

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΩΝ
ΜΗΧΑΝΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΚΑΥΣΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΣΕ
ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΓΙΑ
ΤΗΝ ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ
ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΣΕ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ**

Επιβλέπων: Δρ. Π. Ε. Τσιακάρας

ΓΕΩΡΓΙΟΣ Π. ΔΗΜΟΥΛΑΣ

ΒΟΛΟΣ 1998

Στους γονείς μου

αρ. εισ 191 / Π.Α.....



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗΣ & ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»

Αριθ. Εισ.: 1388/1
Ημερ. Εισ.: 16-11-1998
Δωρεά: _____
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΜΜΒ
1998
ΔΗΜ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Παράρτημα σχημάτων	V
Παράρτημα πινάκων	XI
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
2. ΤΟ ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ	3
2.1 Εισαγωγή	3
2.1.1 Σύντομη ιστορική αναδρομή	5
2.2 Ορισμός του φυσικού αερίου	7
2.3 Χρήσεις του φυσικού αερίου	8
2.3.1 Το φυσικό αέριο στη βιομηχανία	11
2.3.2 Φυσικό αέριο και παραγωγή ηλεκτρική ενέργειας	15
2.3.3 Το φυσικό αέριο στη χημική βιομηχανία	18
2.3.4 Το φυσικό αέριο σαν καύσιμο στα μέσα μεταφοράς	20
2.3.5 Η κατανάλωση του φυσικού αερίου στην Ελλάδα	23
2.4 Φυσικό αέριο και περιβάλλον	28
2.4.1 Βασικοί ρύποι από την καύση του φυσικού αερίου	30
Βιβλιογραφία	33
3. ΣΤΕΡΕΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ	35
3.1 Ταξινόμηση των στερεών ηλεκτρολυτών	38
3.2 Στερεοί ηλεκτρολύτες σαν αγωγοί ιόντων οξυγόνου	40
3.3 Κινητική ηλεκτροχημικών στοιχείων στερεού ηλεκτρολύτη	45
3.3.1 Υπέρταση, η	46
3.3.2 Πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής, I_0	48
3.3.3 Συντελεστές μεταφοράς φορτίου α_a , α_c	49
3.3.4 Συσχέτιση της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής I_0 με τους συντελεστές μεταφοράς α_a , α_c	50
3.3.5 Οριακές περιπτώσεις της εξίσωσης Butler-Volmer	51
3.3.6 Επίδραση της διάχυσης στη διεπιφάνεια	52
3.3.7 Βραδύ βήμα της αντίδρασης	53
3.4 Εφαρμογές στερεών ηλεκτρολυτών	55

3.4.1	Ερευνητικές	55
3.4.2	Τεχνολογικές	66
	Βιβλιογραφία	68
4.	ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ – Η.Σ.Κ	71
4.1	Εισαγωγή – Ιστορική αναδρομή	71
4.2	Αρχή λειτουργίας των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου	74
4.3	Γενικά χαρακτηριστικά	77
4.3.1	Κυριότερη τύποι ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου	79
4.4	Καύσιμα των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου	86
4.5	Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου και το περιβάλλον	87
4.6	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των Η.Σ.Κ.	89
4.7	Εφαρμογές Η.Σ.Κ.	90
4.8	Σύγχρονες ερευνητικές δραστηριότητες	94
	Βιβλιογραφία	96
5.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	99
5.1	Εισαγωγή	99
5.2	Σύστημα ρύθμισης ελέγχου και ανάλυσης των αντιδρώντων και προϊόντων.	101
5.2.1	Αρχή λειτουργίας ψηφιακού ροόμετρου μάζας	103
5.2.2	Αρχή λειτουργίας θερμοστοιχείου	105
5.2.3	Συσκευές ανάλυσης	107
5.3	Αντιδραστήρας	118
5.4	Γενικά χαρακτηριστικά των περοβσκιτών	122
5.4.1	Παρασκευή και χαρακτηρισμός του καταλύτη $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	128
5.5	Παρασκευή ηλεκτροδίων	129
	Βιβλιογραφία	131
6.	ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΗ $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$	133
6.1	Ηλεκτροκινητικές μετρήσεις	133
6.1.1	Υπολογισμός των ηλεκτροχημικών παραμέτρων	134

I _o , α _a , και α _c παρουσία μόνο μίγματος O ₂ /N ₂ .	
Βιβλιογραφία	140
7. ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ	143
ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΗ La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O₃	
7.1 Εισαγωγή	143
7.2 Παρουσίαση και συζήτηση των πειραματικών αποτελεσμάτων.	147
7.2.1 Επίδραση της αέριας σύστασης στο ρυθμό της αντίδρασης	148
καύσης του μεθανίου στην αέρια φάση.	
7.2.2 Σύγκριση μεταξύ των ρυθμών καύσης του μεθανίου	152
πάνω σε καταλύτη La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,8} Fe _{0,2} O ₃ και σε αέρια	
φάση.	
7.2.3 Επίδραση της θερμοκρασίας.	164
7.3 Συμπεράσματα	166
Βιβλιογραφία	167

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2.1.1.1	Μία αναπαράσταση της πηγής του Drake, στο Titusville, PA.	6
Σχήμα 2.3.1	Διεθνής ενεργειακή κατανάλωση (σε εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου)	9
Σχήμα 2.3.2	Αύξηση κατανάλωσης φυσικού αερίου.	10
Σχήμα 2.3.2.1	Συμμετοχή μορφών ενέργειας στην ηλεκτροπαραγωγή.	16
Σχήμα 2.3.2.2	Συμμετοχή του φυσικού αερίου στην ηλεκτροπαραγωγή.	17
Σχήμα 2.3.4.1	Εκπομπές σε οξείδια του αζώτου και μονοξείδιο του άνθρακα.	21
Σχήμα 2.3.4.2	Χρήση φυσικού αερίου σε λεωφορείου.	23
Σχήμα 2.3.5.1	Προβλεπόμενη κατανομή της κατανάλωσης φυσικού αερίου ανά τομέα χρήσης στην Ελλάδα το 2020 έτος πλήρης ανάπτυξης του έργου.	28
Σχήμα 2.4.1	Εκπομπές ρύπων από διάφορα καύσιμα.	30
Σχήμα 2.4.1.1	Σχηματισμός εκπομπών CO ₂ σε χιλιόγραμμα για κάθε παραγόμενη κιλοβατώρα ισχύος, για διάφορα καύσιμα.	32
Σχήμα 2.4.1.2	Πρόβλεψη εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα.	32
Σχήμα 3.1	Χαρακτηριστικό διάγραμμα σύγκρισης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μεταξύ: ημιαγωγών, στερεών ηλεκτρολυτών, υγρών ηλεκτρολυτών και μετάλλων	36

