perovskite-type oxide by doping with Ga*, Solid State Ionics, 1994, 70-71 (Part 1): p. 234-238.
- [56]. Liu, Y., L. Lao, *Structural and electrical properties of ZnO-doped 8 mol% yttria-stabilized zirconia*, Solid State Ionics, 2006, 177(1-2): p. 159-163.
- [57]. Varanasi, C., C. Juneja, C. Chen, B. Kumar, *Electrical conductivity enhancement in heterogeneously doped scandia-stabilized zirconia*. Journal of Power Sources, 2005, 147(1-2): p. 128-135.
- [58]. Wang, S., T. Kato, S. Nagata, T. Kaneko, N. Iwashita, T. Honda, M. Dokiya, *Electrodes and performance analysis of a ceria electrolyte SOFC*, Solid State Ionics, 2002, 152-153: p. 477-484.
- [59]. Yashiro, K., S. Onuma, A. Kaimai, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki, K. Kawamura, T. Horita, H. Yokokawa, *Mass transport properties of Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂-[delta] at the surface and in the bulk*, Solid State Ionics, 2002, 152-153: p. 469-476.
- [60]. Arachi, Y., H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishai, *Electrical conductivity of the ZrO₂-Ln₂O₃ (Ln=lanthanides) system*, Solid State Ionics, 1999, 121(1-4): p. 133-139.
- [61]. Hirano, M., S. Watanabe, E. Kato, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, *Fabrication, electrical conductivity and mechanical properties of Sc₂O₃-doped tetragonal zirconia ceramics*, Solid State Ionics, 1998, 111 (1-2): p. 161-169.
- [62]. Mizutani, Y., M. Tamura, M. Kawai, O. Yamamoto, *Development of high-performance electrolyte in SOFC*, Solid State Ionics, 1994, 72(Part 2): p. 271-275.
- [63]. Weber, A., E. Ivers-Tiffée, *Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications*, Journal of Power Sources, 2004, 127(1-2): p. 273-283.
- [64]. Chen, L., C. Chen, D. Huang, Y. Lin, X. Chen, A. Jacobson, *High temperature electrical conductivity of epitaxial Gd-doped CeO₂ thin films*, Solid State Ionics, 2004, 175(1-4): p. 103-106.

- [65]. Marques, F., V. Kharton, E. Naumovich, A. Shaula, A. Kovalevsky, A. Yaremchenko, *Oxygen ion conductors for fuel cells and membranes: selected developments*, Solid State Ionics, 2006, 177(19-25): p. 1697-1703.
- [66]. Kharton, V., A. Viskup, F. Figueiredo, E. Naumovich, A. Yaremchenko, F. Marques, *Electron-hole conduction in Pr-doped Ce(Gd)O_{2- δ} by faradaic efficiency and emf measurements*, Electrochimica Acta, 2001, 46(18): p. 2879-2889.
- [67]. Kharton, V., A. Shaulo, A. Viskup, M. Avdeev, A. Yaremchenko, M. Patrakeev, A. Kurbakov, E. Naumovich, and F. Marques, *Perovskite-like system (Sr,La)(Fe,Ga)O_{3- δ} : structure and ionic transport under oxidizing conditions*, Solid State Ionics, 2002, 150(3-4): p. 229-243.
- [68]. Shaula, A., V. Kharton, F. Marques, *Oxygen ionic and electronic transport in apatite-type La_{10-x}(Si,Al)₆O_{2- δ}* , Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178(6): p. 2050-2061.
- [69]. Fukui, T., S. Ohara, K. Murata, H. Yoshida, K. Miura, T. Inagaki, *Performance of intermediate temperature solid oxide fuel cells with La(Sr)Ga(Mg)O₃ electrolyte film*, Journal of Power Sources, 2002, 106(1-2): p. 142-145.
- [70]. Yi, J., G. Choi, *Phase characterization and electrical conductivity of LaSr(GaMg)_{1-x}Mn_xO₃ system*, Solid State Ionics, 2002, 148(3-4): p. 557-565.
- [71]. Yamaji, K., T. Horita, N. Sakai, H. Yokokawa, *Comparison between La_{0.9}Ba_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85} and La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85} as SOFCs electrolytes*, Solid State Ionics, 2002, 152-153: p. 517-523.
- [72]. Singhal, S., *Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications*, Solid State Ionics, 2002, 152-153: p. 405-410.
- [73]. Larrondo, S., M. Vidal, B. Irigoyen, A. Craievich, D. Lamas, I. Fabregas, G. Lascalea, N. Reça, N. Amadeo, *Preparation and characterization of Ce/Zr mixed oxides and their use as catalysts for the direct oxidation of dry CH₄*, Catalysis Today, 2005, 107-108: p. 53-59.
- [74]. Georges, S., G. Parrou, M. Henault, J. Fouletier, *Gradual internal reforming of methane: A demonstration*, Solid State Ionics, In Press, Corrected Proof.

- [75]. Zhu, W., C. Xia, J. Fan, R. Peng, G. Meng, *Ceria coated Ni as anodes for direct utilization of methane in low-temperature solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, 2006, 160(2): p. 897-902.
- [76]. Bebelis, S., S. Neophytides, N. Kotsionopoulos, N. Triantafyllopoulos, M.T. Colomer, J. Jurado, *Methane oxidation on composite ruthenium electrodes in YSZ cells*, Solid State Ionics, 2006, 177(19-25): p. 2087-2091.
- [77]. Kikuchi, R., N. Koashi, T. Matsui, K. Eguchi, T. Norby, *Novel anode materials for multi-fuel applicable solid oxide fuel cells*, Journal of Alloys and Compounds, 2006, 408-412: p. 622-627.
- [78]. Hecht, E., G. Gupta, H. Zhu, A. Dean, R. Kee, L. Maier, O. Deutschmann, *Methane reforming kinetics within a Ni-YSZ SOFC anode support*, Applied Catalysis A: General, 2005, 295(1): p. 40-51.
- [79]. Lin, Y., Z. Zhan, J. Liu, S. Barnett, *Direct operation of solid oxide fuel cells with methane fuel*, Solid State Ionics, 2005, 176(23-24): p. 1827-1835.
- [80]. Horita, T., Y. Xiong, H. Kishimoto, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa, *Application of Fe-Cr alloys to solid oxide fuel cells for cost-reduction: Oxidation behavior of alloys in methane fuel*, Journal of Power Sources, 2004, 131(1-2): p. 293-298.
- [81]. Sauvet, A., J. Irvine, *Catalytic activity for steam methane reforming and physical characterisation of $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ni_yO_{3-\delta}$* , Solid State Ionics, 2004, 167(1-2): p. 1-8.
- [82]. Ramirez-Cabrera, E., A. Atkinson, D. Chadwick, *Catalytic steam reforming of methane over $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x}$* , Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 47(2): p. 127-131.
- [83]. Hibino, T., A. Hashimoto, M. Yano, M. Suzuki, M. Sano, *Ru-catalyzed anode materials for direct hydrocarbon SOFCs*, Electrochimica Acta, 2003, 48(17): p. 2531-2537.
- [84]. Liu, J., S. Barnett, *Operation of anode-supported solid oxide fuel cells on methane and natural gas*, Solid State Ionics, 2003, 158(1-2): p. 11-16.
- [85]. Ridler D., *Steam reforming*. Catalyst Handbook, 1996, London, Manson Publish. Ltd.

-
- [86]. Clarke, S., A. Dicks, K. Pointon, T. Smith, A. Swann, *Catalytic aspects of the steam reforming of hydrocarbons in internal reforming fuel cells*, *Catalysis Today*, 1997, 38(4): p. 411-423.
- [87]. Freni, S., S. Cavallaro, *Catalytic partial oxidation of methane in a molten carbonate fuel cell*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 1999, 24(1): p. 75-82.
- [88]. Demin, A., V. Alderucci, I. Ielo, G. Fadeev, G. Maggio, N. Giordano, V. Antonucci, *Thermodynamic analysis of methane fuelled solid oxide fuel cell system*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 1992, 17(6): p. 451-458.
- [89]. Demin, A., P. Tsiakaras, V. Sobyenin, S. Hramova, *Thermodynamic analysis of a methane fed SOFC system based on a protonic conductor*, *Solid State Ionics*, 2002, 152-153: p. 555-560.
- [90]. Assabumrungrat, S., N. Laosiripojana, P. Piroonlerkgul, *Determination of the boundary of carbon formation for dry reforming of methane in a solid oxide fuel cell*, *Journal of Power Sources*, In Press, Corrected Proof.
- [91]. Zhang, Q., X. Li, K. Asami, S. Asaoka, K. Fujimoto, *Synthesis of LPG from synthesis gas*, *Fuel Processing Technology*, 2004, 85(8-10): p. 1139-1150.
- [92]. Lwin, Y., W. Daud, A. Mohamad, Z. Yaakob, *Hydrogen production from steam-methanol reforming: thermodynamic analysis*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2000, 25(1): p. 47-53.
- [93]. Assabumrungrat, S., N. Laosiripojana, V. Pavarajarn, W. Sangtongkitcharoen, A. Tangjitmatee, P. Prasertdam, *Thermodynamic analysis of carbon formation in a solid oxide fuel cell with a direct internal reformer fuelled by methanol*, *Journal of Power Sources*, 2005, 139(1-2): p. 55-60.
- [94]. Kobayashi, H., N. Takezawa, C. Minochi, *Methanol-reforming reaction over copper-containing catalysts—The effects of anions and copper loading in the preparation of the catalysts by kneading method*, *Journal of Catalysis*, 1981, 69(2): p. 487-494.

- [95]. Takahashi, K., N. Takezawa, H. Kobayashi, *The mechanism of steam reforming of methanol over a copper-silica catalyst*, Applied Catalysis, 1982, 2(6): p. 363-366.
- [96]. Takezawa, N., H. Kobayashi, A. Hirose, M. Shimokawabe, K. Takahashi, *Steam reforming of methanol on copper-silica catalysts; effect of copper loading and calcination temperature on the reaction*, Applied Catalysis, 1982, 4(2): p. 127-134.
- [97]. Peppley, B., J. Amphlett, L. Kearns, R. Mann, *Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃. Part 1: the reaction network*, Applied Catalysis A: General, 1999, 179(1-2): p. 21-29.
- [98]. Peppley, B., J. Amphlett, L. Kearns, R. Mann, *Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts, Part 2. A comprehensive kinetic model*, Applied Catalysis A: General, 1999, 179(1-2): p. 31-49.
- [99]. Houteit, A., H. Mahzoul, P. Ehrburger, P. Bernhardt, P. Legare, F. Garin, *Production of hydrogen by steam reforming of methanol over copper-based catalysts: The effect of cesium doping*, Applied Catalysis A: General, In Press, Corrected Proof.
- [100]. Zhou, W., B. Zhou, W. Li, Z. Zhou, S. Song, G. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, M. Goula, P. Tsiakaras, *Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts*, Journal of Power Sources, 2004, 126(1-2): p.16-22.
- [101]. Song, S., W. Zhou, Z. Liang, R. Cai, G. Sun, Q. Xin, V. Stergiopoulos, P. Tsiakaras, *The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs*, Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 55(1): p. 65-72.
- [102]. Song, S., Z. Liang, W. Zhou, G. Sun, Q. Xin, V. Stergiopoulos, P. Tsiakaras, *Direct methanol fuel cells: The effect of electrode fabrication procedure on MEAs structural properties and cell performance*, Journal of Power Sources, 2005, 145(2): p. 495-501.
- [103]. Perry R., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th ed. 1997, USA, McGraw-Hill.
- [104]. Poulianitis C., S., Kontou S., P. Tsiakaras, *Electricity from ethanol fed SOFCs: a technological approach for sustainable development and economic benefits. Proceedings of 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy and Industry and Climate protection*, 2004, Rome, Italy.

- [105]. Mielenz, J., *Ethanol production from biomass: technology and commercialization status*. Current Opinion in Microbiology, 2001, 4(3): p. 324-329.
- [106]. Poulianitis C., P. Tsiakaras, *21st Century Scenario for Biomass and Fuel Cells Utilization. Proceedings of Proceedings of 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy and Industry and Climate protection*, 2004, Rome.
- [107]. Douvartzides, S., F. Coutelieris, A. Demin, P. Tsiakaras, *Fuel Options for Solid Oxide Fuel Cells: a Thermodynamic Analysis*, AIChE Journal, 2003, 49(1): p. 248-257.
- [108]. Douvartzides, S., P. Tsiakaras, *Catalytic and electrocatalytic oxidation of ethanol over a $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ perovskite-type catalyst*, Solid State Ionics, 2000, 136-137: p. 849-855.
- [109]. Tsiakaras, P., A. Demin, *Thermodynamic analysis of a solid oxide fuel cell system fuelled by ethanol*, Journal of Power Sources, 2001, 102(1-2): p. 210-217.
- [110]. Tsiakaras, P., S. Douvartzides, A. Demin, V. Sobyenin, *The oxidation of ethanol over Pt catalyst-electrodes deposited on ZrO₂ (8 mol% Y₂O₃)*, Solid State Ionics, 2002, 152-153: p. 721-726.
- [111]. Galvita, V., V. Belyaev, A. Frumin, A. Demin, P. Tsiakaras, V. Sobyenin, *Performance of a SOFC fed by ethanol reforming products*, Solid State Ionics, 2002, 152-153: p. 551-554.
- [112]. Douvartzides, S., F. Coutelieris, P. Tsiakaras, *On the systematic optimization of ethanol fed SOFC-based electricity generating systems in terms of energy and exergy*, Journal of Power Sources, 2003, 114(2): p. 203-212.
- [113]. Kirillov, S., P. Tsiakaras, I. Romanova, *Adsorption and oxidation of methanol and ethanol on the surface of metallic and ceramic catalysts*, Journal of Molecular Structure, 2003, 651-653: p. 365-370.
- [114]. Coutelieris, F., S. Douvartzides, P. Tsiakaras, *The importance of the fuel choice on the efficiency of a solid oxide fuel cell system*, Journal of Power Sources, 2003, 123(2): p. 200-205.

-
- [115]. Douvartzides, S., F. Coutelieres, A. Demin, P. Tsiakaras, *Electricity from ethanol fed SOFCs: the expectations for sustainable development and technological benefits*, International Journal of Hydrogen Energy, 2004, 29(4): p. 375-379.
- [116]. Ormerod, R., *Fuels and Fuel Processing in SOFCs*, Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals and Applications, Chapter 12, 2003, Elsevier.
- [117]. Laosiripojana, N., S. Assabumrungrat, *Catalytic steam reforming of methane, methanol, and ethanol over Ni/YSZ: The possible use of these fuels in internal reforming SOFC*, Journal of Power Sources, 2007, 163(2): p. 943-951.
- [118]. Xia, X., H. Liess, T. Iwasita, *Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997, 437(1-2): p. 233-240.
- [119]. Hitmi, H., E. Belgsir, J. Leger, C. Lamy, R. Lezna, *A kinetic analysis of the electro-oxidation of ethanol at a platinum electrode in acid medium*, Electrochimica Acta, 1994, 39(3): p. 407-415.
- [120]. Iwasita, T., R. Dalbeck, E. Pastor, X. Xia, *Progress in the study of electrocatalytic reactions of organic species*, Electrochimica Acta, 1994, 39(11-12): p. 1817-1823.
- [121]. Lamy, C., S. Rousseau, E. Belgsir, C. Coutanceau, J. Leger, *Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts*, Electrochimica Acta, 2004, 49(22-23): p. 3901-3908.
- [122]. Jiang, Y., A., Virkar, *A high performance anode supported solid oxide fuel cell operating on direct alcohol*, Journal of Electrochemical Society, 2001, 148(7): p. A706-709.
- [123]. Sasaki, K., K. Watanabe, Y. Teraoka, *Direct-Alcohol SOFCs: Current-Voltage Characteristics and Fuel Gas Compositions*, Journal of Electrochemical Society, 2004, 151(7): p. A965-A970.
- [124]. Saunders, G., J. Preece, K. Kendall, *Formulating liquid hydrocarbon fuels for SOFCs*, Journal of Power Sources, 2004, 131(1-2): p. 23-26.

-
- [125]. Assabumrungrat, S., V. Pavarajarn, S. Charojrochkul, N. Laosiripojana, *Thermodynamic analysis for a solid oxide fuel cell with direct internal reforming fueled by ethanol*, Chemical Engineering Science, 2004, 59(24): p. 6015-6020.
- [126]. Jamsak, W., S. Assabumrungrat, P. Douglas, N. Laosiripojana, S. Charojrochkul, *Theoretical performance analysis of ethanol-fuelled solid oxide fuel cells with different electrolytes*, Chemical Engineering Journal, 2006, 119(1): p. 11-18.
- [127]. Poulianitis, C., V. Maragkou, R. Cai, S. Song, P. Tsiakaras, *Preliminary Attempts to Direct Ethanol Solid Oxide Fuel Cells (DESOFC)*, *Proceedings of International Hydrogen Energy Congress and Exhibition 2005*, 13-15 July 2005, Istanbul, Turkey.
- [128]. Poulianitis, C., V. Maragou, A. Yan, S. Song, P. Tsiakaras, *Investigation of the Reaction of Ethanol-Steam Mixtures in an YSZ Electrochemical Reactor Operated in a Fuel Cell Mode*, Journal of Fuel Cell Science and Technology, 2006, 3.
- [129]. Mat, M., X. Liu, Z. Zhu, B. Zhu, *Development of cathodes for methanol and ethanol fuelled low temperature (300-600°C) solid oxide fuel cells*, International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(7): p. 796-801.
- [130]. Ye, X., B. Huang, S. Wang, Z. Wang, L. Xiong, T. Wen, *Preparation and performance of a Cu-CeO₂-ScSZ composite anode for SOFCs running on ethanol fuel*, Journal of Power Sources, 2007, 164(1): p. 203-209.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

3.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε. Πιο συγκεκριμένα, το κεφάλαιο περιλαμβάνει το σύστημα τροφοδοσίας των αερίων, την περιγραφή του συστήματος αντιδραστήρα-κυψελίδας καυσίμου, το σύστημα ανάλυσης των αντιδρώντων και προϊόντων και την ηλεκτρική εγκατάσταση της διάταξης.

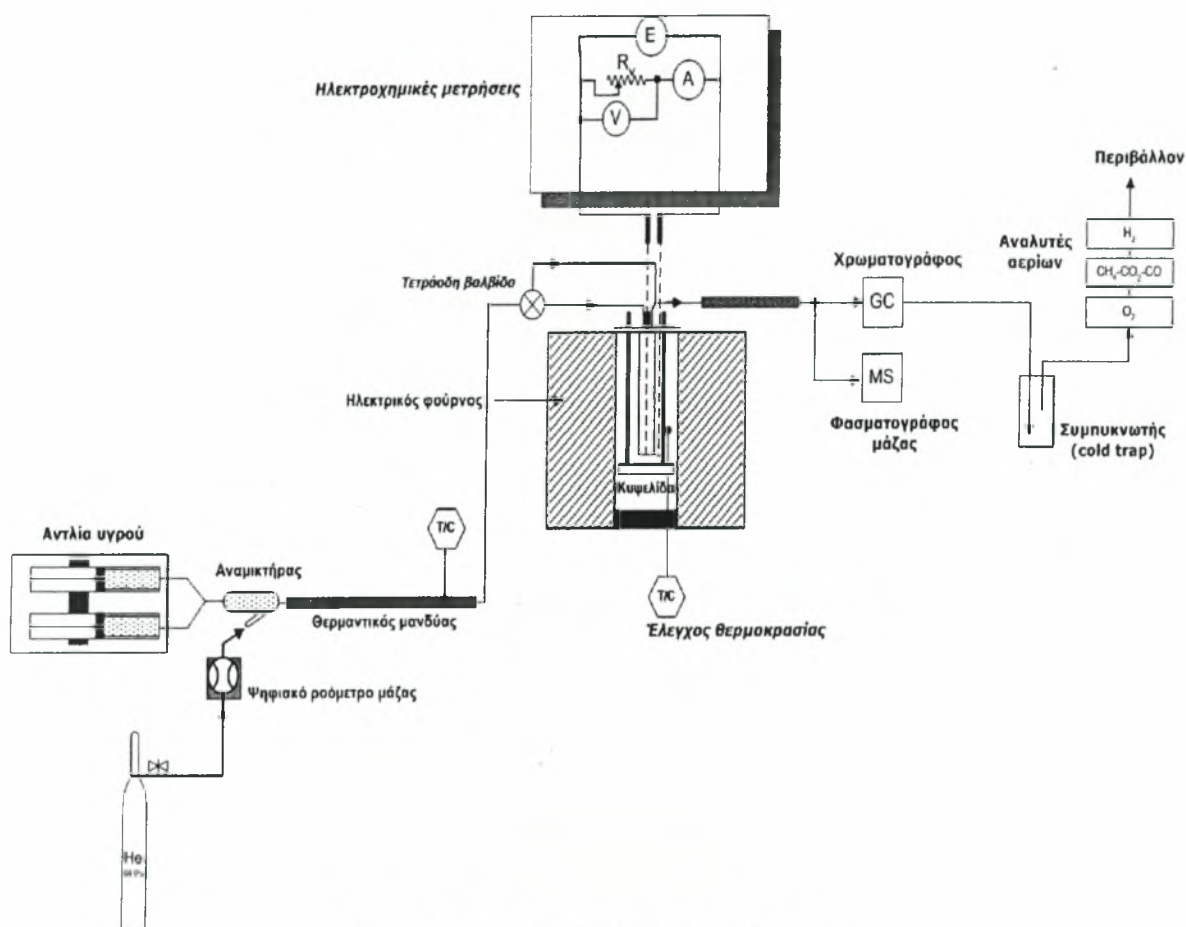
3.2 Πειραματική διάταξη

Στο Σχήμα 3-1, φαίνεται το γενικό οργανόγραμμα της διάταξης και στο κείμενο που ακολουθεί αναλύονται τα σημαντικότερα τμήματα αυτής και περιγράφεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε.



Σχήμα 3-1 Οργανόγραμμα πειραματικής διάταξης.

Πιο αναλυτικά η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 3-2. Όπως παρατηρεί κανείς χρησιμοποιείται ήλιο ή άζωτο υψηλής καθαρότητας ως φέρον αέριο, η ροή του οποίου ελέγχεται μέσω των ψηφιακών ροομέτρων μάζας.



Σχήμα 3-2 Απεικόνιση πειραματικής διάταξης.

Για την τροφοδοσία του αντιδραστήρα, χρησιμοποιείται είτε διάταξη κορεστή που περιλαμβάνει το μίγμα του καυσίμου (αιθανόλη-νερό) είτε μια αντλία υγρού. Στη συνέχεια το φέρον αέριο κορένεται με ατμούς αιθανόλης και νερού και τροφοδοτεί τον αντιδραστήρα. Για την ανάλυση των αντιδρώντων συστατικών (αιθανόλη-νερό) υπάρχει η δυνατότητα μέσω τετράπορτης βαλβίδας, η επιλογή της θέσεως παράκαμψης του αντιδραστήρα (by-pass). Τα αντιδρώντα εισέρχονται στον αντιδραστήρα (ή κυψελίδα καυσίμου) ο οποίος είναι τοποθετημένος σε ηλεκτρικό φούρνο για την παροχή της απαιτούμενης θερμότητας της αντίδρασης. Τα προϊόντα της αντίδρασης οδηγούνται προς ανάλυση στο χρωματογράφο και στο φασματογράφο, καθώς επίσης και στους αναλυτές αερίων. Επίσης, στο παραπάνω σχήμα διακρίνεται και το σύστημα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων που αποτελείται από έναν ηλεκτροχημικό σταθμό AMEL5000.

3.3 Σύστημα τροφοδοσίας

Το σύστημα τροφοδοσίας διακρίνεται από τα στοιχεία που συνοψίζονται στον Πίνακα 3-1:

Πίνακας 3-1 Σύνοψη στοιχείων συστήματος τροφοδοσίας.

Στοιχεία	Λειτουργία
Φιάλες αερίων (υπό πίεση 200 atm)	Παροχή φέροντος αερίου (He ή N ₂)
Δίκτυο χαλύβδινων σωληνώσεων 1/8"	
Θερμαντικός μανδύας επένδυσης σωληνώσεων	Απαραίτητη θερμότητα εξάτμισης των αντιδρώντων, αποφυγή συμπυκνώματος
Ψηφιακά ροόμετρα μάζας (Digital Mass Flow Controllers)	Έλεγχος παροχής τροφοδοσίας της κυψελίδας καυσίμου
Σύστημα κορεσμού (χρήση κορεστή ή αντλίας υγρού)	Κορεσμός φέροντος αερίου με ατμούς μίγματος αιθανόλης/νερού
Σύστημα συμπύκνωσης ατμών (συμπυκνωτής)	Συμπύκνωση ατμών αιθανόλης, ακεταλδεϋδη κλπ. και υδρατμών προς αποφυγή εισόδου στο σύστημα αναλυτών αερίων/ αποφυγή συμπυκνώματος
Ροόμετρο φυσαλίδας	Χειροκίνητος έλεγχος παροχής τροφοδοσίας

3.3.1 Ψηφιακά ροόμετρα μάζας

Για τον έλεγχο της ροής των αερίων χρησιμοποιήθηκαν ψηφιακά ροόμετρα μάζας (*Digital Mass Flow Controllers*) *Brooks 5850S* της εταιρείας *Brooks Instrument B.V.* Η επιλογή ψηφιακών ροόμετρων, σε σύγκριση με αυτή των αναλογικών, εξασφαλίζει υψηλότερη ακρίβεια στον έλεγχο της ροής των αερίων, ευκολία στο χειρισμό τους κι άμεση επικοινωνία με ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω σειριακής θύρας με πρωτόκολλο επικοινωνίας RS-232C. Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν το *Brooks Smart DDE*, συμβατό με πλατφόρμα MS-Windows 95/98.

3.4 Σύστημα αντιδραστήρα – κυψελίδας καυσίμου

Ο Πίνακας 3-2 συνοψίζει τα στοιχεία που αποτελούν το σύστημα αντιδραστήρα-κυψελίδας καυσίμου.

Πίνακας 3-2 Σύνοψη στοιχείων συστήματος αντιδραστήρα- κυψελίδας καυσίμου.

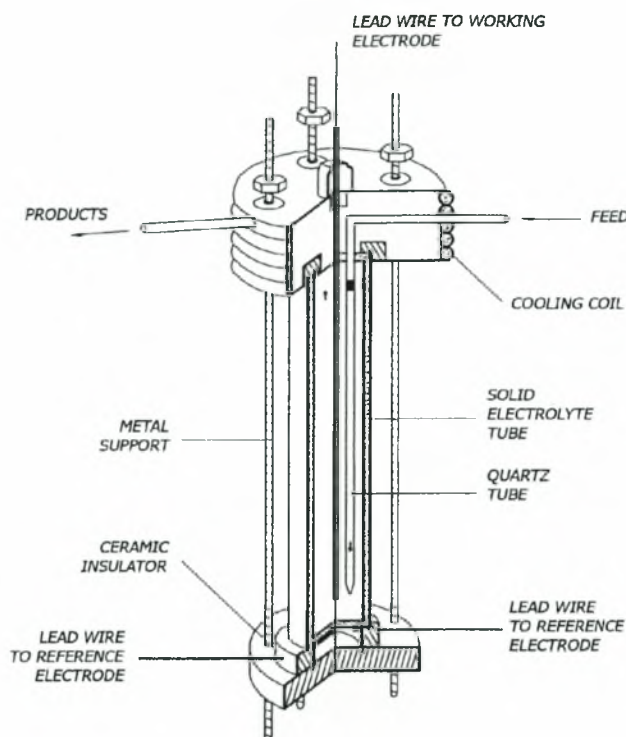
Στοιχεία	Χαρακτηριστικά
Αντιδραστήρες – κυψελίδες καυσίμου	
1. κεραμικός σωλήνας από YSZ (tubular fuel cell)	Εξωτερική διάμετρος: 18.2 mm Εσωτερική διάμετρος: 15.2 mm; Ύψος: 16 mm Σύσταση: 8%mol YSZ; Ηλεκτρόδια: Ag και/ή Pt
2. διπλός σωλήνας από Al ₂ O ₃ (tubular fuel cell)	Εξωτερική διάμετρος: 21.0 mm Εσωτερική διάμετρος: 16.3 mm Ύψος θαλάμου: 25 mm Ηλεκτρόδια: Ni (άνοδος) - LSM (κάθοδος)
3. κεραμικός σωλήνας από YSZ (tubular fuel cell)	Ηλεκτρόδια: PtCe (άνοδος) - PtPr (κάθοδος) Εξωτερική διάμετρος: 10.75 mm; Εσωτερική διάμετρος: 9.25 mm; Ύψος: 15 mm
Ηλεκτρικός φούρνος	Ονομαστική ισχύς: 1200 W; T _{max} : 1200°C
Ρυθμιστής ηλεκτρικής τάσης	Variac Regulating Transformer; V _{out} : 0-240 V
Ρυθμιστής θερμοκρασίας	PID Controller, JUMO dTRON 04.1
Θερμοστοιχείο	Τύπου K

3.4.1 Κυψελίδες καυσίμου

Χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές κυψελίδες καυσίμου: τύπου I, τύπου II και τύπου III, οι οποίες τροφοδοτήθηκαν απευθείας με αιθανόλη. Η κυψελίδα τύπου I, έπαιξε αρχικά το ρόλο ενός αντιδραστήρα για τη μελέτη της αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό και κατόπιν έγινε λειτουργία κυψελίδας καυσίμου (*fuel cell mode*).

3.4.1.1 Κυψελίδα τύπου I

Ο αντιδραστήρας (που έπειτα λειτούργησε ως κυψελίδα καυσίμου) στον οποίο πραγματοποιήθηκαν οι πειραματικές μετρήσεις, φαίνεται χαρακτηριστικά στο Σχήμα 3-3. Ο αντιδραστήρας είναι ένας κεραμικός σωλήνας με εξωτερική διάμετρο 18.2 mm, εσωτερική 15.2 mm, ύψος 16mm και είναι κατασκευασμένος από ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια (8%mol Y₂O₃ σε ZrO₂). Διακρίνεται η είσοδος των αντιδρώντων που οδηγούνται στον πυθμένα του σωλήνα μέσω ενός σωλήνα κατασκευασμένο από *quartz*, για να αντέχει σε υψηλές θερμοκρασίες.



Σχήμα 3-3 Κυψελίδα καυσίμου στερεού οξειδίου τύπου I.

Το εσωτερικό μέρος του αντιδραστήρα αποτελούσε την άνοδο, ενώ η εξωτερική επιφάνεια ήταν εκτεθειμένη στον αέρα και αποτελούσε την κάθοδο της κυψελίδας. Στην εσωτερική πλευρά του πυθμένα προσαρμόστηκε καταλυτική επίστρωση από Pt ή Ag, ανάλογα κάθε φορά με το είδος του πειράματος. Στην περίπτωση ηλεκτροχημικών μετρήσεων, η εξωτερική πλευρά του πυθμένα «βάφτηκε» με Pt ή Ag, κατασκευάζοντας τα ηλεκτρόδια μέτρησης (*counter*) και αναφοράς (*reference*). Ο ήδη «βαμμένος» εσωτερικός πυθμένας αποτέλεσε το ηλεκτρόδιο εργασίας (*working*). Το όλο σύστημα του σωλήνα στερεώθηκε σε μεταλλικό στέλεχος το οποίο στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε ηλεκτρικό φούρνο. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκε με θερμοστοιχείο τύπου K, κατάλληλο για μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (-200 έως 1200°C).

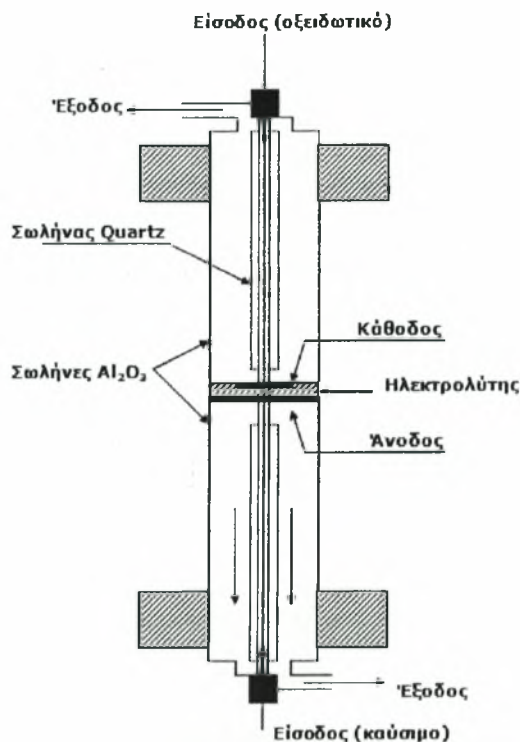
Πίνακας 3-3 Κυριότεροι τύποι θερμοστοιχείων [1].

Τύπος Θερμοστοιχείου	Θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας
J	0 - 750°C
K	-200 - 1250°C
T	-200 - 350°C
E	-200 - 900°C
N	-270 - 1300°C
R	0 - 1450°C
S	0 - 1450 °C

Η λειτουργία του θερμοστοιχείου βασίζεται στο φαινόμενο *Peltier* [2], όπου εμφανίζεται διαφορά δυναμικού, όταν δύο ανόμοια μέταλλα βρίσκονται σε επαφή.

3.4.1.2 Κυψελίδα τύπου II

Η κυψελίδα τύπου II αφορά μια διάταξη διπλού θαλάμου (*double-chamber*) που αποτελείται από δύο σωλήνες κατασκευασμένους από αλούμινα (Al_2O_3) με μήκος 250 mm ο καθένας.

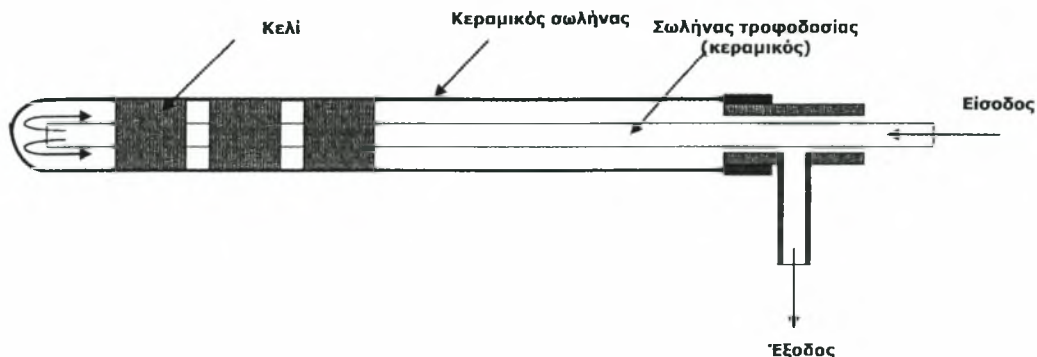


Σχήμα 3-4 Κυψελίδα καυσίμου στερεού οξειδίου τύπου II.

Ο πάνω σωλήνας αποτέλεσε το κανάλι τροφοδοσίας της καθόδου με αέρα ή καθαρό οξυγόνο, ενώ ο κάτω αποτέλεσε το κανάλι τροφοδοσίας με αέριο μίγμα αιθανόλης-νερού. Η κατηγορία αυτή της κυψελίδας ανήκει στο λεγόμενο «*anode-supported cell*» (υποστηριζόμενο από την άνοδο) και η λεπτομερής κατασκευή και λειτουργία της κυψελίδας περιγράφεται στο Κεφάλαιο 7, που περιλαμβάνει και τα πειραματικά αποτελέσματα της λειτουργίας της και τον σχολιασμό τους.

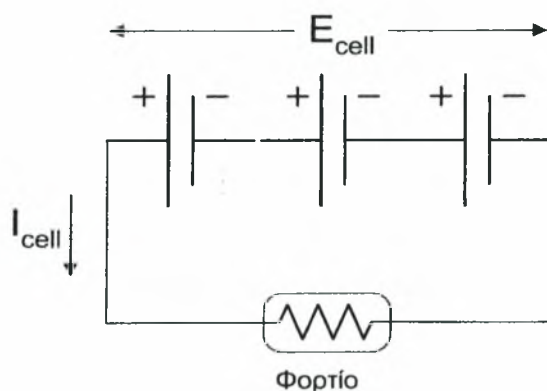
3.4.1.3 Κυψελίδα τύπου III

Ο τρίτη κατά σειρά κυψελίδα καυσίμου (τύπου III) που μελετήθηκε, φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 3-5 και αποτελεί μια κυψελίδα στερεού οξειδίου, κυλινδρικής γεωμετρίας, τύπου «*electrolyte – supported cell*». Η κυψελίδα είναι κλειστή στο ένα της άκρο (*bottom-ended*), ενώ περιλαμβάνει ένα μικρότερο κεραμικό σωλήνα στο εσωτερικό που αποτελεί το κανάλι τροφοδοσίας του καυσίμου.



Σχήμα 3-5 Κυψελίδα καυσίμου στερεού οξειδίου τύπου III.

Η κυψελίδα αυτή περιλαμβάνει 3 κελιά συνδεδεμένα μεταξύ τους σε σειρά, όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 3-6 που αντιπροσωπεύει το ηλεκτρικό ανάλογο. Αναλυτικότερη περιγραφή της διάταξης και της λειτουργίας της πραγματοποιείται στο Κεφάλαιο 8.



Σχήμα 3-6 Ανάλογο ηλεκτρικό κύκλωμα της κυψελίδας τύπου III.

3.5 Σύστημα ανάλυσης

Το σύστημα με το οποίο πραγματοποιήθηκε η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων αποτελείται από τις εξής συσκευές:

Πίνακας 3-4 Σύνοψη στοιχείων συστήματος ανάλυσης.

Στοιχεία	Χαρακτηριστικά
Χρωματογράφος αέριας ανάλυσης	Τύπος: GC -14B Shimadzu (TCD/FID) Ονομαστική ισχύς: 2200W Τάση λειτουργίας: 230V (στα 50-60 Hz)
Φασματογράφος μάζας	OmniStar MS 200: Balzers Instruments
Αναλυτές αερίων	Hartmann-Braun: Advance Optima Caldos-17 [Ανάλυση H ₂] Uras-14 [Ανάλυση CO-CO ₂ -CH ₄] Magnos-16 [Ανάλυση O ₂]
Ηλεκτροχημικός σταθμός	Τύπος: AMEL 5000

3.5.1 Αέριος χρωματογράφος

Για την ανάλυση των συστατικών χρησιμοποιήθηκε χρωματογράφος τύπου *Shimadzu (GC-14B) TCD/FID*, εφοδιασμένος με στήλη *Porapak-N 1/8*.

3.5.1.1 Αρχή λειτουργίας χρωματογράφου

Ο αέριος χρωματογράφος λειτουργεί σύμφωνα με τις βασικές αρχές της χρωματογραφίας η οποία είναι μια φυσικοχημική μέθοδος διαχωρισμού ουσιών και με την οποία οι ουσίες που πρόκειται να διαχωριστούν κατανέμονται μεταξύ δυο φάσεων. Μια από τις φάσεις αυτές είναι ακίνητη (πληρωτικό υλικό της στήλης) και έχει αυξημένες προσροφητικές ικανότητες, ενώ η άλλη είναι κινητή και πάντα αέρια (φέρων αέριο και προς ανάλυση δείγμα). Η τεχνική της χρωματογραφίας στηρίζεται στη σχετική κίνηση των παραπάνω φάσεων και ο διαχωρισμός των συστατικών του δείγματος στηρίζεται, κυρίως, στις διαφορετικές προσροφητικές ικανότητές τους πάνω στη στερεή και ακίνητη φάση. Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται διακρίνονται στους α) ανιχνευτές θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και στους β) ανιχνευτές ιονίζουσας φλόγας (FID). Τα βασικά τμήματα του TCD αέριου χρωματογράφου είναι α) ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD), β) οι χρωματογραφικές στήλες και γ) το φέρον αέριο (συνήθως He).

3.5.1.2 Χρωματογραφικές στήλες

Στους χρωματογράφους περιέχονται μία ή περισσότερες χρωματογραφικές στήλες που χρησιμεύουν για τον ποιοτικό διαχωρισμό των συστατικών του κάθε μίγματος. Η επιλογή των στηλών εξαρτάται από το είδος των συστατικών των μιγμάτων που πρόκειται να αναλυθούν (εστέρες, πεπτίδια, διάφορα είδη υδρογονανθράκων και αλκοολών κτλ). Οι χρωματογραφικές στήλες είναι σωληνοειδείς αγωγοί που μπορεί να περιέχουν υγρό, πορώδες ή πολυμερές υλικό. Τα υλικά αυτά έχουν την ικανότητα να διαχωρίζουν τους διαφορετικούς τύπους μορίων, όπως το διηθητικό χαρτί. Το φέρον αέριο που συνήθως είναι κάποιο αδρανές αέριο όπως το αργό (Ar), το ήλιο (He) και το άζωτο (N₂), ωθεί το αέριο μίγμα να περάσει μέσα από τις στήλες με την επιβολή πίεσης. Εκεί το υλικό πλήρωσης επιτρέπει στα μικρότερα μόρια να φτάνουν γρηγορότερα στον αναλυτή από ότι τα μεγαλύτερα γιατί συναντούν μικρότερη αντίσταση.

Στην πειραματική διάταξη χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος τύπου *Shimadzu GC-14B TCD/FID*, εφοδιασμένος με στήλη *Porapak Q ή N*, κατάλληλη για ανάλυση αλκοολών και ελαφρών υδρογονανθράκων. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των συστατικών γίνεται με βάση το συνολικό τους βάρος και σύμφωνα με το μέγεθος του ηλεκτρικού σήματος που

προκύπτει με αριθμητική ολοκλήρωση της κορυφής σχήματος για το κάθε συστατικό. Η βαθμονόμηση που απαιτείται γίνεται με χρήση δοκιμαστικού αερίου ή με χρήση πρότυπου μίγματος που περιέχει τα προς ανάλυση αέρια σε γνωστή αναλογία. Σημαντικό ρόλο στη βαθμονόμηση έχουν οι αέριοι αναλυτές, οι οποίοι βρίσκονται σε σειρά με τον χρωματογράφο.

3.5.2 Σύστημα αναλυτών αερίων

Το σύστημα ανάλυσης αποτελείται από τρεις αναλυτές τύπου Hartman & Braun (*Caldos 17, Uras 14, Magnos 16*). Για τη βαθμονόμηση τους εισάγεται πρότυπο μίγμα αερίων γνωστής σύστασης στην είσοδο του αναλυτή και έτσι εισάγεται στη συσκευή το πρότυπο ποσοστό με βάση το οποίο υπολογίζονται στη συνέχεια όλα τα ποσοστά του συγκεκριμένου στοιχείου. Μπορούν να χαρακτηριστούν ιδανικά εργαλεία για την παρακολούθηση μεταβολών σε συγκεντρώσεις αερίων που παίρνουν μέρος σε χημικές αντιδράσεις και παρέχουν υψηλή ακρίβεια και γρήγορη απόκριση σε μεταβολές συστάσεων. Επίσης, οι αναλυτές αυτοί είναι πολύ χρήσιμοι στη βαθμονόμηση άλλων πιο σύνθετων οργάνων, όπως είναι ο χρωματογράφος αερίων.

3.5.2.1 Αρχή λειτουργίας αναλυτών αερίων

Η αρχή λειτουργίας καθενός από τους παραπάνω αναλυτές βασίζεται στην εκμετάλλευση ενός συγκεκριμένου και μοναδικού χαρακτηριστικού του αερίου.

Για τη μέτρηση του H_2 χρησιμοποιείται ο αναλυτής *Caldos-17* που βασίζεται στην ειδική θερμική αγωγιμότητα του αερίου. Η διάταξη αποτελείται από δυο θερμαινόμενες κυψέλες (από την κυψέλη δείγματος και την κυψέλη αναφοράς) όπου θερμαίνονται τα ρεύματα δυο αερίων και ανιχνεύεται η θερμοκρασιακή τους ανισορροπία. Για τη μέτρηση των CO , CO_2 , και CH_4 χρησιμοποιείται ο αναλυτής *Uras-14* που βασίζεται στο μήκος κύματος υπέρυθρης ακτινοβολίας που απορροφάται από τα αέρια αυτά. Ο αναλυτής *Uras-14* χρησιμοποιεί τη μέθοδο NDIR (*Non-Dispersive Infrared Absorption*) για τον προσδιορισμό της σύστασης του μίγματος σε μονοξείδιο, διοξείδιο και μεθάνιο. Εξαιτίας της διπολικής τους ροπής τα μόρια των αερίων αλληλεπιδρούν με την υπέρυθη ακτινοβολία σε κάποια συγκεκριμένα μήκη κύματος. Εάν η απορροφούμενη ακτινοβολία βρίσκεται στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος τα αέρια χρωματίζονται. Για τα περισσότερα αέρια το ποσό της απορρόφησης στην υπέρυθη περιοχή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ακριβή υπολογισμό της συγκέντρωσης του αερίου ακόμα και παρουσία άλλων αερίων. Όμως τα μόνο-ατομικά αέρια, όπως το ήλιο καθώς και τα αέρια των οποίων τα άτομα περιέχουν έναν τύπο ατόμων, όπως το άζωτο, το υδρογόνο και το οξυγόνο, είναι σχεδόν πάντα διαφανή στην υπέρυθη περιοχή και συνεπώς ο αναλυτής δεν έχει

τη δυνατότητα ανάλυσής τους. Τέλος, για τη μέτρηση του O_2 χρησιμοποιείται ο αναλυτής *Magnos-16* που βασίζεται στην παραμαγνητική ευαισθησία του οξυγόνου.

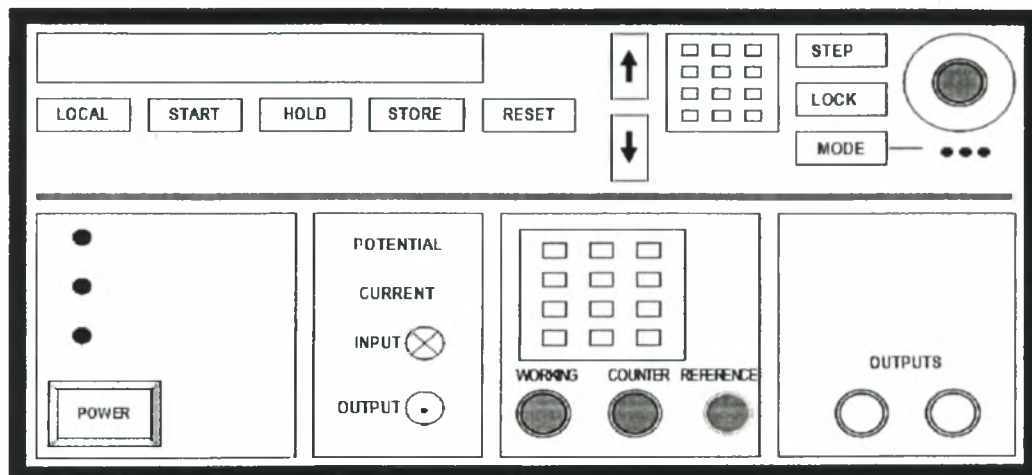
3.5.3 Φασματογράφος μάζας

Η φασματομετρία μάζας είναι μία ευαίσθητη τεχνική για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό χημικών ενώσεων. Βασίζεται στον διαχωρισμό των μαζών φορτισμένων σωματιδίων, κυρίως των κατιόντων με την βοήθεια κατάλληλης διάταξης. Ο ιονισμός των μορίων γίνεται με διάφορες τεχνικές, με συνηθέστερες τις α) ηλεκτρονιακή πρόσκρουση (*Electron impact ionization, EI*) με ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια σε ηλεκτρικό πεδίο, β) φωτοϊονισμός (*Photoionization, PI*), με την βοήθεια φωτός στην υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και γ) χημικός ιονισμός (*Chemical ionization, CI*), μέσω κρούσεως με άλλα ιόντα. Ο προσδιορισμός της μοριακής μάζας διευκολύνεται από τη λήψη του κατιόντος της χημικής ένωσης (μητρικό ιόν), που προϋποθέτει την επιβιωσιμότητα του συγκεκριμένου κατιόντος. Επιπλέον, σε περιπτώσεις ανάλυσης χημικών ενώσεων με ίδιο μοριακό βάρος ή ισομερών, η διάσπαση του αρχικού μητρικού ιόντος σε ιόντα μικρότερης μάζας, δίνει πληροφορίες για την δομή των χημικών ενώσεων. Ο φασματογράφος μάζας αποτελείται από τα ακόλουθα βασικά τμήματα: α) περιοχή ιονισμού β) το φίλτρο μαζών και γ) τον ανιχνευτή ιόντων. Η περιοχή ιονισμού είναι ο χώρος στον οποίο ένα μέρος του δείγματος (στις περισσότερες τεχνικές ιονισμού απαιτείται να βρίσκεται στην αέρια φάση) ιονίζεται και τα παραγόμενα ιόντα οδηγούνται στο φίλτρο μαζών. Ο σκοπός του φίλτρου μαζών είναι ο διαχωρισμός των ιόντων σύμφωνα με την μοριακή τους μάζα και την επιλογή των ιόντων με μάζα σε συγκεκριμένη περιοχή (με εύρος συνήθως 1 amu, διακριτική ικανότητα 1 amu) τα οποία συνεχίζουν την πορεία τους στον ανιχνευτή ιόντων. Ο ανιχνευτής συλλαμβάνει τα προσπίπτοντα ιόντα, ενισχύει το λαμβανόμενο ασθενές σήμα και το οδηγεί στην κεντρική συσκευή ελέγχου και μέτρησης.

3.6 Σύστημα ηλεκτροχημικών μετρήσεων

Κατά τη διεξαγωγή ηλεκτροχημικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε ο ηλεκτροχημικός σταθμός τύπου AMEL της σειράς 5000, αποτελεί ένα ολοκληρωμένο ηλεκτροχημικό μετρητικό σύστημα ικανό να πληρεί όλες τις ανάγκες για απλές ή σύνθετες μετρήσεις σε πολλά πεδία της έρευνας. Χρησιμοποιείται στη διάβρωση, στη μέτρηση δυναμικού, στην πολαρογραφία, στη χημική ποσοτική ανάλυση, σε μετρήσεις αντίστασης κλπ. Επικοινωνεί με H/Y μέσω των πρωτοκόλλων: α) σειριακή θύρα RS-232C και β) παράλληλη θύρα IEEE-488 [3]. Η επικοινωνία με σειριακή θύρα προτιμάται εκτενώς, εξαιτίας της απλότητάς της,

του χαμηλού κόστους και της διαθεσιμότητας σχεδόν σε κάθε PC. Η παράλληλη θύρα IEEE-488 επιτρέπει υψηλότερες ταχύτητες μεταφοράς δεδομένων, αλλά μειονεκτεί λόγω του ότι απαιτεί περιορισμένο μήκος καλωδίου επικοινωνίας με το PC.

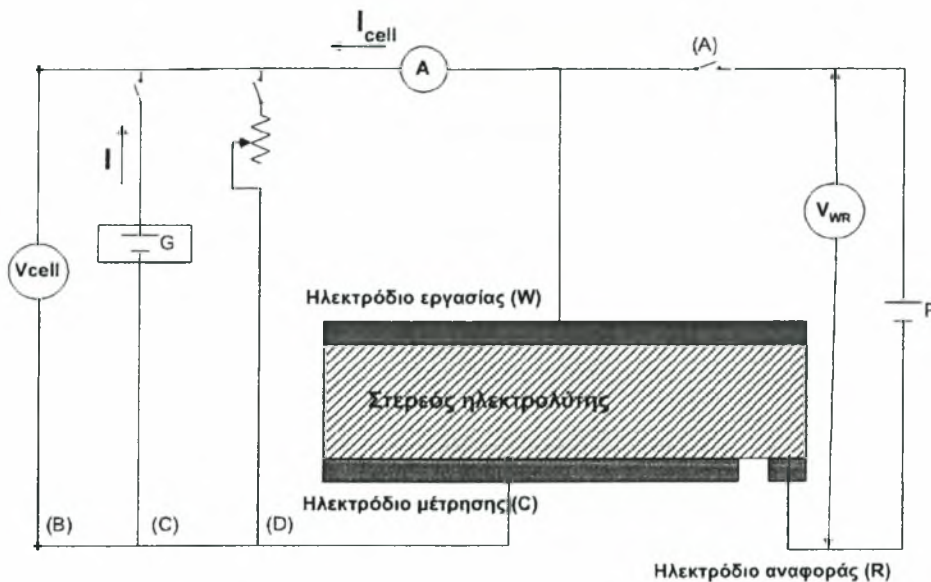


Σχήμα 3-7 Ηλεκτροχημικός σταθμός AMEL5000.

Το λογισμικό που χρησιμοποιείται είναι το *CorrWare* συμβατό με πλατφόρμα *MS-Windows*. Ο ηλεκτροχημικός σταθμός είναι σε θέση να επιτελέσει πλήθος λειτουργιών, οι κυριότερες από τις οποίες περιγράφονται παρακάτω.

3.7 Ηλεκτροχημικές τεχνικές

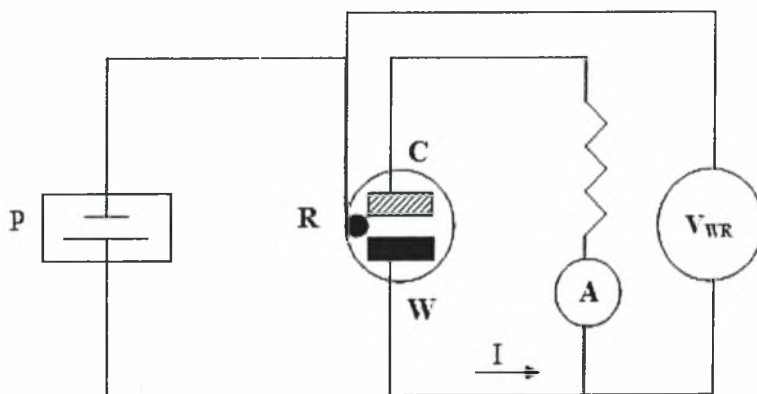
Μερικές από τις πιο απλές ηλεκτροχημικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τις ανάγκες της παρούσας διατριβής είναι η γαλβανοστατική και η ποτενσιοστατική. Στις τεχνικές αυτές χρησιμοποιήθηκε η συνδεσμολογία των τριών ηλεκτροδίων (*3-electrode configuration*), όπως φαίνεται στο Σχήμα 3-8. Αυτή περιλαμβάνει το ηλεκτρόδιο εργασίας (*Working electrode*), το ηλεκτρόδιο μέτρησης (*Counter electrode*) και το ηλεκτρόδιο αναφοράς (*Reference electrode*). Το ρεύμα ρέει ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας και μέτρησης, ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας μετριέται σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Το ηλεκτρόδιο πάνω στο οποίο λαμβάνει χώρα η αντίδραση που μας ενδιαφέρει, ο σκοπός του οποίου είναι η μέτρηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας και το οποίο παρέχει το ρεύμα στην κυψέλη.



Σχήμα 3-8 Συνδεσμολογία τριών ηλεκτροδίων: (A+B): Ποτενσιοστατική λειτουργία, (C): Ηλεκτροχημική άντληση ιόντων (E.I.P), (D): Παθητική λειτουργία (fuel cell mode).

3.7.1 Ποτενσιοστατική λειτουργία

Κατά την ποτενσιοστατική λειτουργία διατηρείται σταθερή διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, μεταβάλλοντας τις συνθήκες στο τρίτο ηλεκτρόδιο.



Σχήμα 3-9 Ποτενσιοστατική λειτουργία: Εφαρμογή σταθερής τάσης μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας (W) και αναφοράς (R) και μέτρηση του ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρόδιο μέτρησης (C).

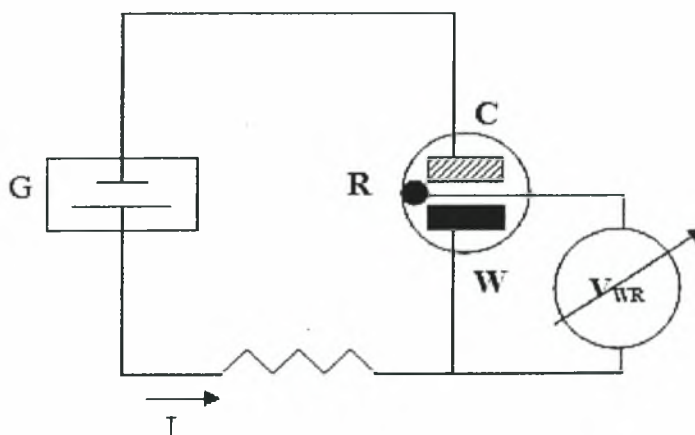
Όταν ο ηλεκτροχημικός σταθμός εκτελεί ποτενσιοστατική λειτουργία τότε εμπλέκονται τρία ηλεκτρόδια. Το ηλεκτρόδιο εργασίας (*Working electrode*) πάνω στο οποίο λαμβάνει χώρα η αντίδραση που μας ενδιαφέρει, το ηλεκτρόδιο αναφοράς (*Reference electrode*), ο σκοπός του οποίου είναι η μέτρηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας και το ηλεκτρόδιο μέτρησης (*Counter electrode*) το οποίο παρέχει το ρεύμα στην κυψέλη. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου μέτρησης προσαρμόζεται συνεχώς, έτσι ώστε να διατηρεί τη

διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου αναφοράς και εργασίας σταθερό. Το ηλεκτρόδιο μέτρησης μπορεί να παρέχει υψηλά ρεύματα ή υψηλές τάσεις προκειμένου να αντισταθμίζει κάθε πιθανή μεταβολή στην αντίσταση της κυψέλης.

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς έχει σταθερό δυναμικό και πρέπει να εμφανίζει πολύ καλή σταθερότητα σε σχέση με το χρόνο και τη θερμοκρασία [3].