Σχήμα 3.1.1	Σχηματική αναπαράσταση α) της κρυσταλλικής δομής του φθορίτη (CaF_2) και β) της ημίσειας μοναδιαίας κυψελίδας ενός οξειδίου MO_2 με δομή φθορίτη, «ντοπαρισμένου» με κάποιο οξείδιο δισθενούς ή τρισθενούς μετάλλου.	40
Σχήμα 3.2.1	Εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας σ , στερεών ηλεκτρολυτών αγωγών ιόντων οξυγόνου από την μερική πίεση του οξυγόνου, P_{O_2} .	41
Σχήμα 3.2.2	Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας σ , των κυριότερων στερεών ηλεκτρολυτών αγωγών ιόντων οξυγόνου, O^{2-} .	45
Σχήμα 3.4.1.1	Ηλεκτροχημικό κελί στερεού ηλεκτρολύτη.	56
Σχήμα 3.4.1.2	Σχηματική αναπαράσταση των κύριων εφαρμογών των στερεών ηλεκτρολυτών στην ετερογενή κατάλυση: Α) Ποτενσιομετρία στερεού ηλεκτρολύτη (S.E.P) Β) Ηλεκτροχημική άντληση ιόντων (E.I.P) C) Κελί καυσίμου (SOFC).	61
Σχήμα 4.1.1	Σχηματική αναπαράσταση ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου (H.Σ.K).	71
Σχήμα 4.1.2	Αρχή λειτουργίας ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου.	72
Σχήμα 4.2.1	Βασική αρχή λειτουργίας ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις διεξάγονται στις διεπιφάνειες ανόδου - ηλεκτρολύτη και καθόδου - ηλεκτρολύτη. Τα ιόντα που σχηματίζονται στην κάθοδο διαχέονται διαμέσου του ηλεκτρολύτη, στην άνοδο αποδίδοντας εκεί το φορτίο τους.	76

Σχήμα 4.3.1.1	Τύποι ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου.	82
Σχήμα 4.3.1.2	Αρχή λειτουργίας ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου με στερεό ηλεκτρολύτη, στην οποία διαφέρεται επίσης πως η καύση του καυσίμου δημιουργεί ηλεκτρικό ρεύμα.	85
Σχήμα 4.5.1	Διάγραμμα σύγκρισης των ρύπων διαφόρων καυσίμων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με τις συμβατικές μεθόδους και με τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου.	88
Σχήμα 4.6.1	Βαθμός απόδοσης μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος.	90
Σχήμα 4.7.1	Το νέο πρότυπο ηλεκτρικό αυτοκίνητο της Chrysler που καταναλώνει βενζίνη.	92
Σχήμα 4.7.2	Αυτοκίνητο NECAR III.	93
Σχήμα 4.7.3	Πιθανές εφαρμογές των Η.Σ.Κ.	94
Σχήμα 5.1.1	Διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης.	100
Σχήμα 5.2.1.1	Ψηφιακό ροόμετρο μάζας.	104
Σχήμα 5.2.1.2	Ροή του αερίου μέσα από το θερμικό αγωγό, στο οποίο αυξάνεται η θερμοκρασία από T_0 σε T .	105
Σχήμα 5.2.1.3	Απεικόνιση λειτουργίας αναλογικού ρυθμιστή.	105
Σχήμα 5.2.3.1	Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας.	111
Σχήμα 5.2.3.2	Αρχή λειτουργίας της γέφυρας Wheatstone.	112

Σχήμα 5.2.3.3	Χρωματογραφικές αναλύσεις (α) και (β).	114
Σχήμα 5.2.3.4	Τμήμα αμέσου ενέσεως του δείγματος με σύριγγα.	115
Σχήμα 5.2.3.5	Αρχή λειτουργίας βαλβίδας παράκαμψης.	116
Σχήμα 5.2.3.6	Αναλυτής αερίων υπέρθερμης ακτινοβολίας.	118
Σχήμα 5.3.1	Σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα.	119
Σχήμα 5.3.4.1	Σχηματική αναπαράσταση της προτεινόμενης ηλεκτρονιακής δομής του $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ και της κατανομής των ηλεκτρονίων που δημιουργείται από το σχηματισμό των κενών θέσεων οξυγόνου ανάμεσα στις ζώνες και στις καταστάσεις.	127
Σχήμα 6.1.1	Επίδραση της υπέρτασης, η, του καταλύτη στο ρεύμα, I, που διαρρέει τον καταλύτη (Tafel plots) παρουσία αερίου μίγματος O_2/N_2 . $P_{\text{O}_2}=0,5$ kPa.	135
Σχήμα 6.1.2	Επίδραση της υπέρτασης, η, του καταλύτη στο ρεύμα, I, που διαρρέει τον καταλύτη (Tafel plots) παρουσία αερίου μίγματος O_2/N_2 . $P_{\text{O}_2}= 1,1$ kPa.	136
Σχήμα 6.1.3	Επίδραση της υπέρτασης, η, του καταλύτη στο ρεύμα, I, που διαρρέει τον καταλύτη (Tafel plots) παρουσία αερίου μίγματος O_2/N_2 . $P_{\text{O}_2}= 2,2$ kPa.	137

Σχήμα 6.1.4	Επίδραση της υπέρτασης, η, του καταλύτη στο ρεύμα, I, που διαρρέει τον καταλύτη (Tafel plots) παρουσία αερίου μίγματος O ₂ /N ₂ . P _{O₂} = 4,4 kPa.	137
Σχήμα 6.1.5	Εξάρτηση της πυκνότητας του ρεύματος ανταλλαγής, I _o , από την μερική πίεση του O ₂ σε σταθερή θερμοκρασία.	138
Σχήμα 6.1.6	Σχηματική αναπαράσταση των διαγραμμάτων Tafel συναρτήσει της ανοδικής υπέρτασης για σταθερές συστάσεις αντιδρώντων.	139
Σχήμα 6.1.7	Διάγραμμα Arrhenious της πυκνότητας του ρεύματος ανταλλαγής.	140
Σχήμα 7.1.1	Η θερμοδυναμική μελέτη της μετατροπής του μεθανίου και οι εκλεκτικότητες των προϊόντων (H ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ O) για την αντίδραση μεθανίου με οξυγόνο σε αναλογία 2/1.	146
Σχήμα 7.2.1.1	Εξάρτηση των ρυθμών σχηματισμού των προϊόντων της αντίδρασης από την P _{CH₄} απουσία καταλύτη.	149
Σχήμα 7.2.1.2	Εξάρτηση των ρυθμών σχηματισμού των προϊόντων της αντίδρασης από την P _{O₂} απουσία καταλύτη.	150
Σχήμα 7.2.2.1	Εξάρτηση της μετατροπής του μεθανίου από τη μερική πίεση του μεθανίου P _{CH₄} , παρουσία και απουσία περοβσκίτη.	154
Σχήμα 7.2.2.2	Εξάρτηση της μετατροπής του οξυγόνου από τη μερική πίεση του μεθανίου, P _{CH₄} , παρουσία και απουσία του περοβσκίτη.	154