3.7.2 Γαλβανοστατική λειτουργία

Όταν ο ποτενσιοστάτης χρησιμοποιείται ως γεννήτριας παροχής σταθερού ρεύματος, τότε ονομάζεται γαλβανοστάτης. Κατά τη γαλβανοστατική λειτουργία (*galvanostatic mode*) το σύστημα λειτουργεί με δύο ηλεκτρόδια, το ηλεκτρόδιο μέτρησης (C) και εργασίας (W). Το ηλεκτρόδιο αναφοράς (R) δεν αποτελεί ενεργό στοιχείο του συστήματος και παίζει παθητικό ρόλο [3].



Σχήμα 3-10 Γαλβανοστατική λειτουργία: Εφαρμογή σταθερού ρεύματος μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας (W) και μέτρησης (C) και μέτρηση της διαφοράς δυναμικού ρεύματος ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας και αναφοράς (R).

Και στις δύο λειτουργίες (σταθερό ρεύμα ή σταθερό δυναμικό), η ηλεκτροχημική διάταξη πρέπει να είναι σε θέση να μεταβάλλει το δυναμικό του ηλεκτροδίου μέτρησης όσο το δυνατόν πιο γρήγορα, έτσι ώστε να αντισταθμίζει κάθε μεταβολή που εμφανίζεται στο σύστημα. Η ικανότητα αυτή μετριέται με το χρόνο απόκρισης του οργάνου (*response time*). Η γαλβανοστατική λειτουργία ($I = \text{σταθ.}$) χρησιμοποιείται για την ηλεκτροχημική ανάλυση ή τον καθορισμό της κινητικής και του μηχανισμού των αντιδράσεων του ηλεκτροδίου που βασίζονται στον έλεγχο του ρεύματος που διαρρέει το σύστημα.

Βιβλιογραφία κεφαλαίου

- [1]. *Technical Reference Guide*, Amel Instruments
- [2]. Moffat, R., *Mechanical Engineering Handbook*, Frank Kreith ed. 1999, CRC Press LLC.
- [3]. *Electrochemical Computerized System*, Technical and Programming Manual of SYSTEM 5000, Milano, IT, Amel Instruments.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ
ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΑΡΓΥΡΟΥ

4.1 Εισαγωγή

Το παρόν κεφάλαιο αποτελεί το πρώτο μέρος των πειραματικών αποτελεσμάτων που περιλαμβάνει τις μετρήσεις της συμπεριφοράς της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό παρουσία καταλύτη αργύρου (Ag). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα από ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια (8% mol-YSZ). Αρχικά, πραγματοποιείται η περιγραφή της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό, παραθέτοντας τη σχετική βιβλιογραφική ανασκόπηση και στη συνέχεια παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα. Τέλος, ακολουθεί η μελέτη της ηλεκτροχημικής προώθησης στο εν λόγω σύστημα και εξάγονται τα σχετικά συμπεράσματα.

4.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Σήμερα, το ενδιαφέρον εστιάζεται στην παραγωγή υδρογόνου με καταλυτική αναμόρφωση υδρογονανθράκων ή αλκοολών για τη χρήση του σε κυψελίδες καυσίμου [1]. Πιο συγκεκριμένα, οι αλκοόλες είναι υψηλά υποσχόμενες εξαιτίας της ευκολίας με την οποία διασπώνται παρουσία νερού, παράγοντας μίγματα πλούσια σε υδρογόνο, κατάλληλα να τροφοδοτήσουν μια κυψελίδα καυσίμου. Ανάμεσα στις αλκοόλες, η βιοαιθανόλη πλεονεκτεί, καθώς μπορεί να παραχθεί εύκολα από ανανεώσιμες πηγές [2] και έχει μεγάλη σχετικά περιεκτικότητα σε υδρογόνο. Η δυνατότητα παραγωγής υδρογόνου από αιθανόλη μέσω της διεργασίας της αναμόρφωσης με υδρατμό έχει μελετηθεί θεωρητικά [3-7] και είναι πλήρως εφικτή για εφαρμογές σε κυψελίδες καυσίμου [5, 7-9]. Επιπλέον, υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός εργασιών [10-27] με πειραματικά αποτελέσματα όσον αφορά στην κατάλυση της εν λόγω αντίδρασης.

Η διάσπαση της αιθανόλης προς CO_x και H_2 μελετήθηκε από τους Freni *et al.* [13, 14, 24, 28] παρουσία ευγενών μετάλλων και μεταλλικών οξειδίων υποστηριζόμενα από Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 και MgO . Τα πλούσια σε υδρογόνο μίγματα που παρήχθησαν, χρησιμοποιώντας καταλύτες $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ βρίσκουν εφαρμογή σε κυψελίδες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFCs), καθώς δεν περιέχουν αιθυλένιο ή άλλα ανεπιθύμητα προϊόντα. Σε συνθήκες αναμόρφωσης με υδρατμό παρατηρήθηκε εκτεταμένος σχηματισμός άνθρακα (*carbon formation*). Η προσθήκη οξυγόνου στην αντίδραση της αναμόρφωσης, είχε ως αποτέλεσμα την αναστολή του σχηματισμού άνθρακα και τη βελτίωση της σταθερότητας του καταλύτη. Λαμβάνοντας υπόψη το μηχανισμό της αντίδρασης, οι Freni *et al.* παρατήρησαν ότι η ακεταλδεΐδη που σχηματίστηκε από την αφυδρογόνωση της αιθανόλης, μετατρέπεται εύκολα σε μεθάνιο (CH_4) και μονοξείδιο του άνθρακα (CO). Οι Magino *et al.* [10, 11, 29] ανέφεραν ότι στους 300°C και σε ατμοσφαιρική πίεση, οι καταλύτες $\text{Cu}/\text{Ni}/\text{K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ εμφανίζουν ικανοποιητική ενεργότητα, σταθερότητα και εκλεκτικότητα ως προς την παραγωγή υδρογόνου. Ο χαλκός (Cu) αποτελεί το ενεργό συστατικό, το νικέλιο (Ni) προωθεί τη διάσπαση του δεσμού C–C αυξάνοντας την εκλεκτικότητα του υδρογόνου, ενώ το κάλιο (K) εξουδετερώνει τις όξινες περιοχές της γ -αλούμινας ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) και βελτιώνει τη συνολική απόδοση του καταλύτη. Πειραματικά αποτελέσματα που πραγματοποιήθηκαν από τους Verykios *et al.* [21, 30] σε καταλύτες Ni υποστηριζόμενους από La_2O_3 , Al_2O_3 , YSZ και MgO έδειξαν ότι οι καταλύτες $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ ή $(\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$ εμφανίζουν υψηλή ενεργότητα και μακροπρόθεσμη σταθερότητα για την παραγωγή υδρογόνου. Η καταλυτική απόδοση των υποστηριζόμενων καταλυτών ευγενών μετάλλων έχει, επίσης, μελετηθεί στο θερμοκρασιακό εύρος 600 έως 850°C , σε σχέση με

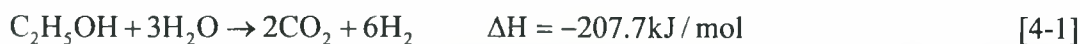
τη φύση της ενεργής μεταλλικής φάσης (Rh, Ru, Pt, Pd), τη φύση του φορέα (Al_2O_3 , MgO , TiO_2) καθώς και την κατά βάρος σύσταση της μεταλλικής φάσης. Βρέθηκε ότι για χαμηλές συστάσεις, το Rh είναι σημαντικά πιο ενεργό και εκλεκτικό ως προς το σχηματισμό του υδρογόνου σε σύγκριση με τα Ru, Pt και Pd, τα οποία εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά.

Οι Mirodatos *et al.* [19, 31] επικεντρώθηκαν στην παραγωγή πλούσιου μίγματος σε υδρογόνο από την διεργασία αναμόρφωσης της αιθανόλης σε καταλύτη Ni/Cu. Βασιζόμενοι σε πειραματικά αποτελέσματα πρότειναν και ανέλυσαν ένα λεπτομερές κινητικό σχήμα της διεργασίας αναμόρφωσης της αιθανόλης, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στο ρόλο του οξυγόνου ως προς την εκλεκτικότητα της αντίδρασης και το σχηματισμό του άνθρακα. Ένας μεγάλος αριθμός καταλυτών από οξειδία μετάλλων μελετήθηκε από τους Burch *et al.* [15] και βρέθηκε ότι η σειρά της ενεργότητας των καταλυτών είναι $\text{Rh} > \text{Pd} > \text{Ni} = \text{Pt}$. Λαμβάνοντας υπόψη, τόσο την επίδραση της φύσης του μετάλλου (Rh, Pt, Ni, Cu, Zn, Fe) όσο και το ρόλο του φορέα ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 12% Ce- Al_2O_3 , CeO_2 , $\text{Ce}_{0.63}\text{Zr}_{0.37}\text{O}_2$), οι Descorme *et al.* [16] ανέφεραν ότι το CO_2 εμφανίστηκε ως κύριο προϊόν κατά την καταλυτική αναμόρφωση της αιθανόλης με υδρατμό παρουσία μεταλλικών καταλυτών. Η καταλυτική διάσπαση της αιθανόλης παρουσία υδρατμού και παλλαδίου (Pd) υποστηριζόμενο σε πορώδες ανθρακικό υλικό μελετήθηκε από τους Sobyani *et al.* [6]. Βρέθηκε ότι ο καταλύτης εμφανίζει υψηλή ενεργότητα και μακροπρόθεσμη σταθερότητα για τη διάσπαση της αιθανόλης σε αέριο μίγμα το οποίο περιέχει οξειδία, μεθάνιο και υδρογόνο. Τα θετικό αποτέλεσμα της προσθήκης κοβαλτίου (Co) σε ορισμένα οξειδία (MgO , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , ZnO , La_2O_3 , CeO_2 , Sm_2O_3) όσον αφορά στην καταλυτική παραγωγή υδρογόνου από υδατικά διαλύματα αιθανόλης έχει επισημανθεί από τους Llorca *et al.* [18]. Οι καταλύτες που περιείχαν σωματίδια από Co έδειξαν σημαντική ενίσχυση της καταλυτικής απόδοσης στην διεργασία της αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό σε σύγκριση με τους αντίστοιχους φορείς.

Γενικά, η έκταση και ο βαθμός εναπόθεσης άνθρακα (*carbon deposition*) που λαμβάνει χώρα κατά τη διεξαγωγή της αντίδρασης, εξαρτώνται από το υλικό και τη θερμοκρασία της αντίδρασης. Η ίδια αντίδραση μελετήθηκε σε καταλύτες κοβαλτίου (10 wt.% Co) [32] υποστηριζόμενους από ZnO και βρέθηκε ότι η χρήση του $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ως προωθητή (*precursor*) δημιουργεί έναν καταλύτη ιδιαίτερα σταθερό και εκλεκτικό ως προς την παραγωγή μίγματος υδρογόνου, χωρίς μονοξείδιο του άνθρακα. Οι Benito *et al.* [33] συνέθεσαν τρεις καταλύτες (Ni, Cu και Co) υποστηριζόμενους από ζirkονία (ZrO_2) και καταχωρημένους με τις ονομασίες ICP3004, ICP2307 και ICP0503, αντίστοιχα. Ανάμεσα

σε αυτούς ο ICP3004 και ο ICP0503 παρουσιάζουν υψηλή ενεργότητα, παρέχοντας μετατροπή της αιθανόλης έως και 100% και υψηλή εκλεκτικότητα σε υδρογόνο (70%) στους 700°C. Οι Nishiguchi και Matsumoto [39] μελέτησαν την αναμόρφωση της αιθανόλης σε CuO/CeO_2 και παρατήρησαν ότι στους 260°C τα κύρια προϊόντα ήταν η ακεταλδεΐδη και το υδρογόνο, ενώ στους 380°C το κύριο προϊόν ήταν η ακετόνη.

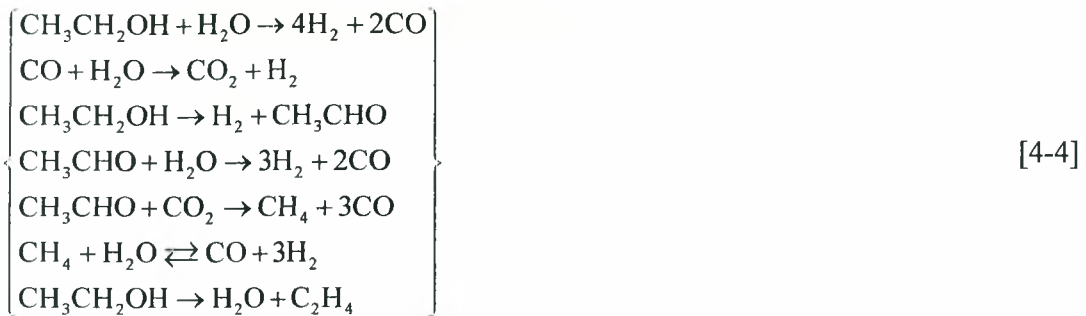
Σε ένα συμβατικό σύστημα κυψελίδων SOFC, το υδρογόνο συχνά παράγεται μέσα σε έναν εξωτερικό αναμορφωτή (*external reformer*), από την αντίδραση αναμόρφωσης υδρογονανθράκων (μεθάνιο, φυσικό αέριο) και αιθανόλης με υδρατμό. Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι η αναμόρφωση της αιθανόλης με υδρατμό είναι ενδόθερμη αντίδραση, η οποία ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες (>800K) [3, 27, 33-37], η απαιτούμενη θερμότητα μπορεί να προσδοθεί με την καύση ενός μέρους του καυσίμου. Από την άλλη πλευρά, το ποσό της θερμότητας που αποβάλλεται από το ηλεκτρόδιο του SOFC είναι αρκετά υψηλό και ικανό να συντηρήσει την αντίδραση αναμόρφωσης του καυσίμου με υδρατμό. Με αυτόν τον τρόπο, η τελευταία μπορεί να πραγματοποιηθεί εσωτερικά του SOFC, χωρίς τη χρήση αναμορφωτή. Η εσωτερική αναμόρφωση (*internal reforming*), εξοικονομεί την ενέργεια του καυσίμου που καταναλώνεται σε έναν εξωτερικό αναμορφωτή, αυξάνοντας την απόδοση της μετατροπής ενέργειας του συνδυασμένου συστήματος [37]. Στην περίπτωση της απευθείας εσωτερικής αναμόρφωσης σε SOFC (*DIR-SOFC*), η αναμόρφωση της αιθανόλης με υδρατμό εξελίσσεται απευθείας στην επιφάνεια της ανόδου και για το λόγο αυτό το υλικό της τελευταίας πρέπει να είναι κατάλληλο για την συγκεκριμένη αντίδραση. Η συνολική αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό συνοψίζεται παρακάτω [38]:



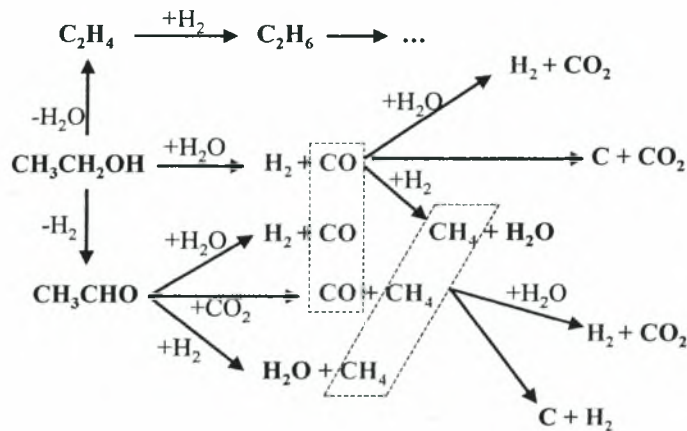
η οποία μπορεί να ξαναγραφεί ως το άθροισμα των δύο επιμέρους αντιδράσεων:



Η αντίδραση 4-3 δείχνει ότι το 50% του παραγόμενου υδρογόνου προέρχεται από το νερό, πράγμα το οποίο προσδίδει στη διεργασία σημαντικά αυξημένη ενεργειακή απόδοση, εφόσον το νερό λειτουργεί ως καύσιμο. Οι κυριότερες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αναμόρφωση της αιθανόλης είναι:



Το πλήρες σύστημα αντιδράσεων για το παραπάνω σύστημα φαίνεται αναλυτικότερα στο Σχήμα 4-1 που ακολουθεί:



Σχήμα 4-1 Πλήρες δίκτυο αντιδράσεων της αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό [39].

Κατά τη διεργασία της αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό, εμφανίζονται διάφορες ενώσεις στην έξοδο του αντιδραστήρα, συμπεριλαμβανομένων παραπροϊόντων, καθώς επίσης και αιθανόλης και νερού που δεν έχουν αντιδράσει:



Το κυριότερο πρόβλημα κατά τη καταλυτική αντίδραση είναι ο σχηματισμός άνθρακα, όπως φαίνεται και από το δίκτυο αντιδράσεων του Σχήματος 4-1. Ο άνθρακας εναποτίθεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου της ανόδου, προκαλώντας με αυτόν τον τρόπο την υποβάθμιση και τελικά την απενεργοποίηση του καταλύτη. Ένα άλλο σημαντικό πρόβλημα που εμφανίζεται κατά την αναμόρφωση της αιθανόλης είναι η υψηλή συγκέντρωση του νερού, η οποία τείνει να καταστρέψει την καταλυτική φάση. Κατά συνέπεια, για τη διεξαγωγή της αντίδρασης της αναμόρφωσης της αιθανόλης απαιτείται κατάλληλος καταλύτης, ο οποίος πρέπει να χαρακτηρίζεται από υψηλή ενεργότητα και θερμοχημική σταθερότητα με το χρόνο χρήσης και να είναι ιδιαίτερα εκλεκτικός ως προς την παραγωγή υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα.

4.3 Παράμετροι της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης

4.3.1 Ρυθμός αντίδρασης

Ο ρυθμός της αντίδρασης (*rate of reaction*) r_i ενός συστατικού i ορίζεται ως η μεταβολή των moles ενός αντιδρώντος ή προϊόντος ανά μονάδα χρόνου. Έτσι, ο ρυθμός της παραγωγής ή της κατανάλωσης του συστατικού i υπολογίζεται από την σχέση:

$$r_i \text{ (mol} \cdot \text{s}^{-1}\text{)} = \frac{F_i \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \right) \cdot C_i}{100 \cdot 22400 \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right) \cdot 60 \left(\frac{\text{s}}{\text{min}} \right)} \quad [4-6]$$

όπου, F_i η ροή των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα σε cm^3/min και C_i η επί τις εκατό κατ' όγκο συγκέντρωση του συστατικού i στο μίγμα. Αν το i είναι προϊόν, τότε το r_i είναι θετικό. Αντίθετα, αν το i είναι αντιδρών τότε το r_i είναι αρνητικό και ο ρυθμός μετατροπής του θα είναι αρνητικός (κατανάλωση αντιδρώντος).

4.3.2 Μετατροπή της αιθανόλης

Η μετατροπή X των αντιδρώντων αποτελεί το μέτρο της αντιδραστικότητας τους και ορίζεται ως το κλάσμα των moles ενός αντιδρώντος που καταναλώνεται στην αντίδραση. Για την αιθανόλη ισχύει:

$$X_{\text{EtOH}} = \frac{100 \cdot (C_{\text{EtOH}_{\text{in}}} - C_{\text{EtOH}_{\text{out}}})}{C_{\text{EtOH}_{\text{in}}}} \quad [4-7]$$

όπου, $C_{\text{EtOH}_{\text{in}}}$ το ποσοστό επί τις εκατό κατ' όγκο της αιθανόλης που πρόκειται να αντιδράσει και $C_{\text{EtOH}_{\text{out}}}$ το ποσοστό επί τις εκατό κατ' όγκο της αιθανόλης που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα χωρίς να έχει αντιδράσει.

4.3.3 Εκλεκτικότητα προϊόντων

Η εκλεκτικότητα S ορίζεται ως το πηλίκο των moles του σχηματιζόμενου επιθυμητού προϊόντος δια τα moles του μετατρεπόμενου αντιδρώντος. Έτσι οι εκλεκτικότητες των προϊόντων είναι οι εξής:

Η εκλεκτικότητα του υδρογόνου δίνεται από τη σχέση:

$$S_{\text{H}_2} = \frac{C_{\text{H}_2}}{3 \cdot (C_{\text{EtOH}_{\text{in}}} - C_{\text{EtOH}_{\text{out}}}) + (C_{\text{H}_2\text{O}_{\text{in}}} - C_{\text{H}_2\text{O}_{\text{out}}})} \quad [4-8]$$

όπου, C_{H_2} το ποσοστό επί τις εκατό κατ' όγκο του μονοξειδίου στην έξοδο του αντιδραστήρα, $C_{EtOH_{in}}$ και $C_{EtOH_{out}}$ τα ποσοστά επί τις εκατό κατ' όγκο της αιθανόλης που πρόκειται να αντιδράσει και που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα χωρίς να αντιδράσει αντίστοιχα, $C_{H_2O_{in}}$ και $C_{H_2O_{out}}$ τα ποσοστά επί τις εκατό κατ' όγκο του νερού που πρόκειται να αντιδράσει και εξέρχεται από τον αντιδραστήρα χωρίς να αντιδράσει αντίστοιχα.

Η εκλεκτικότητα του μονοξειδίου του άνθρακα ορίζεται ως:

$$S_{CO} = \frac{100 \cdot C_{CO}}{2 \cdot (C_{EtOH_{in}} - C_{EtOH_{out}})} \quad [4-9]$$

όπου, $C_{EtOH_{in}}$ και $C_{EtOH_{out}}$ τα ποσοστά επί τις εκατό κατ' όγκο της αιθανόλης που πρόκειται να αντιδράσει και που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα χωρίς να αντιδράσει αντίστοιχα και C_{CO} το ποσοστό επί τις εκατό κατ' όγκο του μονοξειδίου στην έξοδο του αντιδραστήρα.

Η εκλεκτικότητα του διοξειδίου του άνθρακα ορίζεται ως:

$$S_{CO_2} = \frac{100 \cdot C_{CO_2}}{2 \cdot (C_{EtOH_{in}} - C_{EtOH_{out}})} \quad [4-10]$$

όπου, $C_{EtOH_{in}}$ και $C_{EtOH_{out}}$ τα ποσοστά επί τις εκατό κατ' όγκο της αιθανόλης που πρόκειται να αντιδράσει και που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα χωρίς να αντιδράσει αντίστοιχα και C_{CO_2} το ποσοστό επί τις εκατό κατ' όγκο του διοξειδίου στην έξοδο του αντιδραστήρα.

Η εκλεκτικότητα του μεθανίου ορίζεται ως:

$$S_{CH_4} = \frac{100 \cdot C_{CH_4}}{2(C_{EtOH_{in}} - C_{EtOH_{out}})} \quad [4-11]$$

όπου, $C_{EtOH_{in}}$ και $C_{EtOH_{out}}$ τα ποσοστά επί τις εκατό κατ' όγκο της αιθανόλης που πρόκειται να αντιδράσει και που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα χωρίς να αντιδράσει αντίστοιχα και C_{CH_4} το ποσοστό επί τις εκατό κατ' όγκο του μεθανίου στην έξοδο του αντιδραστήρα.

Η εκλεκτικότητα της ακεταλδεΐδης ορίζεται ως:

$$S_{ACET} = \frac{100 \cdot C_{ACET}}{C_{EtOH_{in}} - C_{EtOH_{out}}} \quad [4-12]$$

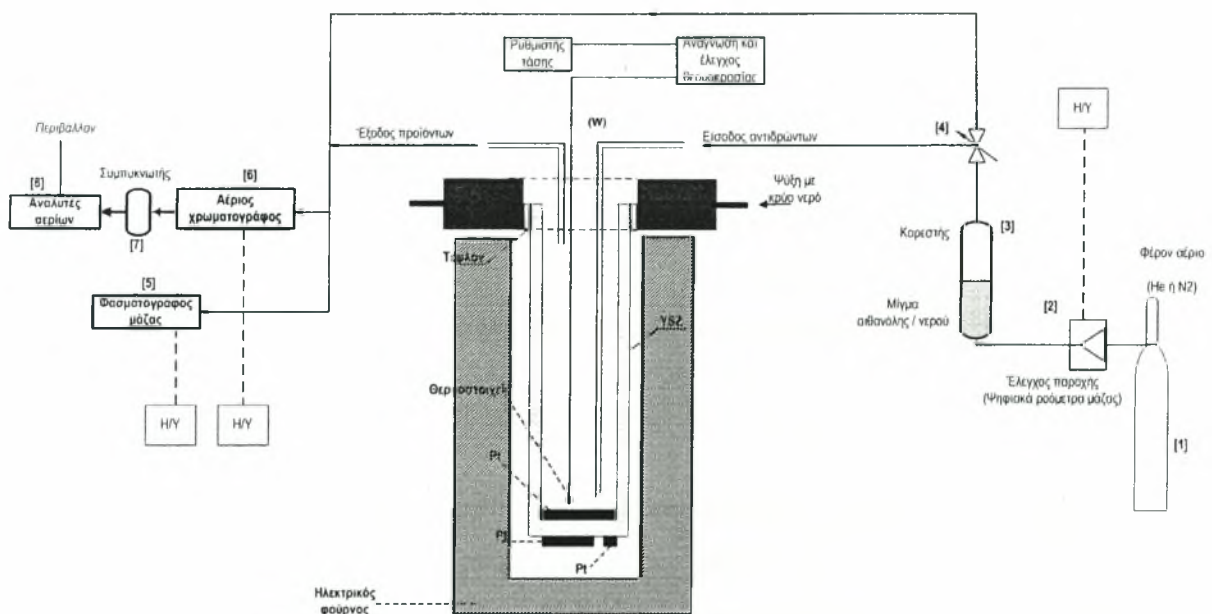
όπου, $C_{\text{EIOH}_{\text{in}}}$ και $C_{\text{EIOH}_{\text{out}}}$ τα ποσοστά επί τις εκατό κατ' όγκο της αιθανόλης που πρόκειται να αντιδράσει και που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα χωρίς να αντιδράσει αντίστοιχα και C_{ACET} το ποσοστό επί τις εκατό κατ' όγκο της ακεταλδεΐδης στην έξοδο του αντιδραστήρα.

4.4 Διαδικασία παρασκευής του καταλύτη

Η παρασκευή του καταλύτη πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της εναπόθεσης λεπτών στρώσεων με διαδοχικές επαλείψεις, αιωρήματος μεταλλικού αργύρου (*silver resinate R2/321 της Engelhard*) σε οργανικό διαλύτη. Η τεχνική αυτή επιτρέπει τη δημιουργία στρωμάτων Ag πάχους 5-20 μm και εξασφαλίζει πολύ καλή προσκόλληση των κρυστάλλων του καταλύτη στην επιφάνεια του κεραμικού αντιδραστήρα (YSZ), η οποία αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για την ύπαρξη καλής ηλεκτρικής επαφής μεταξύ όλων των κρυσταλλιτών που αποτελούν την καταλυτική επιφάνεια. Για να επιτευχθεί ο επιθυμητός βαθμός αγωγιμότητας η διαδικασία επαναλαμβάνεται δύο με τρεις φορές. Προηγουμένως, όμως, απαιτείται ο καθαρισμός του αντιδραστήρα για την απομάκρυνση τυχών ακαθαρσιών από τις επιφάνειές του. Ο καθαρισμός γίνεται με αργή θέρμανση του αντιδραστήρα ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) σταδιακά μέχρι τους 900°C και έπειτα αργή επαναφορά του σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια πραγματοποιείται έκπλυση πρώτα με απιονισμένο νερό και κατόπιν με ακετόνη για την απομάκρυνση της υγρασίας. Ύστερα από την επάλειψη του αιωρήματος Ag στις δύο πλευρές του πυθμένα, ακολουθεί ξήρανση στους 120°C για περίπου 30 min και αμέσως μετά θέρμανση στους 400°C για περίπου 2h, έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί όσο το δυνατόν πιο αργά η καύση του οργανικού διαλύτη και να προσκολληθούν καλύτερα οι κρύσταλλοι του Ag στην επιφάνεια του πυθμένα του αντιδραστήρα. Τέλος, η θερμοκρασία αυξάνεται στους 875°C και διατηρείται εκεί για 30 min περίπου, ώστε να σταθεροποιηθεί ο καταλύτης. Το στάδιο αυτό απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή, διότι βρίσκεται κοντά στη θερμοκρασία τήξης του Ag (970°C). Ακόμη, στη θερμοκρασία των 875°C , ο Ag υφίσταται έως ένα βαθμό πυροσυσσωμάτωση (*sintering*), η οποία οδηγεί στο σχηματισμό χονδρόκοκκων κρυσταλλιτών και κατά συνέπεια μείωση της τριεπιφανείας *Ag-YSZ-αέρας φάσης*. Αξίζει να αναφερθεί ότι σε γαλβανοστατικές μετρήσεις, η επιβολή ρεύματος οδηγεί σε περαιτέρω αύξηση της πυροσυσσωμάτωσης του στρώματος του Ag, γεγονός που δεν επιτρέπει την επιβολή μεγάλων ρευμάτων, χωρίς την αλλοίωση του καταλύτη. Τέλος, σε όλα τα στάδια θέρμανσης, είναι απαραίτητο να διατηρηθεί αργός ρυθμός, της τάξεως των $200^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ώστε να αποφευχθεί η θραύση του καταλύτη λόγω διαστολής, αλλά και ο πιθανός σχηματισμός μικρών σχισμάτων (*blistering*) [40].

4.5 Πειραματική διάταξη

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η διάταξη που φαίνεται στο Σχήμα 4-2. Το φέρον αέριο (θέση 1) συμπαρασέρνει κατά τη διέλευσή του από τον κορεστή (θέση 3) ατμούς αιθανόλης και νερού. Η παροχή ελέγχεται από τα ψηφιακά ροόμετρα μάζας (θέση 2). Από τον κορεστή το αέριο μίγμα οδηγείται σε μια τετράοδη βαλβίδα (θέση 4) για την επιλογή της κατεύθυνσης της ροής. Στην περίπτωση που απαιτείται η ανάλυση της αέριας σύστασης των αντιδρώντων συστατικών, η επιλογή της βαλβίδας γίνεται σε θέση παράκαμψης (*by-pass*) του συστήματος του αντιδραστήρα.



Σχήμα 4-2 Απεικόνιση πειραματικής διάταξης.

Τα προϊόντα που παράγονται, οδηγούνται προς ανάλυση στις θέσεις 5 και 6, όπου βρίσκονται ο φασματογράφος μάζας και ο αέριος χρωματογράφος, αντίστοιχα. Μετά την ανάλυση από τη μονάδα του χρωματογράφου, τα αέρια οδηγούνται στο σύστημα συμπύκνωσης (θέση 7) για την κατακράτηση των συστατικών που μπορούν εύκολα να υγροποιηθούν (αιθανόλης, υγρασίας, ακεταλδεΐδης, κλπ). Η προσθήκη του συμπυκνωτή επιτελεί διπλό ρόλο. Από τη μια πλευρά αποφεύγεται η συμπύκνωση των συστατικών που μπορεί να λάβει χώρα κατά την επαφή τους με τα ψυχρά τοιχώματα των μεταλλικών σωληνώσεων, καθώς εξέρχονται από τη μονάδα του χρωματογράφου, πράγμα το οποίο μπορεί να προκαλέσει επιβράδυνση ή διακοπή της ροής (*blockage*). Από την άλλη πλευρά, αποφεύγεται η είσοδος συμπυκνώματος στο σύστημα των αναλυτών αερίων που μπορεί να προκαλέσει είτε λανθασμένες ενδείξεις ή ακόμη και την καταστροφή τους. Τέλος, έπειτα

από την ανάλυση της αέριας σύστασης από το σύστημα των αναλυτών, τα αέρια οδηγούνται στον απαγωγό και από εκεί στο περιβάλλον.

4.6 Πειραματικά αποτελέσματα παρουσία καταλύτη αργόρου

Τα αποτελέσματα που ακολουθούν αφορούν στη μελέτη της καταλυτικής αναμόρφωσης της αιθανόλης (συγκεκριμένα μιγμάτων αιθανόλης-νερού) πάνω στην επιφάνεια καταλύτη Ag, στο θερμοκρασιακό εύρος 300-700°C. Η αντίδραση μελετήθηκε για διαφορετικές ογκομετρικές παροχές $F=25, 50$ και $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για λόγο νερού-αιθανόλης περίπου 2, στην αέρια φάση.

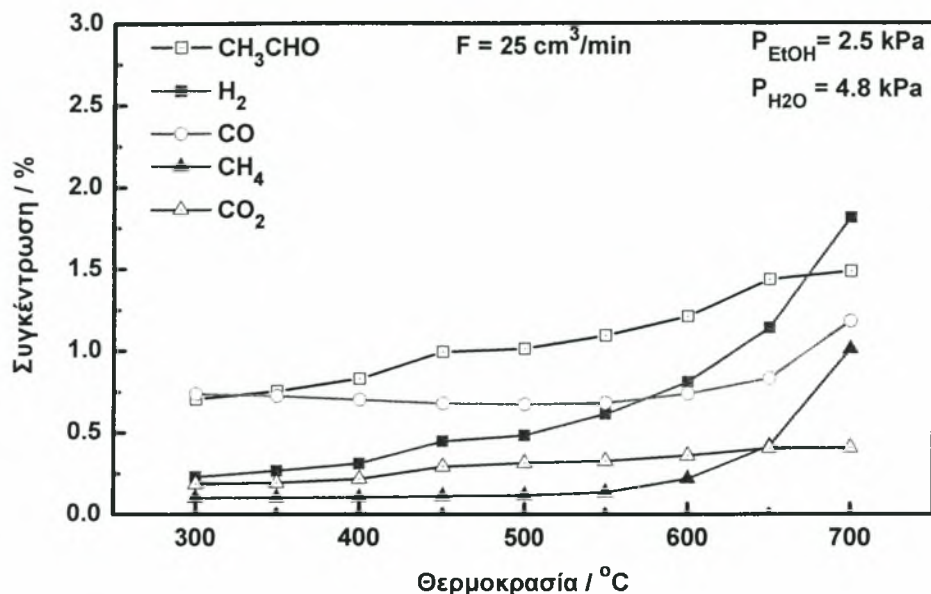
4.6.1 Επίδραση της θερμοκρασίας της αντίδρασης

Στην παράγραφο αυτή μελετάται η επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των προϊόντων, στη μετατροπή της αιθανόλης και στις εκλεκτικότητες των προϊόντων της αντίδρασης, ενώ παρατίθεται και σύγκριση των αποτελεσμάτων για διαφορετικές ροές τροφοδοσίας. Τέλος, εξετάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς σχηματισμού και κατανάλωσης των προϊόντων και του καυσίμου (αιθανόλης), αντίστοιχα.

4.6.1.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση των συστατικών

Στο Σχήμα 4-3 παρουσιάζεται η μεταβολή της ποσοστιαίας σύστασης των αερίων της αντίδρασης αιθανόλης-νερού συναρτήσει της θερμοκρασίας, για ροή $F=25 \text{ cm}^3/\text{min}$. Τα προϊόντα που παρήχθησαν κατά την αναμόρφωση της αιθανόλης με υδρατμό είναι η ακεταλδεΰδη (CH_3CHO), το υδρογόνο (H_2), το μονοξείδιο του άνθρακα (CO), το μεθάνιο (CH_4) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Όπως παρατηρεί κανείς, η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει αύξηση των συγκεντρώσεων των προϊόντων, όπως είναι αναμενόμενο, καθώς ευνοείται η κινητική των αντιδράσεων. Η αύξηση αυτή είναι σημαντική κυρίως για την ακεταλδεΰδη, το υδρογόνο και το μονοξείδιο του άνθρακα. Η συγκέντρωση του μεθανίου παραμένει ουσιαστικά σταθερή έως τους 550°C, ενώ μεταβάλλεται ραγδαία πάνω από τη θερμοκρασία αυτή. Το διοξείδιο του άνθρακα δεν παρουσιάζει αξιοσημείωτη μεταβολή.

Αναλυτικότερα, η συγκέντρωση του υδρογόνου παρουσιάζει σημαντική αύξηση, κυρίως πάνω από τη θερμοκρασία των 500°C, όπου από την τιμή 0.483% κ.ο φθάνει στη μέγιστη τιμή της 1.815% στους 700°C. Αξιοσημείωτη είναι και η αύξηση της συγκέντρωσης του μεθανίου μετά τους 550°C, όπου από 0.135% φτάνει στο 1.01% στους 700°C.

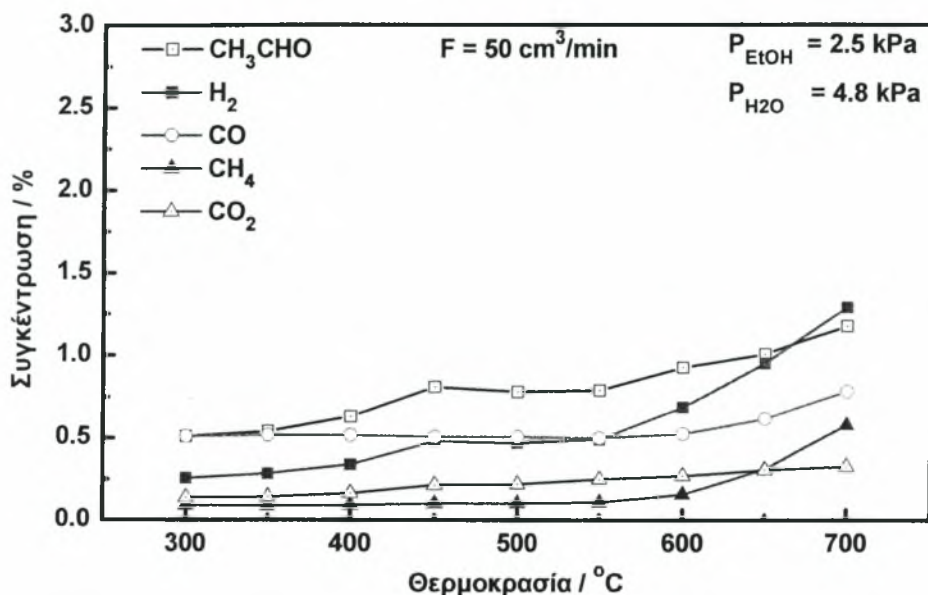


Σχήμα 4-3 Επίδραση της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση των προϊόντων για $F=25 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4.8 \text{ kPa}$.

Αξιοσημείωτη είναι και η αύξηση της συγκέντρωσης του μεθανίου μετά τους 550°C , όπου από 0.135% φτάνει στο 1.01% στους 700°C . Παράλληλα, παρατηρείται ότι στο ίδιο εύρος θερμοκρασιών αυξάνεται το μονοξείδιο του άνθρακα. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην αντίδραση αφυδρογόνωσης της αιθανόλης προς ακεταλδεΐδη, η οποία στην συνέχεια διασπάται σε μεθάνιο και μονοξείδιο [41], όπως φαίνεται από τις αντιδράσεις 4-13 και 4-14.



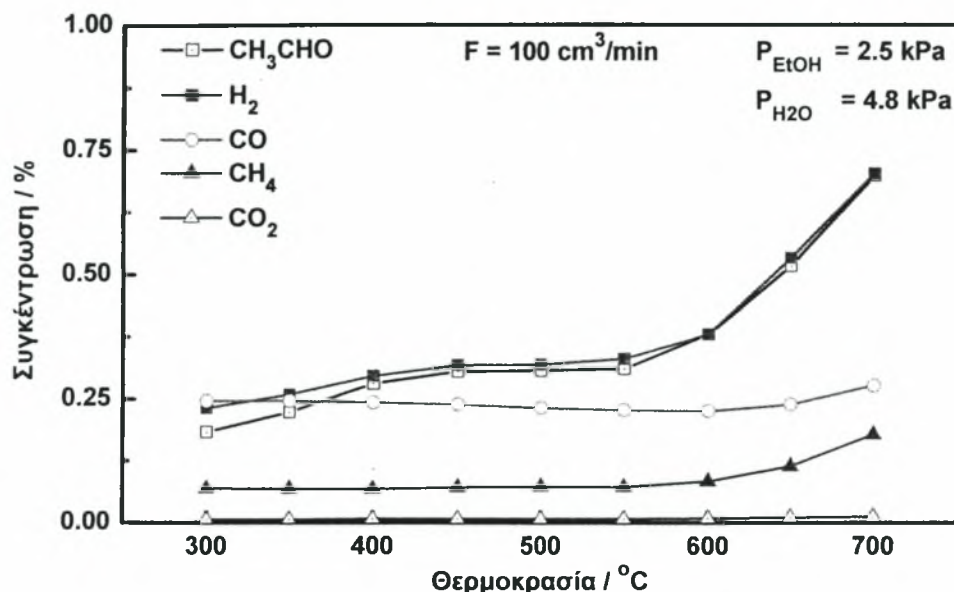
Στο Σχήμα 4-4 ακολουθεί η μελέτη της αντίδρασης της αιθανόλης με υδρατμό για τον ίδιο λόγο μερικών πιέσεων υδρατμού-αιθανόλης ($4.8 : 2.5$) και ροή τροφοδοσίας $50 \text{ cm}^3/\text{min}$. Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, οι καμπύλες των συγκεντρώσεων των αερίων στο μίγμα εξόδου του αντιδραστήρα παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με ελαφρώς μειωμένες τιμές. Για τη μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα (700°C) η ακεταλδεΐδη παρουσιάζει μείωση κατά 20% σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή στα $25 \text{ cm}^3/\text{min}$. Μείωση παρουσιάζει, επίσης, το υδρογόνο κατά 29% σε σχέση με τη ροή των $25 \text{ cm}^3/\text{min}$, φθάνοντας το 1.295% . Το μεθάνιο ακολουθεί παρόμοια συμπεριφορά με την περίπτωση του Σχήματος 4-3, φθάνοντας το 0.6% στους 700°C . Το διοξείδιο του άνθρακα δεν εμφανίζει αξιόλογη μεταβολή στη σύστασή του, σε αντίθεση με το μονοξείδιο του άνθρακα το οποίο αυξάνεται αισθητά πάνω από τους 600°C .



Σχήμα 4-4 Επίδραση της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση των προϊόντων για $F=50 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4.8 \text{ kPa}$.

Στο θερμοκρασιακό εύρος 450°C έως 550°C , παρατηρείται ο σχηματισμός ενός πλατό στις συγκεντρώσεις του υδρογόνου και της ακεταλδεΐδης. Πιο συγκεκριμένα, η συγκέντρωση του υδρογόνου αυξάνεται μετά τους 400°C και από 0.34% φτάνει το 0.48% (450°C), τιμή την οποία διατηρεί μέχρι τους 550°C . Όμοια συμπεριφορά παρουσιάζει και η ακεταλδεΐδη της οποίας η συγκέντρωση ξεκινά από 0.51% στους 300°C , στο εύρος $450\text{-}550^\circ\text{C}$ δημιουργεί ένα πλατό και τελικά στους 700°C αγγίζει το 1.18% .

Στο Σχήμα 4-5 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση των προϊόντων για ροή τροφοδοσίας $100 \text{ cm}^3/\text{min}$. Η συγκέντρωση του υδρογόνου αυξάνεται από 0.23% στους 300°C στο 0.32% στους 450°C και διατηρείται σταθερή μέχρι τους 550°C . Στη συνέχεια αποκτά ξανά αυξητική τάση και στη θερμοκρασία των 700°C , η συγκέντρωσή του είναι 0.7% . Η ακεταλδεΐδη εμφανίζεται αρχικά στους 300°C να έχει τιμή 0.18% , από τους 450°C έως τους 550°C η σύστασή της είναι σταθερή στο 0.3% και τέλος, στους 700°C φτάνει το 0.7% . Όσον αφορά στη συγκέντρωση του μεθανίου μετά τους 550°C , όπου έχει τιμή 0.07% , αυξάνεται στο 0.17% στους 700°C . Τέλος, η συγκέντρωση του μονοξειδίου του άνθρακα παραμένει σχεδόν αμετάβλητη περίπου στην τιμή του 0.25% .



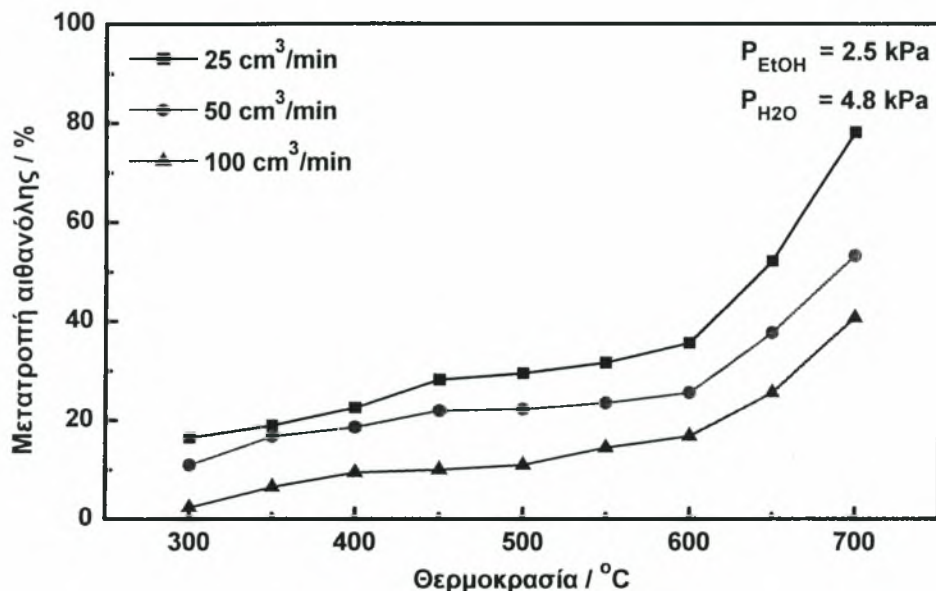
Σχήμα 4-5 Επίδραση της θερμοκρασίας στη συγκέντρωση των προϊόντων για $F=100 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4.8 \text{ kPa}$.

4.6.1.2 Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της αιθανόλης

Το Σχήμα 4-6 που παρατίθεται στη συνέχεια αποτελεί ένα συγκριτικό διάγραμμα της μετατροπής της αιθανόλης για τις τρεις προαναφερθείσες ροές τροφοδοσίας (25, 50 και $100 \text{ cm}^3/\text{min}$). Είναι χαρακτηριστικό ότι σε κάθε ροή η αύξηση της μετατροπής της αιθανόλης είναι εντονότερη πάνω από τους 600°C , γεγονός το οποίο φαίνεται και από τη μεγαλύτερη κλίση των καμπυλών στο διάστημα $600\text{-}700^\circ\text{C}$.

Από τα Σχήματα 4-2, 4-3 και 4-4 που σχολιάστηκαν παραπάνω συμπεραίνεται ότι η αύξηση της ροής τροφοδοσίας των αντιδρώντων συνεπάγεται τη μείωση των συγκεντρώσεων των προϊόντων, για τις ίδιες εξεταζόμενες θερμοκρασίες. Αντίθετα, η μείωση της ροής ευνοεί τη μετατροπή της αιθανόλης, εξαιτίας του αυξημένου χρόνου παραμονής των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα. Συγκεκριμένα, για τη των $100 \text{ cm}^3/\text{min}$, η μετατροπή της αιθανόλης είναι μόλις 2.4% στους 300°C , στη συνέχεια αυξάνεται με σταθερό ρυθμό μέχρι τους 600°C στο 16.7% και τέλος στη θερμοκρασία των 700°C είναι ίση με 40.6%. Κατά τον υποδιπλασιασμό της ροής ($F=50 \text{ cm}^3/\text{min}$) η μετατροπή της αιθανόλης στους 300°C είναι σχεδόν 4 φορές μεγαλύτερη (~11%), σε σχέση με την αντίστοιχη στα $100 \text{ cm}^3/\text{min}$. Στη συνέχεια αυξάνεται σταθερά έως τους 600°C φτάνοντας το 25.6% και τέλος αυξάνεται με υψηλότερο ρυθμό μέχρι τους 700°C , όπου έχει τιμή ίση με 53.2%. Τέλος, στη ροή των $25 \text{ cm}^3/\text{min}$ η μετατροπή της αιθανόλης είναι 16.4% στους 300°C , τιμή η οποία είναι 1.5 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη μετατροπή στη ροή των $50 \text{ cm}^3/\text{min}$. Έπειτα, η μετατροπή αυξάνεται σταθερά μέχρι τους 600°C φτάνοντας το

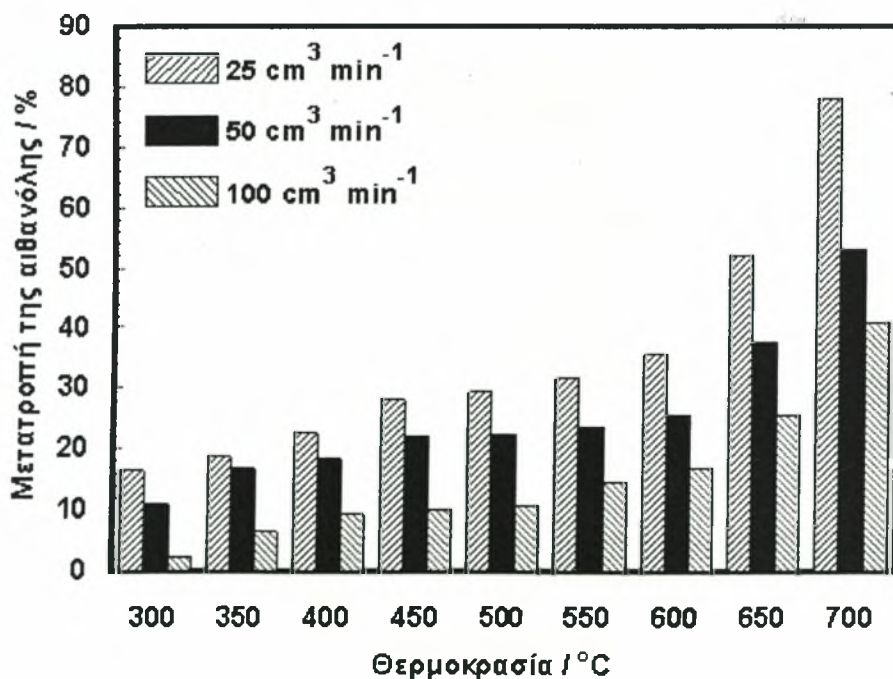
35.5%, και τέλος αυξάνεται με ταχύτερο ρυθμό μέχρι τους 700°C, όπου και λαμβάνει τιμή ίση με 78.1%.



Σχήμα 4-6 Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της αιθανόλης για διάφορες ροές και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2.5$ kPa και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4.8$ kPa.

4.6.1.3 Επίδραση της ροής στη μετατροπή της αιθανόλης

Στο Σχήμα 4-7 φαίνεται η αύξηση της μετατροπής της αιθανόλης για τις τρεις διαφορετικές ροές, στο θερμοκρασιακό εύρος 300 έως 700°C.



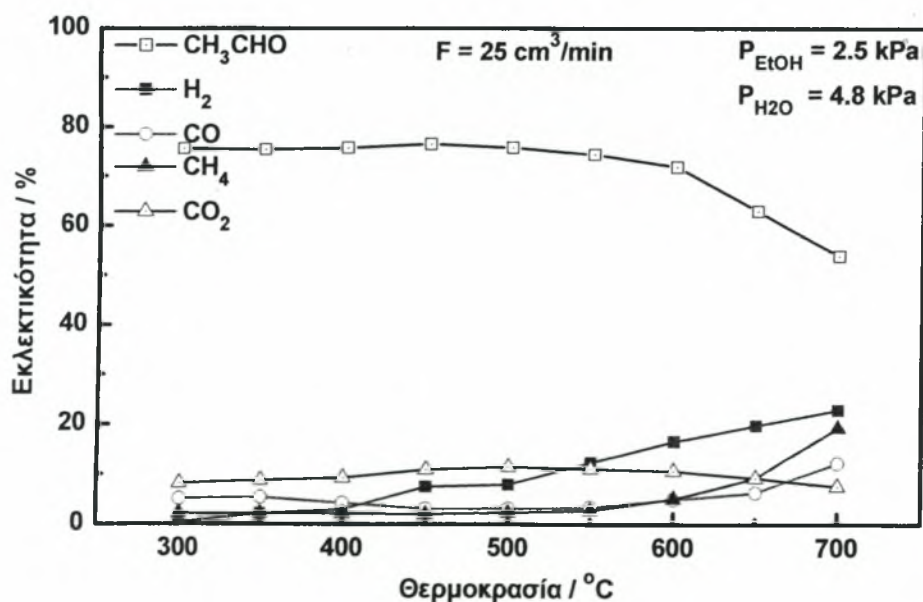
Σχήμα 4-7 Επίδραση της ροής τροφοδοσίας στη μετατροπή της αιθανόλης.

Παρατηρείται ότι στους 300°C η μετατροπή της αιθανόλης είναι περίπου 5 φορές μεγαλύτερη στα 25 cm³/min σε σχέση με την μετατροπή στα 100 cm³/min, ενώ στους 700°C η μετατροπή των 25 cm³/min είναι σχεδόν διπλάσια της μετατροπής της αιθανόλης για ροή τροφοδοσίας 100 cm³/min

4.6.1.4 Επίδραση της θερμοκρασίας στις εκλεκτικότητες των προϊόντων

Η σειρά των διαγραμμάτων που ακολουθεί αναφέρεται στην επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας του αντιδραστήρα στις εκλεκτικότητες των προϊόντων της αντίδρασης για τις τρεις διαφορετικές ροές τροφοδοσίας που μελετήθηκαν.

Στο Σχήμα 4-8 παρουσιάζεται η εκλεκτικότητα των προϊόντων (CO, CO₂, CH₄, CH₃CHO και H₂) συναρτήσει της θερμοκρασίας, για την χαμηλότερη ροή (25 cm³/min). Όπως παρατηρεί κανείς, η εκλεκτικότητα των προϊόντων παραμένει σχεδόν αμετάβλητη μέχρι τους 550°C. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η εκλεκτικότητα του μονοξειδίου του άνθρακα, του μεθανίου και του υδρογόνου αυξάνει με αργό ρυθμό έως τους 700°C, όπου λαμβάνουν τη μέγιστη τιμή τους, 12.25%, 19.39% και 22.4%, αντίστοιχα. Αντίθετα, η εκλεκτικότητα της ακεταλδεΐδης διατηρεί σταθερή τιμή στο 75% περίπου στο θερμοκρασιακό εύρος 300 έως 500°C, ενώ αρχίζει να μειώνεται αισθητά σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 550°C και στη θερμοκρασία των 700°C λαμβάνει τιμή ίση με 54.21%. Το υδρογόνο αρχίζει να αυξάνεται πιο έντονα πάνω από τους 500°C, γεγονός το οποίο οφείλεται στη διάσπαση της ακεταλδεΐδης.

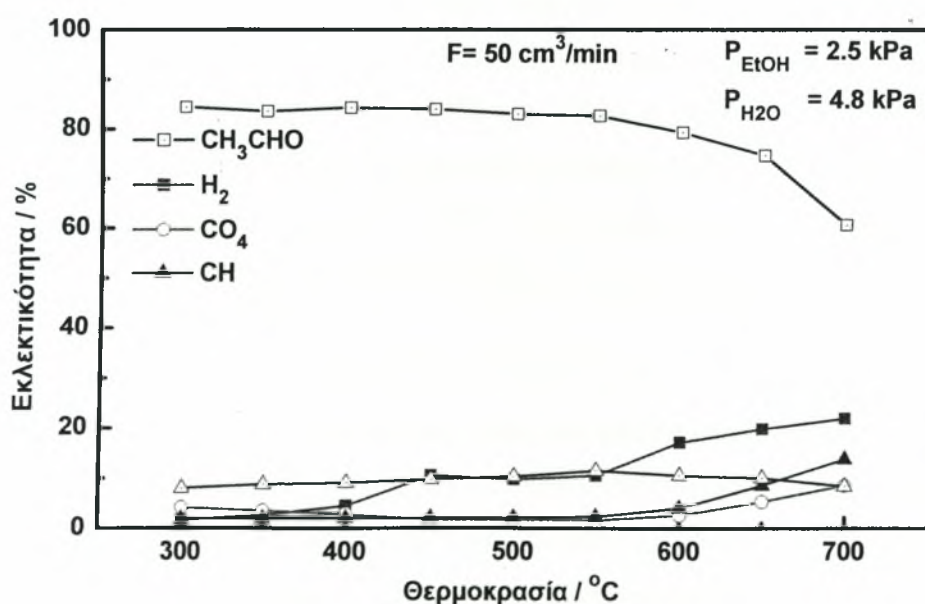


Σχήμα 4-8 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα των προϊόντων για ροή F=25 cm³/min και για μερικές πιέσεις P_{EtOH}=2.5 kPa και P_{H2O}=4.8 kPa.

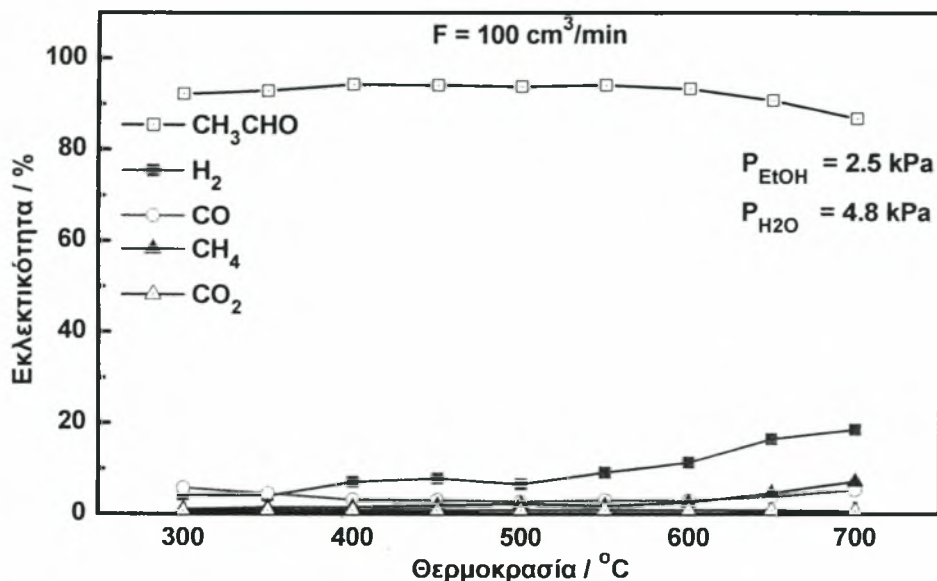
Όσον αφορά στο διοξείδιο του άνθρακα, η εκλεκτικότητα του δεν φαίνεται να μεταβάλλεται αισθητά, διατηρώντας μια μάλλον σταθερή πορεία με την τιμή του να κυμαίνεται στο 8-10%.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι η μείωση της καμπύλης της ακεταλδεϋδης και του διοξειδίου του άνθρακα δεν οφείλεται στην μείωση της συγκέντρωσής τους, όπως διαπιστώνεται από το Σχήμα 4-3, αλλά στην έντονη αύξηση της συγκέντρωσης των υπολοίπων προϊόντων με αποτέλεσμα τη μικρότερη συμμετοχή των όρων της ακεταλδεϋδης και του διοξειδίου του άνθρακα.

Στη συνέχεια, στο Σχήμα 4-9 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα των προϊόντων της αντίδρασης για τη ροή των $50 \text{ cm}^3/\text{min}$. Η εκλεκτικότητα των προϊόντων (εκτός του υδρογόνου) παρουσιάζει ένα πλατό μέχρι τους 500°C . Σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 550°C , οι εκλεκτικότητες του μονοξειδίου του άνθρακα και του μεθανίου αυξάνουν μέχρι τους 700°C , όπου λαμβάνουν τη μέγιστη τιμή τους 8.57% και 13.79%, αντίστοιχα. Αντίθετα, οι εκλεκτικότητες της ακεταλδεϋδης και του διοξειδίου του άνθρακα παρουσιάζουν πτωτική τάση και στους 700°C έχουν τιμή 60.77% και 8.43%, αντίστοιχα. Η μεταβολή στην εκλεκτικότητα του υδρογόνου παρουσιάζει μια μικρή αύξηση από τους 300 έως τους 400°C στην τιμή 4.53%. Στη θερμοκρασιακή περιοχή 450 μέχρι 550°C η εκλεκτικότητα του υδρογόνου εμφανίζει μέση τιμή περίπου 10.5%. Μετά τους 550°C , η αύξηση είναι ραγδαία φθάνοντας στο 22.02% στους 700°C .



Σχήμα 4-9 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα των προϊόντων για ροή $F=50 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4.8 \text{ kPa}$.

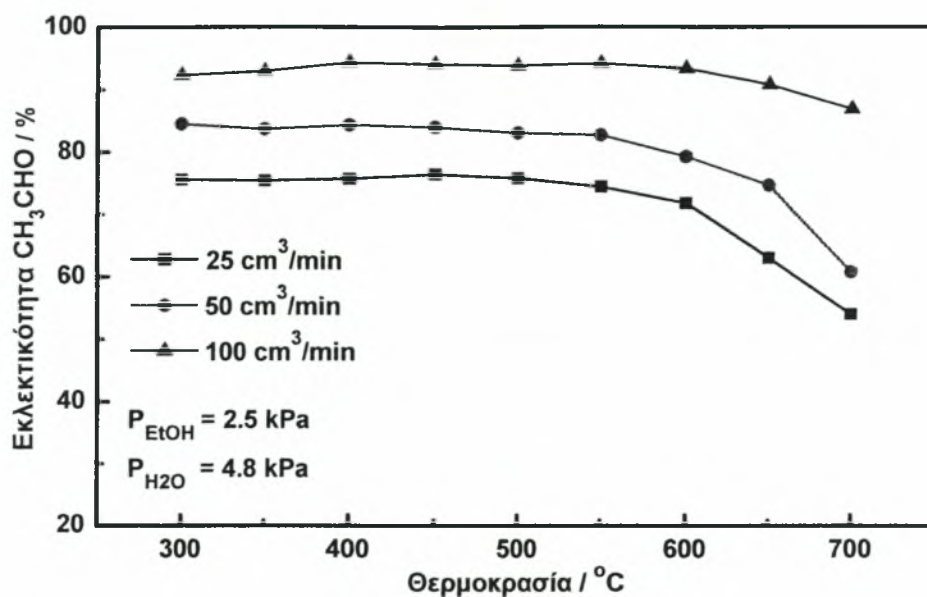


Σχήμα 4-10 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα των προϊόντων για ροή $F=100 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4.8 \text{ kPa}$.

Τέλος, στο Σχήμα 4-10 περιγράφεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα των προϊόντων στη ροή των $100 \text{ cm}^3/\text{min}$. Παρατηρείται πως η εκλεκτικότητα της ακεταλδεϋδης είναι σχεδόν σταθερή μέχρι τους 550°C , με τιμή 94.15% , ενώ από το σημείο αυτό και έπειτα μειώνεται στο 86.88% στους 700°C . Η εκλεκτικότητα του υδρογόνου στους 300°C είναι στο 4.26% και παρουσιάζει μία τάση αύξησης με την άνοδο της θερμοκρασίας, ενώ από τους 400°C έως τους 500°C παραμένει σταθερή με τιμή περίπου 7.11% . Τέλος, στους 700°C λαμβάνει τιμή ίση με 18.55% . Η εκλεκτικότητα του μονοξειδίου του άνθρακα είναι 5.84% στους 300°C , κατόπιν ελαττώνεται στο 3.09% στους 450°C , παραμένει σταθερή μέχρι τους 600°C και τελικά αυξάνεται έως το 5.29% στους 700°C . Η εκλεκτικότητα του μεθανίου βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα μέχρι τους 600°C , με τιμή 2.66% και τελικά αυξάνεται έως το 7.16% . Τέλος, η εκλεκτικότητα του διοξειδίου του άνθρακα δεν παρουσιάζει αξιόλογη μεταβολή και έχει τιμή μικρότερη από 1% .

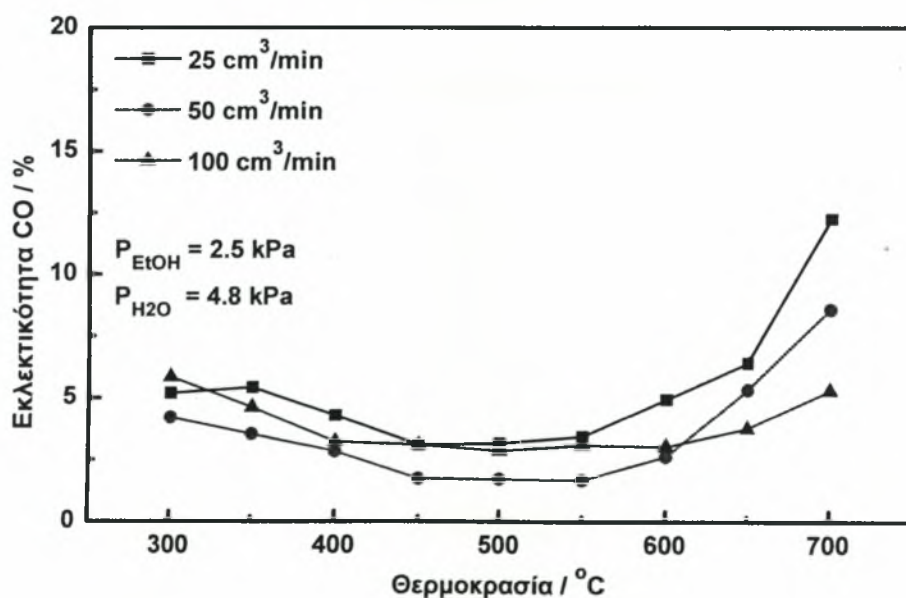
4.6.1.5 Επίδραση της ροής στις εκλεκτικότητες των προϊόντων

Στο Σχήμα 4-11 παρατίθεται η επίδραση της ροής στην εκλεκτικότητα της ακεταλδεϋδης. Πιο συγκεκριμένα, στους 500°C η εκλεκτικότητα της ακεταλδεϋδης είναι 73.7% , διατηρώντας σχεδόν σταθερή πορεία από τους $300\text{-}500^\circ\text{C}$, ενώ οι τελικές τιμές (στους 700°C) είναι 54.04% , 60.77% και 86.88% , για τις ροές τροφοδοσίας των 25 , 50 και $100 \text{ cm}^3/\text{min}$, αντίστοιχα.



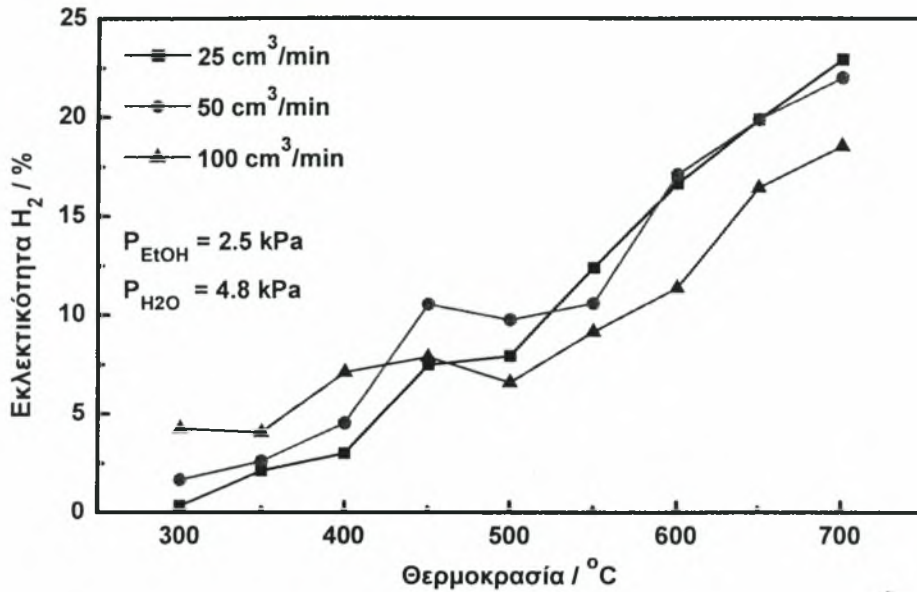
Σχήμα 4-11 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα της ακεταλδεΐδης για διάφορες ροές και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2.5$ kPa και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4.8$ kPa.

Στο Σχήμα 4-12 παρουσιάζεται η επίδραση της ροής στην εκλεκτικότητα του CO. Στους 700°C η εκλεκτικότητα είναι 12.25%, 8.57%, 5.29% για 25, 50 και 100 cm³/min, αντίστοιχα.



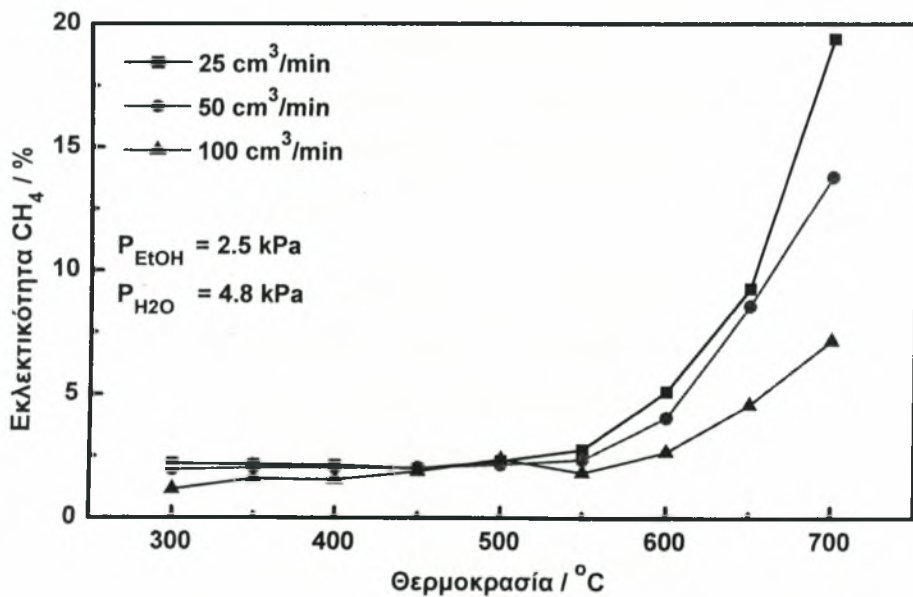
Σχήμα 4-12 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του CO για διάφορες ροές και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2.5$ kPa και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4.8$ kPa.

Στο Σχήμα 4-13 παρουσιάζεται η επίδραση της ροής στην εκλεκτικότητα του υδρογόνου. Η εκλεκτικότητα του υδρογόνου αυξάνεται και στις τρεις ροές, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος και στους 700°C λαμβάνει τη μέγιστη τιμή των 22.94%, 22.01%, 18.54% για τις ροές των 25, 50 και 100 cm³/min, αντίστοιχα.



Σχήμα 4-13 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του H₂ για διάφορες ροές και για μερικές πιέσεις P_{EtOH}=2.5 kPa και P_{H₂O}=4.8 kPa.

Τέλος, στο Σχήμα 4-14 παρουσιάζεται η επίδραση της ροής στην εκλεκτικότητα του μεθανίου. Οι καμπύλες του διαγράμματος έχουν την ίδια συμπεριφορά μέχρι τους 500°C, όπου η εκλεκτικότητα του μεθανίου είναι περίπου 2%.



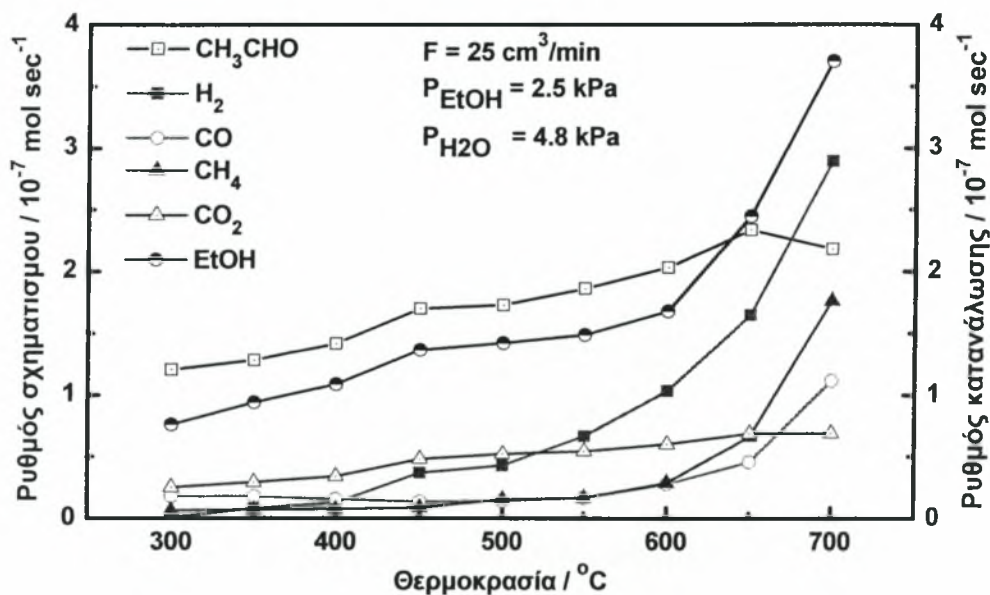
Σχήμα 4-14 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του CH₄ για διάφορες ροές και για μερικές πιέσεις P_{EtOH}=2.5 kPa και P_{H₂O}=4.8 kPa.

Οι τελικές τιμές της εκλεκτικότητας του μεθανίου είναι 19.39% για ροή ίση με 25 cm³/min, 13.79% για F=50 cm³/min και για F=100 cm³/min η τιμή ισούται με 7.16%.

4.6.1.6 Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό μεταβολής της σύστασης

Στα ακόλουθα διαγράμματα εξετάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας του αντιδραστήρα στους ρυθμούς καταστροφής/σχηματισμού των αέριων συστατικών για τις τρεις διαφορετικές ροές τροφοδοσίας.

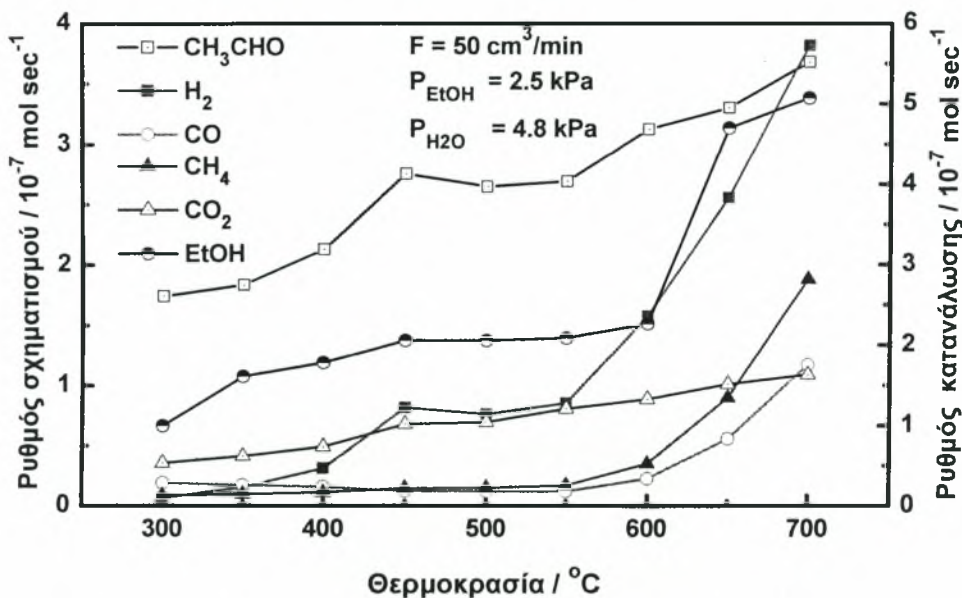
Στο Σχήμα 4-15 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής (κατανάλωσης) και σχηματισμού της αιθανόλης και των προϊόντων της αντίδρασης, αντίστοιχα, στο θερμοκρασιακό εύρος 300-700°C και για ροή ίση με 25 cm³/min.



Σχήμα 4-15 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής και σχηματισμού της αιθανόλης και των προϊόντων της αντίδρασης, αντίστοιχα για ροή $F=25 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4.8 \text{ kPa}$.

Παρατηρείται ότι ο ρυθμός κατανάλωσης της αιθανόλης αυξάνεται σταθερά με την άνοδο της θερμοκρασίας λαμβάνοντας την τιμή των $3.7 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$ στους 700°C. Ανάλογη συμπεριφορά παρουσιάζει και ο ρυθμός σχηματισμού του υδρογόνου, αφού αποτελεί το κύριο προϊόν της διεργασίας αφυδρογόνωσης της αιθανόλης. Έτσι, αυξάνεται σταθερά με την άνοδο της θερμοκρασίας μέχρι τους 600°C που έχει τιμή $1.04 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$, ενώ στους 700°C φτάνει τα $2.9 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$. Ενδιαφέρον παρουσιάζει ο ρυθμός σχηματισμού της ακεταλδεΐδης, ο οποίος ενώ πάνω από τους 600°C, όπου η τιμή του είναι $2.03 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$, παρουσιάζει μικρή τάση αύξησης φθάνοντας τα $2.34 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$ στους 650°C, τελικά μειώνεται στα $2.18 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$ στους 700°C, λόγω της διάσπασής της. Άμεση συνέπεια της τελευταίας είναι η αύξηση του ρυθμού σχηματισμού του μεθανίου και του μονοξειδίου στα $1.76 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$ και $1.12 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$, αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 4-16 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής και σχηματισμού της αιθανόλης και των προϊόντων της αντίδρασης, αντίστοιχα, για τη ροή των 50 cm³/min. Ο ρυθμός καταστροφής της αιθανόλης αυξάνεται σταθερά με την άνοδο της θερμοκρασίας μέχρι τους 600°C, στην τιμή των 2.27x10⁻⁷ mol/sec, ενώ η μετέπειτα αύξηση είναι μεγαλύτερη, φθάνοντας τελικά τα 5.07x10⁻⁷ mol/sec στους 700°C.

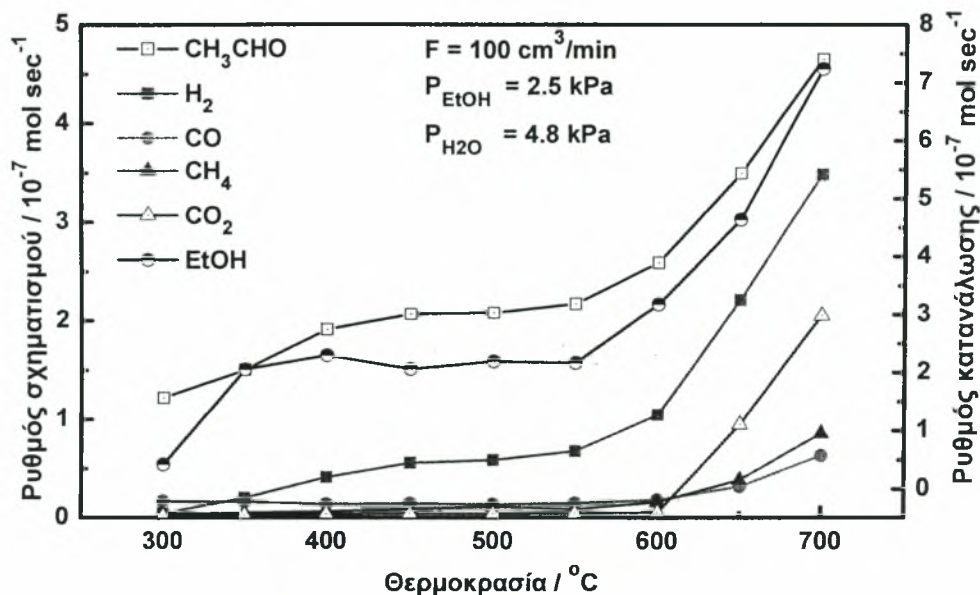


Σχήμα 4-16 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής και σχηματισμού της αιθανόλης και των προϊόντων της αντίδρασης αντίστοιχα για ροή $F=50 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4.8 \text{ kPa}$.

Ο ρυθμός σχηματισμού του υδρογόνου αυξάνεται σταθερά με την άνοδο της θερμοκρασίας μέχρι τους 400°C, όπου ισούται με $0.31 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$, ενώ από τους 450°C έως τους 550°C παρουσιάζεται ένα πλατό με τιμή $0.8 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$. Στη συνέχεια αυξάνεται και πάλι φθάνοντας τα $3.81 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$ στους 700°C. Η ακεταλδεΰδη παρουσιάζει, επίσης, ένα πλατό στις ίδιες θερμοκρασίες, με τιμή $2.69 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$. Έπειτα, παρουσιάζεται σταθερή αύξηση και στους 700°C ο ρυθμός σχηματισμού της είναι $3.68 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$. Η άνοδος του ρυθμού σχηματισμού του μεθανίου και του μονοξειδίου του άνθρακα από τους 600°C έως τους 700°C είναι από τα 0.35×10^{-7} στα $1.88 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$ και από τα 0.23×10^{-7} στα $1.17 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$, αντίστοιχα.

Το Σχήμα 4-17 αφορά στην επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής και σχηματισμού της αιθανόλης και των προϊόντων της αντίδρασης, αντίστοιχα, για τη ροή των 100 cm³/min. Ο ρυθμός καταστροφής της αιθανόλης αυξάνεται μέχρι τους 400°C στα $2.3 \times 10^{-7} \text{ mol/sec}$, όπου και παραμένει σχεδόν σταθερός μέχρι τους 550°C, ενώ μετέπειτα

συνεχίζει την αυξητική του πορεία έως τα 7.24×10^{-7} mol/sec στους 700°C . Ομοίως, ο ρυθμός σχηματισμού της ακεταλδεΐδης αυξάνεται μέχρι τους 450°C στα 2.07×10^{-7} mol/sec, όπου και παραμένει σχεδόν σταθερός μέχρι τους 550°C , ενώ κατόπιν αυξάνεται και πάλι μέχρι τους 700°C στα 4.65×10^{-7} mol/sec.



Σχήμα 4-17 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής και σχηματισμού της αιθανόλης και των προϊόντων της αντίδρασης αντίστοιχα για ροή $F=100\text{cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=2.5\text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=4.8\text{ kPa}$.

Επίσης, ο ρυθμός σχηματισμού του υδρογόνου αυξάνεται μέχρι τους 450°C στην τιμή 0.59×10^{-7} mol/sec, παραμένει σχεδόν σταθερός μέχρι τους 550°C και ύστερα αυξάνεται ξανά μέχρι τους 700°C φτάνοντας τα 3.48×10^{-7} mol/sec. Τέλος, οι ρυθμοί σχηματισμού των μεθανίου, μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα είναι σε πολύ χαμηλά επίπεδα μέχρι τους 600°C , από όπου αρχίζουν να αυξάνονται και τελικά στους 700°C λαμβάνουν τιμές 0.86×10^{-7} , 0.63×10^{-7} και 2.05×10^{-7} mol/sec, αντίστοιχα.

4.7 Συμπεράσματα

Στο πρώτο μέρος του παρόντος κεφαλαίου, εξετάστηκε η αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό παρουσία καταλύτη αργύρου (Ag) σε αντιδραστήρα κατασκευασμένο από YSZ. Η αντίδραση μελετήθηκε στο θερμοκρασιακό εύρος 300 έως 700°C , για λόγο νερού-αιθανόλης στην αέρια φάση, περίπου 2. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι τα προϊόντα της αντίδρασης ήταν το υδρογόνο, το μονοξείδιο του άνθρακα, το διοξείδιο του άνθρακα, το μεθάνιο και η ακεταλδεΐδη. Βρέθηκε ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες ($<500^\circ\text{C}$), η παραγωγή των προϊόντων ήταν αποτέλεσμα ετερογενούς κατάλυσης, ενώ αντίθετα, σε υψηλότερες θερμοκρασίες οφείλονταν σε μικτή

διεργασία κατάλυσης, τόσο ομογενούς όσο και ετερογενούς. Επιπλέον, τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι ο ρυθμός κατανάλωσης της αιθανόλης αυξάνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας, γεγονός που οφείλεται στη βελτιωμένη κινητική των αντιδράσεων στις υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, βρέθηκε ότι οι ρυθμοί σχηματισμού του μεθανίου και του μονοξειδίου του άνθρακα παρουσιάζουν επιπλέον αύξηση από τους 550 έως τους 700°C, όπου και λαμβάνει χώρα η διάσπαση της ακεταλδεΐδης.

4.8 Ηλεκτροχημική άντληση ιόντων οξυγόνου

Στο δεύτερο μέρος του παρόντος κεφαλαίου, ο αντιδραστήρας Ag/YSZ/Ag λειτουργεί ως μία «ηλεκτροχημική αντλία» οξυγόνου, επιτρέποντας την αποτελεσματικότερη και αποδοτικότερη διεξαγωγή χημικών αντιδράσεων. Η ηλεκτροχημική άντληση βασίζεται στη χρήση στερεών ηλεκτρολυτών, όπου όταν ένας στερεός ηλεκτρολύτης βρίσκεται σε επαφή με ένα ηλεκτρόδιο-καταλύτη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως *in situ* (επί τόπου) δότης ή δέκτης, δίνοντας έτσι τη δυνατότητα να ενισχύονται ελεγχόμενα η καταλυτική ενεργότητα και η εκλεκτικότητα. Σύμφωνα με τον νόμο του Faraday, ένα ρεύμα έντασης I αντιστοιχεί σε $1/2F$ γραμμοάτομα οξυγόνου ανά δευτερόλεπτο (g-at O/s), τα οποία μεταφέρονται διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη, από το ηλεκτρόδιο μέτρησης (*counter*) προς το ηλεκτρόδιο εργασίας (*working*). Όταν η συνολική ποσότητα του οξυγόνου που απαιτείται για την διεξαγωγή μιας αντίδρασης παρέχεται ηλεκτροχημικά με τη μορφή ιόντων οξυγόνου, O^{2-} , ο μέγιστος ρυθμός της κατανάλωσης του οξυγόνου που επιτυγχάνεται στην άνοδο είναι ίσος με τον ρυθμό των ιόντων οξυγόνου που μεταφέρονται μέσω του στερεού ηλεκτρολύτη.

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

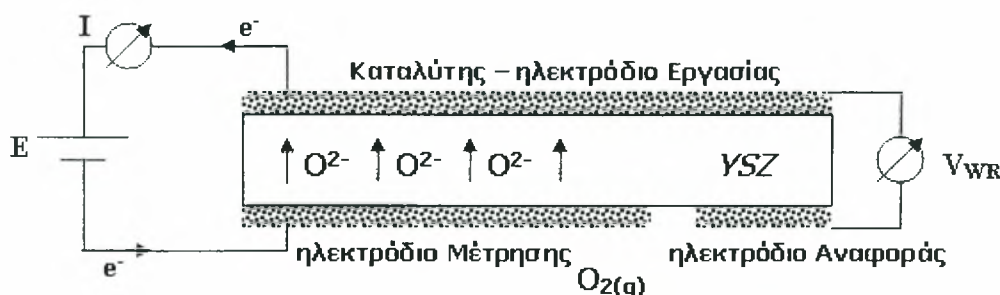
$$G = \frac{I}{z \cdot F} \quad [4-15]$$

όπου, I είναι το επιβαλλόμενο ρεύμα, z είναι το φορτίο του μεταφερόμενου ιόντος και F η σταθερά του Faraday.



4.8.1 Πειραματική διάταξη και διαδικασία

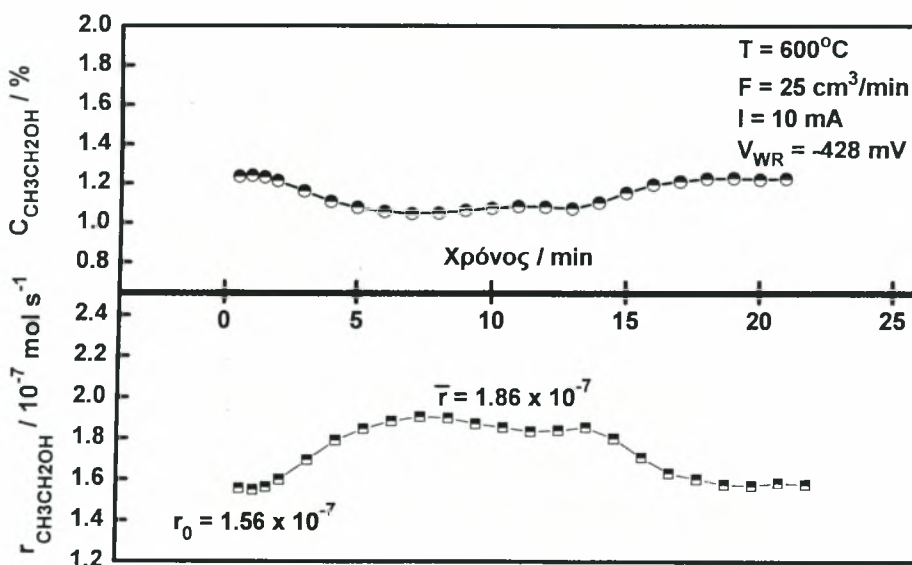
Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ηλεκτροχημικής άντλησης O^{2-} χρησιμοποιήθηκε η πειραματική διάταξη του Σχήματος 4-2 με την προσθήκη ενός γαλβανοστάτη-ποτενσιοστάτη (G/P) (AMEL 5000) για την εφαρμογή σταθερού ρεύματος, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο Σχήμα 4-18.



Σχήμα 4-18 Ηλεκτρική συνδεσμολογία πειραματικής διάταξης.

4.8.2 Πειραματικά αποτελέσματα

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η δυναμική συμπεριφορά (*transient plots*) του ρυθμού της αντίδρασης σε ανοδική λειτουργία ($I > 0$ και $V_{WR} > V_{WR}^0$) στους 600°C και ροή $25\text{ cm}^3/\text{min}$.

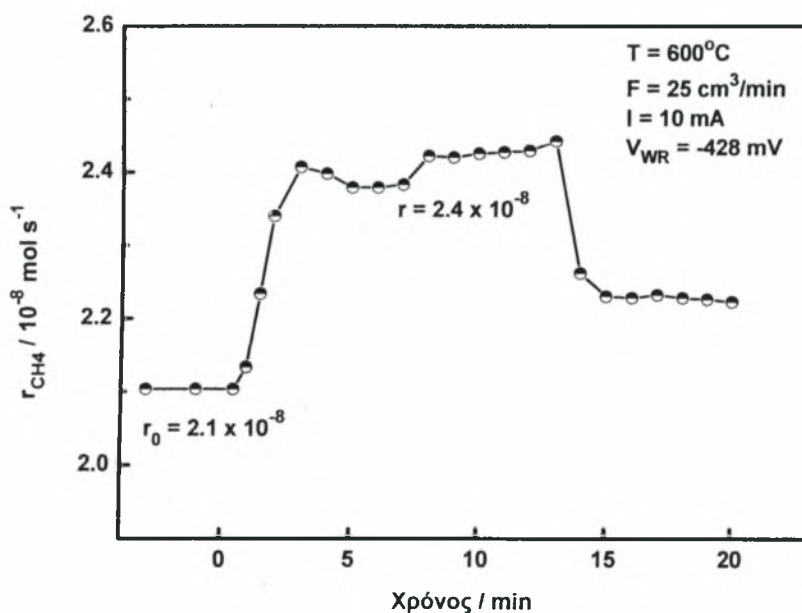


Σχήμα 4-19 Δυναμική συμπεριφορά της συγκέντρωσης (επάνω) και του ρυθμού κατανάλωσης (κάτω) της αιθανόλης στους 600°C με την επιβολή ρεύματος $I=10\text{ mA}$ και για ροή $F=25\text{ cm}^3/\text{min}$. Οι μερικές πιέσεις νερού και αιθανόλης είναι $P_{\text{H}_2\text{O}}=5.5\text{ kPa}$ και $P_{\text{EtOH}}=2.17\text{ kPa}$ αντίστοιχα, ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φθάνει τα $V_{WR}=-428\text{ mV}$.

Σύμφωνα με το Σχήμα 4-19, τη χρονική στιγμή $t=0$ εφαρμόζεται σταθερό ρεύμα έντασης $I=10\text{ mA}$. Το ρεύμα αυτό, σύμφωνα με τη σχέση 4-15, αντιστοιχεί σε έναν ρυθμό

μεταφοράς ιόντων οξυγόνου προς την καταλυτική επιφάνεια ίσο με $G_0=5,18 \times 10^{-7}$ gr-atO/s. Η δυναμική απόκριση του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας-καταλύτη είναι ακαριαία και φθάνει στην τιμή $V_{WR}=-428$ mV, ενώ σχεδόν ταυτόχρονα αρχίζει να αυξάνεται ο καταλυτικός ρυθμός της αντίδρασης.

Αναλυτικότερα, ο αρχικός ρυθμός καταστροφής (κατανάλωσης) της αιθανόλης (1.56×10^{-7} mol/sec), ύστερα από περίπου 2 min μετά την επιβολή ρεύματος 10 mA, αρχίζει να αυξάνει και στα περίπου 6 min σταθεροποιείται στα 1.86×10^{-7} mol/sec. Με τη διακοπή του ρεύματος ($I=0$), τη χρονική στιγμή $t=12$ min και κατόπιν χρονικού διαστήματος περίπου 2.5 min ο καταλυτικός ρυθμός επανέρχεται στην αρχική του τιμή. Στο διάγραμμα του Σχήματος 4-19, παρουσιάζεται επίσης, η ταυτόχρονη μεταβολή της συγκέντρωσης της αιθανόλης, η οποία από την αρχική τιμή του 1.24%, με την επιβολή του ρεύματος μειώνεται στο 1.15%, ενώ σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος επανέρχεται στην αρχική της τιμή.

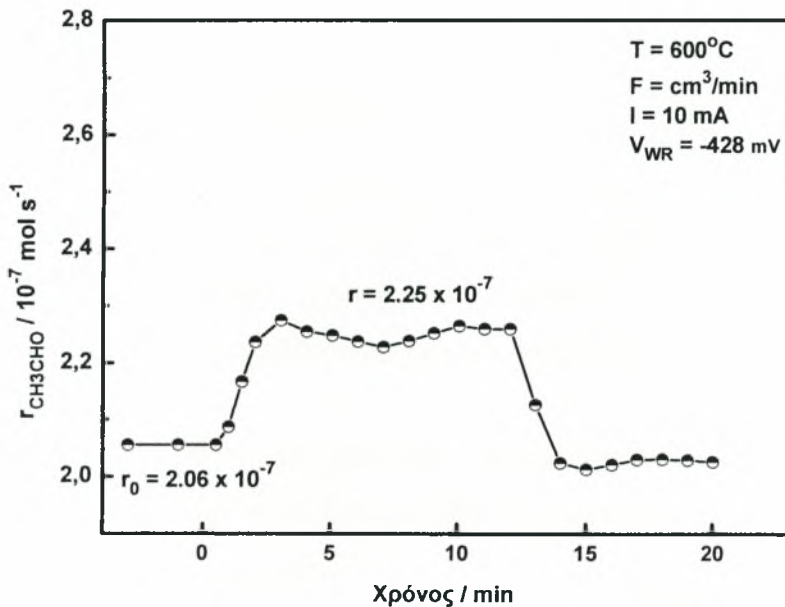


Σχήμα 4-20 Δυναμική συμπεριφορά του ρυθμού παραγωγής του μεθανίου στους 600°C, με την επιβολή ρεύματος $I=10$ mA και για ροή $F=25$ cm³/min. Οι μερικές πιέσεις νερού και αιθανόλης είναι $P_{H_2O}=5.5$ kPa και $P_{EtOH}=2.17$ kPa αντίστοιχα, ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φτάνει στα $V_{WR}=-428$ mV.

Στο Σχήμα 4-20 παρουσιάζεται η μεταβολή του ρυθμού παραγωγής του μεθανίου. Ο αρχικός ρυθμός παραγωγής του είναι $r_0=2.1 \times 10^{-8}$ mol/sec, ενώ ύστερα από περίπου 1 min μετά την επιβολή ρεύματος $I=10$ mA ο ρυθμός παραγωγής του αρχίζει να αυξάνεται και κατόπιν 5 min σταθεροποιείται και στα 2.4×10^{-8} mol/sec περίπου. Με τη διακοπή του

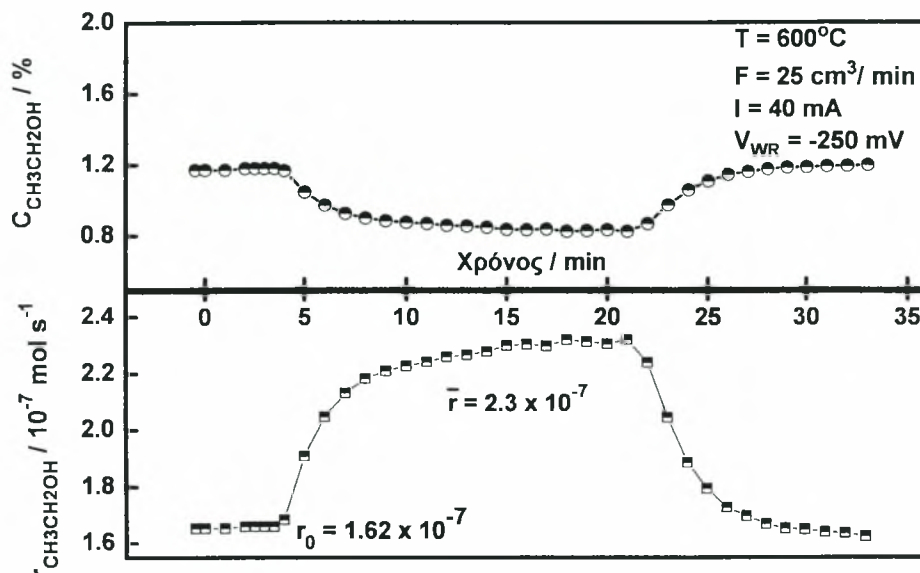
ρεύματος ($I=0$) και αφού περάσει ένα χρονικό διάστημα περίπου 2 min ο καταλυτικός ρυθμός μειώνεται και σταθεροποιείται στα 2.2×10^{-8} mol/sec.

Στο Σχήμα 4-21 παρουσιάζεται η μεταβολή του ρυθμού παραγωγής της ακεταλδεΐδης. Ο αρχικός ρυθμός είναι 2.06×10^{-7} mol/sec, ενώ ύστερα από περίπου 1.5 min μετά την επιβολή σταθερού ρεύματος $I=10$ mA, αρχίζει να αυξάνεται και στα περίπου 5 min σταθεροποιείται στα 2.25×10^{-7} mol/sec. Όταν το κύκλωμα ανοίγει ($I=0$) ο καταλυτικός ρυθμός μειώνεται και αφού περάσει ένα χρονικό διάστημα περίπου 2 min λαμβάνει σχεδόν την αρχική του τιμή.



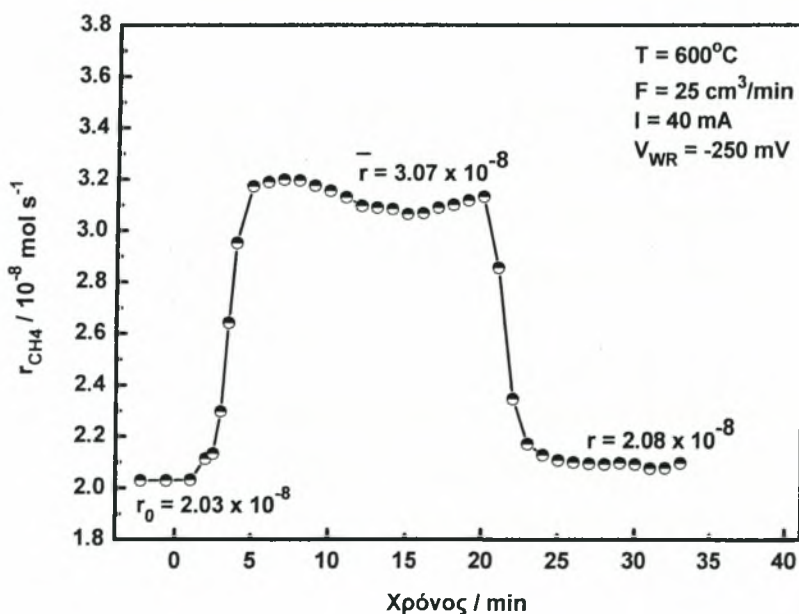
Σχήμα 4-21 Δυναμική συμπεριφορά του ρυθμού παραγωγής της ακεταλδεΐδης στους 600°C με την επιβολή ρεύματος $I=10$ mA και για ροή $F=25$ cm³/min. Οι μερικές πιέσεις νερού και αιθανόλης είναι $P_{\text{H}_2\text{O}}=5.5$ kPa και $P_{\text{EtOH}}=2.17$ kPa αντίστοιχα, ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φτάνει στα $V_{\text{WR}}=-428$ mV.

Στο Σχήμα 4-22 παρατίθεται η μεταβολή του ρυθμού καταστροφής (κατανάλωσης) της αιθανόλης για επιβαλλόμενο ρεύμα $I=40$ mA. Ο αρχικός ρυθμός $r_0=1.62 \times 10^{-7}$ mol/sec, αρχίζει να αυξάνεται, ύστερα από την παρέλευση 4 min επιβολής ρεύματος και τη χρονική στιγμή των 14 min περίπου, σταθεροποιείται στα 2.3×10^{-7} mol/sec. Με τη διακοπή του ρεύματος ($I=0$) και αφού περάσουν 7 min, ο καταλυτικός ρυθμός επανέρχεται στην αρχική του τιμή. Σε αυτό το διάγραμμα παρουσιάζεται επίσης η μεταβολή της συγκέντρωσης της αιθανόλης η οποία από 1.18% που ήταν αρχικά, με την επιβολή του ρεύματος, μειώνεται στο 0.84% και στην κατάσταση ανοικτού κυκλώματος επανέρχεται στην αρχική της τιμή.



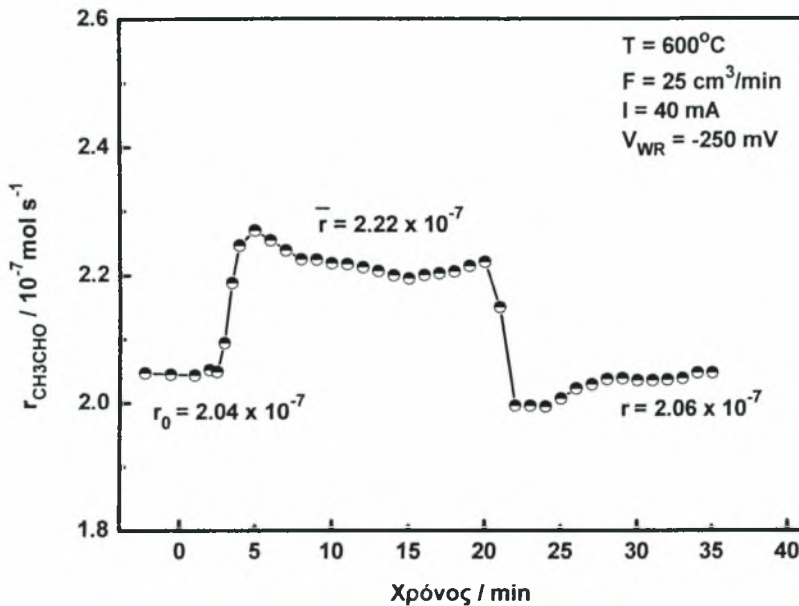
Σχήμα 4-22 Δυναμική συμπεριφορά της συγκέντρωσης (επάνω) και του ρυθμού κατανάλωσης (κάτω) της αιθανόλης στους 600°C, με την επιβολή ρεύματος $I=40$ mA και για ροή $F=25$ cm³/min. Οι μερικές πιέσεις νερού και αιθανόλης είναι $P_{H_2O}=5.5$ kPa και $P_{EtOH}=2.17$ kPa αντίστοιχα, ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φθάνει στην τιμή $V_{WR}=-250$ mV.

Στη συνέχεια, στο Σχήμα 4-23 που ακολουθεί, παρουσιάζεται η μεταβολή του ρυθμού παραγωγής του μεθανίου, κατά την επιβολή σταθερού ρεύματος στους 600°C.



Σχήμα 4-23 Δυναμική συμπεριφορά του ρυθμού παραγωγής του μεθανίου στους 600°C, με την επιβολή ρεύματος $I=40$ mA και για ροή $F=25$ cm³/min. Οι μερικές πιέσεις νερού και αιθανόλης είναι $P_{H_2O}=5.5$ kPa και $P_{EtOH}=2.17$ kPa αντίστοιχα, ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φτάνει στην τιμή $V_{WR}=-250$ mV.

Ο αρχικός ρυθμός παραγωγής του είναι $r_0=2.03 \times 10^{-8}$ mol/sec, ενώ ύστερα από περίπου 2.5 min μετά την επιβολή $I=40$ mA, αρχίζει να αυξάνεται και σταθεροποιείται στα 3.07×10^{-8} mol/sec. Με τη διακοπή του ρεύματος ($I=0$) τη χρονική στιγμή $t=20$ min και ύστερα από 10 min ο καταλυτικός ρυθμός επανέρχεται και σταθεροποιείται στην αρχική του τιμή.



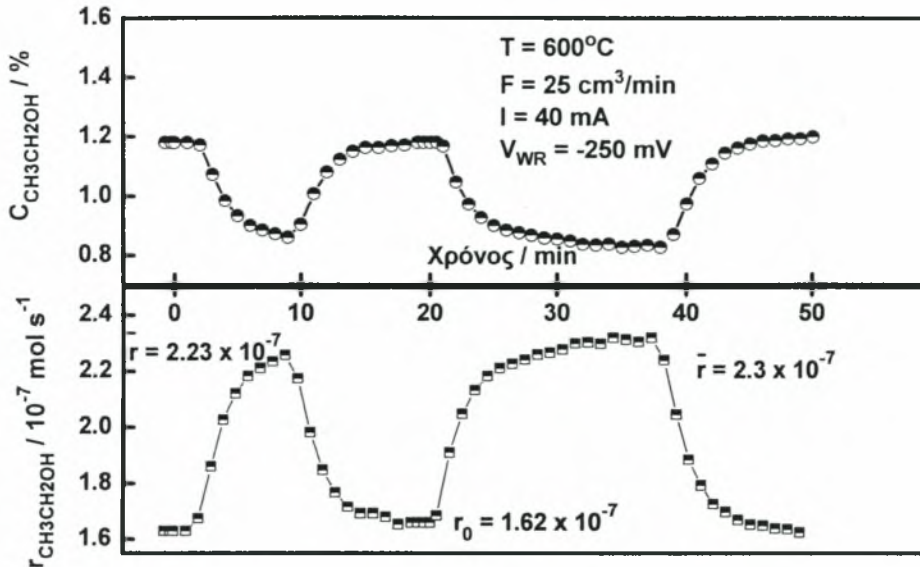
Σχήμα 4-24 Δυναμική συμπεριφορά του ρυθμού παραγωγής της ακεταλδεΐδης στους 600°C, με την επιβολή ρεύματος $I=40$ mA και για ροή $F=25$ cm³/min. Οι μερικές πιέσεις νερού και αιθανόλης είναι $P_{\text{H}_2\text{O}}=5.5$ kPa και $P_{\text{EtOH}}=2.17$ kPa αντίστοιχα, ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φτάνει στην τιμή $V_{\text{WR}}=-250$ mV.

Στο Σχήμα 4-24 παρουσιάζεται η μεταβολή του ρυθμού παραγωγής της ακεταλδεΐδης. Αρχικά ο ρυθμός είναι $r_0=2.04 \times 10^{-7}$ mol/sec, ενώ ύστερα από 3.5 min από την επιβολή ρεύματος έντασης 40 mA, αυξάνεται και μετά από 10 min σταθεροποιείται στα 2.22×10^{-7} mol/sec. Ανοίγοντας το κύκλωμα ($t=20$ min), ο καταλυτικός ρυθμός ελαττώνεται και ύστερα από 10 min λαμβάνει την αρχική του τιμή.

Στα Σχήματα 4-25 έως 4-27 παρουσιάζεται η δυναμική συμπεριφορά των βασικών προϊόντων της αντίδρασης της αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό κατά τη διαδοχική επιβολή ρεύματος έντασης $I=40$ mA. Το ρεύμα επιβάλλεται κατά τα χρονικά διαστήματα $t=0-9$ min και $t=20-38$ min.

Αναλυτικότερα, στο Σχήμα 4-25 παρουσιάζεται η μεταβολή του ρυθμού καταστροφής της αιθανόλης κατά τη διαδοχική επιβολή ρεύματος ($I=40$ mA). Ο αρχικός ρυθμός καταστροφής είναι $r_0=1.62 \times 10^{-7}$ mol/sec. Ύστερα από 3 min επιβολής ρεύματος, αυξάνεται και στα 8 min σταθεροποιείται στα 2.23×10^{-7} mol/sec. Με τη διακοπή του ρεύματος ($t=9$)

και ύστερα από 7 min ο καταλυτικός ρυθμός επανέρχεται στην αρχική του τιμή. Στη συνέχεια δίνεται χρόνος στο σύστημα για να ισορροπήσει (5 min). Όταν επιβάλλεται και πάλι ρεύμα $I=40$ mA παρατηρείται η ίδια συμπεριφορά και ύστερα από την παύση της επιβολής ρεύματος επανέρχεται στην αρχική του τιμή $r_0=1.62 \times 10^{-7}$ mol/sec.



Σχήμα 4-25 Δυναμική συμπεριφορά της συγκέντρωσης (επάνω) και του ρυθμού κατανάλωσης (κάτω) της αιθανόλης στους 600°C , κατά τη διαδοχική επιβολή ρεύματος $I=40$ mA και για ροή $F=25$ cm^3/min . Οι μερικές πιέσεις νερού και αιθανόλης είναι $P_{H_2O}=5.5$ kPa και $P_{EtOH}=2.17$ kPa αντίστοιχα, ενώ το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας φτάνει στην τιμή $V_{WR}=-250$ mV.

Στο Σχήμα 4-25 παρουσιάζεται επίσης, η μεταβολή της συγκέντρωσης της αιθανόλης η οποία από 1.19% αρχικά, μειώνεται στο 0.85% κατά την πρώτη επιβολή ρεύματος, ενώ όταν το κύκλωμα ανοίγει επανέρχεται στην αρχική της τιμή. Τη δεύτερη φορά που επιβάλλεται ρεύμα, η τιμή της συγκέντρωσης της αιθανόλης πέφτει στο 0.84% και όταν το κύκλωμα ανοίγει, επανέρχεται στο 1.19%.

Στο Σχήμα 4-26 παρουσιάζεται η μεταβολή του ρυθμού παραγωγής του μεθανίου. Ο αρχικός ρυθμός παραγωγής είναι $r_0=2.08 \times 10^{-8}$ mol/sec. Μετά από 2.5 min περίπου επιβολής ρεύματος, ο ρυθμός παραγωγής του μεθανίου αρχίζει να αυξάνεται και ύστερα από 4 min σταθεροποιείται στα 3.1×10^{-8} mol/sec. Κατόπιν, το ρεύμα διακόπτεται ($I=0$) και μετά από 7 min ο καταλυτικός ρυθμός σταθεροποιείται στην αρχική του τιμή. Στη συνέχεια το σύστημα αφήνεται να ισορροπήσει και επιβάλλεται ξανά ρεύμα τη χρονική στιγμή $t=20$ min. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την εκ νέου αύξηση του ρυθμού παραγωγής του μεθανίου, ο οποίος ύστερα από 3 min σταθεροποιείται στην τιμή $r=3.07 \times 10^{-8}$ mol/sec. Στη συνέχεια, το κύκλωμα ανοίγει και έπειτα από 5 min ο ρυθμός μεθανίου επανέρχεται στα 2.08×10^{-8} mol/sec.

αυξάνεται και στα 5 min είναι 2.21×10^{-7} mol/sec. Όταν το κύκλωμα ανοίγει ($I=0$) ο καταλυτικός ρυθμός μειώνεται στα αρχικά του επίπεδα. Στη συνέχεια το σύστημα αφήνεται να ισοροπήσει για 10 min και επιβάλλεται και πάλι ρεύμα $I=40$ mA. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την εκ νέου αύξηση του ρυθμού παραγωγής της ακεταλδεΐδης, ο οποίος ύστερα από 5 min έχει τιμή περίπου 2.22×10^{-7} mol/sec. Όταν το κύκλωμα ανοίγει για δεύτερη φορά και εφόσον περάσει χρονικό διάστημα 10 min ο ρυθμός επανέρχεται στην αρχική του τιμή.

4.9 Συμπεράσματα

Στο δεύτερο μέρος του κεφαλαίου (§4.8), μελετήθηκε η επίδραση του φαινομένου της ηλεκτροχημικής άντλησης ιόντων οξυγόνου στον αντιδραστήρα Ag/YSZ/Ag, τροφοδοτούμενο με μίγμα αιθανόλης-νερού. Τα πειραματικά αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι η πόλωση της διεπιφάνειας καταλύτη/ηλεκτρολύτη είναι σε θέση να μεταβάλλει ουσιαστικά και αντιστρεπτά το ρυθμό κατανάλωσης της αιθανόλης ως προς την παραγωγή ακεταλδεΐδης και μεθανίου. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι όσο υψηλότερη είναι η τιμή του επιβαλλόμενου ρεύματος, τόσο πιο έντονη εμφανίζεται η ηλεκτροχημική άντληση. Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν, θα μπορούσε κανείς να πει πως ακόμη και στην περίπτωση ενός αρκετά καλύτερου ηλεκτρολύτη (υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας ιόντων O^{2-}), εξαιτίας του υψηλού ρυθμού μεταφοράς ιόντων οξυγόνου που προκαλείται με την επιβολή ρεύματος, εμφανίζονται τα ίδια υποπροϊόντα (ακεταλδεΐδη, μεθάνιο κ.ά.). Έτσι, οδηγείται κανείς στο συμπέρασμα ότι η μη πλήρης ηλεκτρο-οξειδωση της αιθανόλης σε διοξείδιο του άνθρακα και υδρογόνο, οφείλεται κυρίως στη μη επαρκή ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα του αργύρου, παρά στη χαμηλή ιοντική αγωγιμότητα του χρησιμοποιούμενου στερεού ηλεκτρολύτη (8% mol-YSZ), στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος.

Βιβλιογραφία κεφαλαίου

- [1]. Ming, Q., T. Healey, L. Allen, P. Irving, *Steam reforming of hydrocarbon fuels*, *Catalysis Today*, 2002, 77(1-2): p. 51-64.
- [2]. Poulianitis C., P. Tsiakaras, *21st Century Scenario for Biomass and Fuel Cells Utilization, Proceedings of Proceedings of 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy and Industry and Climate protection*, 2004, Rome, Italy.
- [3]. Vasudeva, K., N. Mitra, P. Umasankar, S. Dhingra, *Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic analysis*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 1996, 21(1): p. 13-18.
- [4]. Garcia, L., R. French, S. Czernik, E. Chornet, *Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: effects of catalyst composition*, *Applied Catalysis A: General*, 2000, 201(2): p. 225-239.
- [5]. Fishtik, I., A. Alexander, R. Datta, D. Geana, *A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2000, 25(1): p. 31-45.
- [6]. Galvita, V., G. Semin, V. Belyaev, V. Semikolenov, P. Tsiakaras, V. Sobyenin, *Synthesis gas production by steam reforming of ethanol*, *Applied Catalysis A: General*, 2001, 220(1-2): p. 123-127.
- [7]. Freni, S., G. Maggio, S. Cavallaro, *Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell: a thermodynamic approach*, *Journal of Power Sources*, 1996, 62(1): p. 67-73.
- [8]. Tsiakaras, P., A. Demin, *Thermodynamic analysis of a solid oxide fuel cell system fuelled by ethanol*, *Journal of Power Sources*, 2001, 102(1-2): p. 210-217.
- [9]. Assabumrungrat, S., V. Pavarajarn, S. Charojrochkul, N. Laosiripojana, *Thermodynamic analysis for a solid oxide fuel cell with direct internal reforming fueled by ethanol*, *Chemical Engineering Science*, 2004, 59(24): p. 6015-6020.