Σχήμα 7.2.2.3	Εξάρτηση της μετατροπής του μεθανίου από τη μερική πίεση του οξυγόνου, P_{O_2} , Παρουσία και απουσία του περοβσκήτη.	157
Σχήμα 7.2.2.4	Εξάρτηση της μετατροπής του οξυγόνου από τη μερική πίεση του οξυγόνου, P_{O_2} , Παρουσία και απουσία περοβσκήτη.	157
Σχήμα 7.2.2.5	Εξάρτηση των ρυθμών σχηματισμού των προϊόντων της αντίδρασης από την μερική πίεση του μεθανίου, P_{CH_4} , παρουσία καταλύτη (I) και η αντίστοιχη μεταβολή του e.m.f. (II).	160
Σχήμα 7.2.2.6	Εξάρτηση των ρυθμών σχηματισμού των προϊόντων της αντίδρασης από την μερική πίεση του οξυγόνου, P_{O_2} , παρουσία καταλύτη (I) και η αντίστοιχη μεταβολή του e.m.f. (II).	162
Σχήμα 7.2.2.7	Εξάρτηση του λόγου $\Gamma_{PER}/\Gamma_{YSZ}$ από τη μερική πίεση του μεθανίου, P_{CH_4} , για τα προϊόντα CO_2 , CO , C_2H_4 και C_2H_6 .	163
Σχήμα 7.2.2.8	Εξάρτηση του λόγου $\Gamma_{PER}/\Gamma_{YSZ}$ από τη μερική πίεση του οξυγόνου, P_{O_2} , για τα προϊόντα CO_2 , C_2H_4 και C_2H_6 .	163
Σχήμα 7.2.3.1	Η επίδραση της θερμοκρασίας του καταλύτη στη μετατροπή του μεθανίου και του οξυγόνου όταν το μεθάνιο είναι σε περίσσεια.	165
Σχήμα 7.2.3.2	Η επίδραση της θερμοκρασίας του καταλύτη στη μετατροπή του μεθανίου και του οξυγόνου για στοιχειομετρικό μίγμα.	165

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.2.1	Συστατικά του φυσικού αερίου ανάλογα με την προέλευσή του.	8
Πίνακας 2.3.5.1	Κατανομή κατανάλωσης καυσίμων ανά είδος καυσίμου.	24
Πίνακας 2.3.5.2	Γεωγραφική κατανομή κατανάλωσης καυσίμων.	25
Πίνακας 2.3.5.3	Κατανομή κατανάλωσης ανά κλάδο βιομηχανίας.	26
Πίνακας 2.3.5.4	Κατανομή κατανάλωσης καυσίμου ανά είδος θερμικής χρήσης.	27
Πίνακας 3.2.1	Ηλεκτρικές ιδιότητες ορισμένων στερεών ηλεκτρολυτών, αγωγών ιόντων οξυγόνου.	43
Πίνακας 3.4.1.1	Αντιδράσεις που μελετήθηκαν με την τεχνική S.E.P.	59
Πίνακας 3.4.1.2	Εφαρμογές της τεχνικής ηλεκτροχημικής άντλησης οξυγόνου.	66
Πίνακας 5.2.2.1	Χαρακτηριστικά κυριότερων τύπων θερμοστοιχείων.	106
Πίνακας 5.2.2.2	Κατάταξη των θερμοστοιχείων ανάλογα με τη θερμοηλεκτρική τους ικανότητα και τον τομέα χρήσης του.	107
Πίνακας 5.2.3.1	Διάφορες τεχνικές χρωματογραφίας.	109
Πίνακας 7.1.1	Θερμοδυναμικά δεδομένα της οξείδωσης του μεθανίου.	146
Πίνακας 7.2.2.1	Τιμές των ρυθμών σχηματισμού των προϊόντων.	158

Πίνακας 7.2.2.2 Ενδεικτικές τιμές των ρυθμών σχηματισμού 159
για όλο το εύρος τιμών της P_{O_2} .

1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το μεθάνιο είναι το κυριότερο συστατικό του φυσικού αερίου (95%) το οποίο αποτελεί έναν άφθονο, φθηνό, φυσικό πόρο που χρησιμοποιείται για παραγωγή ενέργειας. Η αξιοποίηση του μεθανίου τα τελευταία χρόνια παρουσιάζει μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον όσο αφορά τον τομέα της κατάλυσης και της ενεργειακής έρευνας. Οι προβλέψεις μιλούν για αυξανόμενο ρόλο του φυσικού αερίου σα πρώτη ύλη τόσο για την παραγωγή μιας σειράς προϊόντων της χημικής βιομηχανίας, όπως ανώτεροι υδρογονάνθρακες, φορμαλδεύδη, μεθανόλη, αμμωνία, όσο και για την ηλεκτροπαραγωγή με τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου (Η.Σ.Κ).

Τα τελευταία 20 χρόνια, τα κελιά στερεού ηλεκτρολύτη χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη του μηχανισμού διαφόρων καταλυτικών αντιδράσεων και για την παροχή εναλλακτικών μεθόδων στην παραγωγή βιομηχανικών προϊόντων.

Όταν μία καταλυτική αντίδραση πραγματοποιείται σε κελί στερεού ηλεκτρολύτη αντί σ' έναν συμβατικό αντιδραστήρα εμφανίζονται διαφορές που αφορούν στην ανάμιξη, στο πρότυπο ροής και στα σχεδιαστικά χαρακτηριστικά. Όταν αυτές οι διαφορές αξιοποιηθούν κατάλληλα, γίνονται επωφελείς καθώς μια προσέγγιση με τη χρήση στερεού ηλεκτρολύτη πλεονεκτεί σε σχέση με την υπάρχουσα, καθιερωμένη διαδικασία. Έτσι όταν ένας μεταλλικός καταλύτης χρησιμοποιείται σαν ηλεκτρόδιο σε κελί στερεού ηλεκτρολύτη, η δραστηκότητα και η εκλεκτικότητα μπορούν να μεταβληθούν σημαντικά με αποτέλεσμα να αυξηθεί αξιοσημείωτα ο ρυθμός της καταλυτικής αντίδρασης.

Στις περισσότερες μελέτες οι στερεοί ηλεκτρολύτες χρησιμοποιήθηκαν σαν αγωγοί ιόντων οξυγόνου. Πρόκειται για

στερεές ενώσεις οξειδίων δισθενών ή τρισθενών κατιόντων σε οξείδια τετρασθενών μετάλλων, με διάλυμα Y_2O_3 σε ZrO_3 (YSZ), χρησιμοποιούνται δε κατά κόρον. Ένα μεγάλο πλεονέκτημα των στερεών ηλεκτρολυτών είναι ότι σε αντίθεση με τους άλλους ηλεκτρολύτες μπορούν να λειτουργήσουν σε θερμοκρασίες όπου είναι αποτελεσματικές οι περισσότερες βιομηχανικές αντιδράσεις.