- [10]. Marino, F., M. Boveri, G. Baronetti, M. Laborde, *Hydrogen production from steam reforming of bioethanol using Cu/Ni/K/ γ -Al₂O₃ catalysts. Effect of Ni*, International Journal of Hydrogen Energy, 2001, 26(7): p. 665-668.
- [11]. Marino, F., E. Cerrella, S. Duhalde, M. Jobbagy, M. Laborde, *Hydrogen from steam reforming of ethanol. Characterization and performance of copper-nickel supported catalysts*, International Journal of Hydrogen Energy, 1998, 23(12): p. 1095-1101.
- [12]. Cavallaro, S., S. Freni, *Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell. A preliminary kinetic investigation*, International Journal of Hydrogen Energy, 1996, 21(6): p. 465-469.
- [13]. Freni, S., G. Calogero, S. Cavallaro, *Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions*, Journal of Power Sources, 2000, 87(1-2): p. 28-38.
- [14]. Freni, S., *Rh based catalysts for indirect internal reforming ethanol applications in molten carbonate fuel cell*, Journal of Power Sources, 2001, 94(1): p. 14-19.
- [15]. Breen, J., R. Burch, H. Coleman, *Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications*, Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 39(1): p. 65-74.
- [16]. Aupretre, F., C. Descorme, D. Duprez, *Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts*, Catalysis Communications, 2002, 3(6): p. 263-267.
- [17]. Galvita, V., V. Belyaev, A. Frumin, A. Demin, P. Tsiakaras, V. Sobyenin, *Performance of a SOFC fed by ethanol reforming products*, Solid State Ionics, 2002, 152-153: p. 551-554.
- [18]. Llorca, J., N. Homs, J. Sales, P.R. de la Piscina, *Efficient Production of Hydrogen over Supported Cobalt Catalysts from Ethanol Steam Reforming*, Journal of Catalysis, 2002, 209(2): p. 306-317.
- [19]. Fierro, V., V. Klouz, O. Akdim, C. Mirodatos, *Oxidative reforming of biomass derived ethanol for hydrogen production in fuel cell application.*, Catalysis Today, 2002, 75(1-4): p. 141-144.
- [20]. Diagne, C., H. Idriss, A. Kiennemann, *Hydrogen production by ethanol reforming over Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts*, Catalysis Communications, 2002, 3(12): p. 565-571.

- [21]. Liguras, D., D. Kondarides, X. Verykios, *Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts*, Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 43(4): p. 345-354.
- [22]. Cavallaro, S., V. Chiodo, S. Freni, N. Mondello, F. Frusteri, *Performance of Rh/Al₂O₃ catalyst in the steam reforming of ethanol: H₂ production for MCFC*, Applied Catalysis A: General, 2003, 249(1): p. 119-128.
- [23]. Cavallaro, S., V. Chiodo, A. Vita, S. Freni, *Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol on Rh/Al₂O₃ catalyst*, Journal of Power Sources, 2003, 123(1): p. 10-16.
- [24]. Freni, S., S. Cavallaro, N. Mondello, L. Spadaro, F. Frusteri, *Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts*, Catalysis Communications, 2003, 4(6): p. 259-268.
- [25]. Srinivas, D., C. Satyanarayana, H. Potdar, P. Ratnasamy, *Structural studies on NiO-CeO₂-ZrO₂ catalysts for steam reforming of ethanol*, Applied Catalysis A: General, 2003, 246(2): p. 323-334.
- [26]. Batista, M., R. Santos, E. Assaf, J. Assaf, E. Ticianelli, *Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethano.*, Journal of Power Sources, 2003, 124(1): p. 99-103.
- [27]. Comas, J., F. Marino, M. Laborde, N. Amadeo, *Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst*. Chemical Engineering Journal, 2004, 98(1-2): p. 61-68.
- [28]. Freni, S., S. Cavallaro, N. Mondello, L. Spadaro, F. Frusteri, *Steam reforming of ethanol on Ni/MgO catalysts: H₂ production for MCFC*, Journal of Power Sources, 2002, 108(1-2): p. 53-57.
- [29]. Marino, F., G. Baronetti, M. Jobbagy, M. Laborde, *Cu-Ni-K/γ-Al₂O₃ supported catalysts for ethanol steam reforming: Formation of hydrotalcite-type compounds as a result of metal-support interaction*, Applied Catalysis A: General, 2002, 238(1): p. 41-54.
- [30]. Fatsikostas, A., D. Kondarides, X. Verykios, *Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol*, Catalysis Today, 2002, 75(1-4): p. 145-155.

- [31]. Klouz, V., V. Fierro, P. Denton, H. Katz, J.P. Lisse, S. Bouvot-Mauduit, C. Mirodatos, *Ethanol reforming for hydrogen production in a hybrid electric vehicle: process optimisation*, Journal of Power Sources, 2002, 105(1): p. 26-34.
- [32]. Llorca, J., P. de la Piscina, J. Dalmon, J. Sales, N. Homs, *CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts: Effect of the metallic precursor*, Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 43(4): p. 355-369.
- [33]. Benito, M., J. Sanz, R. Isabel, R. Padilla, R. Arjona, L. Daza, *Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production*, Journal of Power Sources, 2005, 151: p. 11-17.
- [34]. Sun, J., X. Qiu, F. Wu, W. Zhu, *H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell application*, International Journal of Hydrogen Energy, 2005, 30(4): p. 437-445.
- [35]. Ishihara, T., S. Fukui, H. Nishiguchi, Y. Takita, *Mixed electronic-oxide ionic conductor of BaCoO₃ doped with La for cathode of intermediate-temperature-operating solid oxide fuel cell*, Solid State Ionics, 2002, 152-153: p. 609-613.
- [36]. Aupretre, F., C. Descorme, D. Duprez, D. Casanave, D. Uzio, *Ethanol steam reforming over Mg_xNi_{1-x}Al₂O₃ spinel oxide-supported Rh catalysts*, Journal of Catalysis, 2005, 233(2): p. 464-477.
- [37]. Nakagawa, N., H. Sagara, K. Kato, *Catalytic activity of Ni-YSZ-CeO₂ anode for the steam reforming of methane in a direct internal-reforming solid oxide fuel cell*, Journal of Power Sources, 2001, 92(1-2): p. 88-94.
- [38]. Navarro, R., M. Alvarez-Galvan, M. Sanchez-Sanchez, F. Rosa, J. Fierro, *Production of hydrogen by oxidative reforming of ethanol over Pt catalysts supported on Al₂O₃ modified with Ce and La*, Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 55(4): p. 229-241.
- [39]. Φατσικώστας, Α., Α. Γκουντάνη, Δ. Λυγούρας, Ξ. Βερύκιος, *Παραγωγή υδρογόνου για κυψελίδες καυσίμου από βιομάζα μέσω βιοαιθανόλης, 1^ο Εθνικό Συνέδριο Τεχνολογιών Υδρογόνου*, 2004.
- [40]. Τσιακάρας, Ε., *Διδακτορική διατριβή: Καταλυτική και ηλεκτροκαταλυτική ενεργοποίηση του μεθανίου με την χρήση ηλεκτροχημικών τεχνικών, Τμήμα Χημικών Μηχανικών*, 1993, Πανεπιστήμιο Πατρών.

- [41]. Goula, M., S. Kontou, P. Tsiakaras, *Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/γ-Al₂O₃ catalyst*, Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 49(2): p. 135-144.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ V

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ
ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΛΕΥΚΟΧΡΥΣΟΥ

5.1 Εισαγωγή

Αντικείμενο μελέτης του παρόντος κεφαλαίου αποτελεί η αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό παρουσία καταλύτη λευκοχρύσου (Pt). Οι πειραματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα από ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια (8% mol). Τα πειράματα διεξήχθησαν στο θερμοκρασιακό εύρος 250-700°C, με μερικές πιέσεις εισόδου 3.5 και 7.0 kPa, για την αιθανόλη και το νερό αντίστοιχα, σε τρεις διαφορετικές ροές (12, 25 και 50 cm³). Αρχικά, παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα και ο σχολιασμός τους και στη συνέχεια τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη αυτή.

5.2 Παρασκευή του καταλύτη λευκόχρυσου

Η παρασκευή του καταλυτικού στρώματος και των ηλεκτροδίων έγινε με την τεχνική της εναπόθεσης (βαφή) [1]. Πιο αναλυτικά, πραγματοποιήθηκε εναπόθεση πολύ λεπτών στρωμάτων «πάστας» (παχύρρευστο διάλυμα) λευκόχρυσου (*platinum resinate HLG8038 της Engelhard*) στις δύο πλευρές του πυθμένα του σωλήνα YSZ. Για την απομάκρυνση πιθανών ακαθαρσιών, ο σωλήνας θερμάνθηκε πολύ αργά έως τους 900°C και έπειτα ψύχθηκε έως τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, επίσης αργά, όπου και εκπλύθηκε με απιονισμένο νερό και στη συνέχεια με ακετόνη για την απομάκρυνση της υγρασίας. Αφού ολοκληρώθηκε η επάλειψη της πάστας του λευκόχρυσου, ακολούθησε ξήρανση του κεραμικού σωλήνα και των ηλεκτροδίων για 30 min στους 120°C και έπειτα θέρμανσή του έως τους 500°C, με μικρή παροχή αέρα. Για να επιτευχθεί η αργή καύση του διαλύτη της πάστας του λευκόχρυσου και να προσκολληθούν όσο το δυνατόν καλύτερα οι κρυσταλλίτες του Pt στην επιφάνεια του πυθμένα της ζirkονίας, ο σωλήνας παρέμεινε στη θερμοκρασία των 500°C για περίπου 2h. Μετά την καύση του οργανικού διαλύτη, η θερμοκρασία του φούρνου αυξήθηκε σταδιακά έως τους 850°C, όπου ο σωλήνας παρέμεινε για 30 min.

Σε όλα τα στάδια η αύξηση της θερμοκρασίας πραγματοποιήθηκε με ρυθμό 200°C/h, έτσι ώστε να αποφευχθεί τόσο η πιθανή θραύση του κεραμικού σωλήνα, όσο και ο σχηματισμός «σκασιμάτων» (*blistering*) στα ηλεκτρόδια. Η θέρμανση στους 850°C πραγματοποιήθηκε προκειμένου να σταθεροποιηθεί ο καταλύτης, αφού πρώτα είχε υποστεί πυροσυσσωμάτωση (*sintering*).



Σχήμα 5-1 Τυπικό μικρογράφημα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) καθέτου τομής στη διεπιφάνεια Pt-YSZ [2].

Η τελευταία διεργασία οδηγεί στο σχηματισμό χονδρόκοκκων κρυσταλλιτών με αποτέλεσμα η έκταση της τριεπιφάνειας (μετάλλου-στερεού ηλεκτρολύτη-αέριας φάσης) και κατ' επέκταση η τιμή της πυκνότητας του ρεύματος ανταλλαγής να είναι μικρή. Μια χαρακτηριστική απεικόνιση της σύνθεσης Pt-YSZ φαίνεται στο Σχήμα 5-1. Ο σχηματισμός των πολυκρυσταλλικών στρωμάτων πάχους 5-20 μm εξασφαλίζει την καλή προσκόλληση των κόκκων του καταλύτη στην επιφάνεια του πυθμένα του σωλήνα YSZ, με αποτέλεσμα την επίτευξη καλής ηλεκτρικής επαφής μεταξύ των κρυσταλλιτών. Κατά τον τρόπο αυτό, ολόκληρη η καταλυτική επιφάνεια αντιλαμβάνεται τις προκαλούμενες ηλεκτρικές μεταβολές. Η διαδικασία της βαφής επαναλαμβάνεται 3-4 φορές προκειμένου η αντίσταση κάθε μεταλλικού ηλεκτροδίου, μετρούμενη σε δύο οποιαδήποτε σημεία της επιφάνειάς του, να μην υπερβαίνει τα 1-2 Ohm. Η γεωμετρική επιφάνεια ήταν περίπου 1 cm², 0.5 cm² και 0.2 cm² αντίστοιχα για τα ηλεκτρόδια εργασίας, μέτρησης και αναφοράς.

5.3 Πειραματικά αποτελέσματα και σχολιασμός

Στα πειράματα που διεξήχθησαν, μελετήθηκε η αντίδραση της αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό παρουσία καταλύτη λευκοχρύσου (Pt). Οι πειραματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο θερμοκρασιακό εύρος 250 έως 700°C, με μερικές πιέσεις εισόδου 3.5 kPa και 7.0 kPa για την αιθανόλη και το νερό, αντίστοιχα και για ροές τροφοδοσίας 12, 25 και 50 cm³/min. Η πειραματική διάταξη ήταν αυτή του Κεφαλαίου 4 (Σχήμα 4-2).

5.3.1 Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των προϊόντων

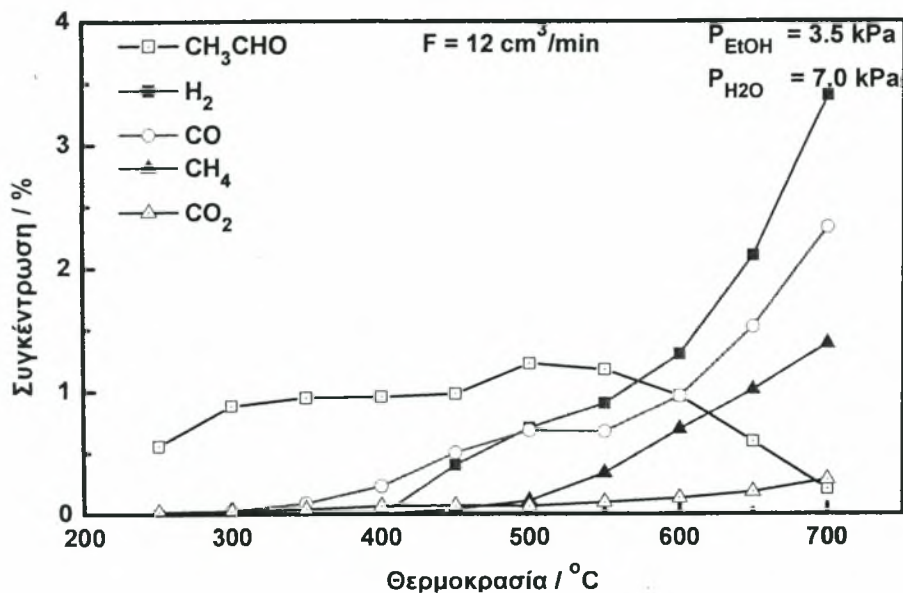
Στο Σχήμα 5-2 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των προϊόντων της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό για ροή τροφοδοσίας F=12 cm³/min. Όπως μπορεί κανείς να παρατηρήσει, η συγκέντρωση της ακεταλδεΐδης αυξάνεται σταδιακά έως τους 500°C, εξαιτίας της αφυδρογόνωσης της αιθανόλης σύμφωνα με την αντίδραση:



Στη συνέχεια η ακεταλδεΐδη, διασπάται προς μονοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο, σύμφωνα με την αντίδραση 5-2:



Η αυξητική τάση της συγκέντρωσης του μεθανίου γίνεται ακόμη πιο έντονη μετά τους 500°C, και από τους 550°C κι έπειτα για το μονοξείδιο του άνθρακα. Έτσι, στους 700°C οι συγκεντρώσεις τους ανέρχονται σε 1.38% και 2.33% αντίστοιχα.



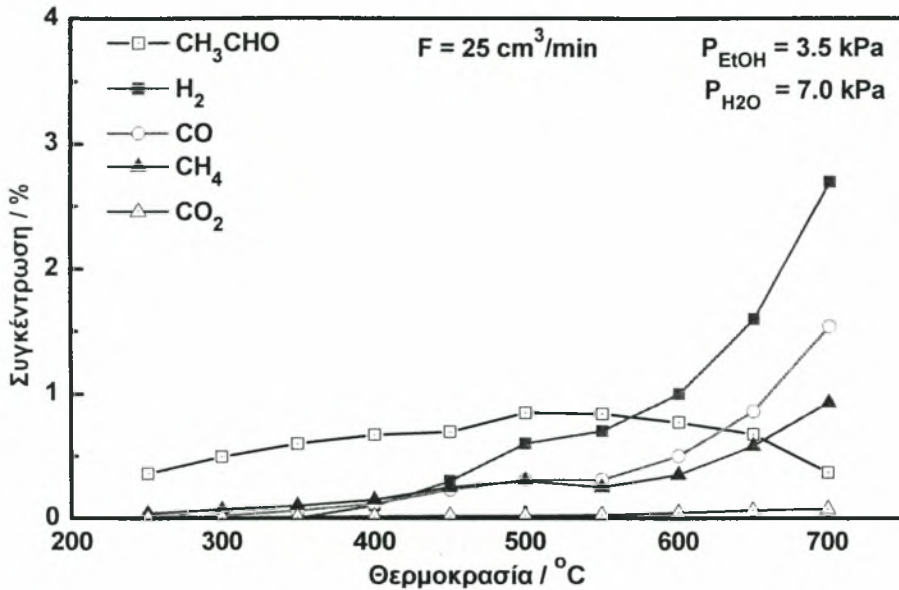
Σχήμα 5-2 Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των προϊόντων για ροή $F=12 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=3.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=7.0 \text{ kPa}$.

Τα δύο αυτά προϊόντα αντιδρούν με τη σειρά τους με το νερό σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



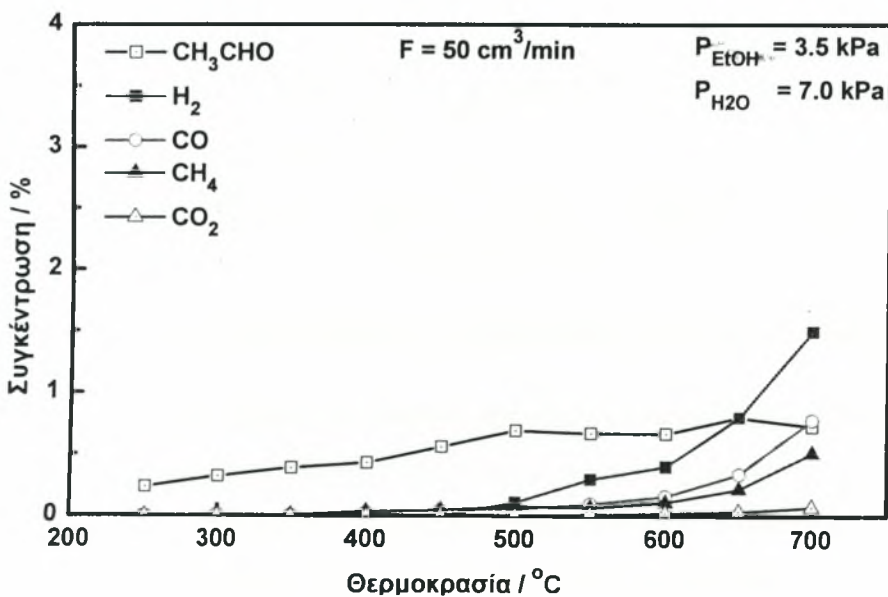
Αποτέλεσμα των δύο παραπάνω αντιδράσεων, είναι η αυξητική συμπεριφορά της συγκέντρωση του υδρογόνου, η οποία γίνεται εντονότερη με την άνοδο της θερμοκρασίας, λαμβάνοντας την τιμή 3.4% στη μέγιστη θερμοκρασία των 700°C. Τέλος, το διοξείδιο του άνθρακα κυμαίνεται γενικά σε χαμηλά επίπεδα, η συγκέντρωση του οποίου αυξάνεται μετά τους 550°C, φθάνοντας το 0.29% στους 700°C.

Στο Σχήμα 5-3 παρατίθενται οι συγκεντρώσεις των προϊόντων της αντίδρασης για τη ροή των $25 \text{ cm}^3/\text{min}$. Η συγκέντρωση της ακεταλδεϋδης αυξάνεται ελαφρώς έως τους 500°C και στη συνέχεια μειώνεται, με τη συνακόλουθη αύξηση των συγκεντρώσεων του μονοξειδίου του άνθρακα και του μεθανίου. Τα τελευταία λαμβάνουν τις τιμές 1.54% και 0.93% αντίστοιχα, στους 700°C. Το υδρογόνο με τη σειρά του αυξάνεται με την άνοδο της θερμοκρασίας, καθώς το σχηματιζόμενο μεθάνιο και μονοξείδιο του άνθρακα αναμορφώνονται σύμφωνα με τις αντιδράσεις 5-3 και 5-4 και στους 700°C, η συγκέντρωσή του λαμβάνει τιμή ίση με 2.7%. Τέλος, το διοξείδιο του άνθρακα παράγεται σε πολύ μικρό ποσοστό έχοντας τιμή 0.115%, στη μέγιστη εξεταζόμενη θερμοκρασία.



Σχήμα 5-3 Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των προϊόντων για ροή $F=25 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=3.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=7.0 \text{ kPa}$.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί, ότι στη ροή των $25 \text{ cm}^3/\text{min}$ οι τιμές των συστάσεων όλων των προϊόντων είναι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες των $12 \text{ cm}^3/\text{min}$ στις ίδιες θερμοκρασίες. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο μικρότερο χρόνο παραμονής των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα κατά τις υψηλότερες ροές τροφοδοσίας.

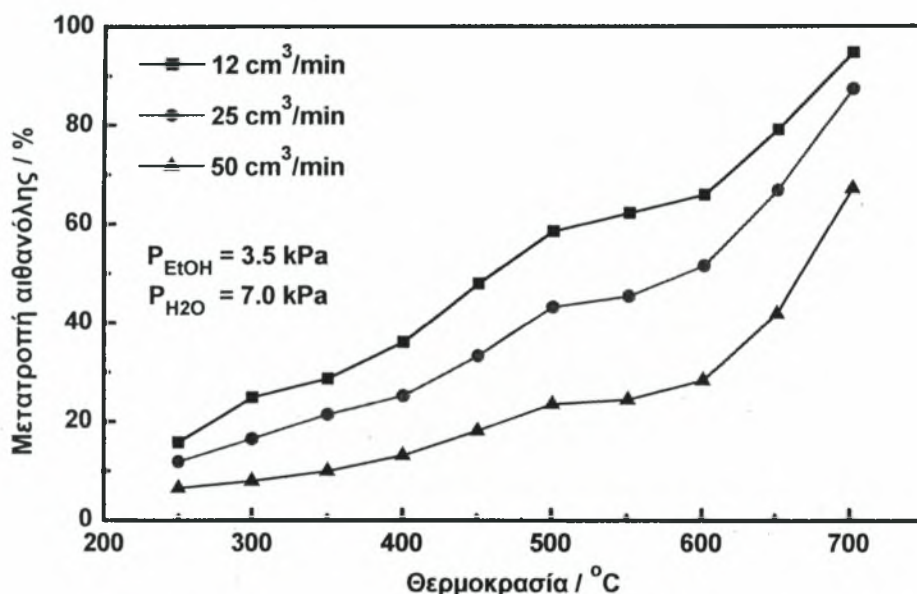


Σχήμα 5-4 Επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις των προϊόντων για ροή $F=50 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=3.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=7.0 \text{ kPa}$.

Το Σχήμα 5-4 αφορά στη ροή των $50 \text{ cm}^3/\text{min}$. Όπως είναι αναμενόμενο και σε αυτή την περίπτωση, το ποσοστό της συγκέντρωσης όλων των προϊόντων αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, εκτός της ακεταλδεΰδης η συγκέντρωση της οποίας μειώνεται πάνω από τους 500°C . Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι το διοξείδιο του άνθρακα ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες εμφανίζει σχεδόν μηδενικό ποσοστό συγκέντρωσης (0.076%), λόγω της μη επαρκούς οξείδωσης της αιθανόλης. Το προϊόν με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στην έξοδο του αντιδραστήρα είναι το υδρογόνο το οποίο λαμβάνει τιμή ίση με 1.5% στους 700°C . Τέλος, οι συγκεντρώσεις του μονοξειδίου του άνθρακα και του μεθανίου ανέρχονται σε 0.78% και 0.51% αντίστοιχα.

5.3.2 Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της αιθανόλης

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Σχήμα 5-5) παρατίθεται η μετατροπή της αιθανόλης συναρτήσει της θερμοκρασίας, για τις τρεις διαφορετικές ροές ($12, 25$ και $50 \text{ cm}^3/\text{min}$).

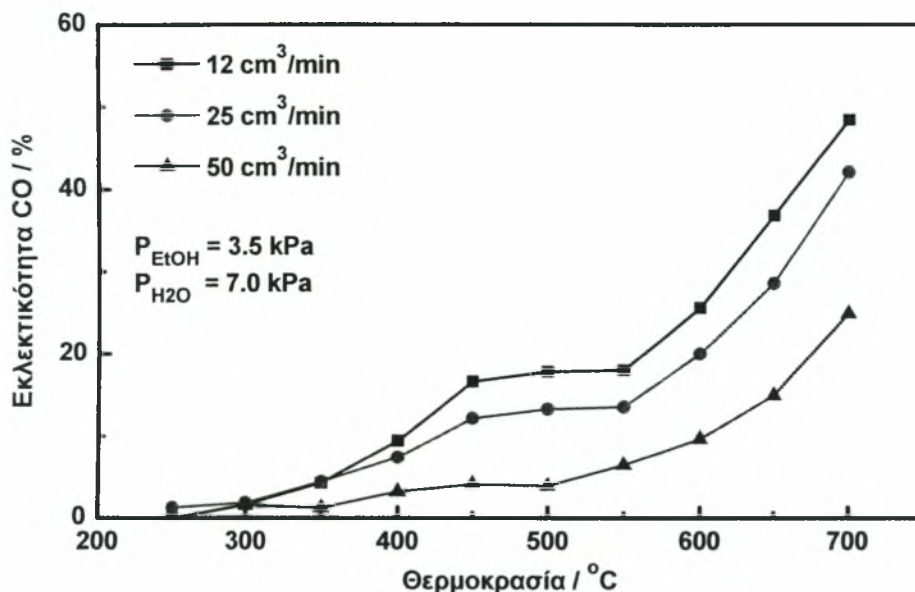


Σχήμα 5-5 Επίδραση της θερμοκρασίας στη μετατροπή της αιθανόλης για διάφορες ροές.

Αρχικά, όπως παρατηρεί κανείς, η αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται ταυτόχρονη αύξηση της μετατροπής της αιθανόλης. Η αύξηση αυτή είναι ιδιαίτερα έντονη από τους 550°C και άνω, όπως φαίνεται από την μεγαλύτερη κλίση των καμπυλών. Εδώ αξίζει να σημειωθεί ότι η συνολική ροή επιδρά σημαντικά στην μετατροπή της αιθανόλης. Πιο συγκεκριμένα, αύξηση της ροής τροφοδοσίας συνεπάγεται ελάττωση του ποσοστού μετατροπής, εξαιτίας του μειωμένου χρόνου παραμονής του μίγματος στον αντιδραστήρα, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Έτσι, η μέγιστη τιμή της μετατροπής της αιθανόλης εμφανίζεται στη χαμηλότερη ροή των $12 \text{ cm}^3/\text{min}$ και είναι ίση με 94.66% στους 700°C .

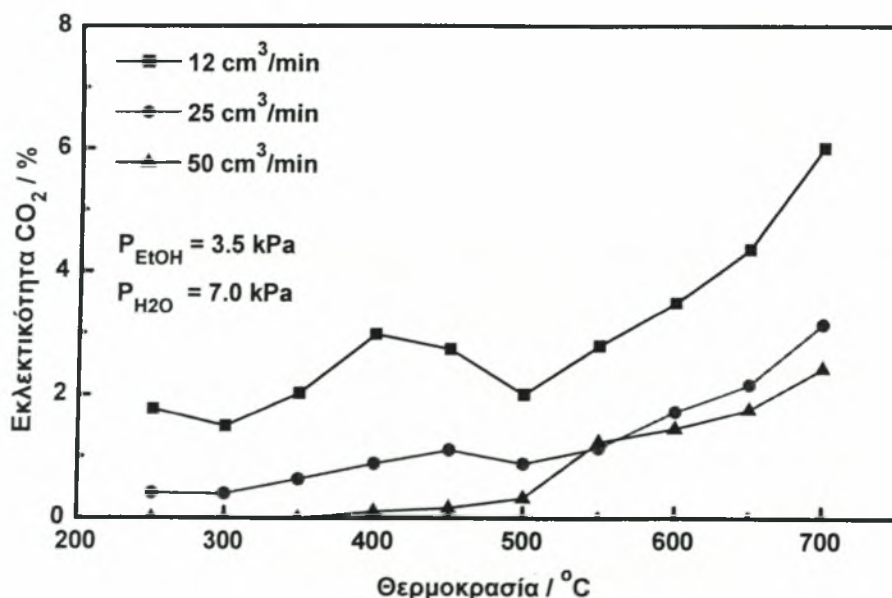
5.3.3 Επίδραση της θερμοκρασίας και της ροής στην εκλεκτικότητα των προϊόντων

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες του μονοξειδίου του άνθρακα για τις τρεις προαναφερθείσες ροές. Η εκλεκτικότητα παραμένει σχεδόν σταθερή στο εύρος των 450-550°C, παρουσιάζοντας, όμως, στη συνέχεια μια απότομη αύξηση έως τη θερμοκρασία των 700°C, όπου εμφανίζει τη μέγιστη τιμή της.



Σχήμα 5-6 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του CO για διάφορες ροές.

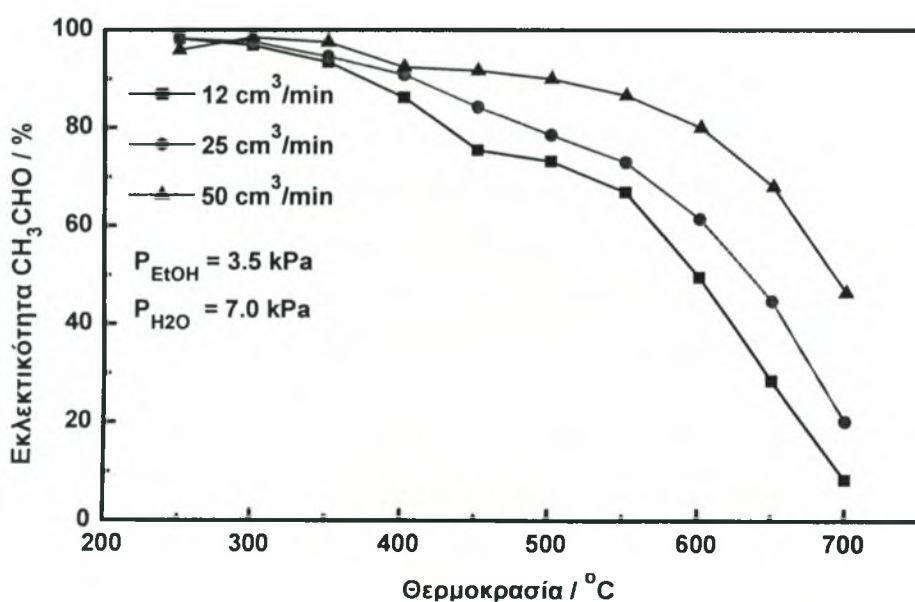
Όπως μπορεί κανείς να παρατηρήσει η εκλεκτικότητα του μονοξειδίου του άνθρακα, λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της (48.11%) στους 700°C για ροή 12 cm³/min, η οποία είναι σχεδόν διπλάσια από αυτή των 50 cm³/min (24.86%). Στην ίδια θερμοκρασία, η τιμή της εκλεκτικότητας του CO για τα 25 cm³/min είναι 42%.



Σχήμα 5-7 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του CO₂ για διάφορες ροές.

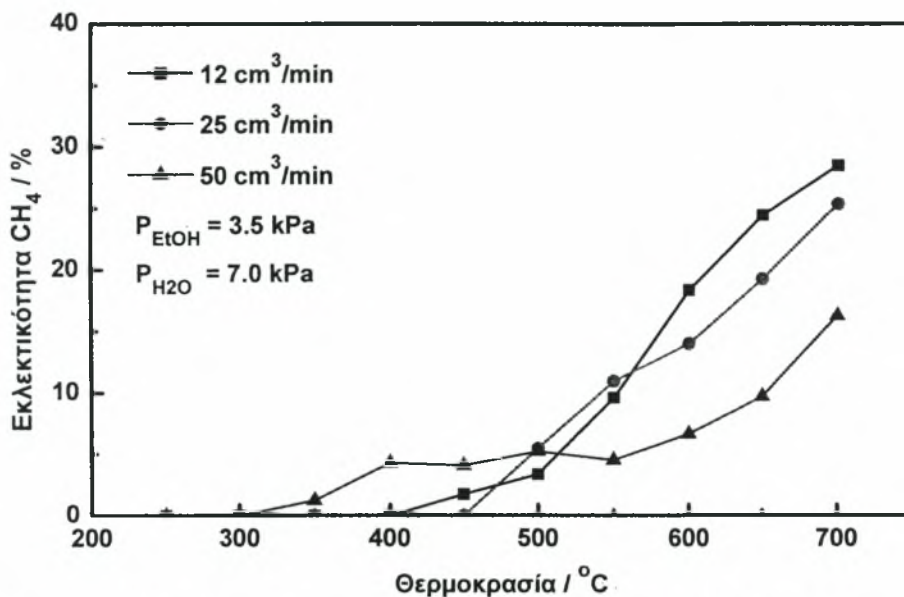
Στο συγκεντρωτικό διάγραμμα του Σχήματος 5-7, η εκλεκτικότητα του διοξειδίου του άνθρακα στη ροή των $12 \text{ cm}^3/\text{min}$ αποκλίνει σε σχέση με αυτές των 25 και $50 \text{ cm}^3/\text{min}$, στην περιοχή των $350\text{-}500^\circ\text{C}$, γεγονός που πιθανόν να οφείλεται σε πειραματικό σφάλμα. Από τη θερμοκρασία των 500°C και έπειτα, μπορεί κανείς να παρατηρήσει έντονη αύξηση της εκλεκτικότητας, καθώς η κλίση των καμπύλων μεταβάλλεται εντονότερα. Το μέγιστο ποσοστό εκλεκτικότητας, όπως είναι αναμενόμενο, εμφανίζεται στη ροή των $12 \text{ cm}^3/\text{min}$, λαμβάνοντας την τιμή 6% στη θερμοκρασία των 700°C .

Στο Σχήμα 5-8 είναι εμφανής η πτωτική τάση της εκλεκτικότητας της ακεταλδεΐδης σε σχέση με τη θερμοκρασία, η οποία οφείλεται στη διάσπασή της σε μονοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο. Τα τελευταία αντιδρούν με τη σειρά τους με το νερό σχηματίζοντας υδρογόνο, διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα, αντίστοιχα. Στην περίπτωση της ακεταλδεΐδης η συμπεριφορά των καμπύλων και για τις τρεις ροές είναι παραπλήσια. Μεταξύ των θερμοκρασιών $250\text{-}550^\circ\text{C}$ η εκλεκτικότητά της μειώνεται σταδιακά, ενώ από τους 550°C ο ρυθμός μείωσης είναι μεγαλύτερος λαμβάνοντας στους 700°C τιμές 8.38% , 20.19% και 46.46% για τις ροές 12 , 25 , και $50 \text{ cm}^3/\text{min}$, αντίστοιχα.



Σχήμα 5-8 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα της CH_3CHO για διάφορες ροές.

Στην περίπτωση του μεθανίου (Σχήμα 5-9), παρατηρείται μια σταδιακή αύξηση του ποσοστού της εκλεκτικότητάς του ως τους 450°C για τις ροές των 25 και $50 \text{ cm}^3/\text{min}$, σε αντίθεση με τη ροή των $12 \text{ cm}^3/\text{min}$, όπου παραμένει αμετάβλητη.



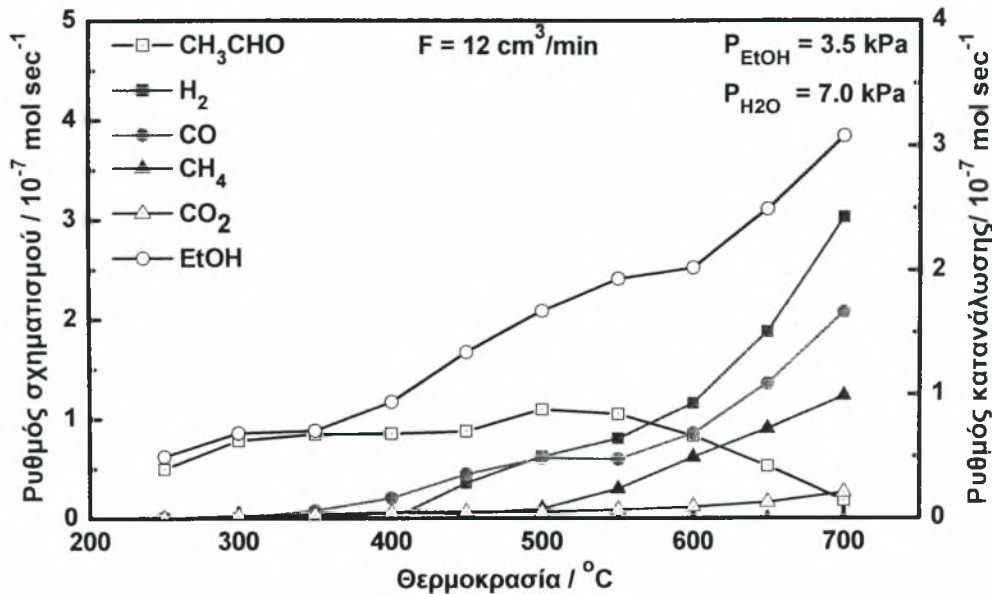
Σχήμα 5-9 Επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του CH₄ για διάφορες ροές.

Από τους 550°C κι έπειτα, η εκλεκτικότητά του αυξάνει απότομα λαμβάνοντας στους 700°C τις τιμές 28.49, 25.38 και 16.25% για τις ροές των 12, 25 και 50 cm³/min αντίστοιχα.

5.3.4 Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό της αντίδρασης

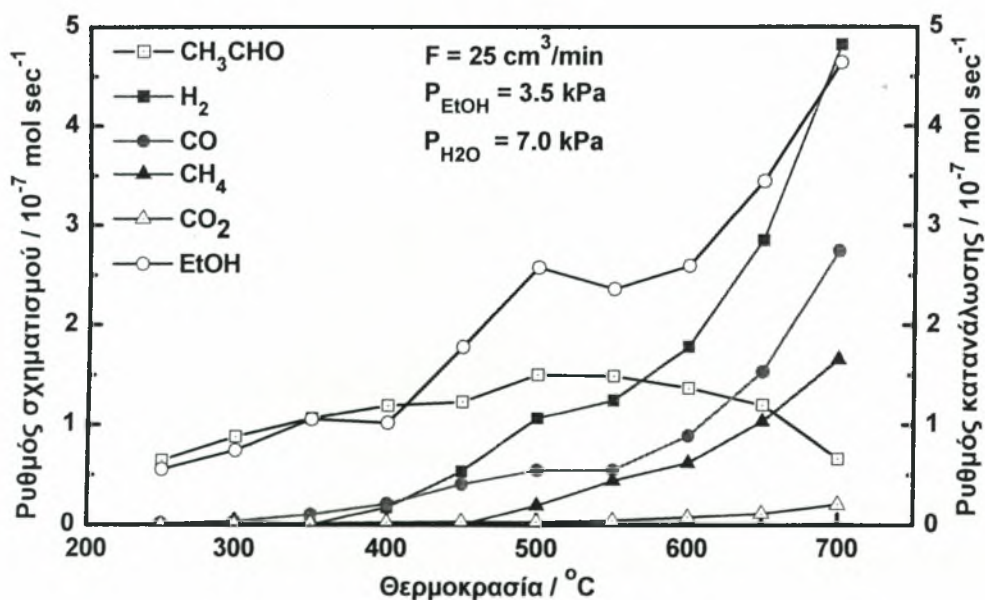
Στο Σχήμα 5-10 παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής των προϊόντων της αντίδρασης, καθώς και ο ρυθμός κατανάλωσης της αιθανόλης για τη ροή των 12 cm³/min. Όπως είναι αναμενόμενο, η άνοδος της θερμοκρασίας επιφέρει αύξηση τόσο του ρυθμού παραγωγής των προϊόντων, όσο και του ρυθμού κατανάλωσης της αιθανόλης, ο οποίος λαμβάνει τη τιμή 3.077×10^{-7} mol/sec στους 700°C. Αξιοσημείωτη είναι η μείωση του ρυθμού παραγωγής της ακεταλδεΐδης, από 1.092×10^{-7} (500°C) σε 0.181×10^{-7} mol/sec στους 700°C.

Η μέγιστη τιμή του ρυθμού του μονοξειδίου του άνθρακα και του μεθανίου είναι 2.08×10^{-7} και 1.231×10^{-7} mol/sec, αντίστοιχα, στους 700°C. Τα δύο αυτά προϊόντα αντιδρούν με τη σειρά τους με το νερό προς σχηματισμό υδρογόνου. Έτσι, δικαιολογείται η αύξηση του ρυθμού του υδρογόνου, ο οποίος ισούται με 3.034×10^{-7} mol/sec στους 700°C. Τέλος, ο ρυθμός του διοξειδίου του άνθρακα κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα (0.26×10^{-7} mol/sec).



Σχήμα 5-10 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής της αιθανόλης και σχηματισμού των προϊόντων για ροή $F=12 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=3.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=7.0 \text{ kPa}$.

Στο Σχήμα 5-11 παρουσιάζεται ο ρυθμός παραγωγής και κατανάλωσης των προϊόντων και της αιθανόλης αντίστοιχα, στη ροή των $25 \text{ cm}^3/\text{min}$. Τόσο η καμπύλη καταστροφής της αιθανόλης όσο και παραγωγής των προϊόντων παρουσιάζουν αυξητική τάση, εκτός της ακεταλδεΐδης, η οποία από τους 500°C κι έπειτα μειώνεται.

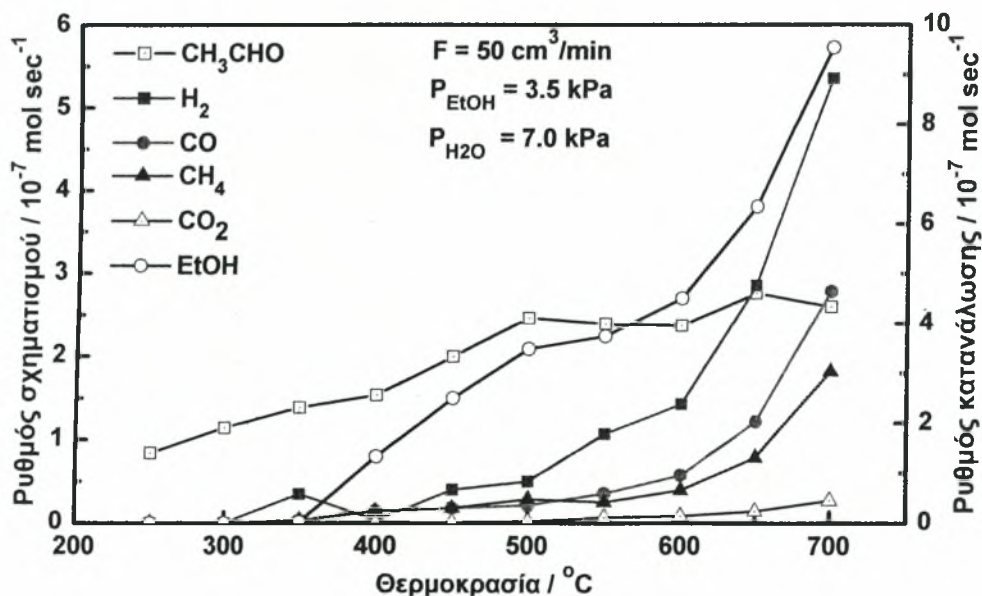


Σχήμα 5-11 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής της αιθανόλης και σχηματισμού των προϊόντων για ροή $F=25 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=3.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=7.0 \text{ kPa}$.

Στο σημείο αυτό αξίζει να επισημανθεί ότι στη ροή των $25 \text{ cm}^3/\text{min}$ η μέγιστη τιμή του ρυθμού κατανάλωσης της αιθανόλης στους 700°C είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των $12 \text{ cm}^3/\text{min}$, φθάνοντας τα $4.642 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{sec}$.

Το τελευταίο διάγραμμα 5-12 αυτής της ενότητας απεικονίζει το ρυθμό παραγωγής και κατανάλωσης των προϊόντων και της αιθανόλης αντίστοιχα, σε ροή $50 \text{ cm}^3/\text{min}$. Παρατηρείται ότι μέχρι τους 450°C οι ρυθμοί σχηματισμού των CO_2 , CO , CH_4 και H_2 είναι σχεδόν μηδενικοί. Αντίθετα, ο ρυθμός παραγωγής της ακεταλδεΐδης παρουσιάζει μια έντονη αύξηση μέχρι και τους 550°C , όπου και ξεκινά η διάσπασή της λαμβάνοντας τελικά την τιμή των $2.602 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{sec}$ στους 700°C . Στην περίπτωση της αιθανόλης, στο θερμοκρασιακό εύρος των $250\text{-}350^\circ\text{C}$ ο ρυθμός κατανάλωσής της είναι μηδαμινός. Από τους 350 έως και τους 650°C παρατηρείται αύξηση, ενώ από τους 650°C και έπειτα η αύξηση γίνεται ακόμη πιο έντονη.

Αξίζει να τονιστεί ότι και στις τρεις ροές, σε θερμοκρασίες $T > 550^\circ\text{C}$ λαμβάνουν χώρα κατά κύριο λόγο μικτές (ετερο-ομογενείς αντιδράσεις). Με άλλα λόγια, οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται κυρίως στην αέρια φάση και όχι στην επιφάνεια του καταλύτη.



Σχήμα 5-12 Επίδραση της θερμοκρασίας στους ρυθμούς καταστροφής της αιθανόλης και σχηματισμού των προϊόντων για ροή $F=50 \text{ cm}^3/\text{min}$ και για μερικές πιέσεις $P_{\text{EtOH}}=3.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}}=7.0 \text{ kPa}$.

5.3.5 Προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης

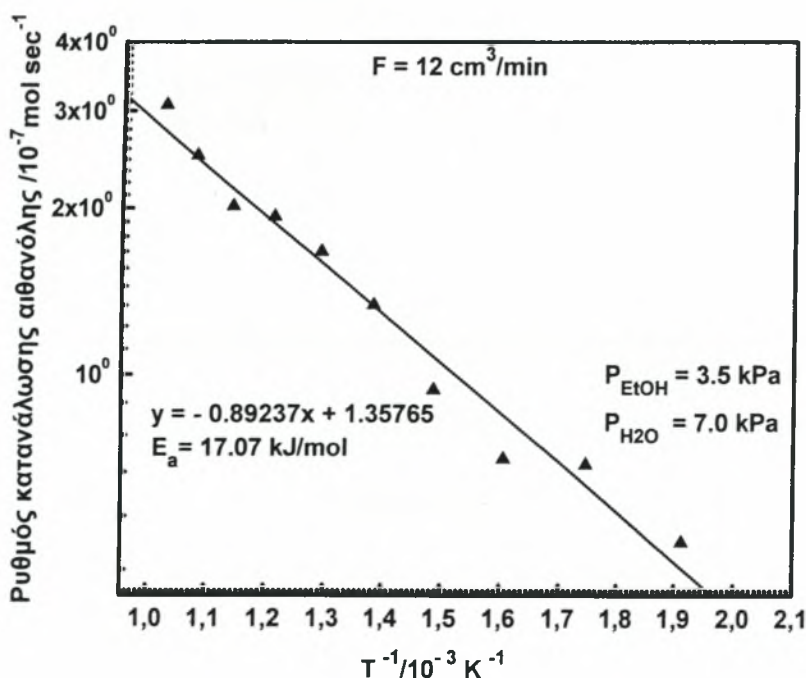
Ο προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης E_a μιας αντίδρασης αποτελεί απαραίτητο στοιχείο της συνολικότερης ανάλυσης και χαρακτηρισμού αυτής. Υπενθυμίζεται πως η ενέργεια ενεργοποίησης υπολογίζεται από τη σχέση:

$$E_a = -RT \ln \left[\frac{r}{r_0} \right] \quad [5-5]$$

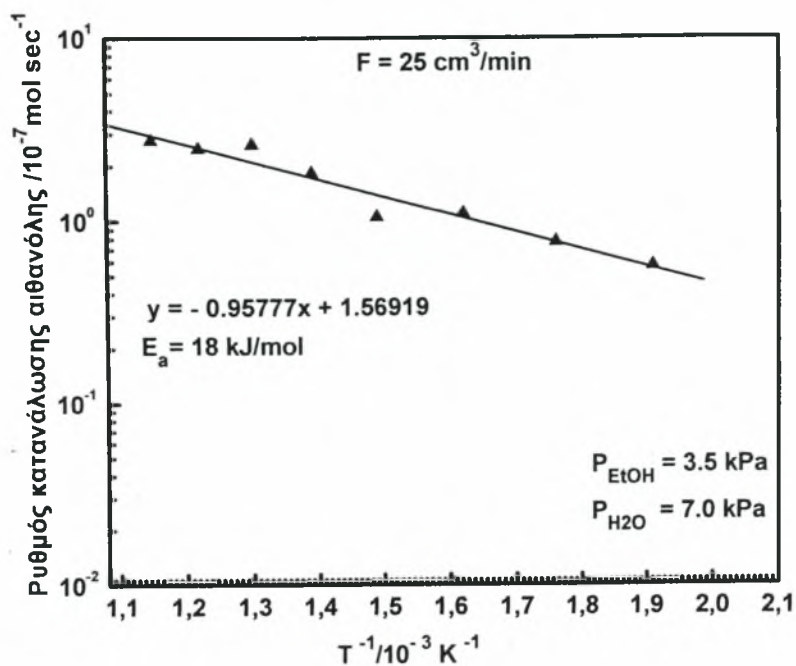
όπου R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και r , r_0 ο τελικός και αρχικός ρυθμός αντίστοιχα.

Η αύξηση της θερμοκρασίας της αντίδρασης οδηγεί σε μείωση της ενέργειας ενεργοποίησης, όπως προκύπτει από την παραπάνω Εξίσωση 5-5. Όπως παρατηρεί κανείς, οι ενέργειες ενεργοποίησης οι οποίες προσδιορίστηκαν, ήταν αυτές της αντίδρασης κατανάλωσης της αιθανόλης, όπως και του σχηματισμού του μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα, της ακεταλδεΐδης, του μεθανίου και του υδρογόνου. Το εύρος θερμοκρασιών, όπου πραγματοποιήθηκαν οι παραπάνω υπολογισμοί είναι από 250-700°C.

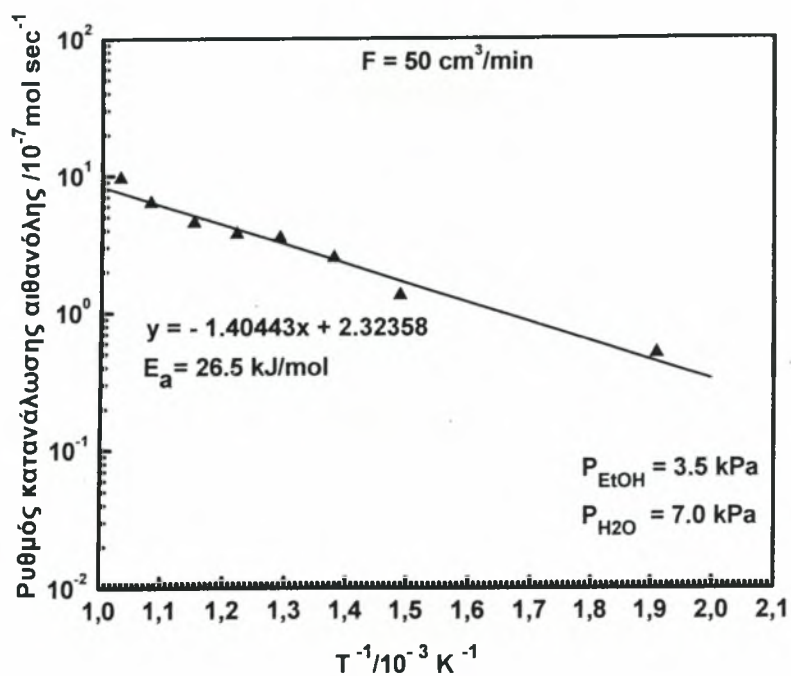
Τα σχήματα που ακολουθούν (5-13 έως 5-18) αποτελούν τις γραφικές παραστάσεις του ρυθμού συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας, σε λογαριθμική κλίμακα, για τις τρεις ροές των 12, 25 και 50 cm³/min.



Σχήμα 5-13(α)

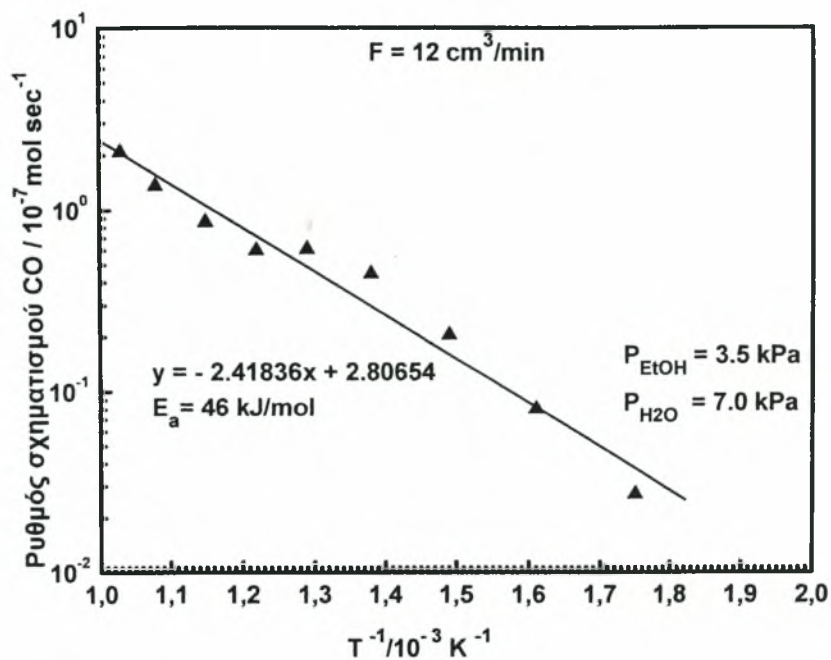


Σχήμα 5-13(β)

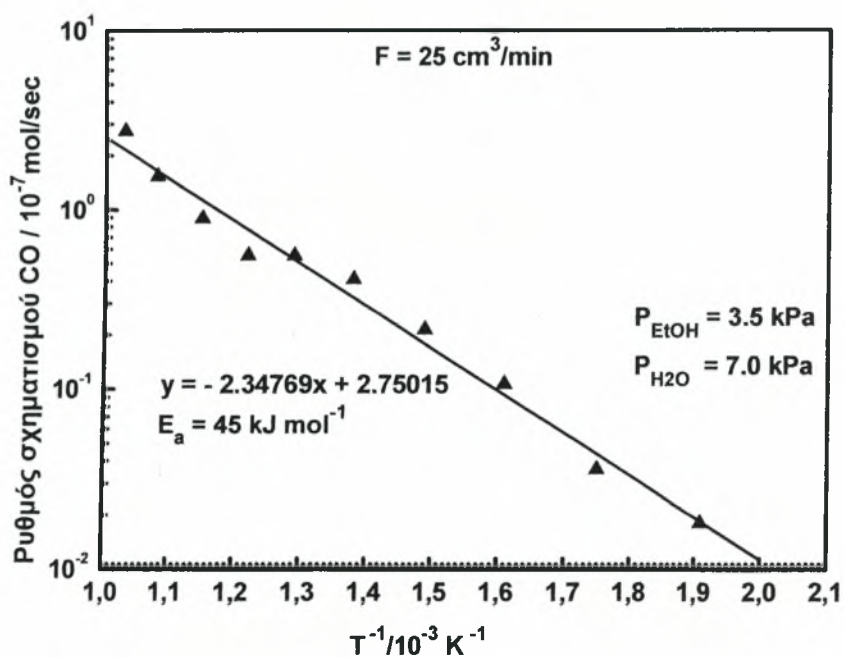


Σχήμα 5-13(γ)

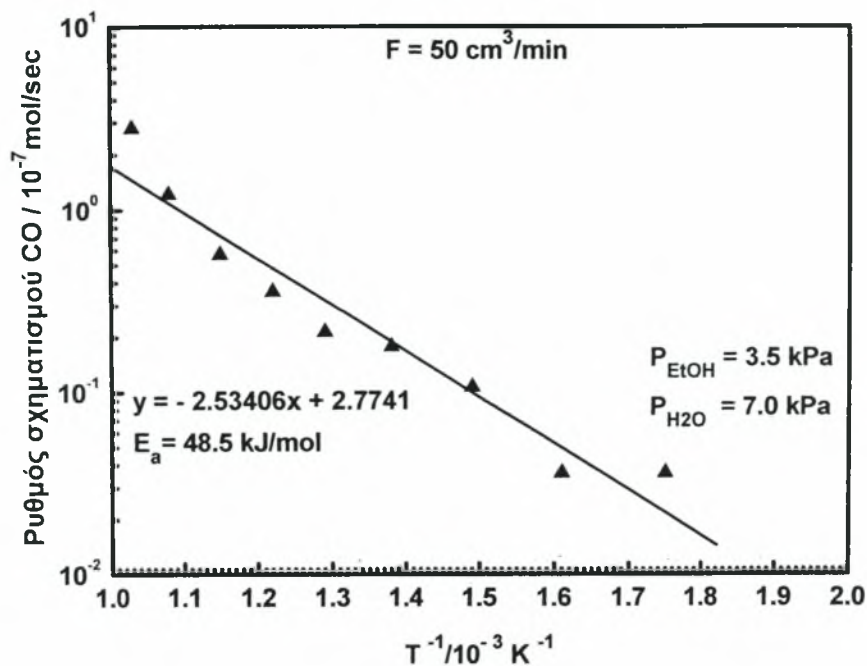
Σχήμα 5-13 Ρυθμός καταστροφής αιθανόλης συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για διάφορες ροές.



Σχήμα 5-14(α)

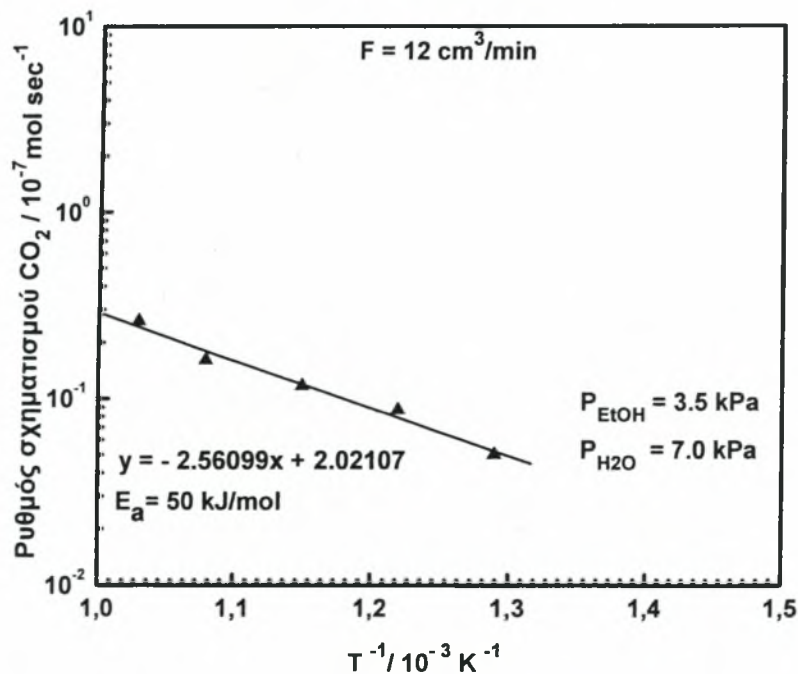


Σχήμα 5-14(β)

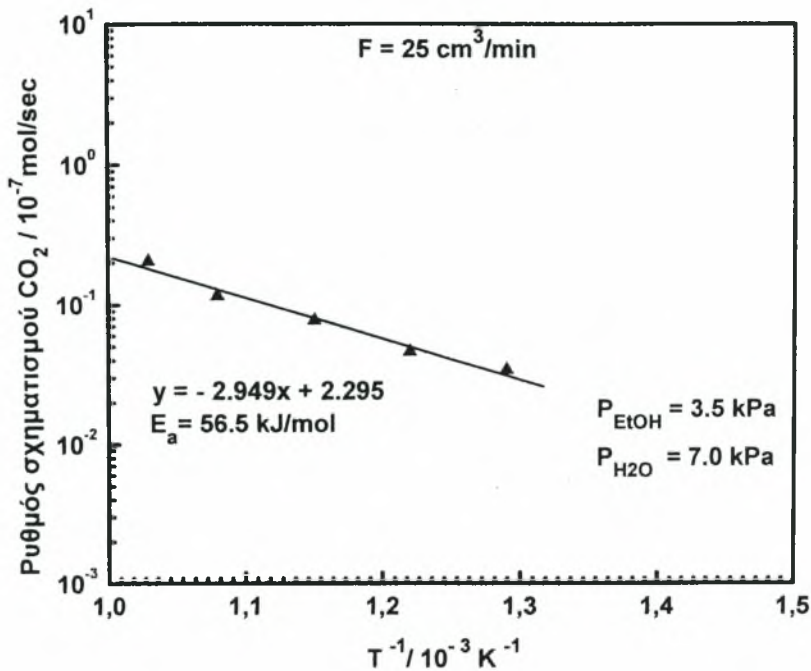


Σχήμα 5-14(γ)

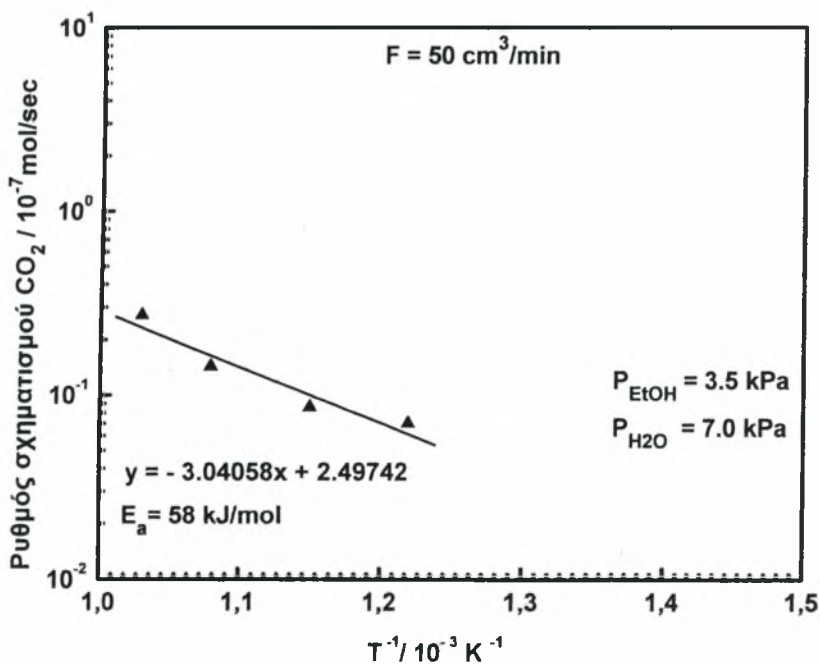
Σχήμα 5-14 Ρυθμός παραγωγής CO συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για διάφορες ροές.



Σχήμα 5-15(α)

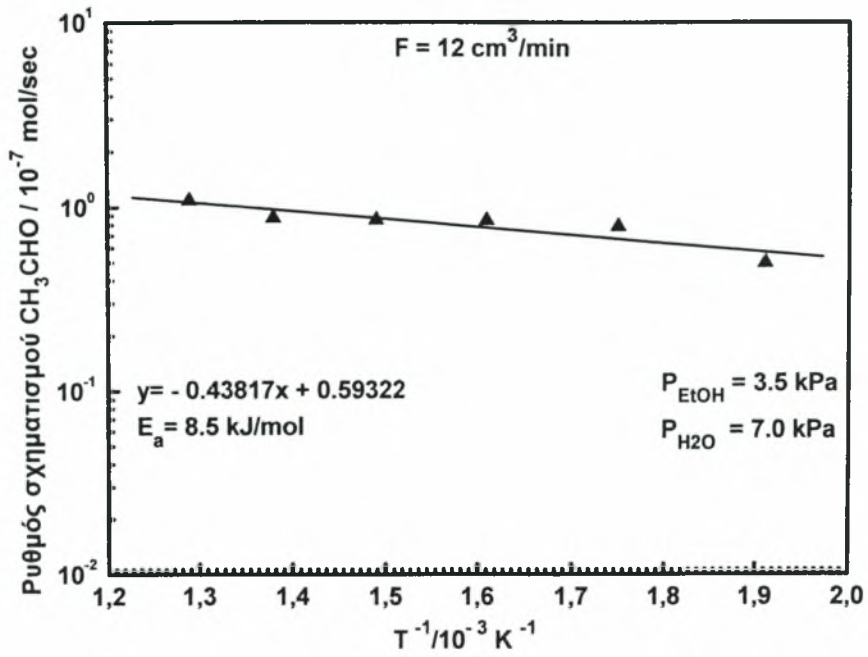


Σχήμα 5-15(β)

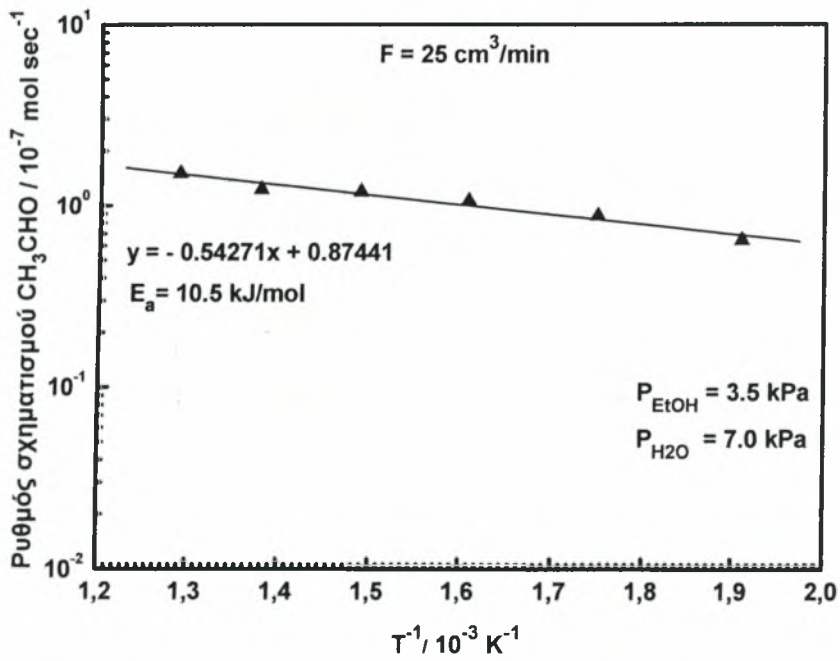


Σχήμα 5-15(γ)

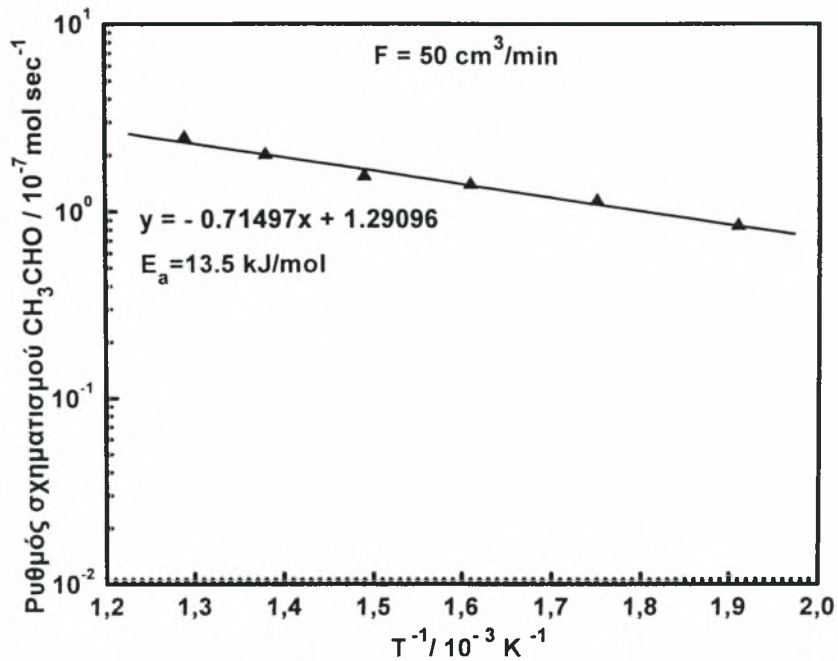
Σχήμα 5-15 Ρυθμός παραγωγής CO₂ συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για διάφορες ροές.



Σχήμα 5-16(α)

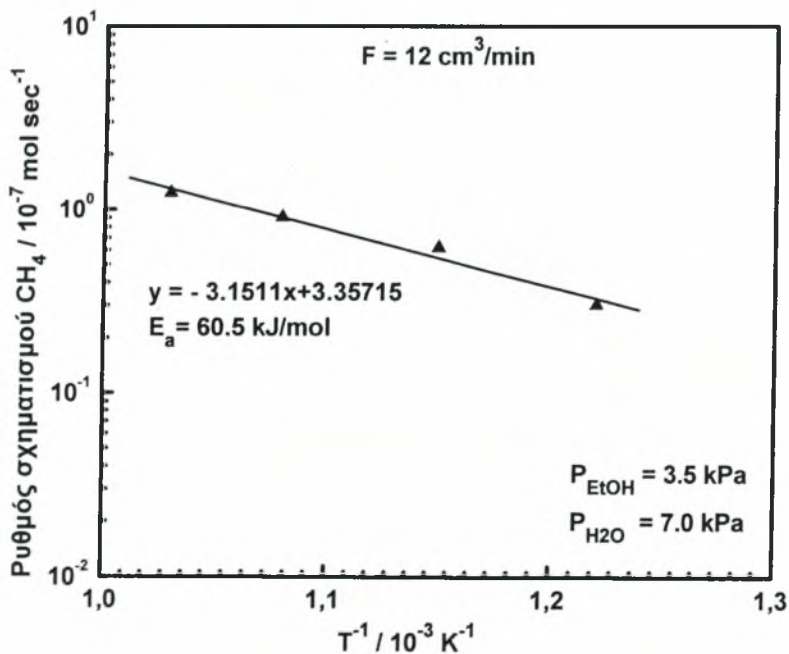


Σχήμα 5-16(β)

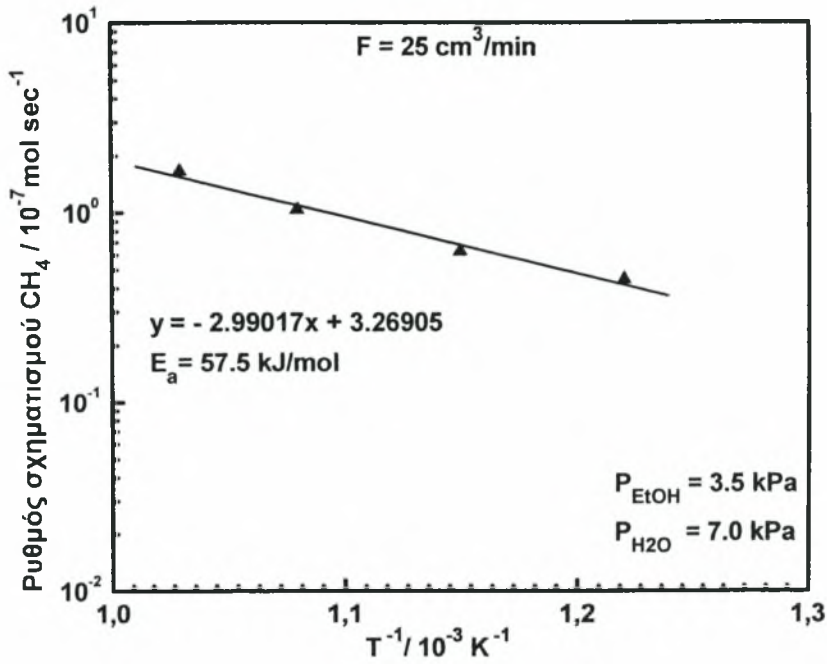


Σχήμα 5-16(γ)

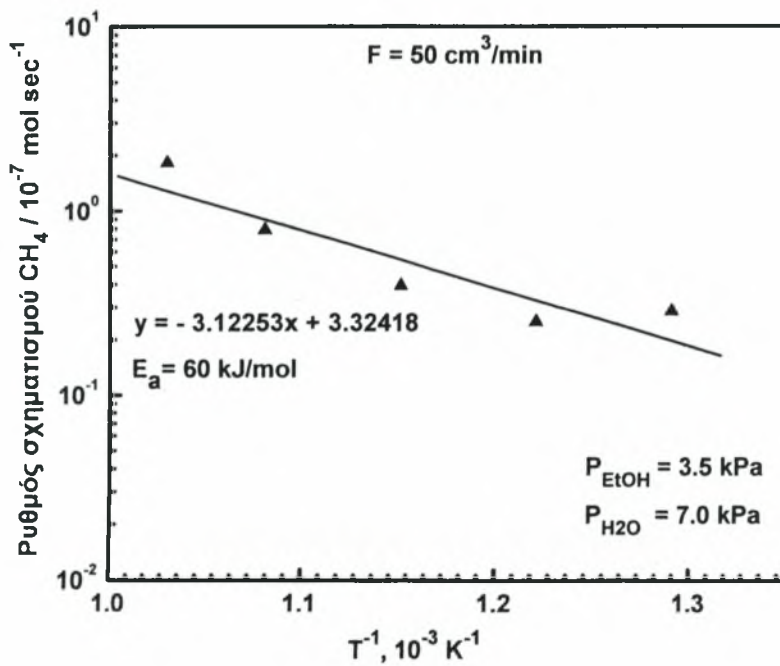
Σχήμα 5-16 Ρυθμός παραγωγής CH_3CHO συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για διάφορες ροές.



Σχήμα 5-17(α)

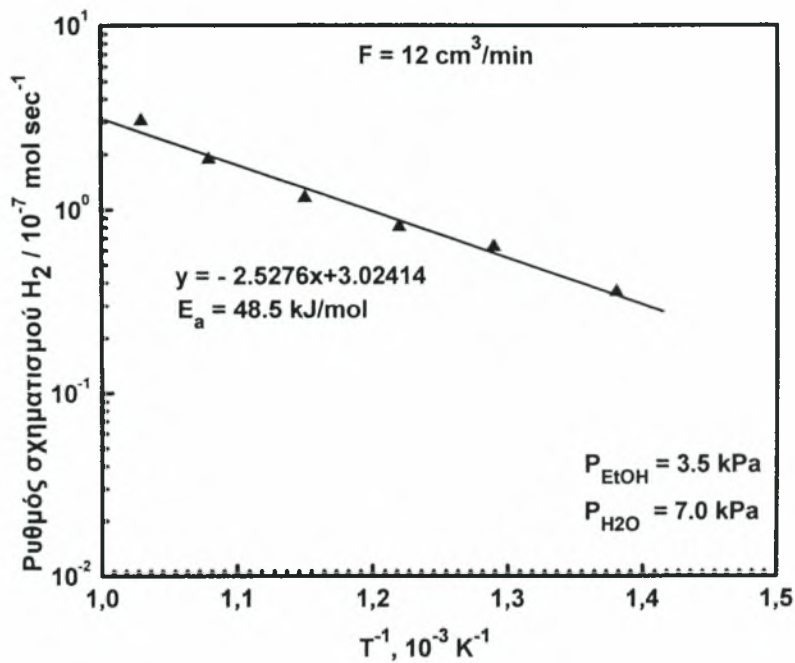


Σχήμα 5-17(β)

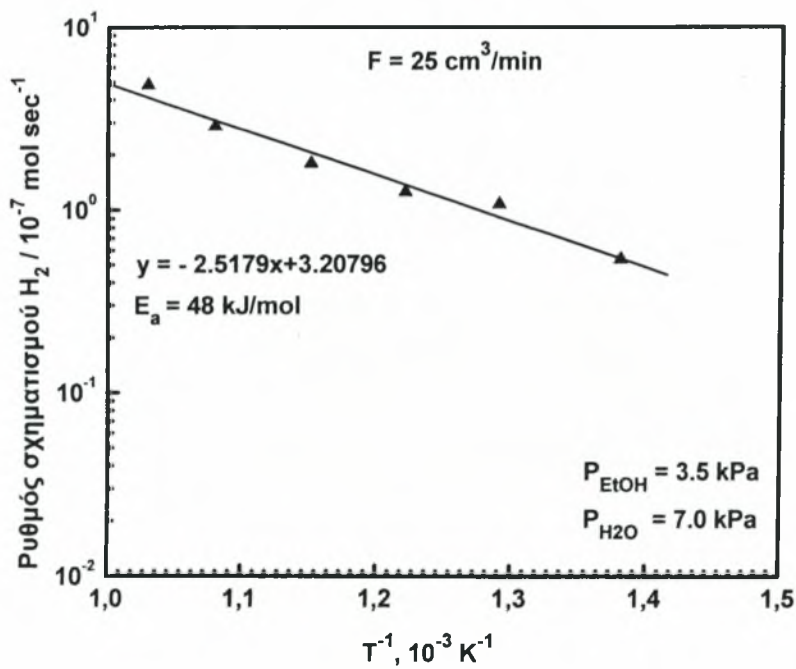


Σχήμα 5-17(γ)

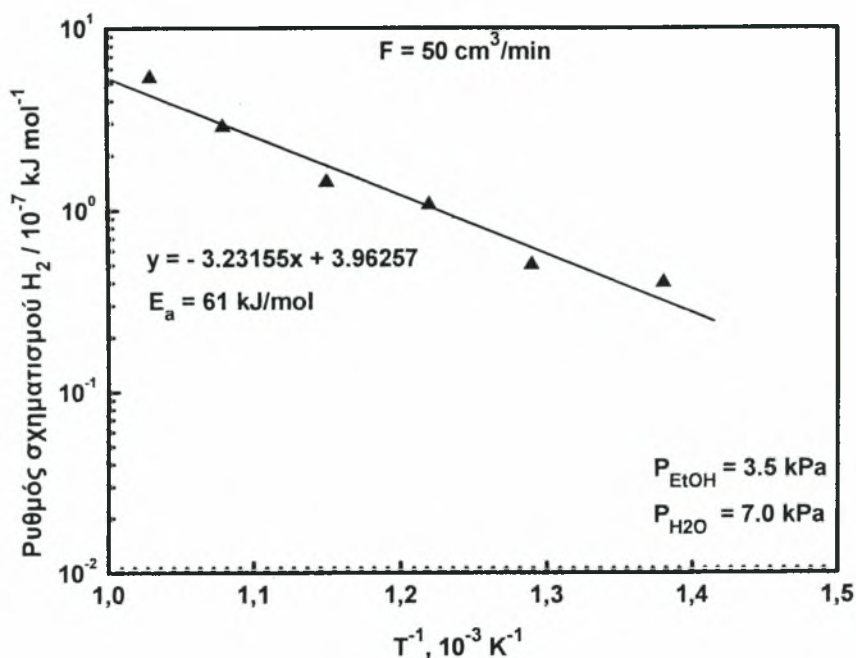
Σχήμα 5-17 Ρυθμός παραγωγής CH_4 συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για διάφορες ροές.



Σχήμα 5-18(α)



Σχήμα 5-18(β)



Σχήμα 5-18(γ)

Σχήμα 5-18 Ρυθμός παραγωγής H_2 συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για διάφορες ροές.

Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης που προέκυψαν για όλα τα προϊόντα καθώς και για την αιθανόλη και απεικονίζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 5-1.

Πίνακας 5-1 Συγκεντρωτικός πίνακας ενέργειας ενεργοποίησης των συστατικών.

Συστατικό	Ενέργεια Ενεργοποίησης (kJ mol^{-1})		
	$F=12 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$	$F=25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$	$F=50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	17.07	18	26.5
CO	46	45	49
CO_2	50	56.5	58
CH_3CHO	8.5	10.5	13.5
CH_4	60.5	57.5	60
H_2	48.5	48	61

Από τον παραπάνω πίνακα, μπορεί να παρατηρήσει κανείς ότι οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης για την αιθανόλη και την ακεταλδεΐδη κυμαίνονται γενικά σε χαμηλά

επίπεδα. Από το γεγονός αυτό, μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι η αντίδραση παραγωγής της ακεταλδεΐδης από την αιθανόλη πραγματοποιείται σχετικά εύκολα, αφού το ενεργειακό φράγμα που πρέπει να ξεπεραστεί για το σχηματισμό της κυμαίνεται περίπου στα 10 kJ/mol. Από την άλλη πλευρά τόσο η ενέργεια ενεργοποίησης τόσο του μεθανίου όσο και του μονοξειδίου του άνθρακα είναι αρκετά πιο υψηλή. Τα δυο αυτά προϊόντα προέρχονται από τη διάσπαση της ακεταλδεΐδης που πραγματοποιείται από τους 550°C και άνω. Έτσι λοιπόν, για το σχηματισμό του μεθανίου και του μονοξειδίου του άνθρακα είναι απαραίτητη η παρουσία ενός καταλύτη, ο οποίος καλείται να διευκολύνει την πραγματοποίηση της αντίδρασης. Τέλος, για την περίπτωση του υδρογόνου και του διοξειδίου του άνθρακα, το ενεργειακό φράγμα που πρέπει να ξεπεραστεί για το σχηματισμό τους είναι υψηλό και κυμαίνεται στα 55 kJ/mol και στις δυο περιπτώσεις.

5.4 Συμπεράσματα

Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης ήταν CH_3CHO , H_2 , CO , CH_4 και CO_2 . Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες, μικρότερες των 550°C, η παραγωγή των προϊόντων ήταν αποτέλεσμα ετερογενών αντιδράσεων, ενώ αντίθετα σε υψηλότερες των 550°C, οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνταν ήταν κατά κύριο λόγο ομογενείς. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι ο ρυθμός κατανάλωσης της αιθανόλης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, γεγονός που οφείλεται στην αυξημένη κινητική των αντιδράσεων στις υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον, βρέθηκε ότι οι ρυθμοί σχηματισμού του μονοξειδίου του άνθρακα και του μεθανίου παρουσιάζουν επιπλέον αύξηση από τους 550°C όπου και λαμβάνει χώρα η διάσπαση της ακεταλδεΐδης.

Βιβλιογραφία κεφαλαίου

- [1]. Poulianitis, C., V. Maragou, A. Yan, S. Song, P. Tsiakaras, *Investigation of the Reaction of Ethanol-Steam Mixtures in an YSZ Electrochemical Reactor Operated in a Fuel Cell Mode*, Journal of Fuel Cell Science and Technology, 2006, 3.
- [2]. Τσιακάρας, Ε., *Διδακτορική διατριβή: Καταλυτική και ηλεκτροκαταλυτική ενεργοποίηση του μεθανίου με την χρήση ηλεκτροχημικών τεχνικών*, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, 1993, Πανεπιστήμιο Πατρών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI

**ΜΕΛΕΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ
ΣΤΕΡΕΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΥΠΟΥ Ag/YSZ/Ag ΚΑΙ Pt/YSZ/Pt.**

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ

Poulianitis, C., Maragou, V., Yan, A., Song, S., Tsiakaras, P.,
ASME J. of Fuel Cell Science and Technology, (2006).

6.1 Εισαγωγή

Στο 6^ο Κεφάλαιο μελετάται η λειτουργία του αντιδραστήρα YSZ με ηλεκτρόδια αργύρου (Ag) και κατόπιν με ηλεκτρόδια λευκοχρύσου (Pt) σε συνθήκες κυψελίδας καυσίμου (fuel cell mode) ή αλλιώς σε λειτουργία γαλβανικού κελιού. Γενικά, ως *γαλβανικό ορίζεται το ηλεκτροχημικό στοιχείο, στο οποίο μια αυθόρμητη αντίδραση παράγει ηλεκτρικό ρεύμα*. Με άλλα λόγια, παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα των διαγραμμάτων τάσης-έντασης και υπολογίζεται η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς της κυψελίδας καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας αιθανόλης. Τέλος, γίνεται χρήση ενός μαθηματικού μοντέλου για την πρόβλεψη των χαρακτηριστικών καμπυλών λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου και πραγματοποιείται σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τα αντίστοιχα θεωρητικά.

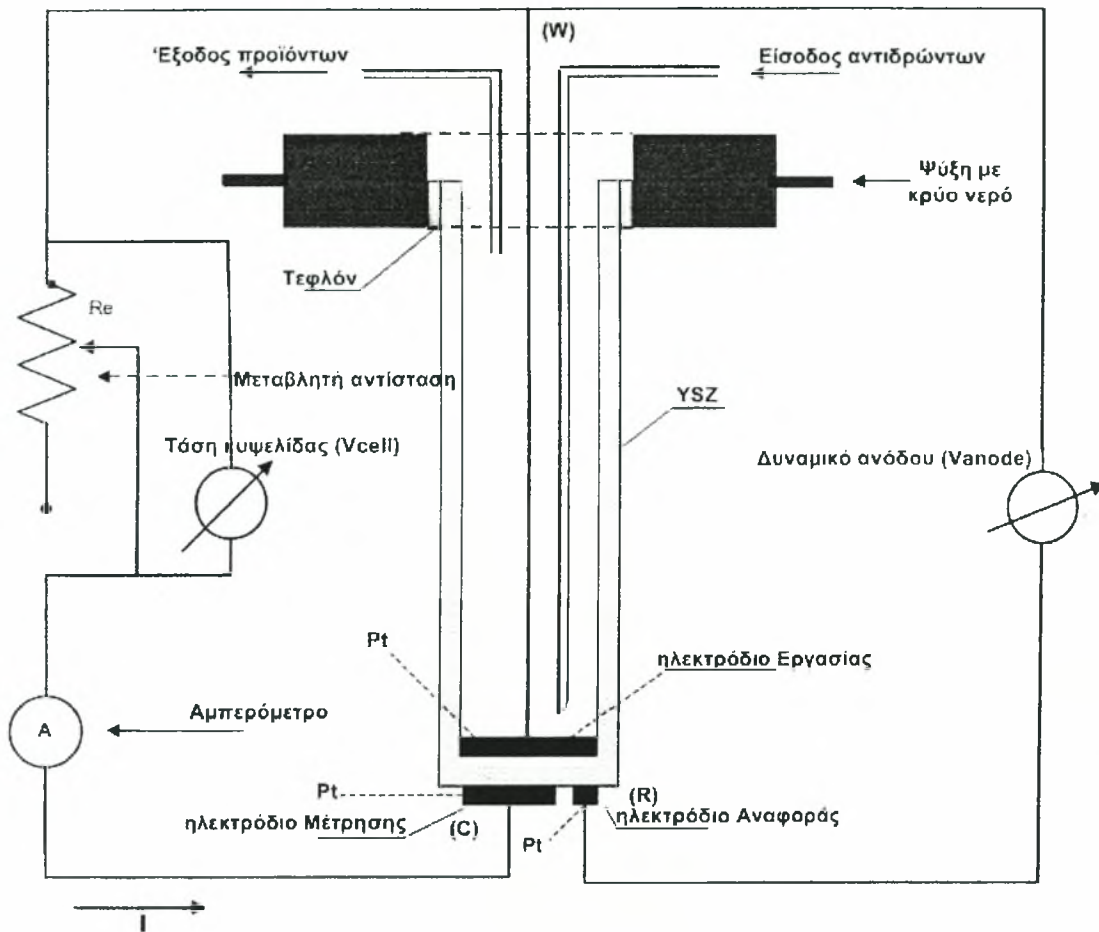
6.2 Θεωρητικό υπόβαθρο

Τα λειτουργικά χαρακτηριστικά μιας κυψελίδας καυσίμου αποδίδονται, συνήθως, μέσω διαγραμμάτων «τάσης – έντασης» (*V-I plots*). Η τάση λειτουργίας ελαττώνεται συνεχώς από μια μέγιστη τιμή, που αντιστοιχεί στο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος της κυψελίδας, καθώς αυξάνεται το ρεύμα που τη διαρρέει. Σε χαμηλά ρεύματα εμφανίζεται μια εκθετικής μορφής μείωση του δυναμικού, η οποία συνδέεται με την ικανότητα των ηλεκτροδίων να επιτελούν αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου. Σε ενδιάμεσες τιμές ρευμάτων, παρατηρείται μια γραμμική μείωση της τάσης της κυψελίδας καυσίμου, η οποία οφείλεται στην αντίσταση του ηλεκτρολύτη κατά τη διέλευση ιόντων, στην αντίσταση των ηλεκτρονίων κατά τη διέλευσή τους μέσω των ηλεκτροδίων και των μεταλλικών αγωγών, καθώς και στην αντίσταση εξαιτίας των επαφών ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίων. Σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος ο ρυθμός μεταφοράς ιόντων είναι ιδιαίτερα γρήγορος, με αποτέλεσμα η αέρια φάση να μη μπορεί να τροφοδοτήσει επαρκώς τα ηλεκτρόδια με αντιδρώντα. Παρατηρείται, λοιπόν, η εμφάνιση φαινομένων αντίστασης κατά τη μεταφορά μάζας που καθορίζουν την απόδοση της κυψελίδας. Αναλυτικότερα, κατά τη διάρκεια λειτουργίας της, είναι προφανές ότι η συγκέντρωση τόσο του οξυγόνου όσο και του καυσίμου μειώνεται. Η πτώση αυτή η οποία εξαρτάται από την ποσότητα ρεύματος που παράγεται, αλλά και από φυσικούς παράγοντες που συνδέονται με την κυκλοφορία του αέρα και του καυσίμου στην κυψελίδα, έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της μερικής πίεσης του οξειδωτικού και του καυσίμου.

6.3 Πειραματική διαδικασία

Το ανοδικό τμήμα της κυψελίδας τροφοδοτήθηκε με αέριο μίγμα αιθανόλης και νερού συμπαρασυρόμενο από ροή He υψηλής καθαρότητας (99.9% vol.). Τα αέρια προϊόντα αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας την πειραματική διάταξη του 4^{ου} Κεφαλαίου.

Στο Σχήμα 6-1, παρουσιάζεται η ηλεκτρική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την καταγραφή των τιμών του δυναμικού και του ρεύματος κατά τη λειτουργία του αντιδραστήρα ως γαλβανικό κελί. Η κυψελίδα καυσίμου είναι τύπου *I* όπως αναφέρθηκε λεπτομερέστερα στο 3^ο Κεφάλαιο. Όπως παρατηρεί κανείς, τα ηλεκτρόδια αναφοράς (*reference*) και εργασίας (*working*) συνδέονται με βολτόμετρο υψηλής αντίστασης για τη μέτρηση του δυναμικού της ανόδου, το οποίο σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος ισούται με το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (*Open Circuit Voltage* ή *OCV*).



Σχήμα 6-1 Σχηματική απεικόνιση της ηλεκτρικής συνδεσμολογίας κατά τη λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου.

Στη συνέχεια τα ηλεκτρόδια μέτρησης (*counter*) και εργασίας (*working*) συνδέονται με έναν ροοστάτη (μεταβλητή αντίσταση) μέγιστης αντίστασης 1 MΩ. Στο κύκλωμα των ηλεκτροδίων μέτρησης-εργασίας συνδέεται σε σειρά ένα αμπερόμετρο για την καταγραφή της έντασης του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα. Με τη σταδιακή μείωση της αντίστασης, που αντιστοιχεί σε αύξηση του ρεύματος διέλευσης και κατά συνέπεια σε πτώση της τάσης λειτουργίας της κυψελίδας, εξάγονται οι καμπύλες τάσης-έντασης σε διάφορες θερμοκρασίες.

6.4 Πειραματικά αποτελέσματα της κυψελίδας Ag/YSZ/Ag

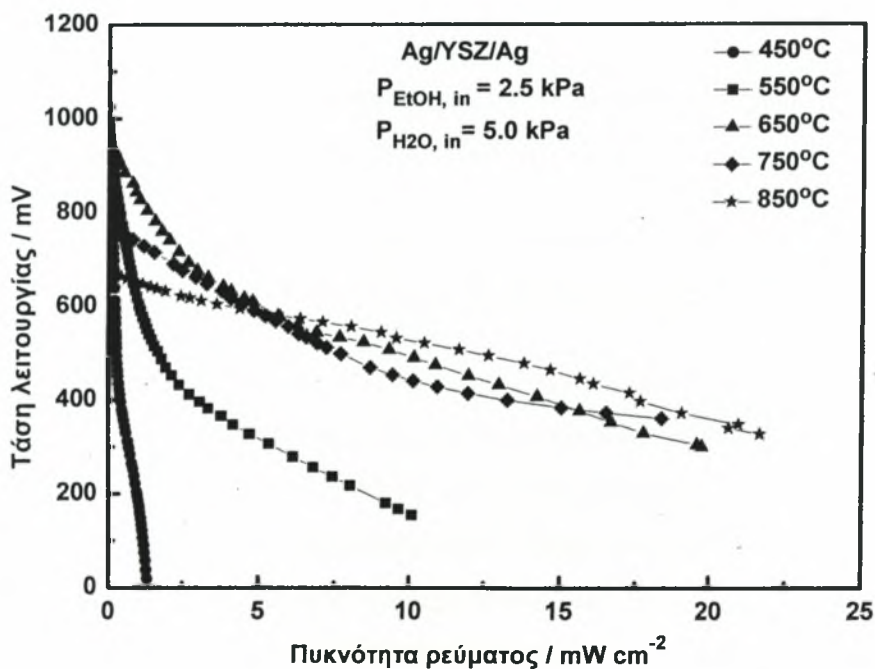
Στην περίπτωση κυψελίδας καυσίμου με ηλεκτρόδια αργύρου τα πειράματα διεξήχθησαν στο θερμοκρασιακό εύρος 450 έως 850°C. Οι μερικές πιέσεις εισόδου ήταν 2.5 και 5 kPa για την αιθανόλη και το νερό, αντίστοιχα, ενώ η ροή τροφοδοσίας διατηρούταν σταθερή στα 25 cm³/min.

Στο Σχήμα 6-2 παρουσιάζονται οι καμπύλες τάσεως-έντασης (*V-I plots*) στις εν λόγω θερμοκρασίες. Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος

($I \neq 0$) το δυναμικό μειώνεται με την αύξηση του ρεύματος. Σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος η πτώση του δυναμικού είναι ακόμα πιο έντονη εξαιτίας της αναπτυσσόμενης υπέρτασης ενεργοποίησης. Το γεγονός ότι στο χαμηλό εύρος θερμοκρασιών η κλίση των καμπυλών είναι μεγαλύτερη οφείλεται στην ανεπαρκή ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη, καθώς όπως είναι γνωστό η τελευταία εξαρτάται από τη θερμοκρασία σύμφωνα με τη σχέση:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] \quad [6-1]$$

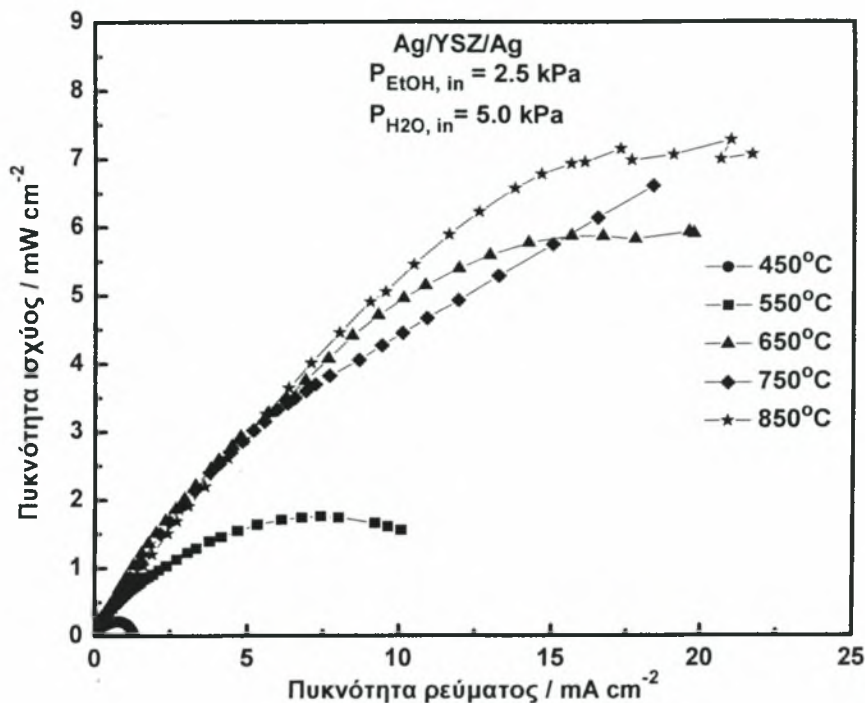
όπου το σ_0 αποτελεί συνάρτηση η οποία εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους (βλ. Κεφ. 2), k η σταθερά του Boltzmann, T η απόλυτη θερμοκρασία (K) και E η ενέργεια ενεργοποίησης (kJ/mol). Τέλος, στη μέγιστη εξεταζόμενη θερμοκρασία των 850°C, για τάση λειτουργίας 0.33 V, η αντίστοιχη πυκνότητα ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα είναι 21.7 mA/cm².



Σχήμα 6-2 Γραφική παράσταση τάσης λειτουργίας συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος για την κυψελίδα Ag/YSZ/Ag. $F=25 \text{ cm}^3/\text{min}$, $P_{\text{EtOH}}=2.5 \text{ kPa}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}=5.0 \text{ kPa}$.

Στη συνέχεια, στο Σχήμα 6-3 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος (P-I) για τις ίδιες συνθήκες λειτουργίες. Είναι εμφανές ότι η αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται την αύξηση της πυκνότητας ισχύος, λόγω της ευνοούμενης κινητικής των αντιδράσεων και της αυξημένης ιοντικής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη. Πιο συγκεκριμένα, στους 450, 550, 650 και 850°C οι

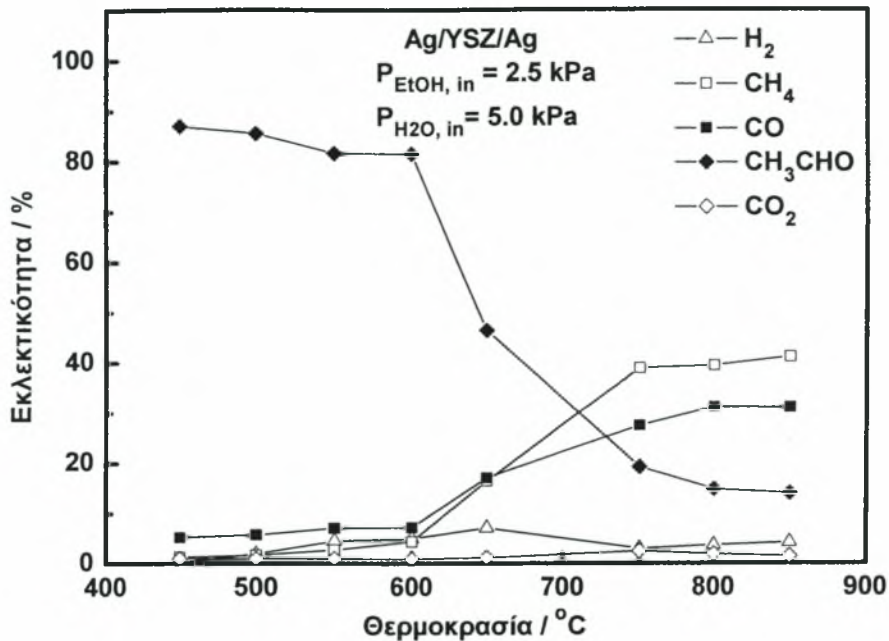
αντίστοιχες τιμές της πυκνότητας ισχύος είναι 0.21, 1.75, 5.93, 6.61 και 7.28 mW/cm², αντίστοιχα.



Σχήμα 6-3 Γραφική παράσταση πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος για την κυψελίδα Ag/YSZ/Ag. $F=25 \text{ cm}^3/\text{min}$, $P_{\text{EtOH}}=2.5 \text{ kPa}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}=5.0 \text{ kPa}$.

Τέλος, στο Σχήμα 6-4 που ακολουθεί απεικονίζονται οι εκλεκτικότητες των προϊόντων της αντίδρασης σε σχέση με τη θερμοκρασία, κατά τη λειτουργία της κυψελίδας Ag/YSZ/Ag.

Όπως παρατηρεί κανείς, υπάρχει μια αυξητική τάση κυρίως του μεθανίου και του μονοξειδίου του άνθρακα, με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αντίθετα, η εκλεκτικότητα της ακεταλδεϋδης, ενώ αρχικά στους 450°C είναι 87%, μειώνεται εξαιτίας της διάσπασής της προς CO και CH₄. Η εν λόγω μείωση είναι ακόμα πιο έντονη από τους 600°C και έπειτα, ενώ στη μέγιστη εξεταζόμενη θερμοκρασία των 850°C, η εκλεκτικότητα της CH₃CHO ισούται με 14%. Το μονοξείδιο του άνθρακα από 5.19% που ήταν αρχικά, στους 450°C, λαμβάνει τιμή ίση με 31.15% στους 850°C. Η εκλεκτικότητα του μεθανίου είναι 1.32% στους 450°C και αυξάνεται ως το 41.24%. Τέλος, το υδρογόνο εμφανίζει αύξηση από το 0.17% αρχικά, στο 4.17% στους 850°C, ενώ η εκλεκτικότητα του διοξειδίου του άνθρακα κυμαίνεται γενικά σε χαμηλά επίπεδα (~2.5%) καταδεικνύοντας ότι δεν πραγματοποιήθηκε πλήρης ηλεκτρο-οξείδωση του καυσίμου (αιθανόλη).

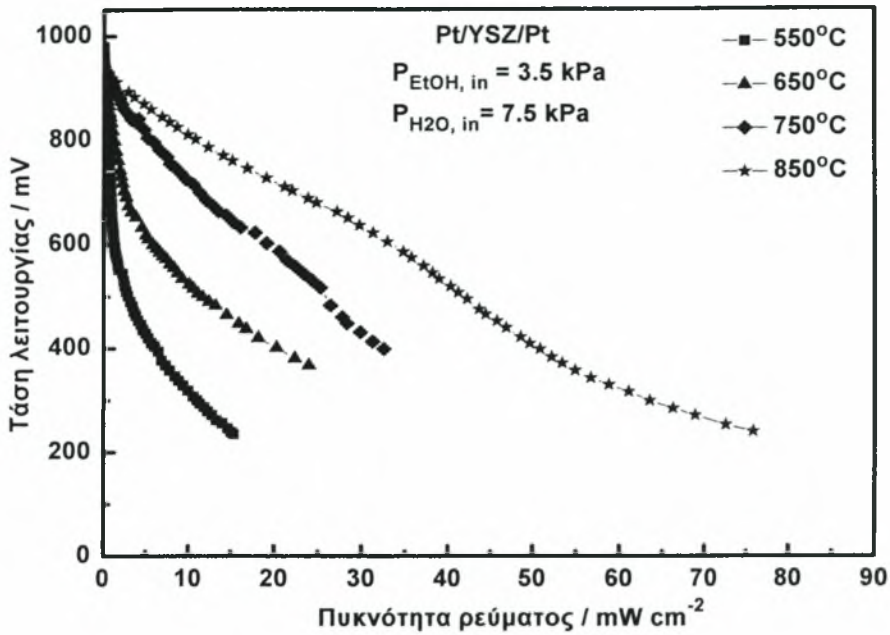


Σχήμα 6-4 Εκλεκτικότητα των προϊόντων σε διάφορες θερμοκρασίες κατά τη λειτουργία της κυψελίδας Ag/YSZ/Ag. Μερικές πιέσεις εισόδου $P_{\text{EtOH}} = 2.5 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5.0 \text{ kPa}$.

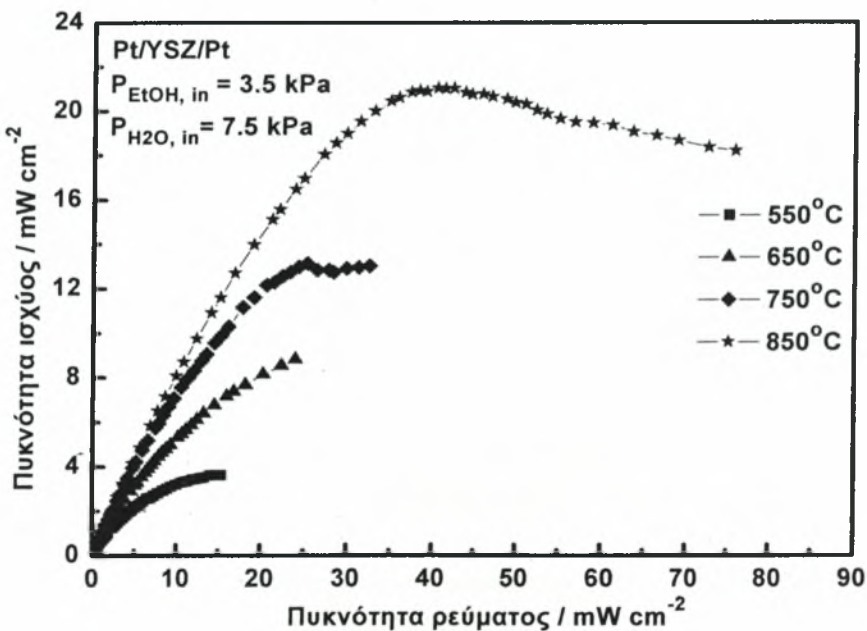
6.5 Πειραματικά αποτελέσματα της κυψελίδας Pt/YSZ/Pt

Στην περίπτωση της κυψελίδας καυσίμου με ηλεκτρόδια λευκοχρύσου (Pt), τα πειράματα διεξήχθησαν στο θερμοκρασιακό εύρος 550 έως 850°C, για δύο διαφορετικούς λόγους αιθανόλης-νερού και για σταθερή ροή τροφοδοσίας 25 cm³/min. Στην πρώτη περίπτωση οι μερικές πιέσεις διατηρήθηκαν σταθερές στα 3.5 kPa για την αιθανόλη και στα 7.5 kPa για το νερό, ενώ στη δεύτερη στα 5 kPa και 7.5 kPa, αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 6-5 παρουσιάζονται οι καμπύλες V-I σε διάφορες θερμοκρασίες λειτουργίας για μερική πίεση αιθανόλης 3.5 kPa. Στους 550°C, παρατηρείται απότομη μείωση της τάσης λειτουργίας με μικρή αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος (0-15 mA/cm²), γεγονός που αποδίδεται στην εμφάνιση υψηλών υπερτάσεων, κυρίως ενεργοποίησης. Στη συνέχεια, με την αύξηση της θερμοκρασίας κατά 100°C, παρατηρείται σταθερή βελτίωση των χαρακτηριστικών καμπυλών V-I. Στη θερμοκρασία των 750°C και για τάση λειτουργίας 0.5 V, η αντίστοιχη πυκνότητα ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα είναι 25.4 mA/cm², ενώ στη μέγιστη θερμοκρασία των 850°C και για την ίδια τιμή τάσης λειτουργίας, η πυκνότητα ρεύματος είναι περίπου 42 mA/cm². Τέλος, στους 850°C για τάση 0.24 V, η πυκνότητα ρεύματος λαμβάνει την τιμή ίση με 75.83 mA/cm².



Σχήμα 6-5 Γραφική παράσταση τάσης λειτουργίας συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος για την κυψελίδα Pt/YSZ/Pt. F=25 cm³/min, P_{EtOH}= 3.5 kPa, P_{H₂O}= 7.5 kPa.

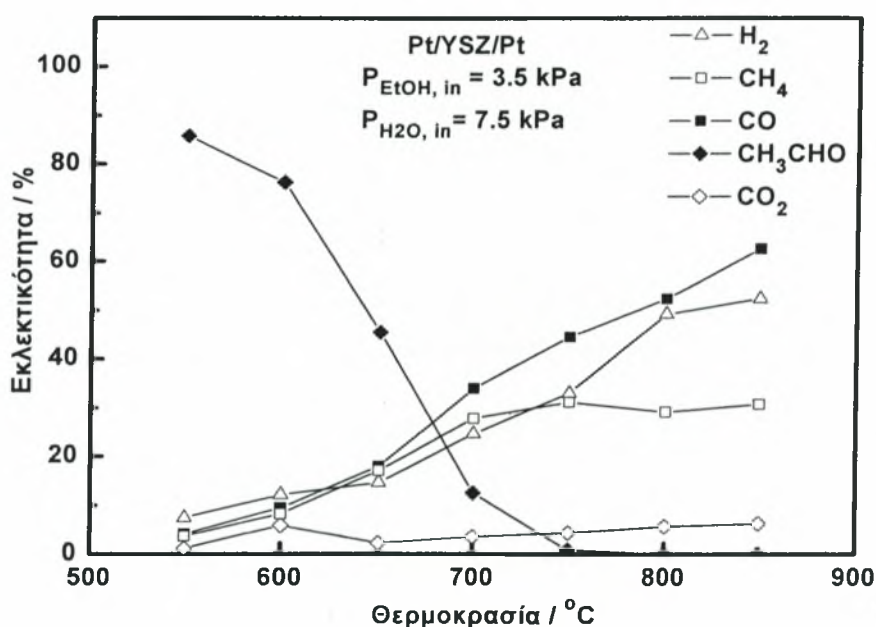


Σχήμα 6-6 Γραφική παράσταση πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος για την κυψελίδα Pt/YSZ/Pt. F=25 cm³/min, P_{EtOH}= 3.5 kPa, P_{H₂O}= 7.5 kPa.

Η μεταβολή της πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος στο θερμοκρασιακό εύρος 550-850°C, παρουσιάζεται στο Σχήμα 6-6. Όπως και στην περίπτωση του αργύρου, έτσι και σε αυτή την περίπτωση η αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας οδηγεί σε υψηλότερες τιμές πυκνότητας ισχύος. Πιο συγκεκριμένα η τελευταία ισούται με 3.61, 8.82 και 13.13 mW/cm² στους 550, 650 και 750°C, αντίστοιχα, ενώ στους

850°C λαμβάνει μέγιστη τιμή ίση με 21.03 mW/cm² για πυκνότητα ρεύματος ίση με 40.44 mA/cm².

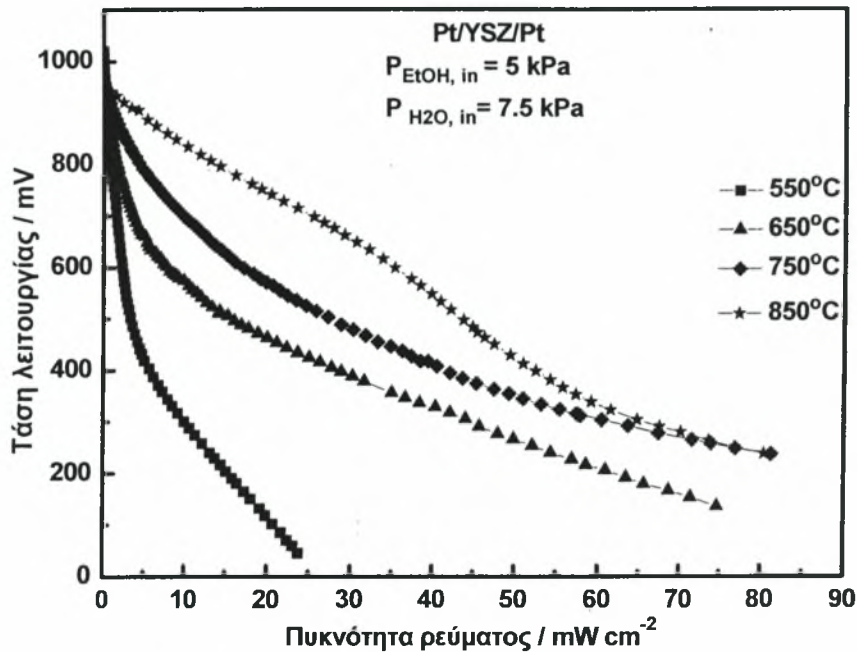
Στη συνέχεια, στο Σχήμα 6-7 παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες των προϊόντων (ακεταλδεΐδη, μονοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, υδρογόνο και διοξείδιο του άνθρακα) της αντίδρασης της αιθανόλης κατά τη λειτουργία της κυψελίδας. Παρατηρείται η βαθμιαία μείωση της εκλεκτικότητας της ακεταλδεΐδης με την άνοδο της θερμοκρασίας. Στους 850°C, τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης είναι CH₄, H₂ και CO. Το διοξείδιο του άνθρακα εμφανίζει πολύ μικρή συμμετοχή στα προϊόντα και η εκλεκτικότητά του παραμένει σχεδόν σταθερή σε ολόκληρο το θερμοκρασιακό εύρος.



Σχήμα 6-7 Επίδραση της θερμοκρασίας στις εκλεκτικότητες των προϊόντων κατά τη λειτουργία της κυψελίδας τύπου Pt/YSZ/Pt, για μερικές πιέσεις εισόδου $P_{\text{EtOH}} = 3.5$ kPa, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 7.5$ kPa.

Κατόπιν, στο Σχήμα 6-8, παρουσιάζονται οι καμπύλες V-I της κυψελίδας Pt/YSZ/Pt στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος, για ροή 25 cm³/min και μερική πίεση εισόδου αιθανόλης ίση με 5.0 kPa. Η συμπεριφορά των καμπυλών είναι παρόμοια με την προηγούμενη περίπτωση. Συγκεκριμένα, στη χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας (550°C), υπάρχει απότομη πτώση της τάσης λειτουργίας συναρτήσεως του ρεύματος, γεγονός που οφείλεται όπως προαναφέρθηκε στις υψηλότερες υπερτάσεις. Βελτιωμένη συμπεριφορά εμφανίζεται στους 650°C, καθώς ο ρυθμός μείωσης είναι μικρότερος με την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας, όπως φαίνεται από τις κλίσεις των καμπυλών. Οι καμπύλες των 750 και 850°C φαίνεται να συγκλίνουν για πυκνότητες ρεύματος μεγαλύτερες από 60 mA/cm². Πιθανώς, το φαινόμενο αυτό να οφείλεται στην ανεπαρκή ποσότητα του οξυγόνου στους 850°C, για

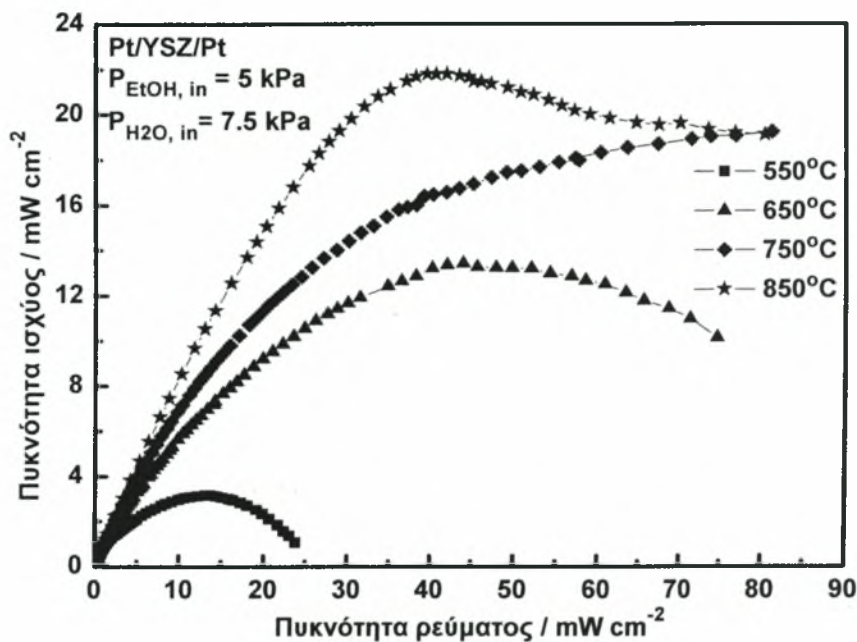
απαιτούμενες πυκνότητες ρεύματος υψηλότερες των 60 mA/cm^2 . Στη μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας (850°C), για τάση λειτουργίας 0.5 V η πυκνότητα ρεύματος λαμβάνει τιμή ίση με 43.63 mA/cm^2 , εμφανίζοντας μια μικρή βελτίωση σε σχέση με την περίπτωση που η κυψελίδα τροφοδοτήθηκε με αιθανόλη μερικής πίεσης 3.5 kPa .