Όπως έχει διαπιστωθεί από πολλούς ερευνητές, η χρήση καταλυτών στα κελιά στερεών ηλεκτρολυτών οδηγεί σε περαιτέρω αύξηση της απόδοσης και της εκλεκτικότητας μιας αντίδρασης στα επιθυμητά προϊόντα. Συγκεκριμένα, στη μελέτη ενεργοποίησης του μεθανίου έχουν χρησιμοποιηθεί σαν καταλύτες κυρίως ευγενή μέταλλα. Όμως οι καταλύτες αυτοί παρουσιάζουν προβλήματα, όταν λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες και είναι αντιοικονομικοί για βιομηχανικές εφαρμογές. Για αυτούς τους λόγους γίνονται προσπάθειες αντικατάστασης των ευγενών μετάλλων από μικτά οξείδια τύπου περοβσκίτη (ABO_3) τα οποία αποτελούν ικανότατους καταλύτες για διάφορες αντιδράσεις έχοντας επιπλέον το πλεονέκτημα χαμηλού κόστους.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής ήταν η μελέτη της ενεργοποίησης του μεθανίου, καταλυτικά και ηλεκτροχημικά, σε ηλεκτροχημικό κελί στερεού ηλεκτρολύτη (YSZ), παρουσία καταλύτη περοβσκίτη του τύπου $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-a}$ σε ένα θερμοκρασιακό διάστημα μεταξύ 300 – 900°C. Μελετήθηκε επίσης η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του περοβσκίτη σε διαφορετικές συστάσεις οξυγόνου σε συνθήκες αντίδρασης.

2

ΤΟ ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

2.1 Εισαγωγή

Είναι γνωστό ότι η ενέργεια διαδραματίζει έναν πρωταρχικό ρόλο στην οικονομία κάθε χώρας, καθώς αποτελεί έναν απαραίτητο συντελεστή παραγωγής σε όλες σχεδόν τις οικονομικές δραστηριότητες. Η οικονομική διάσταση του ενεργειακού προβλήματος έγινε ευρύτερα αντιληπτή κατά τη δεκαετία του '70. Την περίοδο εκείνη άρχισαν συστηματικές προσπάθειες για την παρακολούθηση των ενεργειακών ροών, τον προσδιορισμό των πιθανών διαρθρωτικών προβλημάτων των ενεργειακών συστημάτων και το σχεδιασμό επεμβάσεων με τελικό στόχο την αποσύνδεση της οικονομικής ανάπτυξης από το ύψος των ενεργειακών καταναλώσεων.

Σήμερα, 30 περίπου χρόνια αργότερα, μια τέτοια θεώρηση του ενεργειακού προβλήματος φαίνεται ανεπαρκής, καθώς δε λαμβάνει υπόψη μια από τις σημαντικότερες επιδράσεις της χρήσης της ενέργειας: τη ρύπανση του περιβάλλοντος [1].

Η βιομηχανική επανάσταση του 19^{ου} αιώνα στηρίχθηκε στον άνθρακα που υπήρχε σε πολύ μεγαλύτερες ποσότητες στις χώρες της Ευρώπης. Η κατάσταση άλλαξε τον 20^ο αιώνα, όταν ο άνθρακας αντικαταστάθηκε σε μεγάλο βαθμό από το πετρέλαιο. Το ίδιο πιστεύεται από πολλούς ότι θα συμβεί και με το φυσικό αέριο στις αρχές του 21^{ου} αιώνα.

Στο παρελθόν το να ανακαλύψει κανείς κοιτάσμα φυσικού αερίου, χωρίς πετρέλαιο, θεωρούνταν αποτυχία εξαιτίας του αυξημένου κόστους μεταφοράς του αερίου από τους χώρους παραγωγής στους

χώρους κατανάλωσης. Βέβαια από τότε μέχρι σήμερα η κατάσταση αυτή έχει αλλάξει για τέσσερις βασικούς λόγους [2]:

α) Έχει γίνει πλέον συνείδηση ότι τα αποθέματα του πετρελαίου είναι περιορισμένα και συνεχώς εξαντλούνται, ενώ αντίθετα οι ενεργειακές ανάγκες, ιδιαίτερα των βιομηχανικών περιοχών, αυξάνονται συνεχώς.

β) Η πετρελαϊκή κρίση και ο τετραπλασιασμός των τιμών του αργού πετρελαίου το 1974 δημιούργησαν ένα προηγούμενο που ακόμη και σήμερα εξακολουθεί να ωθεί όλα τα κράτη – καταναλωτές στην όσο το δυνατό μικρότερη εξάρτηση από το πετρέλαιο και κατά συνέπεια από την πολιτική κατάσταση που επικρατεί στις χώρες της Μέσης Ανατολής από τις οποίες εξαρτάται η τιμή του.

γ) Η παραγωγή της ενέργειας αποτελεί μία από τις κύριες πηγές περιβαλλοντικής επιβάρυνσης. Τόσο κατά την παραγωγή της, όσο και κυρίως κατά τη μετατροπή και χρήση των διαφόρων ενεργειακών μορφών εκλύονται τεράστιες ποσότητες αερίων ρύπων που συμβάλλουν στην υποβάθμιση της ποιότητας του περιβάλλοντος, είτε σε τοπικό επίπεδο (φωτοχημικό νέφος, όξινη βροχή), είτε σε παγκόσμια κλίμακα (φαινόμενο θερμοκηπίου). Η περιβαλλοντική διάσταση του ενεργειακού προβλήματος έχει ήδη αναγνωρισθεί σε διεθνές επίπεδο και τείνει να αποτελέσει βασική παράμετρο για τη διαμόρφωση ενεργειακής πολιτικής. Ειδικότερα, στα πλαίσια της Ευρωπαϊκής Ένωσης οι ενεργειακές στρατηγικές και τα ειδικότερα μέτρα που προτείνονται έχουν σαφή προσανατολισμό προς την αντιμετώπιση των περιβαλλοντικών προβλημάτων που συνδέονται με την παραγωγή και τη χρήση της ενέργειας. Όλες οι προβλέψεις συγκλίνουν στο γεγονός ότι το φυσικό αέριο πρόκειται να παίξει έναν όλο και πιο σημαντικό ρόλο τόσο σαν καύσιμη πρώτη ύλη υψηλής ποιότητας, καθώς ρυπαίνει πολύ λιγότερο από το πετρέλαιο

και φυσικά τον άνθρακα, όσο και σαν πρώτη ύλη για την τεράστια αγορά καυσίμων υδρογονανθράκων.

δ) Η κατανομή των κοιτασμάτων φυσικού αερίου είναι πολύ διαφορετική από αυτή του πετρελαίου, γεγονός που προφανώς θα έχει σημαντικές γεωπολιτικές επιπτώσεις. Αξίζει βέβαια να σημειωθεί ότι το μεγαλύτερο μέρος των αποθεμάτων που έχουν ανακαλυφθεί τα τελευταία χρόνια, βρίσκεται σε απομακρυσμένες περιοχές που απέχουν μεγάλες αποστάσεις από τα μεγάλα κέντρα κατανάλωσης με αποτέλεσμα το κόστος μεταφοράς του φυσικού αερίου να είναι απαγορευτικό. Οι περιοχές αυτές βρίσκονται στην Ν.Α Ασία στην ζώνη του Ειρηνικού, στη Μέση Ανατολή και στην Αφρική.