Σχήμα 6-8 Γραφική παράσταση τάσης συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος σε διάφορες θερμοκρασίες.

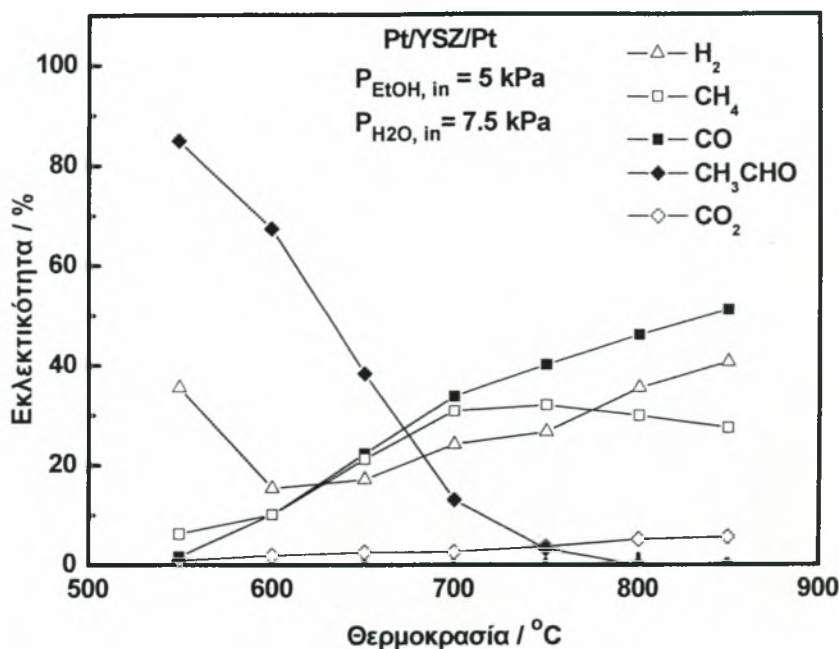
Στη συνέχεια, στο Σχήμα 6-9 παρατίθενται οι αντίστοιχες πυκνότητες ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος. Είναι εμφανές, ότι η άνοδος της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητας ισχύος, καθώς προωθείται η κινητική των αντιδράσεων που επιτελούνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (ετερογενείς αντιδράσεις), ενώ ταυτόχρονα προκαλείται αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη. Παράλληλα, προωθείται και η κινητική των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται στην αέρια φάση (ομογενείς αντιδράσεις), οι οποίες όμως δεν συνεισφέρουν στην απόδοση της κυψελίδας. Πιο αναλυτικά, στους 550°C , η πυκνότητα ισχύος μόλις που ξεπερνά τα 3.1 mW/cm^2 , ενώ στους 650°C τετραπλασιάζεται. Περαιτέρω άνοδος της θερμοκρασίας κατά 100°C , έχει ως αποτέλεσμα απότομη αύξηση της ισχύος, με μέγιστη τιμή 19.25 mW/cm^2 στους 750°C . Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος επιτεύχθηκε στους 850°C και ήταν 21.8 mW/cm^2 για αντίστοιχη πυκνότητα ρεύματος 39.71 mA/cm^2 . Τέλος, συγκρίνοντας τις μέγιστες τιμές πυκνοτήτων ισχύος που επιτεύχθηκαν κατά τη λειτουργία της κυψελίδας Pt/YSZ/Pt, για τους δύο διαφορετικούς λόγους μερικών πιέσεων, μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι στην περίπτωση όπου η μερική πίεση της αιθανόλης είναι 5 kPa

εμφανίζονται ελαφρώς αυξημένες. Το γεγονός αυτό οφείλεται προφανώς στην υψηλότερη συγκέντρωση της αιθανόλης στο μίγμα τροφοδοσίας.



Σχήμα 6-9 Γραφική παράσταση πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος σε διάφορες θερμοκρασίες.

Τέλος, στο Σχήμα 6-10 παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες των προϊόντων της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά τη λειτουργία της κυψελίδας Pt/YSZ/Pt για μερική πίεση αιθανόλης ίση με 5 kPa. Όπως παρατηρεί κανείς, υπάρχει σταδιακή μείωση της ακεταλδεΰδης με την άνοδο της θερμοκρασίας, ενώ παράλληλα αυξάνονται το μεθάνιο και το μονοξείδιο του άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα, εμφανίζεται έντονη η πτώση της ακεταλδεΰδης στο θερμοκρασιακό εύρος 550-750°C, ενώ στη θερμοκρασία των 800°C, η ακεταλδεΰδη έχει εξαλειφθεί. Το υδρογόνο παρουσιάζει μια διακύμανση, με την εκλεκτικότητά του να είναι υψηλή (>30%) στους 550°C, στη συνέχεια μειώνεται ενώ αρχίζει να αυξάνεται αισθητά πάνω από τους 650°C. Στη θερμοκρασία των 850°C η εκλεκτικότητα του υδρογόνου λαμβάνει τιμή ίση με 40.74%, ενώ το μονοξείδιο έχει τιμή 51.2% στην ίδια θερμοκρασία. Τέλος, υψηλές είναι και οι εκλεκτικότητες του μεθανίου, το οποίο αυξάνεται έως το 32.04% στους 700°C, ενώ στη συνέχεια μειώνεται ελαφρά και τελικά στους 850°C η εκλεκτικότητά του είναι ίση με 27.52%. Τέλος, όσον αφορά στο διοξείδιο του άνθρακα, και σε αυτή την περίπτωση, παραμένει σχεδόν σταθερό σε χαμηλές συγκεντρώσεις (<5%).

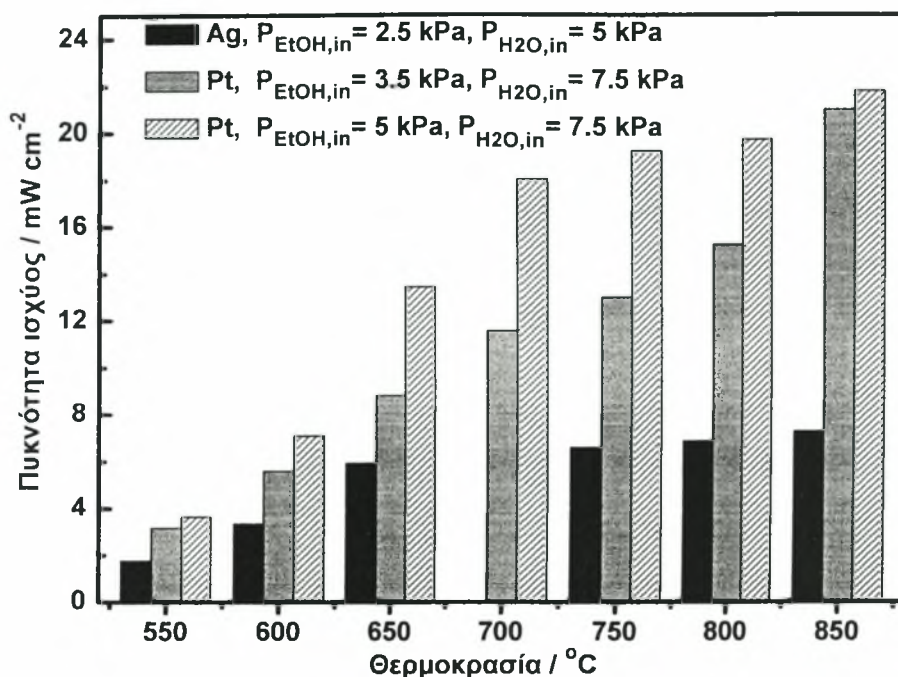


Σχήμα 6-10 Επίδραση της θερμοκρασίας στις εκλεκτικότητες των προϊόντων στην κυψελίδα τύπου Pt/YSZ/Pt για μερικές πιέσεις εισόδου $P_{\text{EtOH}} = 5.0 \text{ kPa}$ και $P_{\text{H}_2\text{O}} = 7.5 \text{ kPa}$.

6.6 Σύγκριση κυψελίδων Ag/YSZ/Ag και Pt/YSZ/Pt

Συγκρίνοντας τα παραπάνω αποτελέσματα που προέκυψαν από τη λειτουργία κυψελίδας καυσίμου τόσο με ηλεκτρόδια αργύρου όσο και λευκοχρύσου, συμπεραίνει κανείς πως στην περίπτωση του αργύρου οι εκλεκτικότητες των προϊόντων κυμαίνονται σε χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με την περίπτωση του λευκοχρύσου. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην χαμηλότερη ενεργότητα του αργύρου ως προς τις αντιδράσεις αναμόρφωσης του μεθανίου και του μονοξειδίου του άνθρακα. Στο τελευταίο μάλιστα οφείλονται και τα χαμηλά ποσοστά διοξειδίου του άνθρακα τα οποία ελήφθησαν.

Όσον αφορά στα διαγράμματα $V-I$, παρατηρώντας κανείς την περιοχή της υπέρτασης ενεργοποίησης μπορεί να διαπιστώσει ότι το δυναμικό της κυψελίδας μειώνεται πιο απότομα στην περίπτωση του αργύρου, από ότι στην περίπτωση του λευκοχρύσου. Το γεγονός αυτό απορρέει, κυρίως, από την πιο αργή κινητική της αντίδρασης ηλεκτροοξειδωσης της αιθανόλης στο ηλεκτρόδιο Ag. Τέλος, στο Σχήμα 6-11 πραγματοποιείται μια σύγκριση μεταξύ των μέγιστων τιμών της πυκνότητας ισχύος που επιτεύχθηκαν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων με τους δύο διαφορετικούς ηλεκτρο-καταλύτες (Ag και Pt).



Σχήμα 6-11 Μέγιστες πυκνότητες ισχύος σε κάθε θερμοκρασία για τους δύο καταλύτες.

Είναι εμφανές ότι στην περίπτωση του λευκόχρυσου η λειτουργία της κυψελίδας είναι αποδοτικότερη και επιπλέον επιτυγχάνονται υψηλότερες πυκνότητες ισχύος με την αύξηση της μερικής πίεσης της αιθανόλης. Παρόλα αυτά, σε όλες τις περιπτώσεις, υπήρξε μερική ηλεκτρο-οξείδωση της αιθανόλης, φαινόμενο το οποίο μπορεί να αποδοθεί στους εξής λόγους: (i) στη μη-επαρκή ενεργότητα που επέδειξαν οι δύο καταλύτες ως προς τις αντιδράσεις αναμόρφωσης μεθανίου και μονοξειδίου του άνθρακα, (ii) στην ανεπαρκή τροφοδοσία ιόντων οξυγόνου, λόγω του πάχους του χρησιμοποιούμενου ηλεκτρολύτη (YSZ) και (iii) στο σχηματισμό άνθρακα.

6.7 Προσομοίωση κυψελίδων καυσίμου

Η προσομοίωση της λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου αφορά στην πρόβλεψη της πτώσης τάσης σε συγκεκριμένη πυκνότητα ρεύματος και σε συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας. Όπως κάθε διεργασία που περιλαμβάνει χημικές αντιδράσεις, έτσι και σε αυτή την περίπτωση είναι απαραίτητη η γνώση του ρυθμού της αντίδρασης, προκειμένου να αναπτυχθεί ένα μοντέλο για την πρόβλεψη της υπέρτασης ενεργοποίησης σε κάθε ηλεκτρόδιο.

Στις ηλεκτροχημικές πηγές ενέργειας, όπως συσσωρευτές (μπαταρίες) και κυψέλες καυσίμου, η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής (*exchange current density*), I_0 αποτελεί μέτρο της ηλεκτροχημικής ενεργότητας του καταλύτη και κατ'επέκταση του ρυθμού της

αντίδρασης. Μια γενική σχέση για την πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής, είναι η ακόλουθη [1]:

$$I_0 = A \exp\left[\frac{B}{T}\right] \quad [6-2]$$

όπου ο συντελεστής A περιέχει τυπικά μία ή περισσότερες σταθερές, καθώς και όρους συγκέντρωσης που αντιπροσωπεύουν όλα τα αντιδρώντα, T η θερμοκρασία και B ένας συντελεστής που είναι συνάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης. Ο συντελεστής A εκφράζεται επίσης από την ακόλουθη σχέση [1]:

$$A = A^0 C_M^m c_{\text{gas}}^n [f(\theta)] \quad [6-3]$$

Η παράμετρος A^0 εμπεριέχει τις κινητικές σταθερές και εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία. Το C_M^m αποτελεί παράμετρο του καταλύτη, που αντιπροσωπεύει τη συνολική συγκέντρωση των ενεργών κέντρων για αντίδραση m τάξεως. Συνήθως σε ετερογενείς διεργασίες τα A^0 και C_M^m συγχωνεύονται και δεν ποσοτικοποιούνται χωριστά. Το c_{gas} είναι η συγκέντρωση του αντιδρώντος αερίου στη διεπιφάνεια καταλύτη-ηλεκτρολύτη, ενώ $f(\theta)$ μία συνάρτηση *Langmuir-Hinshelwood*, που απαντάται σε ετερογενείς αντιδράσεις και ποσοτικοποιεί το κλάσμα των ενεργών κέντρων του καταλύτη που είναι ελεύθερα και ικανά να συμμετέχουν στην αλληλεπίδραση αέριας φάσης-καταλύτη.

6.7.1 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

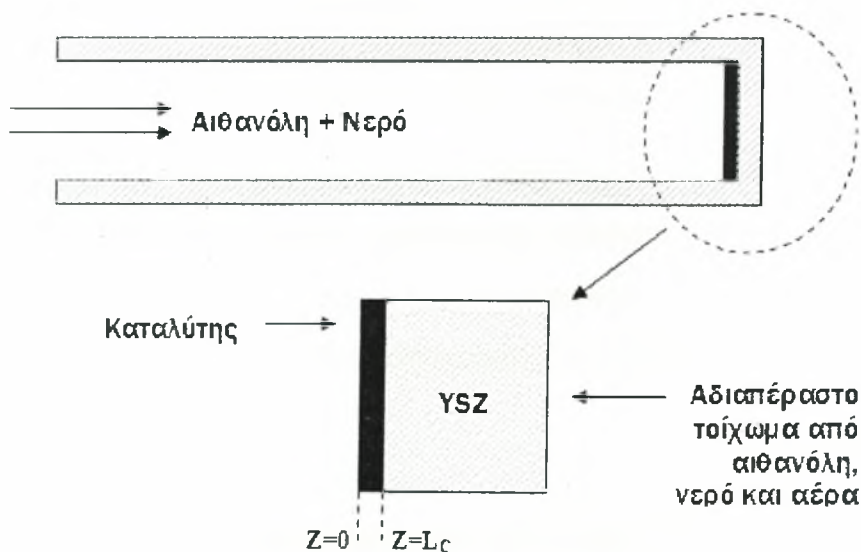
Το κύριο πλεονέκτημα των κυψελίδων καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFCs) έναντι των κυψελίδων καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας είναι, ότι είναι πιο ευέλικτα όσον αφορά στο είδος του χρησιμοποιούμενου καυσίμου [2], λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας τους. Έτσι, δύναται η χρήση όχι μόνο υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα, αλλά και διαφόρων υδρογονανθράκων μέσω εσωτερικής ή εξωτερικής αναμόρφωσης. Οι Aguiar *et al.* [3], ανέπτυξαν ένα μαθηματικό μοντέλο για την προσομοίωση της θερμοκρασίας, της σύστασης και των ηλεκτροχημικών παραμέτρων ενός IIR-SOFC (Indirect – Internal Reforming) με τροφοδοσία μεθανίου. Οι Morel *et al.* [4] ανέπτυξαν ένα μαθηματικό μοντέλο για DIR-SOFC (Direct – Internal Reforming) με τροφοδοσία μεθανίου, για την πρόβλεψη του δυναμικού, του ρεύματος, τη συγκέντρωση των αέριων προϊόντων καθώς και τις υπερτάσεις που εμφανίζονται κατά τη λειτουργία της κυψέλης. Οι Hussain και Dincer [5], ανέπτυξαν ένα μαθηματικό μοντέλο για φαινόμενα μεταφοράς σε πορώδη ηλεκτρόδιο ανόδου ενός SOFC, τροφοδοτούμενο με υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα, ενώ οι Arteaga *et al.* [6], πρόσφατα προσομοίωσαν ένα σύστημα επεξεργασίας βιοαιθανόλης το οποίο τροφοδοτεί ένα SOFC.

6.7.2 Ανάπτυξη μαθηματικού μοντέλου

Στην παρούσα μελέτη αναπτύχθηκε ένα μονοδιάστατο (1-D) μαθηματικό μοντέλο (σε περιβάλλον Fortran 90/95) για την προσομοίωση, σύγκριση και πιστοποίηση των πειραματικών αποτελεσμάτων της λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου στερεού οξειδίου άμεσης τροφοδοσίας αιθανόλης με ηλεκτρόδια Pt ή Ag. Το μοντέλο λαμβάνει υπόψη τη μεταφορά μάζας σε ολόκληρη την άνοδο και τις επιδράσεις των κινητικών και ωμικών αντιστάσεων (υπερτάσεων) διαμέσου του καταλύτη.

6.7.3 Περιγραφή φαινομένου

Στο Σχήμα 6-12 παρουσιάζεται η άνοδος της κυψελίδας καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας αιθανόλης (DEFC). Στον καταλύτη πραγματοποιείται αρχικά η διάχυση των αντιδρώντων και στη συνέχεια η επιτέλεση της ηλεκτρο-οξειδωσης της αιθανόλης. Ο ηλεκτρολύτης YSZ, όπως προαναφέρθηκε, είναι αγωγός ιόντων οξυγόνου με αποτέλεσμα τα ιόντα O^{2-} να διαπερνούν από την εξωτερική περιοχή προς την περιοχή της ανόδου. Η κυψελίδα λειτουργεί κάτω από μόνιμες συνθήκες, ισοθερμικά ενώ τα αέρια τροφοδοσίας στην άνοδο και κάθοδο έχουν την ίδια πίεση ($p=1\text{atm}$). Οι εξισώσεις του μαθηματικού μοντέλου λαμβάνουν υπόψη μία διάσταση (z άξονα). Το αρχικό σημείο για την επίλυση των εξισώσεων τίθεται στην διεπιφάνεια μεταξύ της αέριας φάσης και καταλύτη. Το μαθηματικό μοντέλο αλλά και οι παραδοχές που έγιναν περιγράφονται στη συνέχεια.



Σχήμα 6-12 Τροφοδοσία ανόδου κυψελίδας καυσίμου.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται όλες οι μεταβλητές που ελήφθησαν υπόψη τόσο στις εξισώσεις του μαθηματικού μοντέλου.

Πίνακας 6-1 Μεταβλητές μαθηματικού μοντέλου.

A_v	επιφάνεια ηλεκτροδίου που πραγματοποιείται η αντίδραση
C_{eth}	τοπική συγκέντρωση αιθανόλης (mol/cm^3)
C_{eth}^f	συγκέντρωση τροφοδοτούμενης αιθανόλης
C_{eth}^{ref}	συγκέντρωση αναφοράς της αιθανόλης
\bar{C}_{eth}	παράγωγος της C_{eth} (mol/cm^4)
\bar{C}_{eth}^0	η τιμή της \bar{C}_{eth} που υπολογίζεται στο $z = 0$ (mol/cm^4)
$D_{eth}^{c,el}$	αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης στον καταλύτη (cm^2/s)
D_{eth}^d	συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης στο νερό (cm^2/s)
F	σταθερά του Faraday (96484 C/mol)
i	πυκνότητα ρεύματος λόγω αγωγής ιόντων οξυγόνου
$i_{0,ref}$	πυκνότητα ρεύματος αναφοράς
i^0	πυκνότητα ρεύματος στο $z = 0$ (A/cm^2)
\bar{i}	πρώτη παράγωγος του i (A/cm^3)
I	πυκνότητα ρεύματος της κυψελίδας (A/cm^2)
k^c	συντελεστής μεταφοράς μάζας της αιθανόλης στον καταλύτη (cm/s)
l_c	πάχος του καταλύτη (μm)
M_{H_2O}	μοριακό βάρος του νερού
N_{eth}	τοπικός ρυθμός μεταφοράς αιθανόλης ($\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$)
N_T	συνολικός ρυθμός μεταφοράς αιθανόλης-νερού στον καταλύτη ($\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$)
R	παγκόσμια σταθερά αερίων (8.314 J/(mol K))
T	θερμοκρασία λειτουργίας κυψελίδας σε K
α_n	ανοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου
γ	τάξη της αντίδρασης
ρ_{H_2O}	πυκνότητα του νερού (g/cm^3)
x_{eth}	γραμμομοριακό κλάσμα της αιθανόλης
ε^c	κλάσμα κενού

Η συγκέντρωση της αιθανόλης στο κανάλι ροής της ανόδου καλείται συγκέντρωση τροφοδοσίας C_{eth}^f . Η συγκέντρωση τροφοδοσίας μειώνεται όσο το υδατικό μίγμα της αιθανόλης μεταφέρεται από το κανάλι ροής προς το στρώμα του καταλύτη, λόγω διάχυσης. Η μεταφορά της αιθανόλης από το κανάλι ροής στο επίπεδο του καταλύτη μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση:

$$N_{eth}^d = k^c (C_{eth}^f - C_{eth}) \quad [6-4]$$

Επειδή η συγκέντρωση της αιθανόλης είναι πολύ μικρή στο υδατικό διάλυμα (αραιό υδατικό διάλυμα) το οποίο χρησιμοποιείται στο κυψελίδα καυσίμου, η συνολική ροή προσεγγίζεται ικανοποιητικά λαμβάνοντας υπόψη τη ροή μόνο του νερού. Επομένως το τοπικό γραμμομοριακό κλάσμα της αιθανόλης μπορεί να προσεγγιστεί ικανοποιητικά από τη σχέση:

$$x_{\text{eth}} = \frac{C_{\text{eth}}}{C_{\text{H}_2\text{O}} + C_{\text{eth}}} = \frac{C_{\text{eth}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{eth}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \quad [6-5]$$

6.7.4 Καταλύτης

Ο ρυθμός της ηλεκτροχημικής αντίδρασης στο στρώμα του καταλύτη μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση *Butler-Volmer*. Η εξίσωση απλοποιείται και χρησιμοποιώντας τη συγκέντρωση της αιθανόλης, μετασχηματίζεται στην εξίσωση του Tafel:

$$\frac{di}{dz} = A_v i_{o,\text{ref}} \left(\frac{C_{\text{eth}}}{C_{\text{eth}}^{\text{ref}}} \right)^\gamma \exp\left(\frac{12\alpha_a F \eta}{RT} \right) \quad [6-6]$$

όπου i είναι η τοπική πυκνότητα του ρεύματος, A_v η επιφάνεια του ηλεκτροδίου όπου πραγματοποιείται η αντίδραση, $i_{o,\text{ref}}$ η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής, γ η τάξη της αντίδρασης, C_{eth} η τοπική συγκέντρωση της αιθανόλης στον καταλύτη, $C_{\text{eth}}^{\text{ref}}$ η συγκέντρωση αναφοράς της αιθανόλης που σχετίζεται με το $i_{o,\text{ref}}$, α_a ο ανοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου και η , η υπέρταση ανόδου. Ο τοπικός ρυθμός μεταφοράς της αιθανόλης δίνεται από τη σχέση:

$$N_{\text{eth}} = -D_{\text{eth}}^{\text{c,eff}} \frac{dC_{\text{eth}}}{dz} + x_{\text{eth}} N_T \quad [6-7]$$

όπου $D_{\text{eth}}^{\text{c,eff}}$ είναι ο αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης στον καταλύτη και N_T είναι η τοπική ροή του μίγματος. Ο αποτελεσματικός συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης μπορεί να εξαχθεί από τον συντελεστή διάχυσης $D_{\text{eth}}^{\text{c}}$ και το κλάσμα κενού ϵ^{c} (*void fraction*) στον καταλύτη, χρησιμοποιώντας την διόρθωση του Bruggeman [7]:

$$D_{\text{eth}}^{\text{c,eff}} = (\epsilon^{\text{c}})^{3/2} D_{\text{eth}}^{\text{c}} \quad [6-8]$$

Η ροή του νερού στον καταλύτη είναι:

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{I - i}{4F} \quad [6-9]$$

Σημειώνεται πως στον παρονομαστή το 4 δηλώνει τα ηλεκτρόνια ενός μορίου νερού, αφού κατά την ηλεκτρο-οξειδωση της αιθανόλης ($12e^-$) απαιτούνται 3 μόρια νερού. Η ροή της αιθανόλης στον καταλύτη μεταβάλλεται κατά τη διεύθυνση του z -άξονα, λόγω της ηλεκτρο-οξειδωσης και δίνεται από την σχέση (*νόμος Faraday*):

$$\frac{dN_{\text{eth}}}{dz} = -\frac{1}{12F} \frac{di}{dz} \quad [6-10]$$

6.7.5 Διαδικασία επίλυσης

Παραγωγίζοντας την Εξίσωση 6-7 ως προς z και συνδυάζοντας την με τις εξισώσεις 6-9 και 6-10, προκύπτει:

$$D_{\text{eth}}^{c,\text{eff}} \frac{d^2 C_{\text{eth}}}{dz^2} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{1-i}{4F} \right) \frac{dC_{\text{eth}}}{dz} + \left(1 - \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} C_{\text{eth}} \right) \frac{1}{12F} \frac{di}{dz} \quad [6-11]$$

Η εξίσωση της υπέρτασης είναι η ακόλουθη [8]:

$$\frac{d\eta}{dz} = -\frac{1}{K^{\text{eff}}} (1-i) \quad [6-12]$$

Στη συνέχεια, με παραγωγή της Εξίσωσης 6-6 ως προς το z και αντικαθιστώντας την υπέρταση από την εξίσωση 6-12 προκύπτει :

$$\frac{d^2 i}{dz^2} = \left\{ \frac{\gamma}{C_{\text{eth}}} \frac{dC_{\text{eth}}}{dz} + \frac{12a_s F}{RT} \left[\frac{1}{K_s^{\text{eff}}} (i-I) \right] \right\} \frac{di}{dz} \quad [6-13]$$

Επομένως, υπάρχουν δύο εξαρτημένες μεταβλητές, i και C_{eth} , που εμπλέκονται σε δύο εξισώσεις δεύτερης τάξης. Αυτές οι δύο εξισώσεις μπορούν να μετατραπούν σε ένα τετραπλό σύστημα με εξισώσεις πρώτης τάξης που είναι οι εξής:

$$\frac{di}{dz} = \bar{i} \quad [6-14]$$

$$\frac{dC_{\text{eth}}}{dz} = \bar{C}_{\text{eth}} \quad [6-15]$$

$$\frac{d\bar{i}}{dz} = \left\{ \frac{\gamma}{C_{\text{eth}}} \bar{C}_{\text{eth}} + \frac{12a_s F}{RT} \left(\frac{1}{K_s^{\text{eff}}} \right) \bar{i} - \frac{12a_s F}{RT} \frac{I}{K_s^{\text{eff}}} \right\} \bar{i} \quad [6-16]$$

$$\frac{d\bar{C}_{\text{eth}}}{dz} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{D_{\text{eth}}^{c,\text{eff}} \rho_{\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{1-i}{4F} \right) \bar{C}_{\text{eth}} + \left(1 - \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} C_{\text{eth}} \right) \frac{1}{D_{\text{eth}}^{c,\text{eff}} 12F} \bar{i} \quad [6-17]$$

όπου \bar{i} και \bar{C}_{eth} είναι οι πρώτες παράγωγοι των i και C_{eth} , αντίστοιχα. Τέσσερις εξισώσεις παρουσιάζονται για τις τέσσερις εξαρτημένες μεταβλητές: i , \bar{i} , C_{eth} , \bar{C}_{eth} . Αν οι τιμές τους στο $z = 0$ (δηλ i^0 , \bar{i}^0 , C_{eth}^0 , \bar{C}_{eth}^0) καθορίζονται από το πρώτης τάξεως μη γραμμικό πρόβλημα αρχικών τιμών, μπορούν να επιλυθούν χρησιμοποιώντας αριθμητικές μεθόδους όπως η μέθοδος *Runge-Kutta* [9]. Η ιοντική πυκνότητα ρεύματος είναι μηδέν στο $z=0$,

$$i'' = 0 \quad [6-18]$$

Συνδυάζοντας το ισοζύγιο μάζας της αιθανόλης, βρίσκεται πως η ροή της αιθανόλης N_{eth}^c στον καταλύτη δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$N_{\text{eth}}^d = -D_{\text{eth}}^{c,\text{eff}} \bar{C}_{\text{eth}}^0 + \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} C_{\text{eth}}^0 \left(\frac{I}{12F} \right) \quad [6-19]$$

Το \bar{C}_{eth}^0 σχετίζεται με το C_{eth}^0 και για αυτό υπάρχουν μόνο δύο αρχικές τιμές να καθοριστούν. Στη διεπιφάνεια καταλύτη και στερεού ηλεκτρολύτη, η πυκνότητα ρεύματος λόγω αγωγής ιόντων πρέπει να είναι ίση με την πυκνότητα του ρεύματος (I) της κυψελίδας καυσίμου. Επομένως, οι τιμές που επιλέγονται πρέπει να ικανοποιούν τις ακόλουθες συνθήκες:

$$I(L_c) = I \quad [6-20]$$

$$0 = -D_{\text{eth}}^{c,\text{eff}} \bar{C}_{\text{eth}}^0 + \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} C_{\text{eth}}^0 \left(\frac{I}{12F} \right) \quad [6-21]$$

Στον Πίνακα 6-2 που ακολουθεί παρατίθενται οι τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν στο μαθηματικό μοντέλο.

Πίνακας 6-2 Αριθμητικές τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο.

Παράμετρος	Τιμή	Βιβλιογραφία
Θερμοκρασία λειτουργίας του DEFC (°C)	550, 650, 750	
Επιφάνεια ηλεκτροδίου, (cm ²)	1.25	
Τάξη της αντίδρασης (γ)	0.25	
Πάχος του καταλύτη, l_c (μm)	10	
Σιγκέντρωση αναφοράς της αιθανόλης, (M)	0.5	
Συντελεστής διάχυσης της αιθανόλης στο νερό, D_{eth}^d (cm ² /s)	2.95×10^{-6}	
Κλάσμα κενού όγκου στον καταλύτη, ϵ^c	0.32	[8]
Αποδοτικός συντελεστής διάχυσης αιθανόλης στον καταλύτη, $D_{\text{EtOH}}^{c,\text{eff}}$ (cm ² /s)	5.3×10^{-6}	
Αποδοτικός συντελεστής πρωτονιακής αγωγιμότητας καταλύτη, K_m^{eff} (S/cm)	3.2×10^{-3}	
Ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα μεταξύ πλατίνας-άνθρακα (Pt-C), K_s (S/cm)	8.13×10^{-6}	
Αποδοτικός συντελεστής αγωγιμότητας μεταξύ (Pt-C), K_s^{eff} (S/cm)	3.78×10^{-6}	

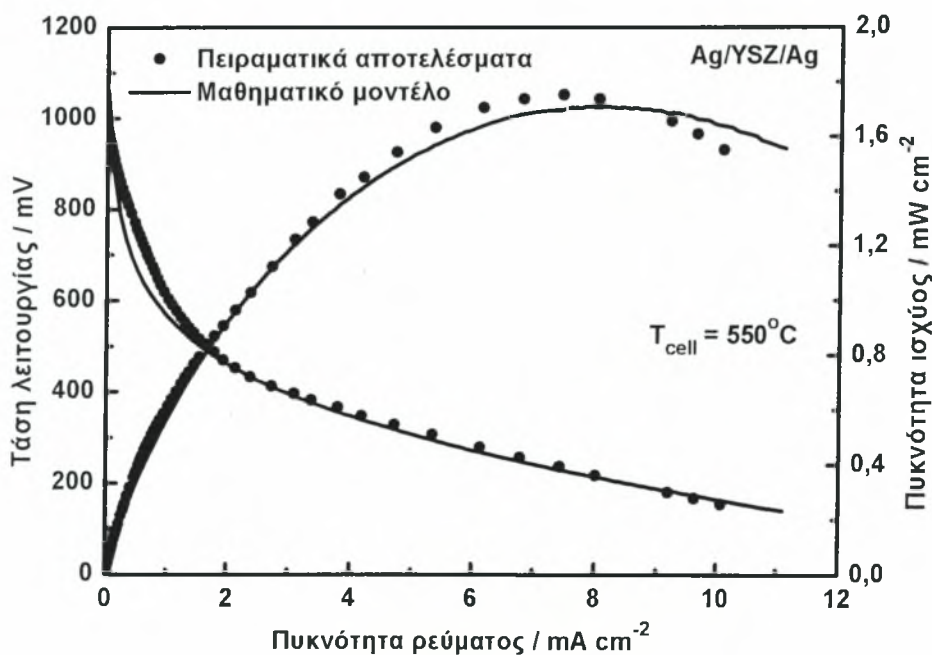
6.7.6 Αποτελέσματα

Για την προσομοίωση χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής I_0 , καθώς και ο ανοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου α_a , από τα πειραματικά αποτελέσματα. Οι τιμές τους παρατίθενται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 6-3.

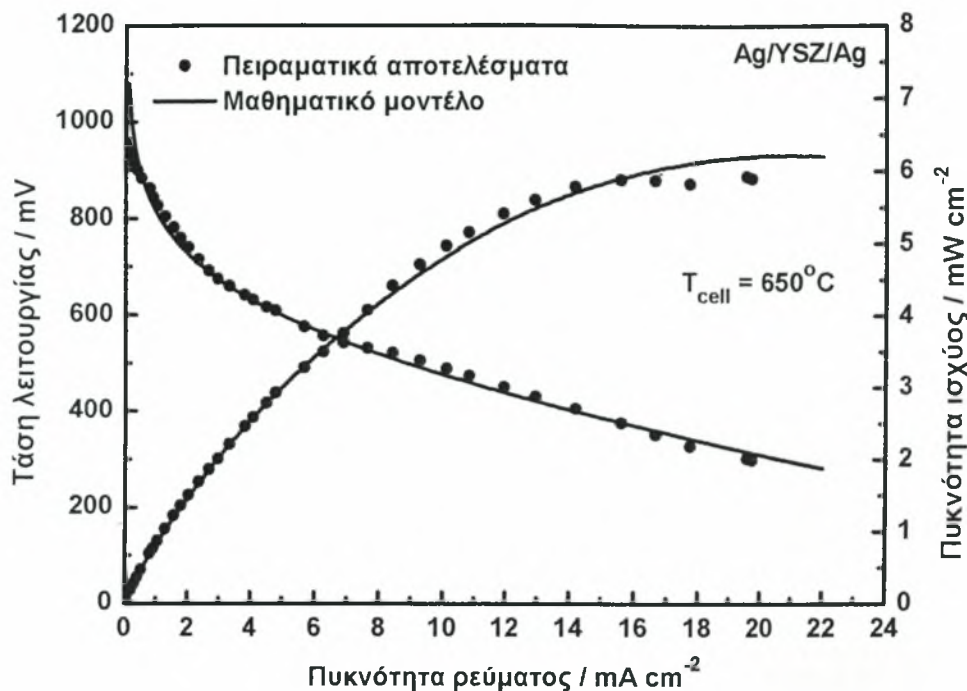
Πίνακας 6-3 Πειραματικές τιμές του I_0 και α_a για καταλύτη Ag.

Θερμοκρασία / °C	Καταλύτης	I_0 / mA cm ⁻²	α_a
550	Ag	0.42	0.0425
650	Ag	1.38	0.06
750	Ag	1.45	0.09

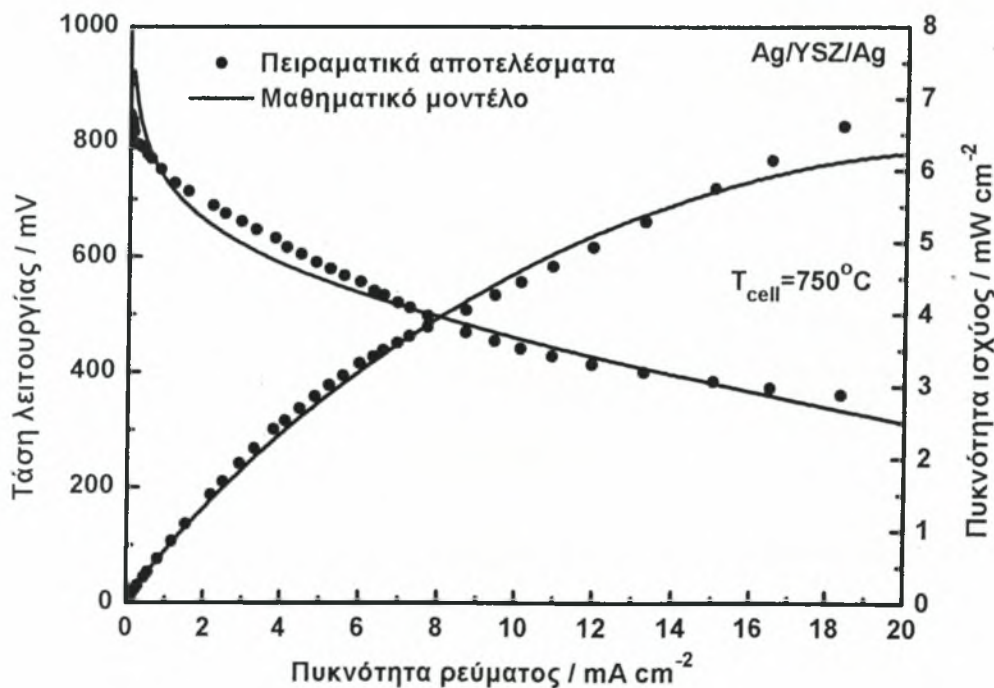
Στα σχήματα 6-13 έως 6-15 που ακολουθούν συγκρίνονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας τάσης-πυκνότητας ρεύματος και πυκνότητας ισχύος-πυκνότητας ρεύματος μεταξύ των πειραματικών μετρήσεων και της προσομοίωσης. Συγκεκριμένα αφορούν στην περίπτωση της κυψελίδας καυσίμου με ηλεκτρόδια αργύρου σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, στους 550, 650 και 750°C.



Σχήμα 6-13 Χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου με ηλεκτρόδια Ag στους 550°C. Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων με προσομοίωση.



Σχήμα 6-14 Χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου με ηλεκτρόδια Ag στους 650°C. Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων με προσομοίωση.



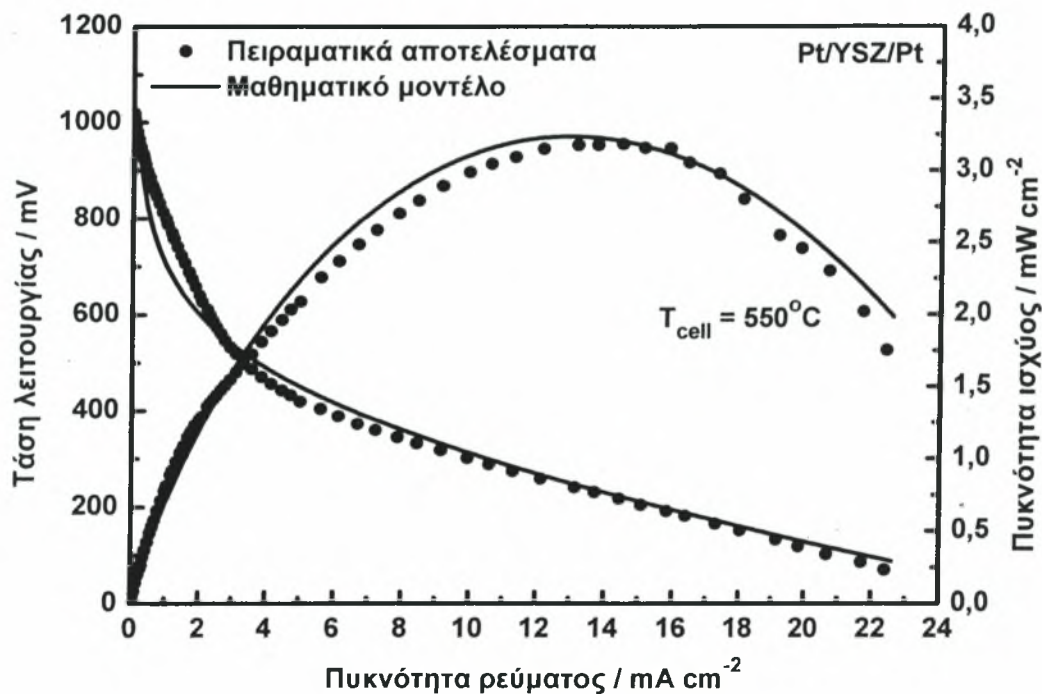
Σχήμα 6-15 Χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου με ηλεκτρόδια Ag στους 750°C. Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων με προσομοίωση.

Στον Πίνακα 6-4 που ακολουθεί παρατίθενται οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής I_0 , καθώς και ο ανοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου α_a , για την περίπτωση του λευκοχρύσου.

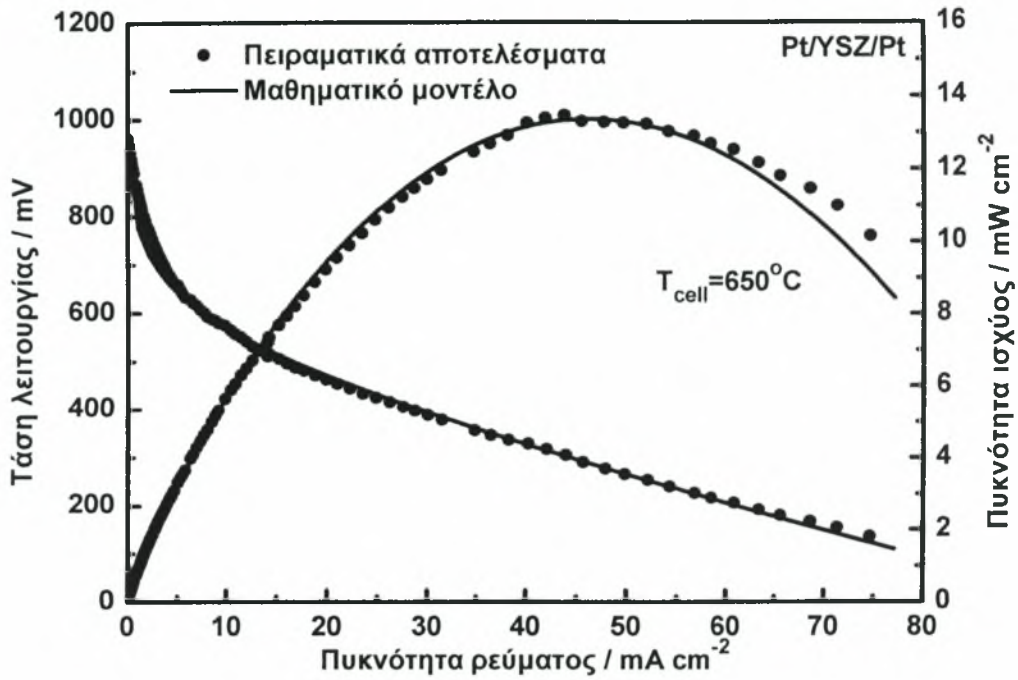
Πίνακας 6-4 Πειραματικές τιμές του I_0 και α_a για καταλύτη Pt.

Θερμοκρασία / °C	Καταλύτης	I_0 / mA cm ⁻²	α_a
550	Pt	1.0	0.044
650	Pt	1.28	0.09
750	Pt	3.1	0.105

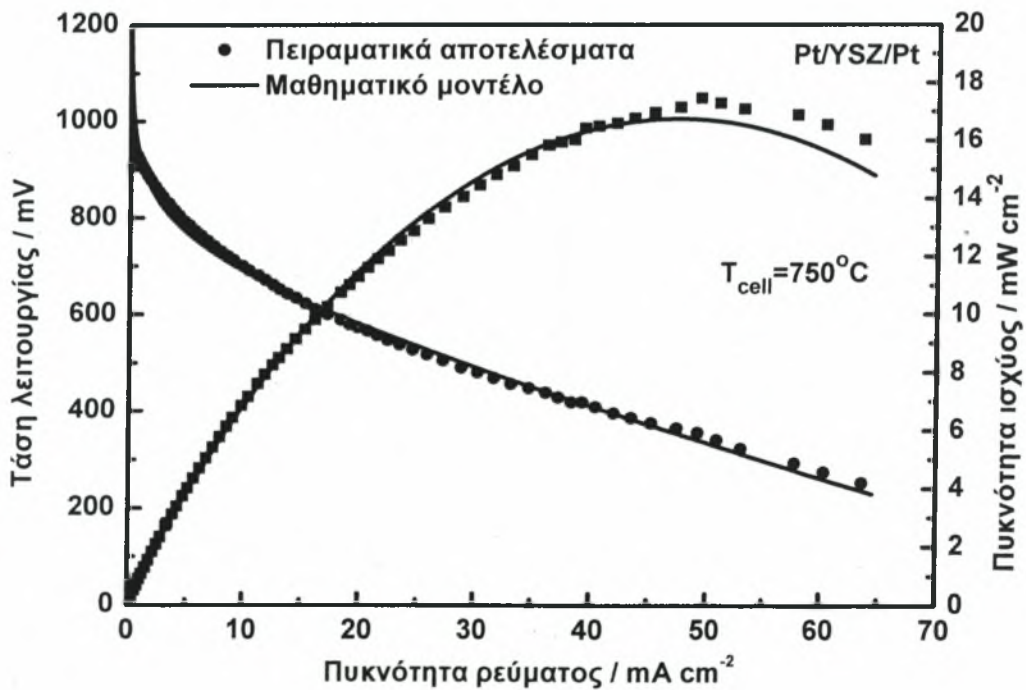
Στα Σχήματα 6-16 έως 6-18 που ακολουθούν παρατίθενται οι συγκρίσεις των πειραματικών καμπυλών λειτουργίας V-I και P-I με τις αντίστοιχες του μαθηματικού μοντέλου. Αφορούν στην περίπτωση λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου με ηλεκτρόδια λευκοχρύσου, σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (550, 650 και 750°C) και για μερικές πιέσεις αιθανόλης και νερού 5.0 και 7.5 kPa, αντίστοιχα.



Σχήμα 6-16 Χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου με ηλεκτρόδια Pt στους 550°C. Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων με προσομοίωση.



Σχήμα 6-17 Χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου με ηλεκτρόδια Pt στους 650°C. Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων με προσομοίωση.



Σχήμα 6-18 Χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου με ηλεκτρόδια Pt στους 750°C. Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων με προσομοίωση.

6.7.7 Συμπεράσματα

Το μαθηματικό μοντέλο που αναπτύχθηκε προσομοιώνει την άνοδο της κυψελίδας SOFC άμεσης τροφοδοσίας με μίγμα αιθανόλης-νερού. Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα αντίστοιχα πειραματικά, προκύπτει μεταξύ τους συμφωνία. Τόσο στην περίπτωση του αργύρου, όσο και του λευκοχρύσου και για τις τρεις επιλεγμένες θερμοκρασίες λειτουργίας (550, 650 και 750°C) το μαθηματικό μοντέλο προβλέπει με ακρίβεια τις χαρακτηριστικές V-I και P-I. Η μη πλήρης ταύτιση των αποτελεσμάτων σε κάποιες περιοχές (κυρίως της υπέρτασης ενεργοποίησης και ιδιαίτερα στην περίπτωση του αργύρου στους 550°C) μπορεί να αποδοθεί στην αυξομείωση της θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας, στην κυκλοφορία των αερίων, καθώς και σε πειραματικά σφάλματα. Αξίζει βέβαια να σημειωθεί ότι παρά το γεγονός ότι δε λήφθηκαν υπόψη οι υπερτάσεις τις καθόδου, οι θεωρητικές χαρακτηριστικές συμφωνούν με τις πειραματικές γεγονός από το οποίο συνάγεται ότι η υπέρταση της καθόδου είναι αμελητέα σε σύγκριση με εκείνη της ανόδου.

Βιβλιογραφία κεφαλαίου

- [1]. Mann, R., J. Amphlett, B. Peppley, C. Thurgood, *Application of Butler-Volmer equations in the modelling of activation polarization for PEM fuel cells*, Journal of Power Sources, 2006, 161(2): p. 775-781.
- [2]. Douvartzides, S., F. Coutelieiris, A. Demin, P. Tsiakaras, *Fuel Options for Solid Oxide Fuel Cells: a Thermodynamic Analysis*, AIChE Journal, 2003, 49(1): p. 248-257.
- [3]. Aguiar, P., D. Chadwick, L. Kershenbaum, *Modelling of an indirect internal reforming solid oxide fuel cell*, Chemical Engineering Science, 2002, 57(10): p. 1665-1677.
- [4]. Morel B., J., Y. Bultel, F. Lefebvre-Joud, *Anode- Supported SOFC model centered on the direct internal reforming*, Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(A): p. 1382-1389.
- [5]. Hussain, M., X. Li, I. Dincer, *Mathematical modeling of transport phenomena in porous SOFC anodes*. International Journal of Thermal Sciences, 2007, 46(1): p. 48-56.
- [6]. Arteaga, L., L. Peralta, V. Kafarov, Y. Casas, E. Gonzales, *Bioethanol steam reforming for ecological syngas and electricity production using a fuel cell SOFC system*. Chemical Engineering Journal, In Press, Corrected Proof.
- [7]. Larminie, J., A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2003, UK.
- [8]. Jeng, K., C. Chen, *Modeling and simulation of a direct methanol fuel cell anode*, Journal of Power Sources, 2002, 112(2): p. 367-375.
- [9]. Thomas, S., M. Zalbowitz, *Fuel Cell - Green Power*, Los Alamos Laboratory, New Mexico.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VII

ΜΕΛΕΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΥΠΟΥ Ni/ScCeSZ/LSM

7.1 Εισαγωγή

Το παρόν κεφάλαιο περιλαμβάνει τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων κατά τη λειτουργία κυψελίδας καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας μίγματος αιθανόλης/νερού, παρουσία καταλύτη νικελίου (Ni) σε ρόλο ανόδου. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε κυψελίδα υποστηριζόμενη από το ηλεκτρόδιο της ανόδου (*anode supported cell*), σε αντίθεση με τα πειράματα των προηγούμενων κεφαλαίων (4, 5 και 6) τα οποία πραγματοποιήθηκαν σε κυψελίδες υποστηριζόμενες από τον ηλεκτρολύτη ζirkονίας (*electrolyte-supported cell*). Τέλος, οι πειραματικές μετρήσεις διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας στερεό ηλεκτρολύτη από ScCe-ZrO₂ και κάθοδο από LSM.

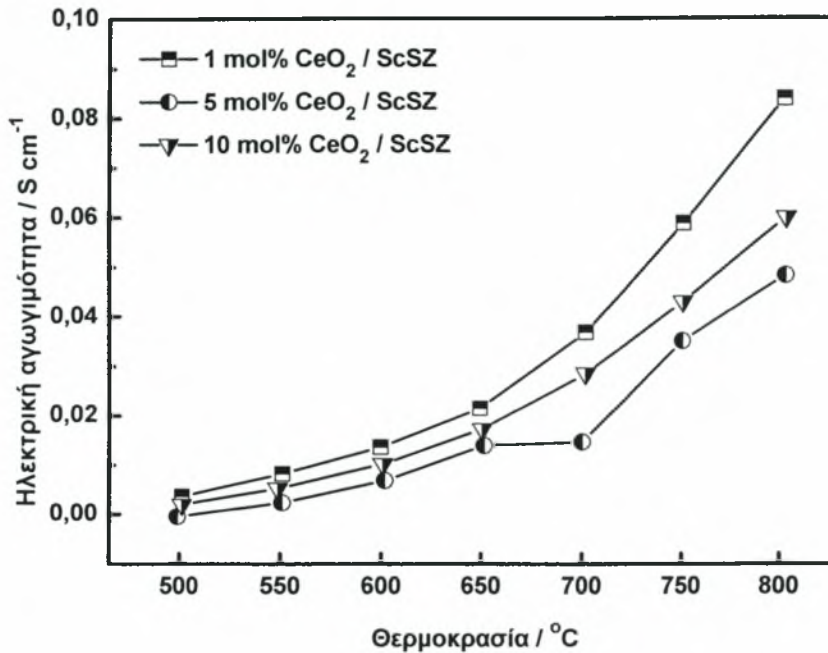
7.2 Επιλογή ηλεκτρολύτη

Τα τελευταία χρόνια, τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα υλικά σε κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFCs) είναι: α) η ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια (YSZ) σε ρόλο ηλεκτρολύτη, β) το νικέλιο (ή συνήθως το μέταλλο-κεραμικό Ni-YSZ) ως άνοδος, γ) περοβσκιτικά υλικά (π.χ. με βάση το LaMnO_3) ως κάθοδοι και δ) κράματα σε ρόλο υλικών διασύνδεσης εξαιτίας της αντοχής τους σε υψηλές θερμοκρασίες.

Τα κυριότερα τεχνικά προβλήματα που εμφανίζονται στην τεχνολογία των SOFCs είναι η μικρή διάρκεια ζωής, η αντοχή στη θερμική καταπόνηση (*thermal cycleability*), η διάβρωση των μεταλλικών διασυνδέσεων και η σταδιακή μείωση της απόδοσης της κυψελίδας καυσίμου (*performance degradation*) με την πάροδο του χρόνου. Τα περισσότερα από τα προβλήματα μπορούν ουσιαστικά να περιοριστούν μειώνοντας τη θερμοκρασία λειτουργίας του SOFC από τους 950–1000°C στους 600–800°C.

Στα πλεονεκτήματα της μείωσης της θερμοκρασίας λειτουργίας των SOFCs περιλαμβάνονται η δυνατότητα επιλογής φθηνότερων υλικών και η βελτιωμένη σταθερότητα και αξιοπιστία του συστήματος [1-3]. Άμεση συνέπεια, όμως, της μείωσης της θερμοκρασίας λειτουργίας, είναι η αύξηση της συνολικής αντίστασης της κυψελίδας που οφείλεται κυρίως στην μείωση της ιοντικής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη. Η τελευταία μπορεί να αντιμετωπιστεί χρησιμοποιώντας είτε λεπτή μεμβράνη ηλεκτρολύτη (π.χ. YSZ) είτε υλικά με υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα, όπως οξειδία του δημητρίου (π.χ. doped- CeO_2) ή περοβσκιτικά υλικά (π.χ. $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ ή $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$) [4-6]. Επιπλέον, οι απώλειες της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη μπορούν να μειωθούν αναπτύσσοντας ηλεκτρόδια με υψηλότερη ηλεκτροχημική ενεργότητα [7, 8].

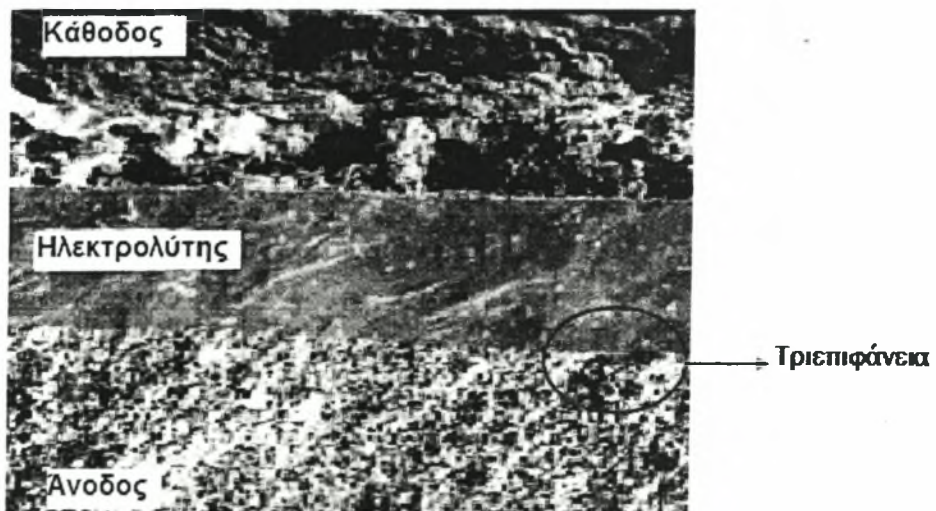
Ο ηλεκτρολύτης 10ScSZ (10mol% Sc_2O_3 -stabilized zirconia) χαρακτηρίζεται από υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα συγκριτικά με αυτούς της σταθεροποιημένης ζirkονίας [9]. Το γεγονός ότι η YSZ και η ScSZ παρουσιάζουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες και παραπλήσιο συντελεστή θερμικής διαστολής, καθιστά τα τελευταία κατάλληλα για τη σύνθεση του ηλεκτρολύτη. Στο Σχήμα 7-1 που ακολουθεί παρουσιάζεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα της 10ScSZ για διαφορετικές συστάσεις δημητρίου CeO_2 .



Σχήμα 7-1 Ηλεκτρική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη 10ScSZ με διαφορετικές συστάσεις CeO₂: α) 1 mol% CeO₂ β) 5 mol% CeO₂ γ) 10 mol% CeO₂ [9].