2.1.1 Σύντομη ιστορική διαδρομή

Οι πρώτες ενδείξεις για ύπαρξη φυσικού αερίου ανέρχονται μεταξύ 6000 και 2000 π.Χ. στο Ιράν. Στην αρχαία Κίνα οι επιστήμονες και οι τεχνολόγοι της εποχής ήταν οι πρώτοι που χρησιμοποίησαν το φυσικό αέριο σε βιομηχανική κλίμακα για την παραγωγή του αλατιού. Ανοίχθηκαν γύρω στα 900-1000 φρεάτια και το αέριο μεταφερόταν με αγωγούς από μπαμπού. Αυτό συνέβη το χρονικό διάστημα των δυναστειών του Κιν (221-207 π.Χ.) και Χαν (202 π.Χ. – 9 μ.Χ.).

Στην Ευρώπη η ύπαρξη του φυσικού αερίου ήταν ακόμη άγνωστη και δεν ανακαλύφθηκε παρά το 1659 στην Αγγλία. Το 1670 άρχισε να παράγεται φυσικό αέριο από απόσταξη ανθράκων, ενώ το 1790 άρχισε να χρησιμοποιείται για το φωτισμό δρόμων και σπιτιών [3].

Στις 27 Αυγούστου 1859 ο Edwin Drake άντλησε φυσικό αέριο από βάθος 22 μέτρων στην πόλη Titusville της Pennsylvania (Σχήμα 2.1.1.1). Η ανακάλυψη αυτή οδήγησε στην κατασκευή του πρώτου αγωγού μεταφοράς φυσικού αερίου στις Η.Π.Α. Ο αγωγός αυτός είχε διάμετρο 6,5 εκατοστών και μήκος 9 χιλιομέτρων μεταξύ της

πηγής και της κατοικημένης περιοχής. Η εντυπωσιακή ανακάλυψη του Edwin Drake αποτέλεσε και αποτελεί μία από τις μεγαλύτερες και πιο κερδοφόρες βιομηχανίες.



Σχήμα 2.1.1.1 Μία αναπαράσταση της πηγής του Drake, στο Titusville, PA [4].

Κατά το 19^ο αιώνα το φυσικό αέριο χρησιμοποιούταν αποκλειστικά για φωτισμό. Μετά το 1890, ο ηλεκτρισμός παίρνει τη θέση του αερίου ως πηγή φωτός. Τότε άρχισαν να αναζητούνται νέες εφαρμογές για το φυσικό αέριο. Ο Robert Bunsen το 1885 κατασκεύασε τους πρώτους καυστήρες φυσικού αερίου και με την παράλληλη εξέλιξη των θερμοστατών. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα να δοθεί η δυνατότητα εκμετάλλευσης της θερμογόνου δύναμης και να αναγνωριστούν γενικά οι θερμικές ιδιότητες ενός νέου καυσίμου, το οποίο έμελλε να χρησιμοποιηθεί για θέρμανση και οικιακές χρήσεις.

Η χρησιμότητα του στη βιομηχανία και ηλεκτροπαραγωγή ήταν σχετικά μικρή μέχρι το Β' Παγκόσμιο πόλεμο, γεγονός που οφειλόταν κυρίως στη μη ανάπτυξη των αγωγών μεταφοράς του.

Ένας από τους πρώτους μεγάλους αγωγούς κατασκευάστηκε το 1891. Είχε μήκος 192 km και μετέφερε αέριο από τις πηγές στο κέντρο της Indiana και του Chicago. Δεν χρησιμοποιούσε συμπιεστή για τη μεταφορά του καθότι το αέριο βρισκόταν στο υπέδαφος σε πίεση 35 atm περίπου. Η πίεση αυτή ήταν αρκετή για να επιτρέψει τη μεταφορά του φυσικού αερίου χωρίς να είναι αναγκαία η παρουσία σταθμών συμπίεσης.

Μετά το 2^ο Παγκόσμιο πόλεμο, με την ανάπτυξη της τεχνολογίας κατασκευής αγωγών για τη μεταφορά του φυσικού αερίου, αλλά και την ανάπτυξη της τεχνολογίας των εξορύξεων και αγωγών για τη μεταφορά φυσικού αερίου σε μεγάλες αποστάσεις, καθιερώθηκε πλέον η χρήση του φυσικού αερίου ως πηγής ενέργειας με πολλαπλές εφαρμογές οι οποίες παρουσιάζονται στη συνέχεια του παρόντος κεφαλαίου [4].

2.2 Ορισμός του φυσικού αερίου

Γενικά τα αέρια καύσιμα είναι μια μορφή ενέργειας η οποία προορίζεται κυρίως για βιομηχανική και οικιακή χρήση. Περιλαμβάνουν μια μεγάλη ποικιλία αερίων συστατικών, μερικά από τα οποία βρίσκονται μέσα στη γη, ενώ άλλα παράγονται βιομηχανικά. Σήμερα το κυριότερο αέριο καύσιμο είναι το φυσικό αέριο.

Το φυσικό αέριο είναι ένα μίγμα αερίων υδρογονανθράκων και μη, που βρίσκονται σε κοιλάτες του υπεδάφους τόσο μόνο του όσο και με την παρουσία αργού πετρελαίου. Η σύσταση των πηγών φυσικού αερίου διαφέρει σημαντικά ανάλογα με τις περιοχές εξόρυξης του. Το κύριο συστατικό του είναι το μεθάνιο σε ποσοστό 85% με 95%. Στη σύστασή του συμπεριλαμβάνονται και βαρύτεροι υδρογονάνθρακες όπως αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνιο κλπ, ενώ από τα υπόλοιπα κυριότερα αέρια είναι το άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα,

υδρόθειο καθώς και υδρατμοί [5]. Στον πίνακα 2.2.1 παρουσιάζεται η σύσταση του φυσικού αερίου από διάφορα κοιτάσματα.

Το αέριο λέγεται ότι βρίσκεται σε «ξηρή» κατάσταση, εάν απουσιάζουν πιο βαριά κλάσματα υδρογονανθράκων από το μεθάνιο ή σε «υγρή» κατάσταση εάν περιέχει σημαντική ποσότητα κυρίως προπανίου, βουτανίου, πεντανίου. Πολλά κοιτάσματα αποτελούνται από μίγμα αργού πετρελαίου και αερίων, με αποτέλεσμα αυτά να απομονώνονται στο στόμιο του φρεατίου του κοιτάσματος με τη βοήθεια διαχωριστών [3].

Πίνακας 2.2.1 Συστατικά του φυσικού αερίου ανάλογα με την προέλευσή του [6].

Περιοχή	CO ₂	N ₂	H ₂ S	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅₊	He
Γερμανία	6,9	7	7,1	78,9	0,1	-	-	-	-
Ολλανδία	0,9	14,3	-	81,3	2,8	0,4	0,2	0,1	0,04
Γαλλία	9,3	0,2	15,8	69,3	3	0,9	0,6	0,8	0,001
Ρωσία	-	1,2	-	97,8	0,7	0,3	-	-	-
Ιράκ	2,7	-	-	59,6	19,8	5,5	1,9	1,1	-
Αλγερία	-	0,6	-	87,5	8,5	2,5	0,65	0,3	-
Β.Θάλασσα	1,6	0,7	-	86,9	7,7	2,35	0,4	0,4	-

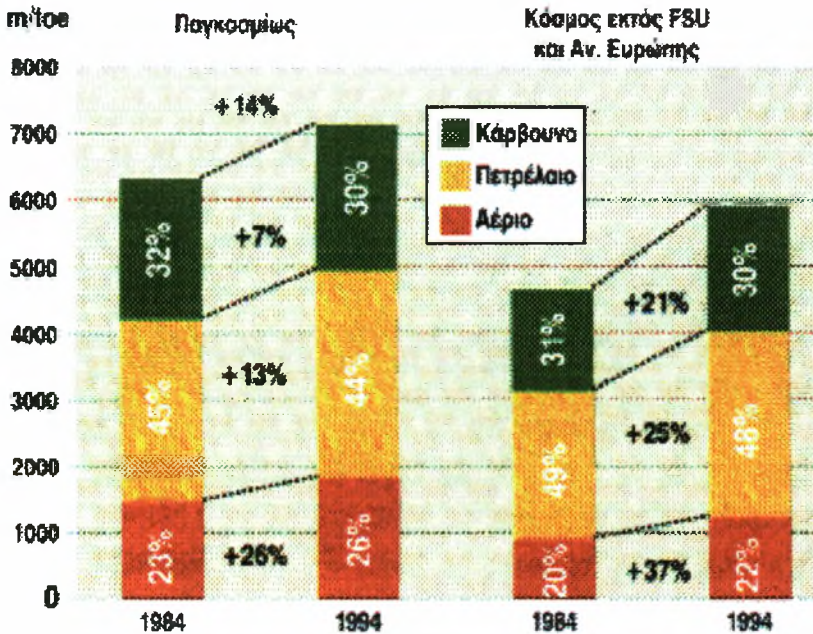
Σε πολλά βιβλία σχετικά με το φυσικό αέριο μπορεί κανείς να βρει πληροφορίες σχετικά με τις μεθόδους εξόρυξης του, τα δίκτυα μεταφοράς και τις ιδιότητες του. Στη συνέχεια δίνονται ορισμένα χρήσιμα στοιχεία σχετικά με τις πιθανές χρήσεις του φυσικού αερίου, καθώς επίσης και με τον τρόπο που επιβαρύνεται το περιβάλλον από τα διάφορα καύσιμα.

2.3 Χρήσεις του φυσικού αερίου

Σε παγκόσμιο επίπεδο, η κατανάλωση φυσικού αερίου έχει αυξηθεί με ταχύτερο ρυθμό από αυτήν του πετρελαίου εδώ και

αρκετά χρόνια. Για παράδειγμα μεταξύ 1984 και 1994 η κατανάλωση του πετρελαίου αυξήθηκε κατά 13%, ενώ αντίστοιχα αυτή του φυσικού αερίου ανέβηκε κατά 26% [7].

Σε ό,τι έχει σχέση με τα μερίδια που παρουσιάζονται στο σχήμα 2.3.1, παρατηρεί κανείς ότι η κατάσταση δεν έχει αλλάξει σημαντικά.



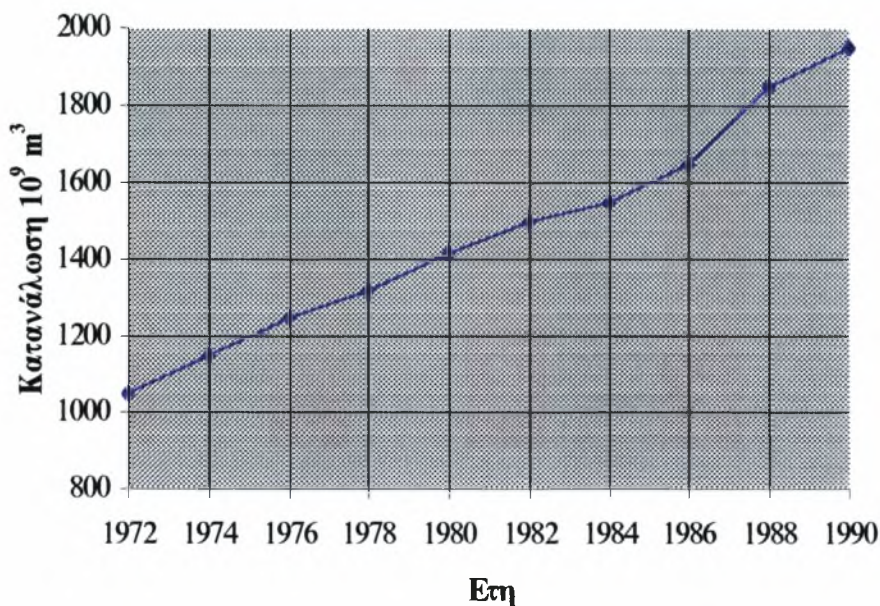
Σχήμα 2.3.1 Διεθνής ενεργειακή κατανάλωση (σε εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου) [7].

Οι κύριες μεταβολές που έχουν επέλθει είναι μια πτώση κατά 2% περίπου στο μερίδιο του άνθρακα και μια αύξηση της τάξης του 3% περίπου στο μερίδιο του φυσικού αερίου. Το μερίδιο του πετρελαίου μειώθηκε περίπου 1%.

Από τα παραπάνω γίνεται φανερό ότι συνεχώς αυξάνονται οι νέοι καταναλωτές φυσικού αερίου. Οι βασικοί καταναλωτές (πελάτες) του φυσικού αερίου θα μπορούσαν να καταταχθούν στις ακόλουθες κατηγορίες:

- α) Βιομηχανικός τομέας
- β) Εμπορικός τομέας
- γ) Οικιακός τομέας
- δ) Εταιρείες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας

Τα σημαντικά πλεονεκτήματα του φυσικού αερίου, αλλά και η διαμεσολάβηση των δύο πετρελαϊκών κρίσεων, οδήγησαν τελικά την τελευταία εικοσαετία σε μια σημαντική αύξηση της κατανάλωσής του [8]. Εικόνα αυτής της αύξησης για την περίοδο 1972–1990 δίνεται στο σχήμα 2.3.2.



Σχήμα 2.3.2 Αύξηση κατανάλωσης φυσικού αερίου [8].

Το φυσικό αέριο λόγω των σημαντικών πλεονεκτημάτων του σε σχέση με τα άλλα καύσιμα βρίσκει ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών. Αναλυτικά αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί στους ακόλουθους τομείς:

- Στο βιομηχανικό τομέα για θερμικές χρήσεις αλλά και σαν πρώτη ύλη για παραγωγή χημικών προϊόντων (κυρίως αμμωνία μεθανόλη).