7.3 Παρασκευή κυψελίδας

Στην παρούσα μελέτη, εμπορικές σκόνες από NiO και ScCe-ZrO₂ αναμίχθηκαν σε αλκοόλη και αλέστηκαν σε σχήμα σφαιριδίων. Έπειτα υπέστησαν ξήρανση και κοσκίνισμα μέσα από ένα πλέγμα μεγέθους 150 mesh.

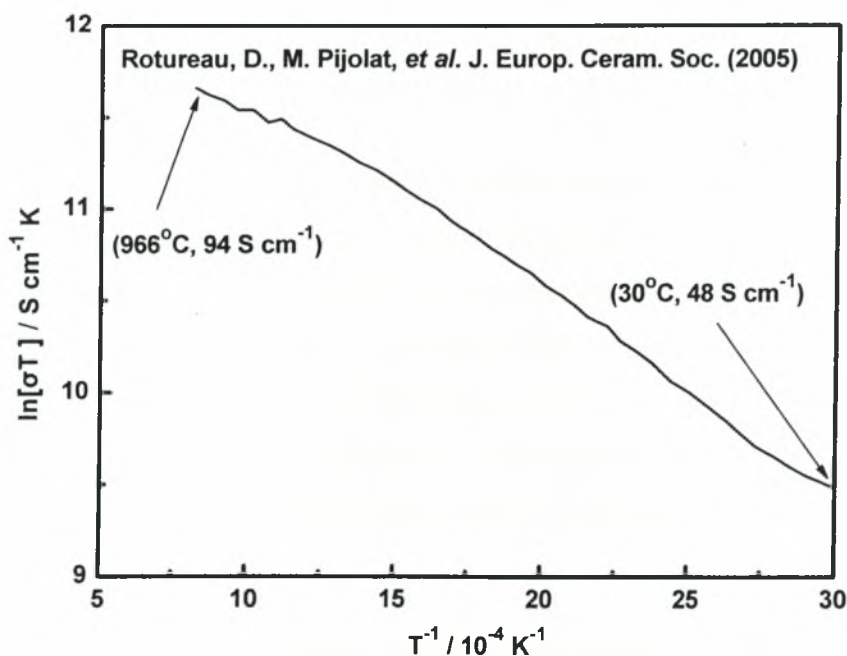


Σχήμα 7-2 Μικρογραφία σύνθεσης καθόδου/ηλεκτρολύτη/ανόδου με τη μέθοδο ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM [10].

Στη συνέχεια τα σφαιρίδια τοποθετήθηκαν σε πρέσσα, όπου υποβλήθηκαν σε πίεση 80 MPa. Ο κυκλικός δίσκος (πελλέτα) που προέκυψε είχε πάχος 0.5 mm και διάμετρο 21 mm. Κατόπιν, ο δίσκος πυροσυσσωματώθηκε (presintered) αρχικά για 1h στους 1000°C και στη συνέχεια για 2h στους 1400°C. Μετά από τη διεργασία της πυροσυσσωμάτωσης (sintering), το πάχος του δίσκου ήταν ~0.3 mm. Τα τυπικά πάχη της ανόδου και του ηλεκτρολύτη ζirkονίας ήταν περίπου 300 μm και 20 μm, αντίστοιχα. Στη συνέχεια, για τη διαμόρφωση της καθόδου εφαρμόστηκε μια πάστα από μίγμα σκόνης $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ + YSZ σε οργανικό διαλύτη στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη. Έπειτα, ακολούθησε μια στρώση από καθαρή πάστα LSM, η οποία προετοιμάστηκε με παρόμοιο τρόπο. Στη συνέχεια ο δίσκος θερμάνθηκε από τους 1000 έως 1200°C για 1h. Τέλος, το πάχος της καθόδου από LSM ήταν 100 μm, ενώ η επιφάνεια του 0.5 cm².

7.4 Αναγωγή του οξυγόνου στην κάθοδο LSM

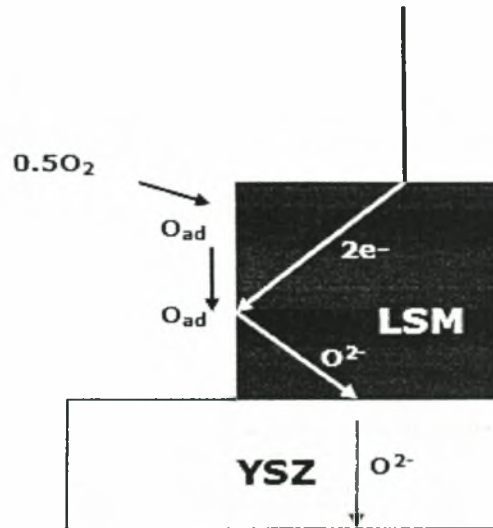
Στο Σχήμα 7-3 παρουσιάζεται η αγωγιμότητα της καθόδου από LSM σε διάφορες θερμοκρασίες, ενώ στο Σχήμα 7-4 παρουσιάζεται ένας πιθανός μηχανισμός αναγωγής του οξυγόνου στην κάθοδο.



Σχήμα 7-3 Αγωγιμότητα της καθόδου LSM όταν τροφοδοτείται με αέρα [11].

Όταν το ρεύμα διαρρέει το εξωτερικό κύκλωμα της κυψελίδας, το οξυγόνο απομακρύνεται από την πλευρά της καθόδου, ενώ στην άνοδο το καύσιμο καταναλώνεται παράγοντας

νερό. Έτσι, οι ενεργότητες του οξυγόνου $a(O)$ στις δύο πλευρές του ηλεκτροδίου μεταβάλλονται κοντά στην τριεπιφάνεια.



Σχήμα 7-4 Πιθανός μηχανισμός αναγωγής του οξυγόνου στο ηλεκτρόδιο της καθόδου.

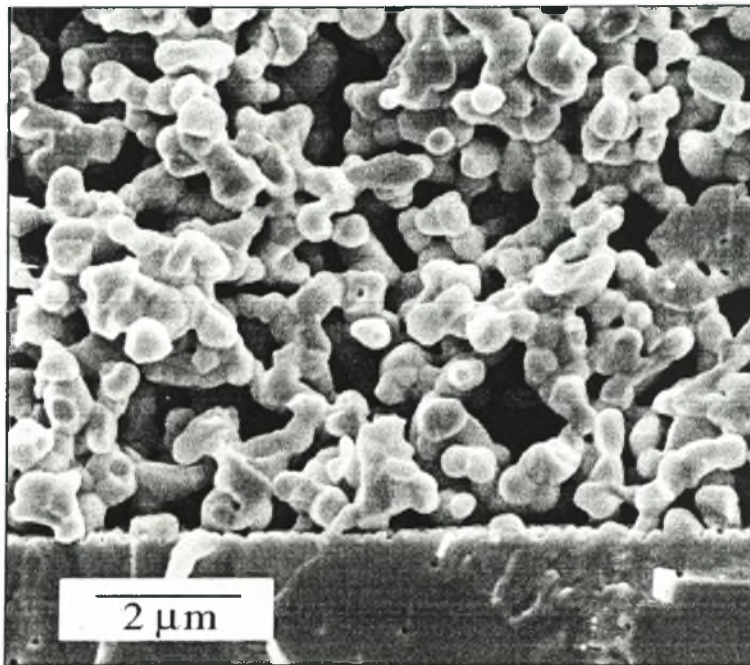
Η απόκλιση του $a(O)$ από την τιμή της ενεργότητας της ισορροπίας, $a(O)_{eq}$, έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη της υπέρτασης η . Σε περίπτωση όπου η παροχή ατομικού οξυγόνου στην πλευρά της καθόδου ήταν θεωρητικά άπειρη, η διεπιφάνεια θα παρέμενε σε ισορροπία ακόμη και στην περίπτωση διέλευσης πολύ μεγάλου ρεύματος. Παρόλα αυτά, υπάρχουν δύο κύρια εμπόδια στις διεργασίες αυτές:

α) Το μοριακό οξυγόνο από την αέρια φάση ακολουθεί μια σειρά βημάτων της αντίδρασης μέχρι να φθάσει στην τριεπιφάνεια με τη μορφή ατομικού οξυγόνου. Λόγω του ότι κάθε στοιχειώδης αντίδραση εξελίσσεται με έναν πεπερασμένο ρυθμό, οι συγκεντρώσεις των ειδών που εμπλέκονται στο μηχανισμό της αντίδρασης αποκλίνουν από τις συγκεντρώσεις ισορροπίας. Ο όρος της υπέρτασης συγκέντρωσης χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει τέτοια φαινόμενα. Επιπλέον, η υπέρταση συγκέντρωσης μπορεί να οφείλεται στη συνεισφορά της α) διάχυσης της αέριας φάσης, β) της προσρόφησης, γ) της διάσπασης και δ) της επιφανειακής διάχυσης.

β) Τη στιγμή που το ατομικό οξυγόνο φθάνει στη τριεπιφάνεια, πρέπει να ηλεκτρονιωθεί και να ενσωματωθεί στον στερεό ηλεκτρολύτη. Φυσικά, απαιτείται ένα ελάχιστο ποσό ενέργειας (ενέργεια ενεργοποίησης), έτσι ώστε το ιόν οξυγόνου να ενσωματωθεί στο κρυσταλλικό πλέγμα του ηλεκτρολύτη.

Επιπλέον, πρέπει να υπερνικηθούν οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις που ασκούνται στο ιόν οξυγόνου. Για την περιγραφή τέτοιων φαινομένων χρησιμοποιείται ο όρος υπέρταση ενεργοποίησης (*charge-transfer ή activation overpotential*). Η εφαρμογή μιας διαφοράς δυναμικού επηρεάζει το ρυθμό μεταφοράς οξυγόνου, επειδή τα ιόντα οξυγόνου είναι αρνητικά φορτισμένα.

Στο Σχήμα 7-5 απεικονίζεται η τυπική διεπιφάνεια μιας πορώδους καθόδου και ενός στερεού ηλεκτρολύτη [12]. Το πορώδες της καθόδου είναι της τάξης του 45% και το μέσο μέγεθος των πόρων περίπου 1 μm. Το υλικό της καθόδου πρέπει να εμφανίζει καλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα σε υψηλές θερμοκρασίες και σταθερότητα σε οξειδωτικές συνθήκες. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιούνται ευγενή μέταλλα, όπως Pt, Au, ή Ag, και οξειδία LaMnO_3 ή LaCoO_3 με προσμίξεις στροντίου (Sr).



Σχήμα 7-5 Διεπιφάνεια καθόδου από πορώδες $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ και στερεό ηλεκτρολύτη YSZ. Τα μόρια του οξυγόνου μπορούν να διαχυθούν μέσω του πορώδους δικτύου προς την τριεπιφάνεια (*trp*: περιοχή συνύπαρξης καθόδου, ηλεκτρολύτη, αέριας φάσης) [12].

Η συνολική αντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου στην κάθοδο είναι η ακόλουθη:



όπου V_o οι κενές θέσεις οξυγόνου στο στερεό ηλεκτρολύτη. Η αντίδραση αυτή αποτελείται από στοιχειώδεις αντιδράσεις, κάποιες από τις οποίες λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια της

καθόδου, ενώ άλλες εξελίσσονται κοντά στη διεπιφάνεια καθόδου-ηλεκτρολύτη. Πιο αναλυτικά, διακρίνονται τρεις τύποι στοιχειωδών ετερογενών αντιδράσεων:

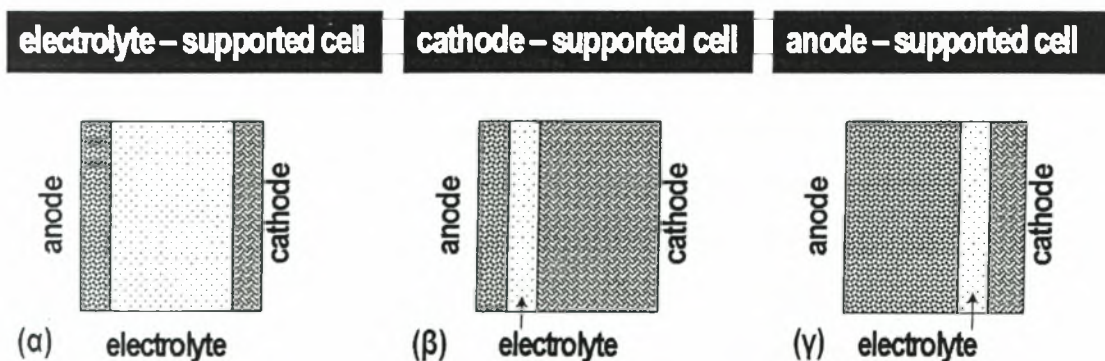
α) Μεταφορά ηλεκτρονίων από το μέταλλο προς τα προσροφημένα οξυγόνα και συνεπώς ενσωμάτωση των ανιόντων στην YSZ κοντά στην τριεπιφάνεια. Το ατομικό οξυγόνο παρέχεται με κάποια από τις δύο ακόλουθες διεργασίες: i) με προσρόφηση και συνεπώς διάσπαση των μορίων του οξυγόνου ή ii) με επιφανειακή διάχυση του ατομικού οξυγόνου. Σημειώνεται ότι η διεργασία μεταφοράς φορτίου και η παροχή του ατομικού οξυγόνου είναι διεργασίες που συμβαίνουν σε σειρά. Για το λόγο αυτό η πιο αργή (*βραδεία*) διεργασία ελέγχει τη συμπεριφορά του ηλεκτροδίου.

β) Προσρόφηση του οξυγόνου στην επιφάνεια της καθόδου είτε με διάσπαση [13] είτε με αλληλεπίδραση [14], ενώ η συνολική διεργασία προσρόφησης-διάσπασης λαμβάνει χώρα σε ολόκληρη την επιφάνεια της καθόδου.

γ) Διάχυση του ατομικού οξυγόνου στην επιφάνεια της καθόδου. Η διεργασία αυτή μπορεί να παρέχει ατομικό οξυγόνο προς την τριεπιφάνεια με υψηλό ρυθμό μεταφοράς. Επειδή οι διεργασίες προσρόφησης/διάσπασης και επιφανειακής διάχυσης εξελίσσονται ταυτόχρονα στην κάθοδο, η πιο αργή διεργασία ελέγχει τη συμπεριφορά του ηλεκτροδίου. Σε θερμοκρασίες $> 500^{\circ}\text{C}$, η επιφανειακή διάχυση είναι η κυρίαρχη διεργασία [12, 15].

7.5 Σύνθεση ηλεκτρολύτη – ηλεκτροδίων

Στο Σχήμα 7-6 απεικονίζονται οι διαφορετικές συνθέσεις του ηλεκτρολύτη με τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου.



Σχήμα 7-6 Απεικόνιση τριών τύπων της σύνθεσης άνοδος/ηλεκτρολύτη/κάθοδος μιας κυψελίδας: α) κυψελίδα υποστηριζόμενη από τον ηλεκτρολύτη, β) κυψελίδα υποστηριζόμενη από την κάθοδο και γ) κυψελίδα υποστηριζόμενη από την άνοδο.

Η κυψελίδα υποστηριζόμενη από τον ηλεκτρολύτη (*electrolyte-supported cell*) εμφανίζει:

- Υψηλή ωμική υπέρταση
- Χαμηλή υπέρταση συγκέντρωσης στην άνοδο
- Χαμηλή υπέρταση συγκέντρωσης στην κάθοδο

Η κυψελίδα υποστηριζόμενη από το ηλεκτρόδιο της καθόδου (*cathode-supported cell*) εμφανίζει:

- Υψηλή υπέρταση συγκέντρωσης στην κάθοδο
- Χαμηλή ωμική υπέρταση
- Χαμηλή υπέρταση συγκέντρωσης στην άνοδο

Η κυψελίδα υποστηριζόμενη από το ηλεκτρόδιο της ανόδου (*anode-supported cell*) εμφανίζει:

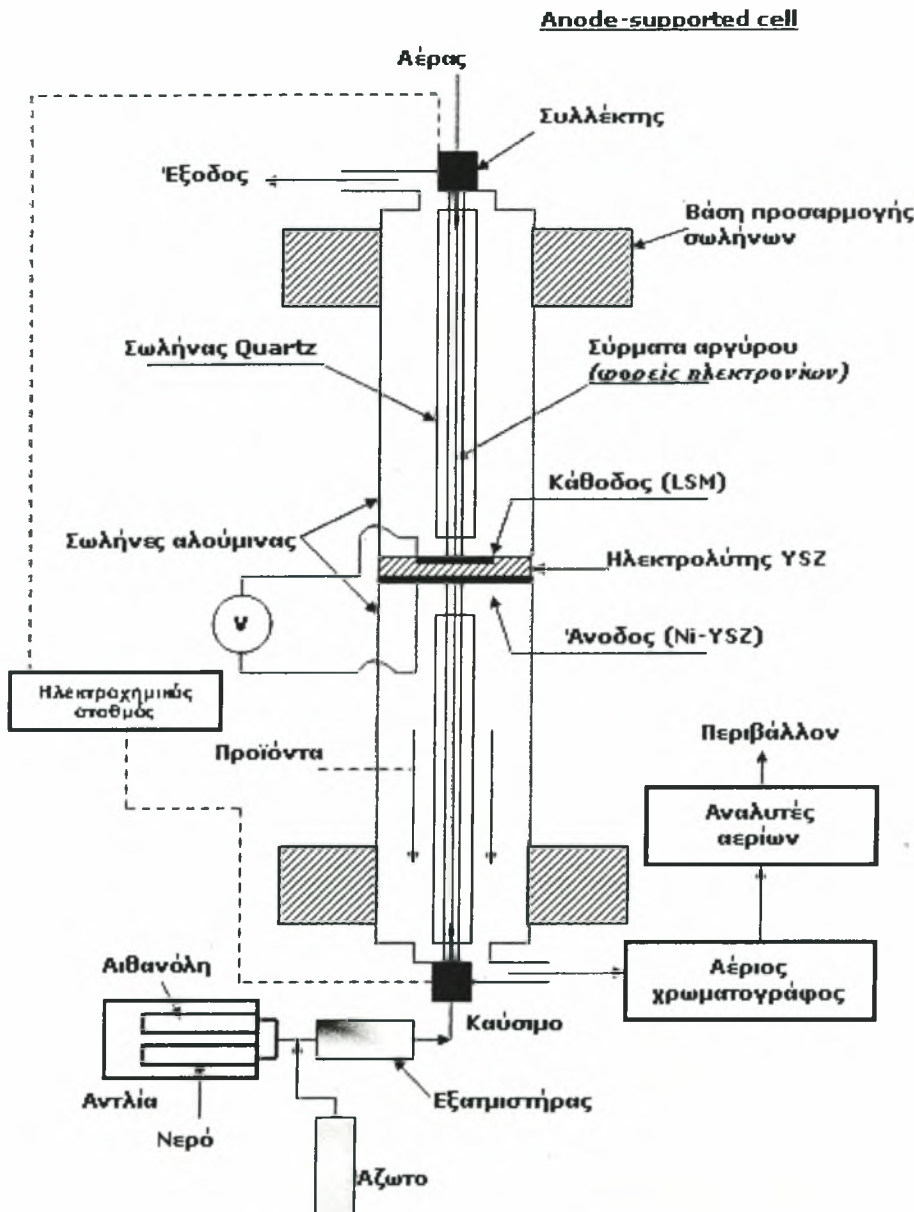
- Μέτρια υπέρταση συγκέντρωσης στην άνοδο
- Χαμηλή ωμική υπέρταση
- Χαμηλή υπέρταση συγκέντρωσης στην κάθοδο

Επομένως, με βάση τα παραπάνω συμπεραίνεται, πως τα *anode-supported cells* αποτελούν φαινομενικά τη βέλτιστη επιλογή.

7.7 Πειραματική διάταξη

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων φαίνεται αναλυτικά στο Σχήμα 7-7. Χρησιμοποιήθηκαν δύο σωλήνες μήκους 250 mm ο καθένας, κατασκευασμένοι από αλούμινα (Al_2O_3) με μηδενικό πορώδες. Ανάμεσα στους δύο σωλήνες τοποθετήθηκε το δισκίο (*cell*). Για τη συγκόλληση των σωλήνων με το δισκίο, χρησιμοποιήθηκε κεραμική κόλλα (*Ceramabond 552VFG* της εταιρείας *Aremco Products Inc.*) υψηλής αντοχής με μηδενικό πορώδες. Ο πάνω σωλήνας αποτέλεσε το κανάλι τροφοδοσίας της καθόδου με αέρα, ενώ ο κάτω το κανάλι τροφοδοσίας της ανόδου με αέριο μίγμα αιθανόλης νερού. Για τη συλλογή των ηλεκτρονίων χρησιμοποιήθηκαν τρία σύρματα αργύρου τα οποία τοποθετήθηκαν εντός ενός σωλήνα κατασκευασμένου από χαλαζία (*quartz-glass*) με ανοικτά τα δύο άκρα. Στο ένα άκρο του σωλήνα από χαλαζία τοποθετήθηκε μεταλλικό πλέγμα πάνω στο οποίο προσαρμόστηκαν τα σύρματα του αργύρου. Στη συνέχεια, ο σωλήνας χαλαζία τοποθετήθηκε μέσα στο σωλήνα αλουμίνας, φροντίζοντας ο πυθμένας στον οποίο ήταν προσαρμοσμένο το μεταλλικό πλέγμα να

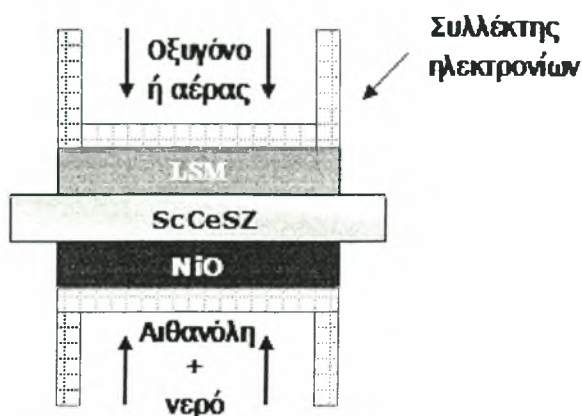
εφάπτεται πολύ καλά στην επιφάνεια της πελλέτας (δισκίο). Η ίδια ακριβώς διαδικασία πραγματοποιήθηκε και για το άλλο κανάλι ροής. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται καλύτερη συλλογή των ηλεκτρονίων και αποφεύγεται η πτώση δυναμικού της κυψελίδας. Το όλο σύστημα προσδέθηκε σταθερά και τοποθετήθηκε μέσα σε ηλεκτρικό φούρνο για την παροχή της απαιτούμενης θερμότητας.



Σχήμα 7-7 Πειραματική διάταξη.

Στο Σχήμα 7-8 απεικονίζεται και η σύνδεση ανόδου και καθόδου με τους συλλέκτες ρεύματος (*current collectors*). Όσον αφορά στην τροφοδοσία της ανόδου, χρησιμοποιήθηκε μια αντλία (*dual-syringe pump, model KDS*) με σύστημα δύο συριγγών το οποίο περιείχε το μίγμα του καυσίμου. Στη συνέχεια το υγρό μίγμα, με την υποβοήθηση

μικρής παροχής αερίου αζώτου υψηλής καθαρότητας (99.9% vol. N₂), οδηγήθηκε στη διάταξη του εξατμιστήρα για την αεριοποίησή του.



Σχήμα 7-8 Σχηματική απεικόνιση επαφής του δίσκου με τους συλλέκτες ρεύματος.

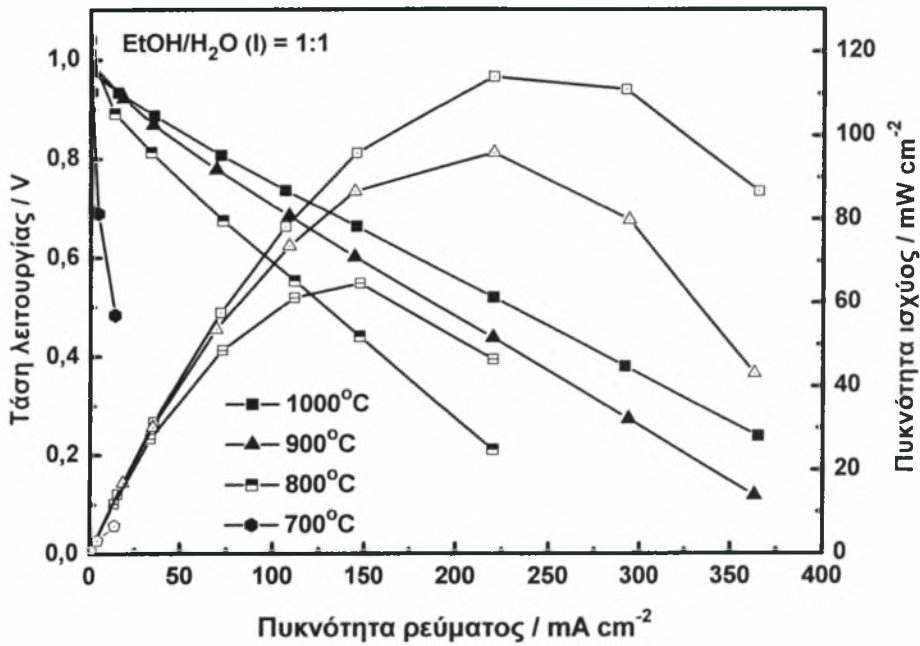
Το σύστημα ανάλυσης των αερίων περιγράφηκε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 3. Για την καταγραφή των ηλεκτροχημικών παραμέτρων έγινε χρήση του ηλεκτροχημικού σταθμού τύπου AMEL5000.

7.8 Πειραματικά αποτελέσματα και σχολιασμός

Το Σχήμα 7-9 αφορά στη λειτουργία κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) από ζirkονία σταθεροποιημένη με σκάνδια και δημήτρια (10 mol% Sc₂O₃ – 1 mol% CeO₂-ZrO₂), τροφοδοτούμενη απευθείας με ισογκομετρικό υγρό μίγμα αιθανόλης-νερού. Όπως αναφέρθηκε, η άνοδος της κυψελίδας αποτελούταν από Ni+YSZ, ενώ η κάθοδος από La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-δ} (συγκεκριμένα LSM+YSZ). Η ροή του καυσίμου στην άνοδο ήταν 0.2 ml/min, ενώ του οξειδωτικού (καθαρό οξυγόνο) στην κάθοδο ήταν 300 cm³/min.

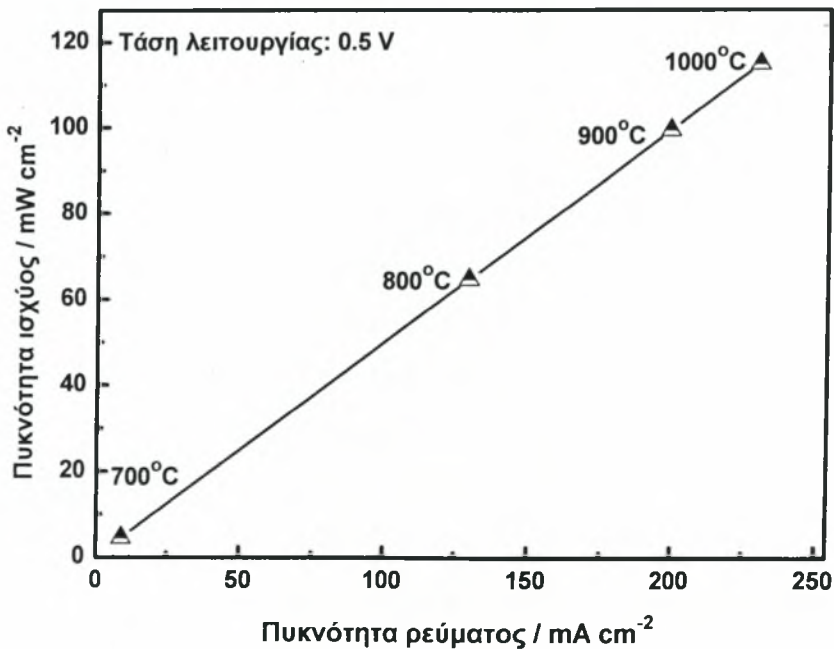
Πιο αναλυτικά, στο Σχήμα 7-9, παρουσιάζονται οι καμπύλες τάσης-έντασης και ισχύος-έντασης της κυψελίδας κατά την απευθείας τροφοδοσία μίγματος αιθανόλης-νερού (1:1) στην υγρή φάση. Η κυψελίδα λειτούργησε σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες. Οι τάσεις ανοικτού κυκλώματος ήταν ~1 V στο θερμοκρασιακό εύρος 700-1000°C. Σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος, παρατηρείται έντονη πτώση του δυναμικού της κυψελίδας στους 700°C, από τα 935 στα 689 mV με μικρή αύξηση του ρεύματος, της τάξης των 0.45 mA/cm². Στα 483 mV το μέγιστο ρεύμα που μπορούσε να παρέχει η κυψελίδα καυσίμου ήταν 13.8 mA/cm², καθιστώντας έτσι πρακτικά αδύνατη τη λειτουργία της στις συνθήκες αυτές. Στους 800°C, παρατηρείται βελτίωση σε σχέση με τους 700°C, και για τάση ίση με

0.44 V η πυκνότητα ρεύματος της κυψελίδας είναι 147 mA/cm² αποδίδοντας πυκνότητα ισχύος ίση με 64.8 mW/cm².



Σχήμα 7-9 Χαρακτηριστική καμπύλη λειτουργίας κυψελίδας Ni/ScCeSZ/LSM τροφοδοτούμενη με μίγμα αιθανόλης-νερού σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

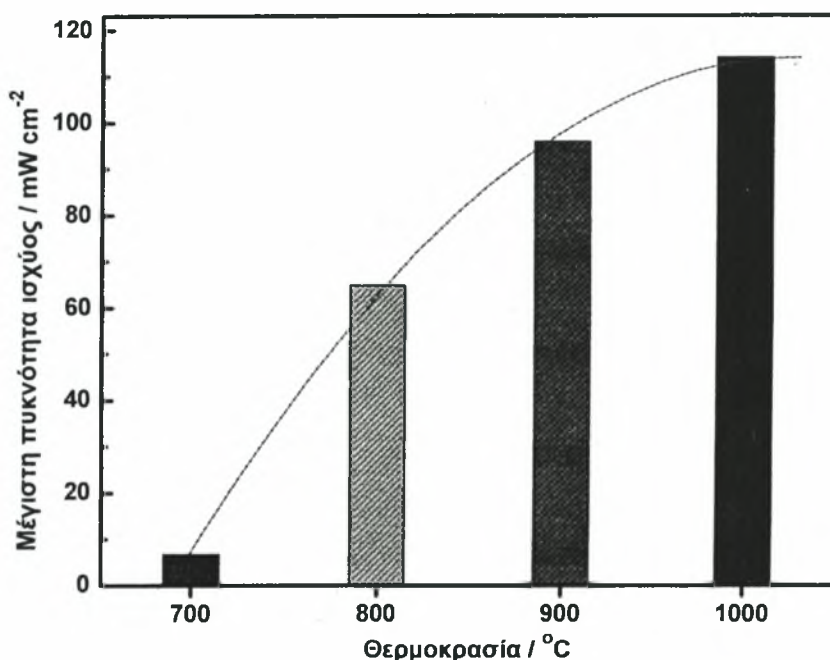
Στη συνέχεια, στους 900°C, η κυψελίδα αποδίδει μέγιστη πυκνότητα ισχύος 95.9 mW/cm², ενώ στους 1000°C, η μέγιστη πυκνότητα ισχύος είναι 114 mW/cm² στα 220 mA/cm².



Σχήμα 7-10 Μεταβολή της πυκνότητας ισχύος σε σχέση με το ρεύμα για τάση λειτουργίας 0.5V.

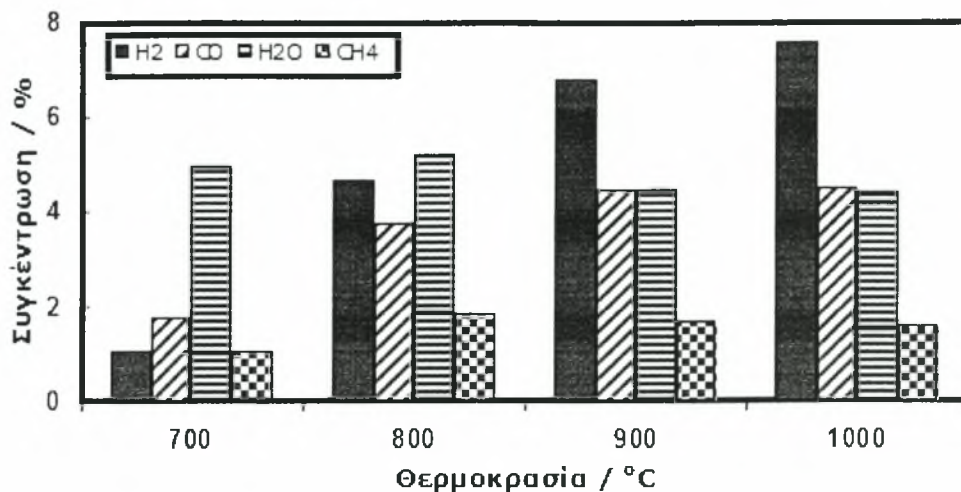
Στο Σχήμα 7-10 παραπάνω παρουσιάζεται η γραμμική μεταβολή της πυκνότητας ισχύος σε σχέση με την πυκνότητα του ρεύματος για σταθερή τάση λειτουργίας ίση με 0.5 V.

Επιπλέον, στο Σχήμα 7-11 παρουσιάζονται οι μέγιστες πυκνότητες ισχύος της κυψελίδας Ni/ScCeSZ/LSM στο θερμοκρασιακό εύρος 700-1000°C, όπου και παρατηρείται η απότομη αύξηση της ισχύος με την άνοδο της θερμοκρασίας, γεγονός το οποίο αποδίδεται κυρίως στην υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρόλο που ευνοείται η κινητική των αντιδράσεων στις υψηλές θερμοκρασίες, τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα αφορούν περισσότερο ομογενείς αντιδράσεις, όπως αναφέρθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια.



Σχήμα 7-11 Μεταβολή της μέγιστης πυκνότητας ισχύος με τη θερμοκρασία.

Τέλος, στο Σχήμα 7-12 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των προϊόντων για τις τέσσερις εξεταζόμενες θερμοκρασίες. Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς τα ποσοστά του υδρογόνου και του μονοξειδίου του άνθρακα αυξάνονται με την άνοδο της θερμοκρασίας, ενώ η ύπαρξη διοξειδίου του άνθρακα ήταν αμελητέα γεγονός που καταδεικνύει πως η αιθανόλη δεν ηλεκτρο-οξειδώθηκε πλήρως στις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί πως η πλήρης οξείδωση σε CO₂ είναι δυσκολότερη συγκριτικά με την περίπτωση της μεθανόλης, καθώς πρέπει να διασπαστεί ο δεσμός C-C στο μόριο της αιθανόλης, ενώ ο ενδιάμεσος σχηματισμός CO απενεργοποιεί τον καταλύτη ανόδου [16, 17].



Σχήμα 7-12 Συγκεντρώσεις προϊόντων συναρτήσει της θερμοκρασίας.

7.9 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο μελετήθηκε η λειτουργία κυψελίδας καυσίμου διπλού θαλάμου (*double chamber*) με άμεση τροφοδοσία αιθανόλης –νερού. Η κυψελίδα τύπου Ni/ScCeSZ/La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-δ} παρουσίασε μέγιστη πυκνότητα ισχύος 114 mW/cm², στους 1000°C, για αντίστοιχη πυκνότητα ρεύματος ίση με 220 mA/cm². Αντίθετα, στους 800°C, η κυψελίδα παρουσίασε μέγιστη πυκνότητα ισχύος 64.8 mW/cm² στα 147 mA/cm² και τάση 0.44 V. Συγκριτικά με τις κυψελίδες καυσίμου των προηγούμενων κεφαλαίων, η εν λόγω κυψελίδα εμφανίζει σαφώς βελτιωμένη συμπεριφορά, παρέχοντας υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος που ξεπερνούν τα 350 mA/cm².

Βιβλιογραφία κεφαλαίου

- [1]. Mihn, N., T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, 1995, Amsterdam, Elsevier.
- [2]. Tu, H., Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, *$Ln_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ ($Ln=La, Pr, Nd, Sm, Gd$) for the electrode in solid oxide fuel cells*, *Solid State Ionics*, 1999, 117(3-4): p. 277-281.
- [3]. Matsuzaki, Y., I. Yasuda, *Electrochemical properties of reduced-temperature SOFCs with mixed ionic-electronic conductors in electrodes and/or interlayers*, *Solid State Ionics*, 2002, 152-153: p. 463-468.
- [4]. de Haart, L., K. Mayer, U. Stimming, I. Vinke, *Operation of anode-supported thin electrolyte film solid oxide fuel cells at 800[degree sign]C and below*, *Journal of Power Sources*, 1998, 71(1-2): p. 302-305.
- [5]. Park, S., J. Vohs, R. Gorte, *Nature*, 2000, 404: p. 265-267.
- [6]. Xia, C., S. Zha, W. Yang, R. Peng, D. Peng, G. Meng, *Preparation of yttria stabilized zirconia membranes on porous substrates by a dip-coating process*, *Solid State Ionics*, 2000, 133(3-4): p. 287-294.
- [7]. Will, J., A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L. Gauckler, *Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells*, *Solid State Ionics*, 2000, 131(1-2): p. 79-96.
- [8]. Kato, H., T. Kudo, H. Naito, H. Yugami, *Electrical conductivity of Al-doped $La_{1-x}Sr_xScO_3$ perovskite-type oxides as electrolyte materials for low-temperature SOFC*, *Solid State Ionics*, 2003, 159(3-4): p. 217-222.
- [9]. Wang, Z., M. Cheng, Z. Bi, Y. Dong, H. Zhang, J. Zhang, Z. Feng, C. Li, *Structure and impedance of ZrO_2 doped with Sc_2O_3 and CeO_2* , *Materials Letters*, 2005, 59(19-20): p. 2579-2582.
- [10]. de Souza, S., S. Visco, L. de Jonghe, *Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low-temperature*, *Solid State Ionics*, 1997, 98(1-2): p. 57-61.

- [11]. Rotureau, D., J. Viricelle, C. Pijolat, N. Caillol, M. Pijolat, *Development of a planar SOFC device using screen-printing technology*, Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25(12): p. 2633-2636.
- [12]. Mitterdorfer, A., *Identification of the Oxygen Reduction at Cathodes of Solid Oxide Fuel Cells*, 1997, Swiss Federal Institute of Technology: Zurich.
- [13]. Kenjo, T., M. Nishiya, *LaMnO₃ air cathodes containing ZrO₂ electrolyte for high temperature solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics, 1992, 57(3-4): p. 295-302.
- [14]. Yokokawa, H., N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, *Thermodynamic analysis of reaction profiles between LaM₃ (M=Ni,Co,Mn) and ZrO₂*, Journal of Electrochemical Society, 1991, 138: p. 2719-2727.
- [15]. Ostergard, M., C. Clausen, C. Bagger, M. Mogensen, *Manganite-zirconia composite cathodes for SOFC: Influence of structure and composition*, Electrochimica Acta, 1995, 40(12): p. 1971-1981.
- [16]. Rousseau, S., C. Coutanceau, C. Lamy, J.M. Leger, *Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes*, Journal of Power Sources, 2006. 158(1): p.18-24.
- [17]. Lamy, C., S. Rousseau, E. Belgsir, C. Coutanceau, J. Leger, *Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts*, Electrochimica Acta, 2004, 49(22-23): p. 3901-3908.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ VIII

**ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΥΠΟΥ
PtCe/YSZ/PtPr ΜΕ ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ
ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ ΚΑΙ ΘΞΥΓΟΝΟΥ:
ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΗΣ ΙΣΧΥΟΣ ΚΑΙ
ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ**

C. Poulianitis, V. Maragou, A. Demin, P. Tsiakaras,
Proceedings on Fuel Cells Science & Technology (2006)

8.1 Εισαγωγή

Στο παρόν Κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου τύπου PtCe/YSZ/PtPr, τροφοδοτούμενη απευθείας με αιθανόλη και οξυγόνο. Αρχικά, παρατίθεται μια σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση η οποία αφορά στις κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου απευθείας τροφοδοσίας αιθανόλης. Στη συνέχεια παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη και τέλος τα πειραματικά αποτελέσματα. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν στο θερμοκρασιακό εύρος 700-825°C, σε συνθήκες ανοικτού και κλειστού κυκλώματος, εξετάζοντας παράλληλα την κατανομή των προϊόντων H₂, CO και CO₂ συναρτήσει του χρόνου.

8.2 Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Η μελέτη της ήλεκτρο-οξειδωσης των αλκοολών, κυρίως αιθανόλης και μεθανόλης, αποτελεί ένα ευρύ πεδίο έρευνας, που αποσκοπεί στη χρήση τους ως εναλλακτικά καύσιμα σε κυψελίδες καυσίμου. Τα κύρια προβλήματα τα οποία εμφανίζονται στις κυψελίδες καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας αιθανόλης (DEFCs) αφορούν στην αργή κινητική της αντίδρασης ήλεκτρο-οξειδωσης της αιθανόλης στην άνοδο και στη δηλητηρίαση του καταλύτη από την παρουσία του μονοξειδίου του άνθρακα που σχηματίζεται στα ενδιάμεσα στάδια της αντίδρασης, κυρίως σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Κατά την πλήρη ήλεκτρο-οξειδωση της αιθανόλης, σύμφωνα με την αντίδραση $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, πραγματοποιείται η διάσπαση του δεσμού C-C, ενώ για κάθε γραμμομόριο αιθανόλης απελευθερώνονται 12 ηλεκτρόνια. Πιστεύεται ότι η διάσπαση του δεσμού C-C παίζει το σημαντικότερο ρόλο στη διεργασία ήλεκτρο-οξειδωσης και καθορίζει την παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια. Παράλληλα, όμως, στα ενδιάμεσα στάδια της αντίδρασης σχηματίζεται CO το οποίο συμβάλλει στη βαθμιαία απενεργοποίηση του καταλύτη. Για το λόγο αυτό, η ήλεκτρο-οξειδωση της αιθανόλης απαιτεί ιδιαίτερα ενεργούς και εκλεκτικούς ανοδικούς καταλύτες. Η παρασκευή διμεταλλικών ή τριμεταλλικών κραμάτων αποτελεί μια εναλλακτική λύση για την τροποποίηση των ήλεκτρο-καταλυτικών ιδιοτήτων (κυρίως του καταλύτη λευκόχρυσου) και την αποφυγή της δηλητηρίασης, από τα ενδιάμεσα σχηματιζόμενα είδη. Έχει βρεθεί ότι ορισμένα μέταλλα μπορούν να ενισχύσουν την ενεργότητα του Pt για την αντίδραση οξειδωσης των αλκοολών [1], μεταξύ αυτών και ο κασσίτερος (Sn) ο οποίος αποτελεί μια από τις καλύτερες επιλογές [2].

Οι Coutanceau *et al.* [3] μελέτησαν την απευθείας ήλεκτρο-οξειδωση της αιθανόλης σε διαφορετικά ηλεκτρόδια κατασκευασμένα από λευκόχρυσο σε κυψελίδα καυσίμου χαμηλής θερμοκρασίας τροφοδοτούμενη απευθείας με αιθανόλη, εξετάζοντας την κατανομή των προϊόντων στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Στα πειράματά τους ανιχνεύτηκαν μόνο τρία προϊόντα αντίδρασης: ακεταλδεΐδη, οξικό οξύ και διοξείδιο του άνθρακα. Διαπίστωσαν ότι η προσθήκη κασσιτέρου (Sn) στο λευκόχρυσο (Pt) αυξάνει την ενεργότητα του καταλύτη κατά τάξεις μεγέθους. Επιπλέον, η ηλεκτρική απόδοση της κυψελίδας εμφανίζει πυκνότητα ισχύος 30 mW/cm^2 στους 80°C , χρησιμοποιώντας Pt/C και Pt-Sn/C ως καταλύτες καθόδου και ανόδου, αντίστοιχα. Η προσθήκη Ru στον Pt-Sn,

οδηγεί στην ενίσχυση της ηλεκτρικής απόδοσης του DEFC, (με την αύξηση της ενεργότητας του καταλύτη), χωρίς να μεταβάλλεται η κατανομή των προϊόντων.

Όσον αφορά στις κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου απευθείας τροφοδοσίας αλκοολών και συγκεκριμένα αιθανόλης (DESOFCS), οι Jiang και Virkar (2001) [4] μελέτησαν τη λειτουργία μιας κυψελίδας SOFC τροφοδοτούμενης απευθείας με αιθανόλη και μεθανόλη και παράγοντας πυκνότητα ισχύος 0.8 και 1.3 W/cm², αντίστοιχα. Επίσης, παρατήρησαν σχηματισμό άνθρακα στον ηλεκτρόδιο της ανόδου Ni-YSZ, ο οποίος εξαλείφθηκε με τη χρήση υδατικού διαλύματος αιθανόλης.

Οι Sasaki *et al.* (2004) [5], χρησιμοποίησαν διάφορα μίγματα αλκοολών (μεθανόλης, αιθανόλης, προπανόλης και βουτανόλης) και νερού, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η αύξηση των ατόμων άνθρακα σε συνδυασμό με τη μείωση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την πτώση του δυναμικού της κυψελίδας. Οι Saunders *et al.* (2004) [6], διεξήγαγαν έρευνα σε SOFC χρησιμοποιώντας αιθανόλη, μεθανόλη και ισο-οκτάνιο.

Οι Assabumrungrat *et al.* (2004) [7] διεξήγαγαν μια λεπτομερή θερμοδυναμική ανάλυση της διεργασίας εσωτερικής αναμόρφωσης της αιθανόλης σε κυψελίδα καυσίμου στερεού οξειδίου. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν στο θερμοκρασιακό εύρος 500–1500 K για διάφορες αναλογίες αιθανόλης-νερού, τέτοιες ώστε ο σχηματισμός άνθρακα να είναι θερμοδυναμικά αδύνατος. Κατά τη μελέτη τους χρησιμοποίησαν δύο τύπους ηλεκτρολυτών, ενός αγωγού ιόντων οξυγόνου και ενός πρωτονιακού αγωγού. Διαπίστωσαν πως για μεγαλύτερη έκταση ηλεκτροχημικής αντίδρασης, απαιτείται υψηλότερη αναλογία μίγματος νερού/αιθανόλης κατά τη χρήση πρωτονιακού αγωγού, ενώ αντίθετα, μικρότερη αναλογία κατά τη χρήση αγωγού ιόντων οξυγόνου. Η διαφορά αυτή οφείλεται στο σχηματισμό κυρίως νερού στα ηλεκτρόδια λόγω των επιτελούμενων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.

Σε μια πιο πρόσφατη εργασία τους [8] οι Assabumrungrat *et al.* (2006), παρουσίασαν τις θεωρητικές αποδόσεις κυψελίδας καυσίμου άμεσης τροφοδοσίας αιθανόλης, χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρολύτη αγωγό ιόντων O²⁻ ή H⁺. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως οι θεωρητικές αποδόσεις των SOFCs εξαρτώνται από τον τύπο του ηλεκτρολύτη, τις συνθήκες λειτουργίας και την αναλογία εισόδου αιθανόλης/νερού. Βρέθηκε ότι παρά το γεγονός ότι ο πρωτονιακός αγωγός είναι θεωρητικά καταλληλότερος για SOFCs, παρουσιάζει υψηλότερη αντίσταση από τον αγωγό ιόντων οξυγόνου. Εάν ληφθούν υπόψη και άλλες απώλειες, όπως

ωμικής φύσεως, τότε ο πρωτονιακός αγωγός θα μπορούσε να παρουσιάσει χειρότερη απόδοση από τον αγωγό ιόντων οξυγόνου.

Οι Tsiakaras *et al.* (2005) [9] πραγματοποίησαν προκαταρκτικές μετρήσεις με ηλεκτρόδια αργύρου και πλατίνας σε κυψελίδα καυσίμου στερεού οξειδίου, ενώ η πλήρης μελέτη παρατίθεται στην εργασία τους [10]. Η λειτουργία της κυψελίδας άμεσης τροφοδοσίας αιθανόλης πραγματοποιήθηκε για τη διερεύνηση της ενεργότητας τόσο του αργύρου όσο και του λευκοχρύσου, όσον αφορά στην αναμόρφωση της αιθανόλης με υδρατμό, καθώς και στη δυνατότητα παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος.

Οι Mat *et al.* (2007) [11] ανέπτυξαν καθόδους για χαμηλής θερμοκρασίας (300-600°C) SOFCs τα οποία τροφοδοτούνται απευθείας με αιθανόλη ή μεθανόλη. Χαρακτηριστικά αναφέρεται πως μελέτησαν υλικά όπως: α) περοβσκιτικά οξείδια BSCF (π.χ BaSrCoFeO), β) περοβσκιτικά οξείδια που περιείχαν λανθάνιο και σίδηρο (π.χ LaFe_{0.8}Ni_{0.2}O₃) και γ) διάφορους διμεταλλικούς και τριμεταλλικούς καταλύτες με βάση το χαλκό (Cu) και το νικέλιο (Ni). Κατά τη χρήση του τριμεταλλικού CuNiO_x-ZnO, η μέγιστη πυκνότητα ισχύος που επιτεύχθηκε 180 mW/cm² στους 500°C κατά την τροφοδοσία αιθανόλης. Στην περίπτωση τροφοδοσίας μεθανόλης για τον ίδιο καταλύτη η μέγιστη πυκνότητα ισχύος ήταν 500 mW/cm² στους 580°C. Αξίζει να σημειωθεί πως κατά την τροφοδοσία της κυψελίδας τους με υδρογόνο στους 500°C, η μέγιστη ισχύς ήταν 850 mW/cm², για αντίστοιχη πυκνότητα ρεύματος 4000 mA/cm².

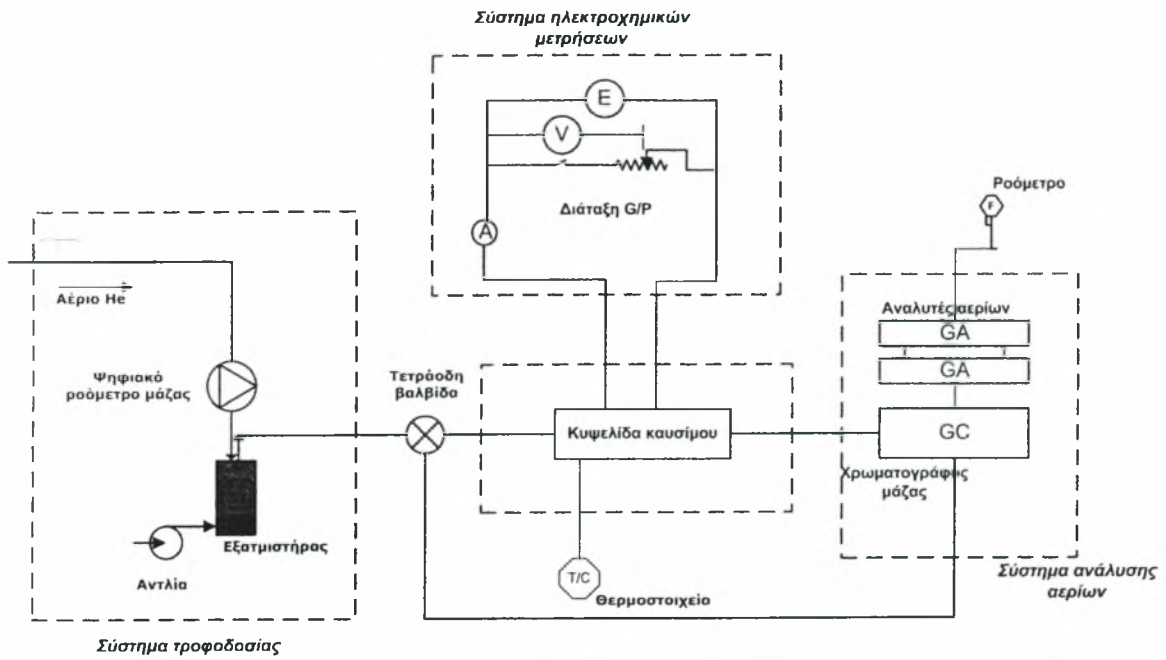
Οι Laosirirojana *et al.* (2007) [12] μελέτησαν την απευθείας τροφοδοσία μεθανίου, μεθανόλης και αιθανόλης σε SOFC με άνοδο από Ni/YSZ. Υποστήριξαν πως η απευθείας χρήση της αιθανόλης σε SOFC, ακόμη και σε υψηλές αναλογίες υδρατμού/αιθανόλης και υψηλές θερμοκρασίες, δεν ενδείκνεται εξαιτίας της υποβάθμισης του ηλεκτροδίου από το σχηματισμό άνθρακα. Επιπλέον, κατά τη μελέτη τους παρατήρησαν την παραγωγή σημαντικών ποσοτήτων αιθανίου και αιθυλενίου στα προϊόντα της αντίδρασης, εξαιτίας της ανεπαρκούς οξειδωσης της αιθανόλης, τα οποία αποτελούν τον κύριο λόγο για σχηματισμό άνθρακα. Υποστήριξαν πως υδατικό διάλυμα αιθανόλης θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε κυψελίδα καυσίμου στερεού οξειδίου με έμμεση εσωτερική αναμόρφωση (IIR-SOFC). Όταν χρησιμοποίησαν καταλύτη από Ni/Ce-ZrO₂, σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 850°C, διαπίστωσαν πως τα προϊόντα μπορούσαν στη συνέχεια να τροφοδοτήσουν την άνοδο Ni/YSZ της κυψελίδας, αποφεύγοντας με αυτό τον τρόπο το σχηματισμό άνθρακα.

Οι Ye *et al.* (2007) [13] σε πρόσφατη εργασία τους μελέτησαν τη λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου στερεού οξειδίου, άμεσης τροφοδοσίας αιθανόλης/νερού, υποστηριζόμενης από το ηλεκτρόδιο της ανόδου. Ως ανόδους χρησιμοποίησαν διάφορες αναλογίες χαλκού/δημήτριας (Cu/CeO_2), με το ίδιο όμως φορτίο καταλύτη, και ως ηλεκτρολύτη ζirkονία σταθεροποιημένη με σκάνδια (ScSZ). Παρατήρησαν πως οι αποδόσεις ήταν πολύ καλές στους 750 και 800°C, αλλά μικρές στους 700°C. Ο καταλύτης τους $\text{Cu-CeO}_2\text{-ScSZ}$ επέδειξε πολύ καλή συμπεριφορά και σταθερότητα στο χρόνο με απόδοση περίπου 210 mW/cm^2 , ενώ η μέγιστη απόδοση που παρουσίασαν ήταν 325 mW/cm^2 στους 800°C. Επίσης, κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων τους δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός άνθρακα στο ηλεκτρόδιο της ανόδου.

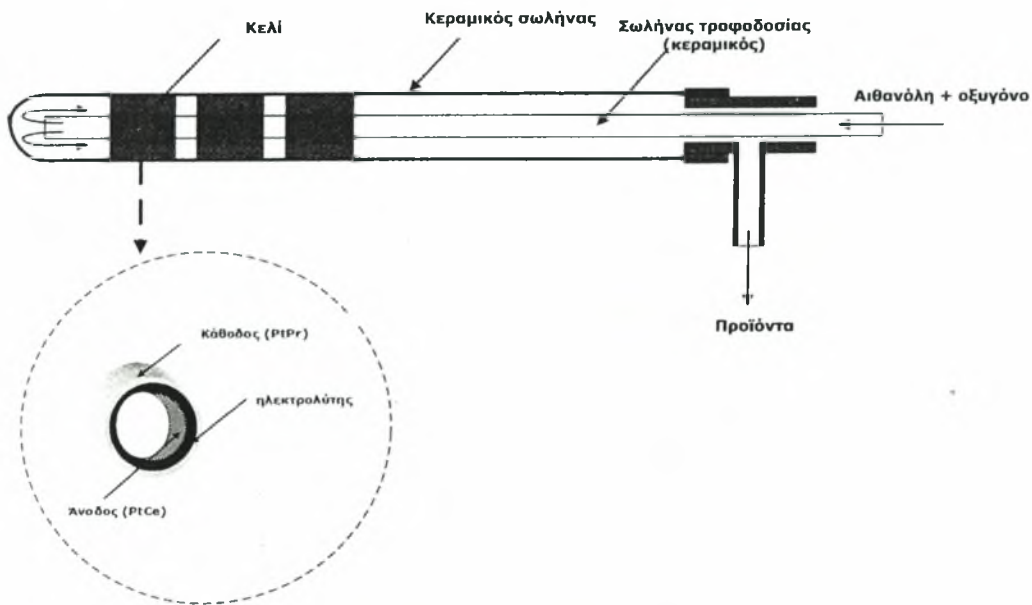
8.3 Πειραματική διάταξη

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη αποτελούταν από τη μονάδα τροφοδοσίας, το σύστημα του ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα και το σύστημα ανάλυσης, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο Σχήμα 8-1. Η άνοδος αποτελούταν από καταλύτη PtCe (2% κ.β), ενώ η κάθοδος από PtPr (2% κ.β). Το σύστημα της κυψελίδας καυσίμου τοποθετήθηκε σε έναν ηλεκτρικό φούρνο για την παροχή της απαιτούμενης θερμότητας της αντίδρασης ηλεκτρο-οξειδωσης της αιθανόλης. Η τροφοδοσία της κυψελίδας καυσίμου πραγματοποιήθηκε με τη χρήση μιας αντλίας υγρού (*dual-syringe pump: model KDS, Sigma-Aldrich Co.*), η ροή της οποίας υποβοηθήθηκε από ροή ηλίου υψηλής καθαρότητας (99.9% vol He) ελεγχόμενη, από ψηφιακό ροόμετρο μάζας (*Brooks series 5800*). Ως καύσιμο χρησιμοποιήθηκε μίγμα αιθανόλης και οξυγόνου, με μερικές πιέσεις 8 και 3kPa, αντίστοιχα, ενώ η κάθοδος ήταν εκτεθειμένη στην ατμόσφαιρα. Η παροχή του ρεύματος τροφοδοσίας ήταν 130 cm^3/min .