- Στην ηλεκτροπαραγωγή.
- Σαν καύσιμο στα μέσα μεταφοράς.
- Στον εμπορικό και στον οικιακό τομέα για θέρμανση χώρων, παραγωγή ζεστού νερού χρήσεως, μαγείρεμα και σε άλλες εξειδικευμένες χρήσεις.

2.3.1 Το φυσικό αέριο στη βιομηχανία

Η συμμετοχή του φυσικού αερίου στην παγκόσμια ενεργειακή οικονομία επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την κατανάλωση ενέργειας στη βιομηχανία. Ο βιομηχανικός χώρος λόγω της δυνατότητας του να απορροφά σημαντικές ποσότητες ενέργειας έχει συνεισφέρει στη βιωσιμότητα πολλών έργων φυσικού αερίου σε διάφορες χώρες του κόσμου, αποτελώντας ταυτόχρονα σημαντικό παράγοντα της λειτουργικότητάς τους.

Η κατανάλωση του φυσικού αερίου στη βιομηχανία καλύπτει το 30% περίπου της συνολικής κατανάλωσης του στις χώρες του ΟΟΣΑ. Στο σύνολο δε της ενεργειακής κατανάλωσης στη βιομηχανία το μερίδιο του αυξάνεται συνεχώς. Χαρακτηριστικά μπορεί να αναφερθεί ότι η κατανάλωση του φυσικού αερίου στις Ευρωπαϊκές χώρες του ΟΟΣΑ από 8% που ήταν το 1970 έχει φθάσει σήμερα περίπου στο 25%.

Η αυξημένη αυτή διείσδυση του φυσικού αερίου στη βιομηχανία που προβλέπεται να συνεχιστεί και στην επόμενη δεκαετία ήρθε σαν αποτέλεσμα της ολοένα αυξανόμενης προσπάθειας για σταδιακή απεξάρτηση από το πετρέλαιο, αλλά και των σημαντικών πλεονεκτημάτων που διαθέτει το φυσικό αέριο σαν βιομηχανικό καύσιμο [9].

Θερμικές χρήσεις στη βιομηχανία

Η κατανάλωση φυσικού αερίου για τις θερμικές χρήσεις της βιομηχανίας αποτελεί το κύριο πεδίο εφαρμογών του. Αυτές θα μπορούσαν να ταξινομηθούν στις δύο ακόλουθες κατηγορίες [9]:

- α) στις έμμεσες θερμικές χρήσεις και
- β) στις άμεσες θερμικές χρήσεις.

α) Στις έμμεσες θερμικές χρήσεις η ενέργεια που παράγεται από την καύση μεταφέρεται με θερμιδοφόρα ρευστά σε διάφορα σημεία του εργοστασίου, όπου και καταναλώνεται. Η διαδικασία αυτή γίνεται με τη χρήση λεβήτων και τα συνηθισμένα θερμιδοφόρα ρευστά είναι ο ατμός, το ζεστό νερό και το λάδι ανάλογα με τη θερμοκρασία που απαιτείται στην τελική χρήση.

Σε όλες σχεδόν τις βιομηχανίες υπάρχουν λέβητες θέρμανσης χώρων και ζεστού νερού χρήσεως. Σε πολλές μονάδες όμως απαιτείται έμμεση κατανάλωση ενέργειας και στην παραγωγική διαδικασία με την ύπαρξη συνήθως αμοπααραγωγής. Ατμός θέρμανσης συχνά απαιτείται στις βιομηχανίες τροφίμων και ποτών (για αποστειρώσεις, θέρμανση πρώτων υλών, ξηράνσεις κλπ.) στην κλωστοϋφαντουργία (στα βαφεία υφασμάτων, παραγωγή σύνθετων ινών κλπ.), στις βιομηχανίες καπνού (στην ξήρανση των φύλλων), χημικών προϊόντων (στην παραγωγή χρωμάτων, συνθετικών ρητινών, φαρμακευτικών προϊόντων) χαρτιού, ελαστικού κλπ.

β) Στις άμεσες θερμικές χρήσεις η καύση πραγματοποιείται αποκεντρωμένα στο χώρο τελικής κατανάλωσης της ενέργειας. Τέτοιες χρήσεις, οι οποίες σημειώνεται ότι απαιτούν συνήθως πολύ χρόνο, υπάρχουν στις βιομηχανίες τσιμέντου (στους περιστροφικούς κλιβάνους παραγωγής κλίνκερ), μετάλλων (στους φούρνους τήξεως, ανόπτησης, βαφής, ομοιογενοποίησης κλπ.), υάλου (στους φούρνους παραγωγής του γυαλιού), οικοδομικών υλικών (παραγωγή τούβλων, κεραμικών, άσβεστου), μεταλλικών κατασκευών, ηλεκτρικών συσκευών και σε διάφορες βιομηχανίες για εξειδικευμένες ξηράνσεις.

Πλεονεκτήματα φυσικού αερίου στις βιομηχανικές θερμικές χρήσεις

Το φυσικό αέριο μπορεί να υποκαταστήσει άλλα καύσιμα (κυρίως υγρά), προσφέροντας όλα αυτά τα πλεονεκτήματα που το έχουν αναγάγει σε βασικό βιομηχανικό καύσιμο σ' ολόκληρο σχεδόν τον κόσμο. Τα πλεονεκτήματα αυτά που σα σύνολο καθορίζουν ένα premium του φυσικού αερίου σε σχέση με άλλα υποκατάστατα είναι τα παρακάτω [9]:

α) *Συνεχής παροχή καυσίμου*: Η σύνδεση των βιομηχανιών με το δίκτυο φυσικού αερίου εξασφαλίζει τον εύκολο ενεργειακό εφοδιασμό τους και τις αποδεσμεύει από την ανάγκη διατήρησης αποθηκευτικών χώρων για υγρά καύσιμα, με αποτέλεσμα την εξοικονόμηση του κεφαλαίου που δεσμεύεται στο αποθηκευμένο καύσιμο.

β) *Μειωμένες εκπομπές ρύπων*: Η περιβαλλοντική συνεισφορά του φυσικού αερίου είναι αναγνωρισμένη διεθνώς και συνίσταται κυρίως στο μηδενισμό της έκλυσης διοξειδίου του θείου, της τέφρας και της αιθάλης και στη μείωση των εκπομπών του μονοξειδίου του άνθρακα, των άκαυστων υδρογονανθράκων και των οξειδίων του αζώτου.

Ένα ακόμη σημαντικό όφελος από τη χρήση φυσικού αερίου σε σύγκριση με τα γνωστά υγρά καύσιμα είναι και η μειωμένη έκλυση διοξειδίου του άνθρακα που συνεισφέρει στην αντιμετώπιση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Οι μειωμένες εκπομπές ρύπων κατά την καύση του φυσικού αερίου πέραν των επιπτώσεών τους στην αντιμετώπιση της ρύπανσης του περιβάλλοντος επιδρούν θετικά και στη λειτουργικότητα των εργοστασίων λόγω της συμβολής τους στη βελτίωση της ενεργειακής απόδοσης και στη μείωση της ανάγκης για συντήρηση.