Οι συστάσεις των αερίων της ανόδου αναλύθηκαν από έναν αέριο χρωματογράφο (Shimadzu GC-14B) εξοπλισμένο με στήλη Porapak N και ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD), καθώς και από ένα σύστημα αναλυτών αερίων (Hartmann & Braunn). Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις, πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας έναν ηλεκτροχημικό σταθμό (AMEL5000), στο θερμοκρασιακό εύρος 700-825°C.



Σχήμα 8-1 Λεπτομερής απεικόνιση της πειραματικής διάταξης.



Σχήμα 8-2 Σχηματική απεικόνιση της κυψέλιδας καυσίμου.

Όσον αφορά στην εργαστηριακή κυψέλιδα καυσίμου που χρησιμοποιήθηκε (Σχήμα 8-2), ο ηλεκτρολύτης είναι ένας σωλήνας από ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια (YSZ) κλειστός στο ένα άκρο. Η εσωτερική παράπλευρη επιφάνεια αποτελείται από τρεις διακριτές περιοχές (τρία διαδοχικά κελιά με επιφάνεια 3.54 cm^2 το καθένα), η καθεμία από τις οποίες είναι επικαλυμμένη εσωτερικά με καταλύτη PtCe διαμορφώνοντας την άνοδο και εξωτερικά με καταλύτη PtPr διαμορφώνοντας την κάθοδο.

8.4 Πειραματικά αποτελέσματα και σχολιασμός

Όταν η αιθανόλη και το οξυγόνο τροφοδοτούνται στην άνοδο (PtCe) λαμβάνει χώρα μερική ηλεκτρο-οξειδωση, σύμφωνα με την αντίδραση:



Μετέπειτα, η αιθανόλη παρουσία νερού, μετατρέπεται σε μονοξειδίο του άνθρακα και υδρογόνο (αναμόρφωση αιθανόλης με υδρατμό):



Επιπλέον, η αιθανόλη διασπάται προς ακεταλδεΐδη και υδρογόνο [14], σύμφωνα με την αντίδραση αφυδρογόνωσης:



Η ακεταλδεΐδη που παράγεται διασπάται στη συνέχεια προς μεθάνιο και μονοξειδίο του άνθρακα:



Έπειτα, το μεθάνιο αντιδρά με το νερό, προς σχηματισμό μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου:



Επίσης, το μεθάνιο μπορεί να αντιδράσει με διοξείδιο του άνθρακα (dry reforming) προς παραγωγή αερίου σύνθεσης:



Σημειώνεται πως στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, η αιθανόλη παρουσία διοξειδίου του άνθρακα αντιδρά ως ακολούθως:



Επιπρόσθετα, η παρουσία των C₂'s στα προϊόντα αποδίδεται στην αντίδραση διμερισμού του μεθανίου:

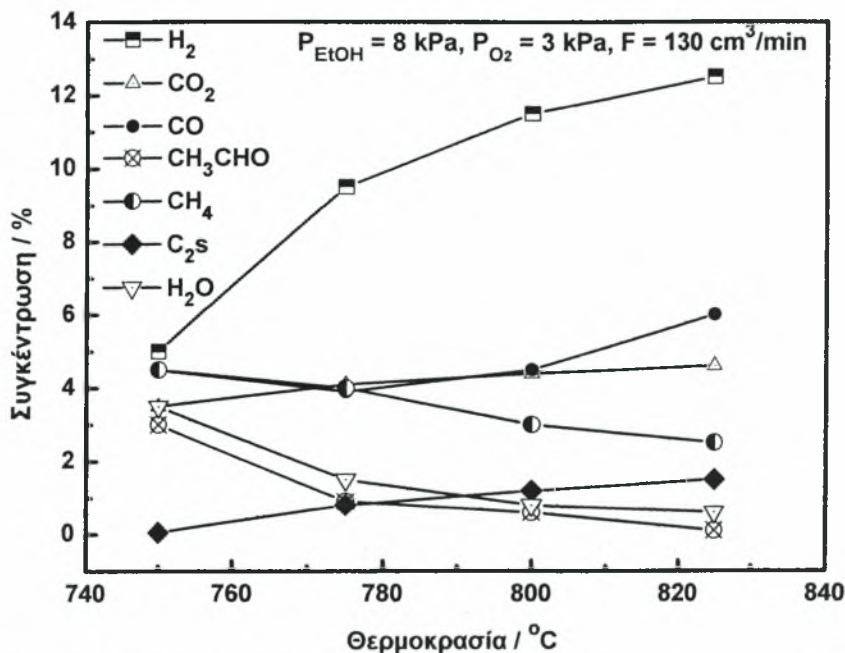


καθώς και στην αντίδραση αφυδάτωσης της αιθανόλης [15]:



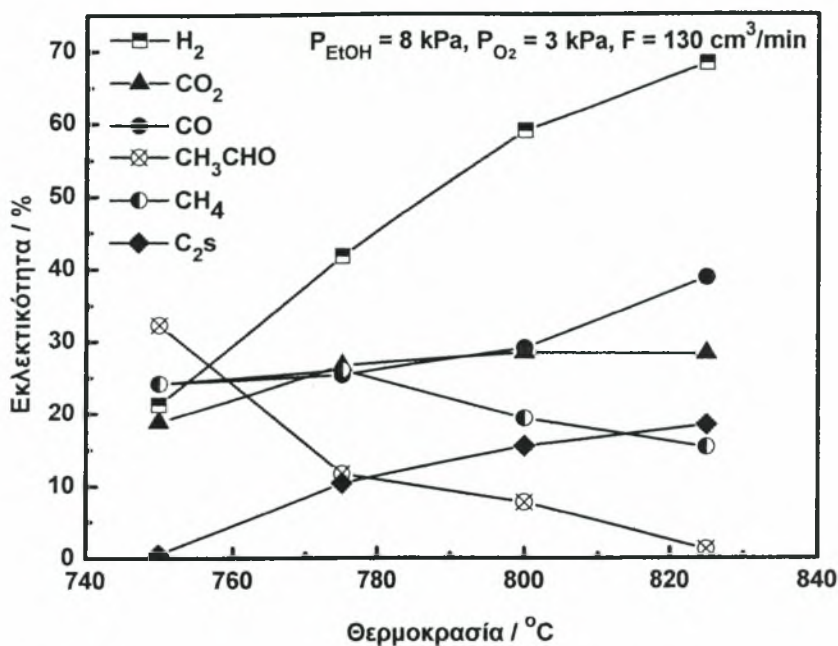
Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί πως η διάσπαση της αιθανόλης μέσω των αντιδράσεων διάσπασης των δεσμών C-C και C-O έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση ριζών (radicals), όπως η μεθυλική ρίζα CH₃·. Οι ρίζες αυτές μπορούν στη συνέχεια να αντιδράσουν με το καύσιμο αποδεσμεύοντας άτομα υδρογόνου και οδηγώντας στο σχηματισμό C₂H₄, CH₄ κτλ. [16]. Στο Σχήμα 8-3 παρουσιάζεται η συγκέντρωση των προϊόντων της ηλεκτρο-οξειδωσης της αιθανόλης συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος. Τα κύρια προϊόντα ήταν H₂, CO, CO₂, CH₃CHO, H₂O και

CH₄, ενώ δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός άνθρακα. Ανιχνεύτηκαν επίσης C₂S (κυρίως C₂H₄ το οποίο πιθανόν να παράχθηκε από την αφυδάτωση της αιθανόλης (αντίδραση 8-9) και CH₃CHO από την αντίδραση της αφυδρογόνωσης της αιθανόλης (αντίδραση 9), που στη συνέχεια διασπάστηκε προς μεθάνιο CH₄ και CO (αντίδραση 8-4).



Σχήμα 8-3 Συγκέντρωση των προϊόντων συναρτήσει της θερμοκρασίας.

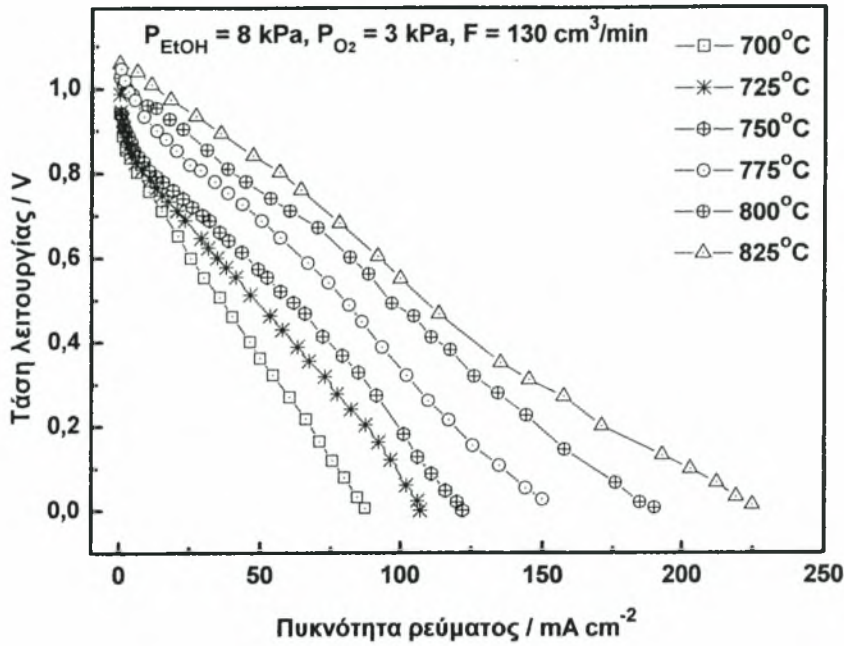
Στους 750°C, η ποσοστιαία σύσταση της ακεταλδεΐδης είναι περίπου 2.8%, ενώ του μεθανίου είναι 4.5%. Στους 825°C, η ακεταλδεΐδη μετατρέπεται ολοκληρωτικά σε μεθάνιο και μονοξείδιο του άνθρακα. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 8-3, η συγκέντρωση του υδρογόνου αυξάνεται με τη θερμοκρασία, διότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες ευνοούνται πολλές από τις αντιδράσεις παραγωγής υδρογόνου (αντιδράσεις 8-2, 8-3, 8-5, 8-6, 8-7, 8-8). Για παράδειγμα, στους 750°C, η συγκέντρωση του H₂ είναι περίπου στο 5%, ενώ στους 825°C πλησιάζει το 12.4%. Από την άλλη πλευρά, η συγκέντρωση των οξειδίων του άνθρακα είναι περίπου 4% στους 750°C και αυξάνεται ελαφρώς στους 825°C. Όσον αφορά στο μεθάνιο και στο νερό, η συγκέντρωσή τους μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, εξαιτίας του γεγονότος ότι και τα δυο συμμετέχουν στις ενδόθερμες αντιδράσεις αναμόρφωσης (αντιδράσεις 8-2, 8-5 και 8-6).



Σχήμα 8-4 Εκλεκτικότητα των προϊόντων συναρτήσει της θερμοκρασίας.

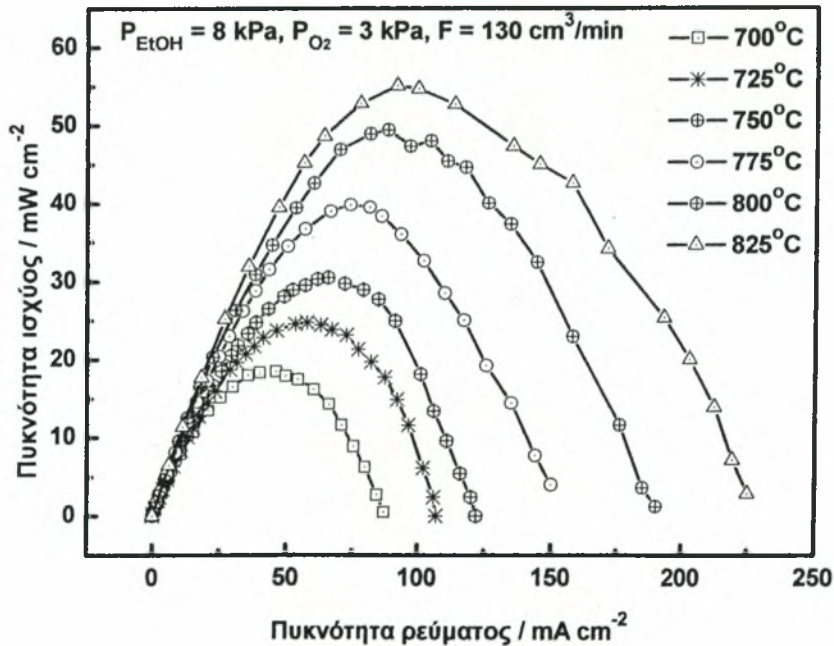
Στο Σχήμα 8-4, παρουσιάζονται οι εκλεκτικότητες των αέριων προϊόντων από την ηλεκτρο-οξείδωση της αιθανόλης. Αρχικά, η εκλεκτικότητα του H₂ είναι 21%, γεγονός που οφείλεται στη μερική διάσπαση της αιθανόλης προς ακεταλδεΐδη και υδρογόνο. Αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει αύξηση της εκλεκτικότητας του υδρογόνου, εξαιτίας του πλήθους των αντιδράσεων παραγωγής υδρογόνου, όπως έχει ήδη αναφερθεί στο προηγούμενο διάγραμμα. Στους 825°C, η εκλεκτικότητα του υδρογόνου λαμβάνει μέγιστη τιμή ίση με ~70%. Αντίθετα, η εκλεκτικότητα της ακεταλδεΐδης υφίσταται μείωση με την αύξηση της θερμοκρασίας, καθώς διασπάται, και στους 825°C, έχει μετατραπεί πλήρως προς CO και CH₄. Τα τελευταία αυξάνονται με την άνοδο της θερμοκρασίας με το μεθάνιο να αυξάνεται σε μικρότερο ποσοστό, καθώς καταναλώνεται κατά την αντίδρασή του με το διοξείδιο του άνθρακα προς την παραγωγή μονοξειδίου και υδρογόνου.

Στα Σχήματα 8-5α και 8-5β που ακολουθούν παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας V-I και P-I της κυψελίδας καυσίμου στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 8-5α απεικονίζεται η τάση λειτουργίας της κυψελίδας συνάρτηση της πυκνότητας ρεύματος στο εύρος 700-825°C. Όπως είναι αναμενόμενο, με την άνοδο της θερμοκρασίας, ευνοείται η απόδοση της κυψελίδας, ενώ στην αντίθετη περίπτωση η επίδραση της υπέρτασης ενισχύεται περισσότερο, με αποτέλεσμα τη μείωση της πυκνότητας ρεύματος. Στους 700°C, η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος είναι 87.2 mA/cm², ενώ στους 825°C η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται στα 224 mA/cm².



Σχήμα 8-5α Τάση λειτουργίας συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος για διάφορες θερμοκρασίες.

Στο Σχήμα 8-5β παρουσιάζεται η πυκνότητα ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος στις αντίστοιχες θερμοκρασίες.

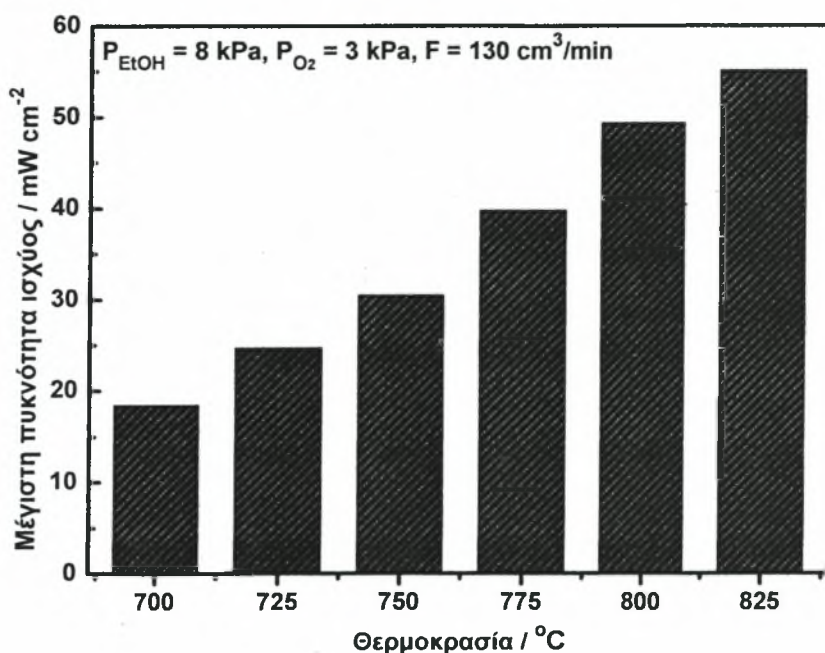


Σχήμα 8-5β Πυκνότητα ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος για διάφορες θερμοκρασίες.

Είναι προφανές ότι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, η απόδοση της κυψελίδας είναι χαμηλή. Πιο συγκεκριμένα, στους 700°C η μέγιστη πυκνότητα ισχύος είναι 18.45 mW/cm² για I = 45 mA/cm². Αντίθετα, με την άνοδο της θερμοκρασίας παρατηρείται αύξηση της

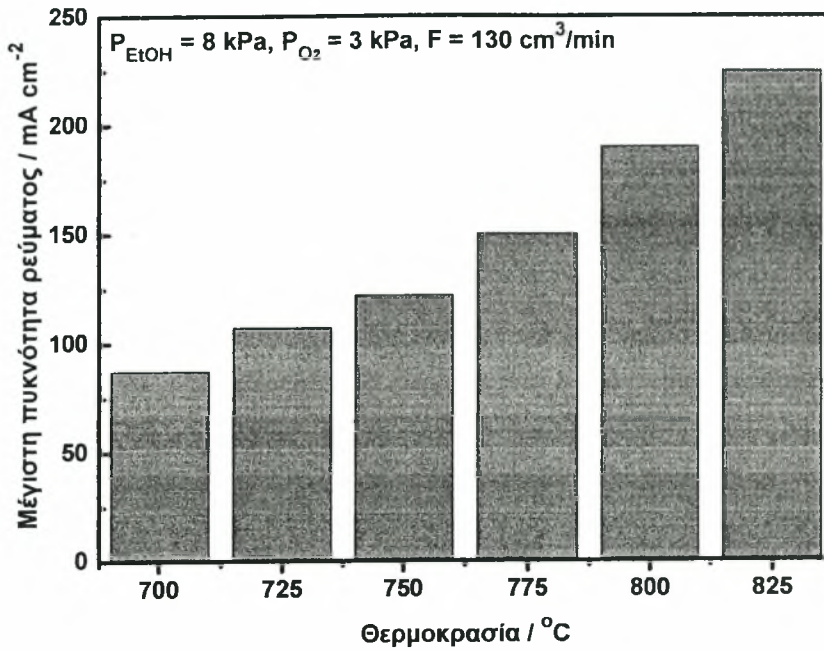
απόδοσης, αφενός εξαιτίας της ενίσχυσης της κινητικής των αντιδράσεων και αφετέρου λόγω της αύξησης της ιοντικής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη. Τελικά, στους 825°C η κυψελίδα καυσίμου αποδίδει τη μέγιστη πυκνότητα ισχύος που είναι 55.1 mW/cm², ενώ η αντίστοιχη πυκνότητα ρεύματος και η τάση λειτουργίας της κυψελίδας είναι 91.5 mA/cm² και 0.602 V.

Στη συνέχεια, στο Σχήμα 8-6α, που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι μέγιστες τιμές πυκνότητας ισχύος που επιτεύχθηκαν σε κάθε θερμοκρασία. Παρατηρείται μια σταθερή αύξηση της πυκνότητας ισχύος σε κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 25°C.

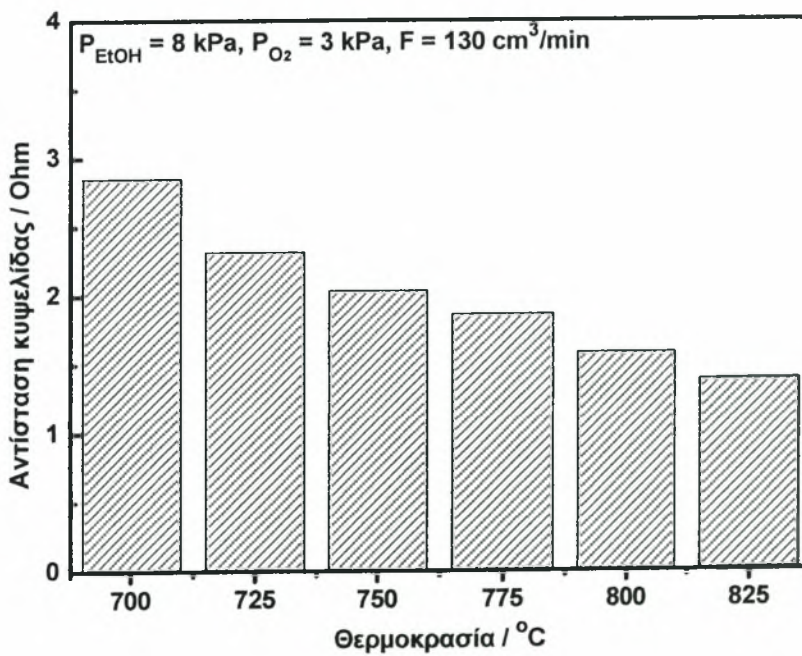


Σχήμα 8-6α Μέγιστη πυκνότητα ισχύος συναρτήσει της θερμοκρασίας λειτουργίας.

Στο Σχήμα 8-6β παρατίθεται η αύξηση της μέγιστης πυκνότητας ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα σε σχέση με τη θερμοκρασία λειτουργίας. Στους 700°C, η πυκνότητα ρεύματος είναι μικρότερη από τα 100 mA/cm², ενώ φαίνεται να παρουσιάζει σταθερό ρυθμό αύξησης μέχρι τους 750°C. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την πιο απότομη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, ενώ στη μέγιστη θερμοκρασία των 825°C, η πυκνότητα ρεύματος έχει τιμή μεγαλύτερη από 200 mA/cm².



Σχήμα 8-6β Μέγιστη πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει της θερμοκρασίας λειτουργίας.

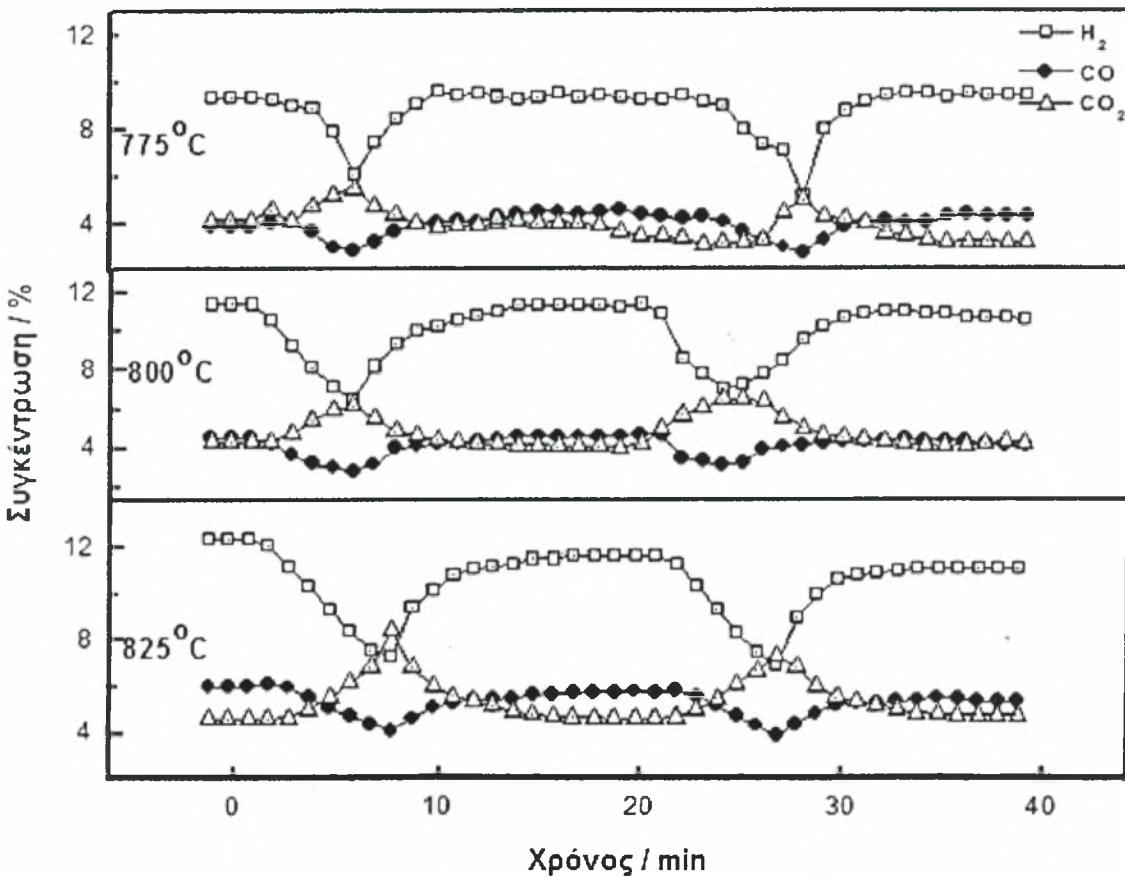


Σχήμα 8-6γ Μέση αντίσταση κυψελίδας συναρτήσει της θερμοκρασίας λειτουργίας.

Στο Σχήμα 8-6γ παρατηρείται η σταδιακή μείωση της αντίστασης της κυψελίδας, με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ως γνωστό η άνοδος της θερμοκρασίας προκαλεί μείωση της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας και κατά συνέπεια αύξηση της ωμικής αντίστασης. Από την άλλη πλευρά, όμως, η άνοδος της θερμοκρασίας επιφέρει αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη [17]. Έτσι, λοιπόν, η άνοδος της θερμοκρασίας ευνοεί τη

λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου επιφέροντας μείωση της συνολικής αντίστασης και κατά συνέπεια υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος.

Στο Σχήμα 8-7, παρουσιάζεται η κατανομή των CO_2 , CO και του H_2 ως συνάρτηση του χρόνου σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (775°C , 800°C και 825°C), σε συνθήκες ανοικτού και κλειστού κυκλώματος (fuel cell mode). Η συνολική παροχή ήταν $F = 130 \text{ cm}^3/\text{min}$ και οι μερικές πιέσεις της αιθανόλης και του νερού 8 και 3 kPa, αντίστοιχα. Διακρίνεται ότι στους 775°C και σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, οι αρχικές συγκεντρώσεις των H_2 , CO και CO_2 είναι 9.6%, 3.9% και 4.1%, αντίστοιχα.



Σχήμα 8-7 Κατανομή προϊόντων συναρτήσει του χρόνου σε κλειστό κύκλωμα. $F=130 \text{ cm}^3/\text{min}$, $P_{\text{EtOH}} = 8 \text{ kPa}$, $P_{\text{O}_2} = 3 \text{ kPa}$.

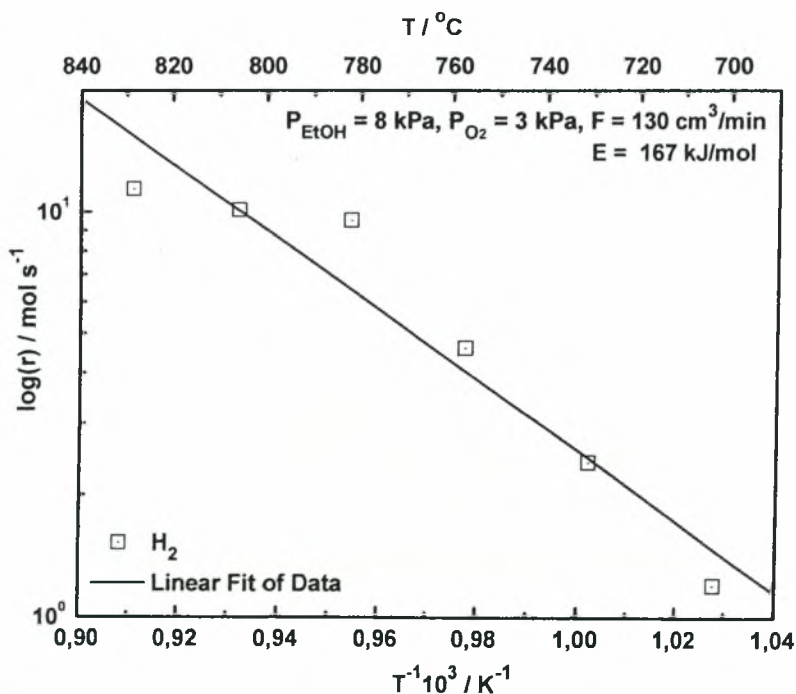
Τη χρονική στιγμή $t=0$ η κυψελίδα αρχίζει να λειτουργεί ($I \neq 0$). Όπως παρατηρείται, η συγκέντρωση των H_2 και CO μειώνεται εξαιτίας της οξείδωσής τους στην επιφάνεια της ανόδου, σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



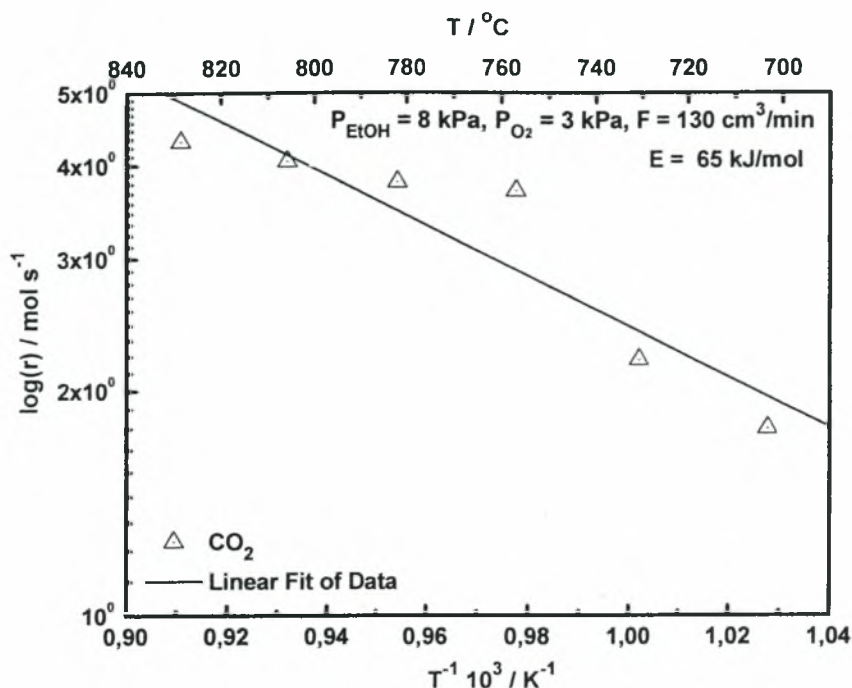


Την ίδια στιγμή η συγκέντρωση του CO_2 αυξάνεται και κατόπιν χρονικού διαστήματος 5 min φθάνει περίπου το 5.56%, ενώ οι συστάσεις του μονοξειδίου του άνθρακα και του υδρογόνου μειώνονται στο 2.9% και 6%, αντίστοιχα. Στη συνέχεια το κύκλωμα άνοιξε για περίπου 7 min και η συγκέντρωση των αέριων ειδών έφθασε τις αρχικές τιμές ανοικτού κυκλώματος. Η ίδια συμπεριφορά παρατηρήθηκε στους 800 και 825°C. Για παράδειγμα, στη μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας (825°C), κάτω από τις ίδιες πειραματικές συνθήκες και σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, οι συστάσεις των H_2 , CO και CO_2 ήταν 12.4%, 6% και 4.6%, αντίστοιχα. Μετά από χρονικό διάστημα λειτουργίας ~5 min, (με μέγιστη πυκνότητα ρεύματος ίση με 225 mA cm^{-2}), οι συστάσεις των H_2 , CO μειώθηκαν στο 7.2% και 4.1%, αντίστοιχα, ενώ η σύσταση του CO_2 αυξήθηκε έως το 8.4%. Κατά τη διάρκεια του δεύτερου κύκλου παρατηρήθηκε η ίδια συμπεριφορά, αποδεικνύοντας την αντιστρεπτότητα του φαινομένου.

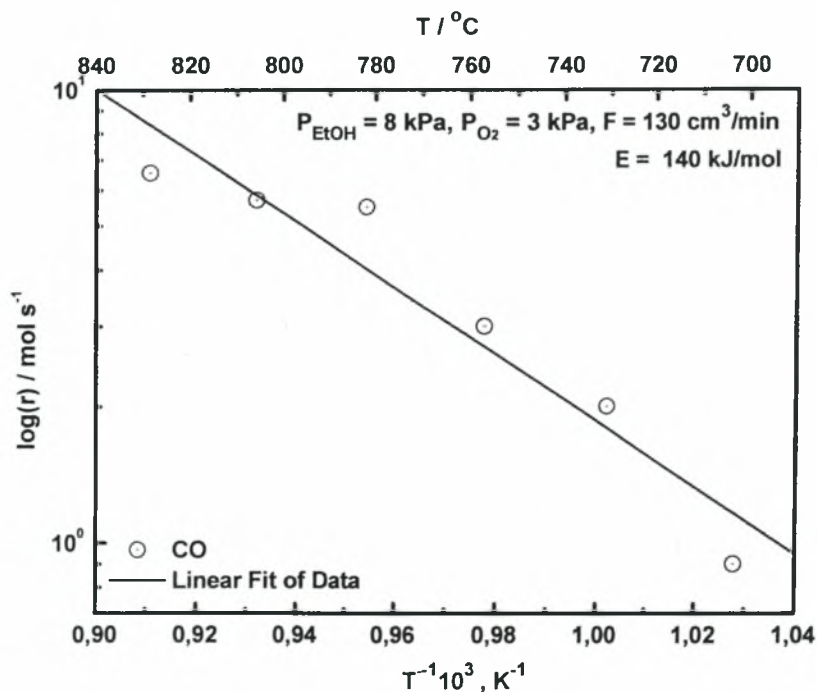
Στα Σχήματα 8-8 έως 8-10 που ακολουθούν παρατίθενται οι ενέργειες ενεργοποίησης των κυριότερων προϊόντων. Πιο αναλυτικά, η ενέργεια ενεργοποίησης του H_2 είναι περίπου 167 kJ/mol, ενώ του CO_2 και CO είναι 65 και 140 kJ/mol, αντίστοιχα.



Σχήμα 8-8 Ενέργεια ενεργοποίησης για το H_2 .



Σχήμα 8-9 Ενέργεια ενεργοποίησης για το CO_2 .



Σχήμα 8-10 Ενέργεια ενεργοποίησης για το CO .

8.4 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε η λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου τύπου PtCe/YSZ/PtPr απευθείας τροφοδοσίας αιθανόλης και οξυγόνου. Η κυψελίδα καυσίμου

που κατασκευάστηκε, λειτούργησε στο θερμοκρασιακό εύρος 700-825°C και τα πειραματικά αποτελέσματα που αφορούν στην απευθείας μερική ηλεκτρο-οξειδωση της αιθανόλης στη συμπεριφορά της κυψελίδας και στην κατανομή των προϊόντων σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος παρουσιάστηκαν και αναλύθηκαν. Όπως και στα αντίστοιχα πειράματα των προηγούμενων κεφαλαίων βρέθηκε ότι η τιμή της πυκνότητας ισχύος αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος και η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος ήταν 55 mW/cm² και 225 mA/cm², αντίστοιχα στους 825°C, ενώ μειώθηκε ραγδαία στα 25 mW/cm² και 105 mA/cm², αντίστοιχα στους 725°C. Τα κύρια προϊόντα που ανιχνεύτηκαν σε ανοικτό κύκλωμα ήταν CH₃CHO, CH₄, CO, H₂, CO₂ και C₂'s. Αξίζει να σημειωθεί ότι δεν υπήρξε σχηματισμός άνθρακα. Τέλος, σε κλειστό κύκλωμα οι συγκεντρώσεις των H₂, CO και CO₂ μεταβλήθηκαν, ενώ του CH₄ και των C₂'s παρέμειναν ουσιαστικά αμετάβλητες.

Βιβλιογραφία

- [1]. Wei, Z., S. Wang, B. Yi, J. Liu, L. Chen, W. Zhou, W. Li, Q. Xin, *Influence of electrode structure on the performance of a direct methanol fuel cell*, Journal of Power Sources, 2002, 106(1-2): p. 364-369.
- [2]. Poulianitis, K., W. Zhou, S. Song, W. Li, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou, P. Tsiakaras, *Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells*, Solid State Ionics, 2004, 175(1-4): p. 797-803.
- [3]. Rousseau, S., C. Coutanceau, C. Lamy, J. Leger, *Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes*, Journal of Power Sources, 2006, 158(1): p. 18-24.
- [4]. Jiang, Y., A. Virkar, *A high performance anode supported solid oxide fuel cell operating on direct alcohol*, Journal of Electrochemical Society, 2001, 148(7): p. A706-709.
- [5]. Sasaki, K., Watanabe, K., Teraoka Y., *Direct-Alcohol SOFCs: Current-Voltage Characteristics and Fuel Gas Compositions*, Journal of Electrochemical Society, 2004, 151(7): p. A965-A970.
- [6]. Saunders, G., J. Preece, K. Kendall, *Formulating liquid hydrocarbon fuels for SOFCs*, Journal of Power Sources, 2004, 131(1-2): p. 23-26.
- [7]. Assabumrungrat, S., V. Pavrajarn, S. Charojrochkul, N. Laosiripojana, *Thermodynamic analysis for a solid oxide fuel cell with direct internal reforming fueled by ethanol*, Chemical Engineering Science, 2004, 59(24): p. 6015-6020.
- [8]. Jamsak, W., S. Assabumrungrat, P. Douglas, N. Laosiripojana, S. Charojrochkul, *Theoretical performance analysis of ethanol-fuelled solid oxide fuel cells with different electrolytes*, Chemical Engineering Journal, 2006, 119(1): p. 11-18.
- [9]. Poulianitis, C., V. Maragkou, R. Cai, S. Song, P. Tsiakaras, *Preliminary Attempts to Direct Ethanol Solid Oxide Fuel Cells (DESOFc)*, Proceedings of International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005, 13-15 July 2005, Istanbul, Turkey.

- [10]. Poulianitis, C., V. Maragou, A. Yan, S. Song, P. Tsiakaras, *Investigation of the Reaction of Ethanol-Steam Mixtures in an YSZ Electrochemical Reactor Operated in a Fuel Cell Mode*, Journal of Fuel Cell Science and Technology, 2006, 3.
- [11]. Mat, M., X. Liu, Z. Zhu, B. Zhu, *Development of cathodes for methanol and ethanol fuelled low temperature (300-600°C) solid oxide fuel cells*, International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(7): p. 796-801.
- [12]. Laosiripojana, N., S. Assabumrungrat, *Catalytic steam reforming of methane, methanol, and ethanol over Ni/YSZ: The possible use of these fuels in internal reforming SOFC*, Journal of Power Sources, 2007, 163(2): p. 943-951.
- [13]. Ye, X., B. Huang, S. Wang, Z. Wang, L. Xiong, T. Wen, *Preparation and performance of a Cu-CeO₂-ScSZ composite anode for SOFCs running on ethanol fuel*, Journal of Power Sources, 2007, 164(1): p. 203-209.
- [14]. Goula, M., S. Kontou, P. Tsiakaras, *Hydrogen production by ethanol steam reforming over a commercial Pd/γ-Al₂O₃ catalyst*, Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 49(2): p. 135-144.
- [15]. Fatsikostas, A., X. Verykios, *Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts*, Journal of Catalysis, 2004, 225(2): p. 439-452.
- [16]. Li, J., A. Kazakov, F. Dryer, *Experimental and Numerical Studies of Ethanol Decomposition Reactions*, Journal of Physical Chemistry A, 2004, 108(38): p. 7671-7680.
- [17]. Haile, S., *Fuel cell materials and components*, Acta Materialia, 2003, 51(19): p. 5981-6000.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΧ

**ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ
ΚΑΙ
ΣΥΝΟΨΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ**

9.1 Εισαγωγή

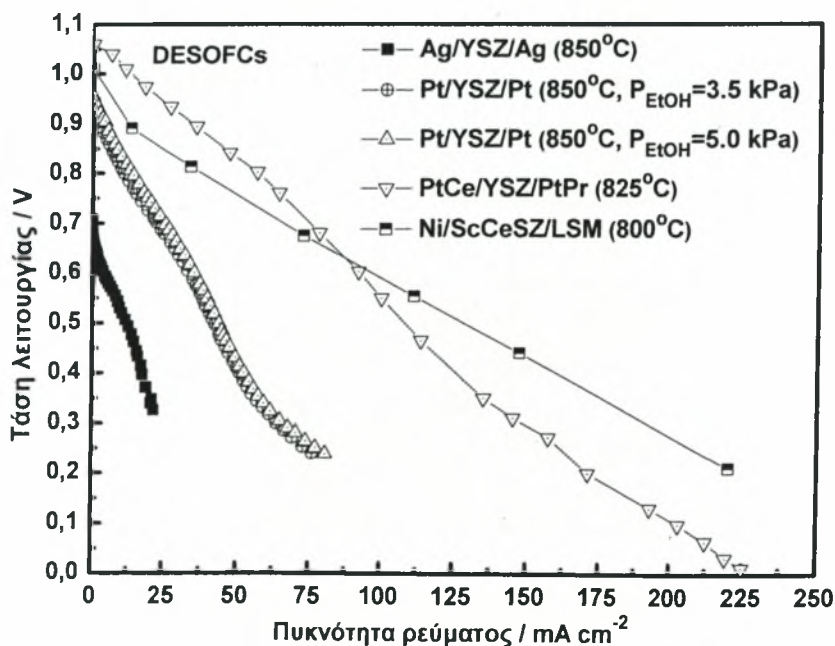
Στο ένατο και τελευταίο κεφάλαιο της διατριβής πραγματοποιείται η ανακεφαλαίωση, η σύνοψη και η σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων που προέκυψαν κατά τη μελέτη λειτουργίας των διαφόρων τύπων κυψελίδων καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας αιθανόλης (DESOFCS). Ακολουθούν τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν, ενώ τέλος παρατίθενται ορισμένες προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

9.2 Ανακεφαλαίωση

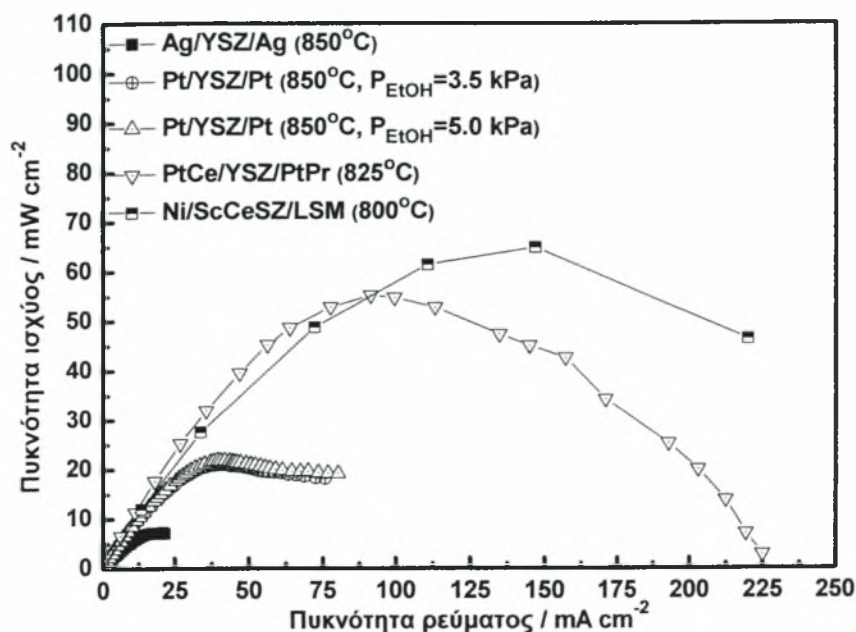
Στην παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε αρχικά η αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό. Τα εν λόγω πειράματα διεξήχθησαν σε αντιδραστήρα YSZ, χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικούς καταλύτες, τον άργυρο (Ag) και το λευκόχρυσο (Pt). Τα πειραματικά αποτελέσματα κατέδειξαν τη δυσκολία διάσπασης του δεσμού άνθρακα-άνθρακα (C-C) του μορίου της αιθανόλης, καθώς η τελευταία δεν οξειδώθηκε πλήρως προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη χρήση των δύο αυτών καταλυτών, μπορεί κανείς να διαπιστώσει, ότι ο Pt εμφανίζεται πιο δραστικός από τον Ag ως προς την αντίδραση αναμόρφωσης της αιθανόλης, καθώς επίσης και πιο εκλεκτικός ως προς την παραγωγή H₂. Στη συνέχεια μελετήθηκε η λειτουργία τριών διαφορετικών διατάξεων κυψελίδων καυσίμου. Αρχικά, μελετήθηκε η λειτουργία των κυψελίδων Ag/YSZ/Ag και Pt/YSZ/Pt (τύπου I). Στη συνέχεια, κατασκευάστηκε και μελετήθηκε η λειτουργία της κυψελίδας τύπου Ni/ScCeSZ/LSM (τύπου II), ενώ τέλος, μελετήθηκε και η περίπτωση της κυψελίδας καυσίμου τύπου PtCe/YSZ/PtPr (τύπου III). Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν πως η κυψελίδα τύπου II, εμφανίζει βελτιωμένη συμπεριφορά συγκριτικά με τις υπόλοιπες, αποδίδοντας υψηλότερες πυκνότητες ισχύος στις εξεταζόμενες θερμοκρασίες λειτουργίας.

9.3 Λειτουργία κυψελίδων καυσίμου στερεού οξειδίου

Στα Σχήματα 9-1 και 9-2 παρουσιάζονται συγκριτικά οι βέλτιστες καμπύλες λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου που μελετήθηκαν.



Σχήμα 9-1 Συγκριτικό διάγραμμα τάσης λειτουργίας συναρτήσει πυκνότητας ρεύματος των διαφόρων τύπων κυψελίδων καυσίμου.



Σχήμα 9-2 Συγκριτικό διάγραμμα πυκνότητας ισχύος συναρτήσει πυκνότητας ρεύματος των διαφόρων τύπων κυψελίδων καυσίμου.

Στον Πίνακα 9-1 συνοψίζονται οι μέγιστες τιμές των πυκνοτήτων ισχύος που επιτεύχθηκαν κατά τη λειτουργία των διαφόρων τύπων κυψελίδων καυσίμου.

Πίνακας 9-1 Σύνοψη μέγιστων αποδόσεων των διαφόρων κυψελίδων καυσίμου στερεού οξειδίου.

Κυψελίδα Καυσίμου	P_{max} [mW cm ⁻²]	I [mA cm ⁻²]	T [°C]	Ροή [cm ³ min ⁻¹]	Τροφοδοσία
Ag/YSZ/Ag	7.28	20.97	850	25	$P_{EtOH}=2.5kPa$ $P_{H_2O}=7.5kPa$
Pt/YSZ/Pt	21.03	40.44	850	25	$P_{EtOH}=3.5kPa$ $P_{H_2O}=7.5kPa$
Pt/YSZ/Pt	21.8	42.08	850	25	$P_{EtOH}=5.0kPa$ $P_{H_2O}=7.5kPa$
Ni/ScCeYSZ/LSM	64.8	147	800	0.2 (ℓ)	$P_{EtOH} / P_{H_2O} = 1:1$ (ℓ) ℓ: liquid (phase)
Ni/ScCeYSZ/LSM	114	220	1000	0.2 (ℓ)	$P_{EtOH} / P_{H_2O} = 1:1$ (ℓ)
PtCe/YSZ/PtPr	55.1	91.48	825	130	$P_{EtOH} = 8.0kPa$ $P_{O_2} = 3.0kPa$

Όπως μπορεί κανείς να διαπιστώσει, η κυψελίδα τύπου II (Ni/ScCeSZ/LSM) παρουσιάζει τη βέλτιστη συμπεριφορά συγκριτικά με τις υπόλοιπες, καθώς αποδίδει την υψηλότερη πυκνότητα ρεύματος και τη μέγιστη πυκνότητα ισχύος, φθάνοντας τα 114 mW/cm² στους

1000°C και τα 64.8 mW/cm² στους 800°C. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στους ακόλουθους κύριους λόγους:

- α. Στην υψηλότερη ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα του Ni σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν (Ag, Pt, PtCe)
- β. Στο γεγονός ότι ως οξειδωτικό χρησιμοποιήθηκε καθαρό οξυγόνο υψηλής παροχής, ενώ στις υπόλοιπες κυψελίδες η κάθοδος ήταν απλά εκτεθειμένη στην ατμόσφαιρα.
- γ. Στην υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη ScCeSZ σε σχέση με τον ηλεκτρολύτη YSZ.
- δ. Στην καλύτερη επαφή των ηλεκτροδίων-συλλεκτών ηλεκτρονίων-μεταλλικών αγωγών, γεγονός που ελαχιστοποίησε τις ηλεκτρικές απώλειες.
- ε. Στην καλύτερη κυκλοφορία των αντιδρώντων στα κανάλια τροφοδοσίας και στη συνακόλουθη μείωση των φαινομένων αντίστασης κατά τη μεταφορά μάζας.
- στ. Στο γεγονός ότι η κυψελίδα τύπου II είναι υποστηριζόμενη από το ηλεκτρόδιο ανόδου, με λεπτότερη μεμβράνη στερεού ηλεκτρολύτη, εξασφαλίζοντας με τον τρόπο αυτό μικρότερες απώλειες.

9.4 Συμπεράσματα

Αρχικά, μελετήθηκε η διεργασία αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό σε κυλινδρικό αντιδραστήρα από ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια, τόσο με καταλύτη Ag όσο και Pt. Η αύξηση της θερμοκρασίας είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της μετατροπής της αιθανόλης και τη συνακόλουθη αύξηση των εκλεκτικοτήτων των προϊόντων της αντίδρασης, πλην της ακεταλδεΐδης, η οποία πάνω από τους 550 βαθμούς παρουσίασε φθίνουσα συμπεριφορά λόγω της διάσπασής της.

Κατά την ηλεκτροχημική προώθηση (επιβολή ρεύματος) παρατηρήθηκε αύξηση του ρυθμού διάσπασης της αιθανόλης με ταυτόχρονη μείωση της συγκέντρωσής της στο μίγμα. Η επιβολή ρεύματος πραγματοποιήθηκε με σκοπό να μελετηθεί ηλεκτροχημικά η μεταβολή του ρυθμού της αντίδρασης, σε σταθερή θερμοκρασία λειτουργίας. Μετά το πέρας της επιβολής του ρεύματος, το σύστημα επανήρθε στην αρχική του κατάσταση αποδεικνύοντας την αντιστρεπτότητα του φαινομένου.

Από τη συνολική μελέτη της αντίδρασης αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό προκύπτουν κυρίως τα παρακάτω συμπεράσματα:

α. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί, όπως είναι αναμενόμενο σε αύξηση της μετατροπής της αιθανόλης και των συγκεντρώσεων των προϊόντων, λόγω της βελτιωμένης κινητικής των αντιδράσεων, που επιτελούνται στα ηλεκτρόδια.

β. Σε θερμοκρασίες $T < 550^{\circ}\text{C}$, η παραγωγή των προϊόντων της αναμόρφωσης της αιθανόλης με υδρατμό είναι αποτέλεσμα ετερογενούς κατάλυσης, ενώ αντίθετα σε υψηλότερες θερμοκρασίες οφείλεται σε μικτή διεργασία κατάλυσης, τόσο ομογενούς όσο και ετερογενούς.

γ. Επιπλέον, βρέθηκε ότι οι ρυθμοί σχηματισμού του μεθανίου και του μονοξειδίου του άνθρακα παρουσιάζουν επιπλέον αύξηση από τους 550 έως τους 700°C, όπου και λαμβάνει χώρα η διάσπαση της ακεταλδεΐδης σε μίγμα μεθανίου και μονοξειδίου του άνθρακα.

δ. Ο καταλύτης λευκοχρύσου επιδεικνύει υψηλότερη ενεργότητα σε σχέση με τον καταλύτη αργύρου ($\text{Pt} > \text{Ag}$), καθώς προωθεί περισσότερο την αναμόρφωση της αιθανόλης.

ε. Τέλος, τόσο στην περίπτωση του αργύρου όσο και του λευκοχρύσου η μη-πλήρης οξειδωση της αιθανόλης (ακεταλδεΐδη, μονοξείδιο, κλπ) στην ανεπαρκή ενεργότητα του καταλύτη.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η λειτουργία τριών διαφορετικών τύπων, κατά την τροφοδοσία αιθανόλης. Ο ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν 8% mol YSZ στις δύο των τριών περιπτώσεων, ενώ στην τελευταία ο ηλεκτρολύτης ήταν ScCeSZ (ζirkονία σταθεροποιημένη με σκάνδια και δημήτρια).

Τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη αυτή είναι τα εξής:

α. Η αιθανόλη μπορεί να τροφοδοτηθεί απευθείας την άνοδο μιας κυψελίδας καυσίμου στερεού οξειδίου, στο θερμοκρασιακό εύρος 300-850°C.

β. Το νικέλιο παρουσιάζει πολύ καλύτερη ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά ως προς την ηλεκτρο-οξειδωση της αιθανόλης, σε σχέση κυρίως με τους καταλύτες αργύρου και λευκοχρύσου.

γ. Σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος και σε θερμοκρασίες $\sim 550^{\circ}\text{C}$, παρατηρείται μία απότομη μείωση της τάσης, σε μικρές τιμές ρευμάτων, η οποία αποδίδεται στο έντονο φαινόμενο της υπέρτασης ενεργοποίησης, καθώς και στη μειωμένη ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη.

δ. Σε όλες τις περιπτώσεις, η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της πυκνότητας ρεύματος και συνεπώς της πυκνότητας ισχύος, λόγω της ευνοούμενης κινητικής των αντιδράσεων και της αυξημένης ιοντικής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη.

ε. Οι αποδόσεις στην περίπτωση λειτουργίας της κυψελίδας με ηλεκτρόδια Ag είναι πολύ χαμηλές. Στην περίπτωση λειτουργίας με ηλεκτρόδια λευκοχρύσου οι αποδόσεις αυξάνονται έως και 3 φορές ($\sim 22 \text{ mW/cm}^2$) στη θερμοκρασία λειτουργίας των 850°C .

στ. Κατά τη λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου τύπου III επήλθε σχεδόν διπλασιασμός της απόδοσης (55 mW/cm^2 στους 825°C) σε σχέση με την κυψελίδα Pt/YSZ/Pt, ενώ όταν χρησιμοποιήθηκε η κυψελίδα τύπου II, οι αποδόσεις που παρήχθησαν ήταν 64.8 mW/cm^2 και 114 mW/cm^2 στους 800 και 1000°C , αντίστοιχα.

ζ. Η κυψελίδα καυσίμου στερεού οξειδίου τύπου Ni/ScCeSZ/LSM αποτελεί τη βέλτιστη επιλογή ανάμεσα στις εξεταζόμενες περιπτώσεις, καθώς αποδίδει μέγιστη παραγόμενη ισχύ υψηλότερη συγκριτικά με τις υπόλοιπες κυψελίδες καυσίμου που μελετήθηκαν.

η. Τέλος, σε όλες τις περιπτώσεις τα κυριότερα προβλήματα που παρουσιάστηκαν ήταν η δυνατότητα μη πλήρους ηλεκτρο-οξειδωσης της αιθανόλης σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό (αλλά ατελώς στα προϊόντα H_2 , CO , CH_3CHO , CH_4 και CO_2), η δυσκολία συλλογής των ηλεκτρονίων (απώλειες εξαιτίας τοπικών βραχυκυκλωμάτων) και ο σχηματισμός άνθρακα.

9.5 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Οι κυψελίδες καυσίμου αποτελούν αναμφισβήτητα μια εναλλακτική τεχνολογία παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος, φιλικής προς το περιβάλλον. Η χρήση της αιθανόλης ως καύσιμο στα εν λόγω συστήματα, χαρακτηρίζεται αφενός από αρκετά πλεονεκτήματα, αφετέρου η μη πλήρης οξειδωσή της αφήνει ανοικτό το πεδίο για περαιτέρω έρευνα και μελέτη. Επιπλέον, η μείωση των απωλειών (αναντιστρεπτοτήτων) των κυψελίδων καυσίμου αποτελεί μια ακόμη πρόκληση. Για τους λόγους αυτούς και λαμβάνοντας υπόψη τόσο τη διεθνή βιβλιογραφία όσο και μελέτη που διεξήχθη στην παρούσα διατριβή, προτείνεται:

α. Η διερεύνηση των διαφόρων πιθανών μηχανισμών οξειδωσης της αιθανόλης (διαδοχικά στάδια) και η ανάπτυξη εκλεκτικότερων καταλυτών για την αντίδραση ηλεκτρο-οξειδωσης, καθώς η δυσκολία έγκειται κυρίως στη διάσπαση του δεσμού άνθρακα – άνθρακα στο μόριο της αιθανόλης.

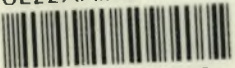
β. Η ανάπτυξη και η χρήση νέων ηλεκτρολυτών με υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα σε σχέση με αυτή της YSZ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας 500-650°C.

γ. Η κατασκευή και χρήση λεπτότερων ηλεκτρολυτικών μεμβρανών, ώστε να περιοριστούν οι απώλειες και τέλος,

δ. η κατασκευή φθηνότερων υλικών διασύνδεσης.

ΦΥΛΛΟ ΣΗΜΕΙΩΣΕΩΝ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000091415