γ) *Μειωμένο λειτουργικό κόστος διαχείρισης καυσίμου και συντήρησης:* Η χρήση υγρών καυσίμων συνδέεται με την ύπαρξη ορισμένων λειτουργικών εξόδων τα οποία με τη χρήση του φυσικού αερίου μειώνονται ή και μηδενίζονται. Τέτοια έξοδα γίνονται για:

- 1) προθέρμανση, άντληση και διασκορπισμό (εκνέφωση) των καυσίμων πριν την καύση,
- 2) συντήρηση των εγκαταστάσεων.

Η πρώτη κατηγορία εξόδων δεν υπάρχει με τη χρήση φυσικού αερίου, ενώ τα έξοδα που εντάσσονται στη δεύτερη κατηγορία μειώνονται αισθητά λόγω της φύσης του καυσίμου και της περιορισμένης εκπομπής ρυπαντών που μειώνει τις εναποθέσεις στα τοιχώματα του μηχανολογικού εξοπλισμού.

δ) *Αυξημένη ενεργειακή απόδοση:* Η χρησιμοποίηση του φυσικού αερίου έχει αποδειχθεί ότι συνεισφέρει σε μικρό ή σε μεγαλύτερο ποσοστό στην εξοικονόμηση ενέργειας στο βιομηχανικό χώρο. Και αυτό διότι:

- 1) Οι επιφάνειες εναλλαγής θερμότητας είναι καθαρότερες από ό,τι κατά τη χρήση πετρελαίου εξαιτίας της έλλειψης αποθέσεων από τέφρα, κάπνα και θείο και συνεπώς η μεταφορά θερμότητας είναι μεγαλύτερη.
- 2) Η περίσσεια αέρα κατά την καύση φυσικού αερίου (10-15%) είναι μικρότερη από ό,τι κατά την καύση πετρελαίου (20-30%) γεγονός που μειώνει τις απώλειες θερμότητας στην καμινάδα.
- 3) Η έλλειψη εκπομπών οξειδίων του θείου επιτρέπει τη χρήση συστημάτων ανάκτησης θερμότητας χωρίς κινδύνους διαβρώσεων.

Το όφελος από την αυξημένη ενεργειακή απόδοση εξαρτάται από το είδος της βιομηχανίας και είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τις βιομηχανίες στις οποίες το κόστος των καυσίμων αποτελεί μεγάλο ποσοστό του συνολικού κόστους παραγωγής. Τέτοιες είναι οι

βιομηχανίες οικοδομικών υλικών, μετάλλων, χαρτιού, ζάχαρης, βαφής υφασμάτων.

ε) *Ευχέρεια χειρισμού-ελέγχου-βελτίωση ποιότητας προϊόντων*: Το φυσικό αέριο προσφέρει αυξημένες δυνατότητες χειρισμού και ελέγχου των συνθηκών θέρμανσης. Το πλεονέκτημα αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό στις άμεσες θερμικές χρήσεις του φυσικού αερίου και ειδικά στους φούρνους.

στ) *Αποκέντρωση θερμικών χρήσεων*: Η εύκολη διανομή του φυσικού αερίου, αλλά και η μειωμένη έως μηδενική έκλυση ρύπων, που βλάπτουν τον εξοπλισμό και τα προϊόντα, δίνει τη δυνατότητα αποκέντρωσης της χρήσης του καυσίμου με καύση φυσικού αερίου στα σημεία τελικής χρησιμοποίησης της ενέργειας με αντικατάσταση της θέρμανσης με ατμό από άμεση θέρμανση.

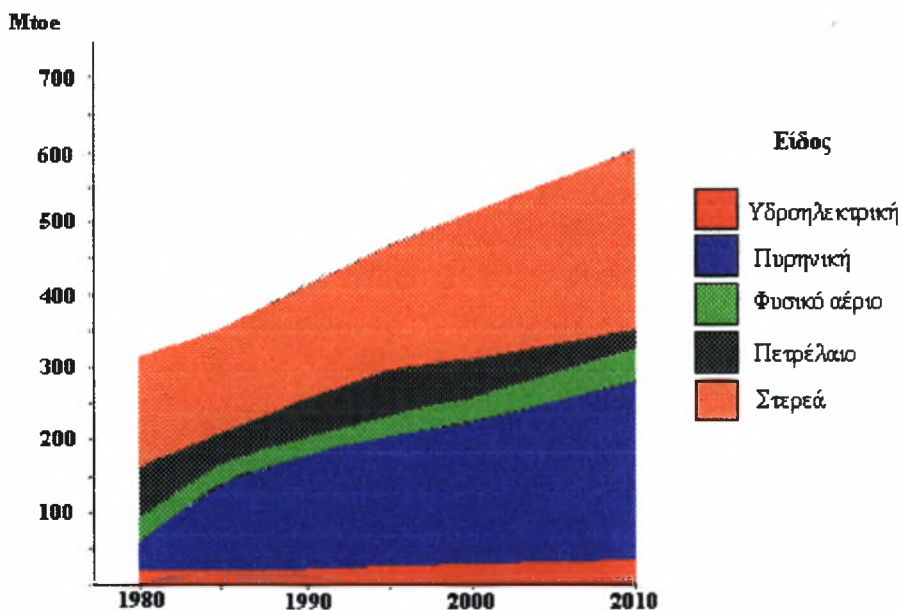
2.3.2 Φυσικό αέριο και παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας

Η διάρθρωση της παραγωγής ηλεκτρισμού από πρωτογενείς μορφές ενέργειας έχει μεταβληθεί σημαντικά κατά τα τελευταία 25 χρόνια. Στο σχήμα 2.3.2.1 παρουσιάζεται η εξέλιξη της πρωτογενούς παραγωγής ηλεκτρισμού στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Οι πιο σημαντικές μεταβολές της πρωτογενούς μορφής ενέργειας για ηλεκτροπαραγωγή είναι [11]:

- Από το 1973, η χρήση του πετρελαίου στην παραγωγή ηλεκτρισμού έχει μειωθεί σημαντικά, λόγω της υποκατάστασης του από τον άνθρακα, την πυρηνική ενέργεια, το φυσικό αέριο και σε μικρότερο βαθμό από την υδροηλεκτρική ενέργεια. Αυτή η διαφοροποίηση των μορφών ενέργειας για την ηλεκτροπαραγωγή εκτιμάται ότι έχει ισορροπήσει το ενεργειακό ισοζύγιο.
- Η Ευρωπαϊκή Κοινοτική Οδηγία του 1975 υποχρέωσε τις χώρες – μέλη της να περιορίσουν τη χρήση του φυσικού αερίου στην ηλεκτροπαραγωγή. Η οδηγία στηριζόταν στη λογική ότι το

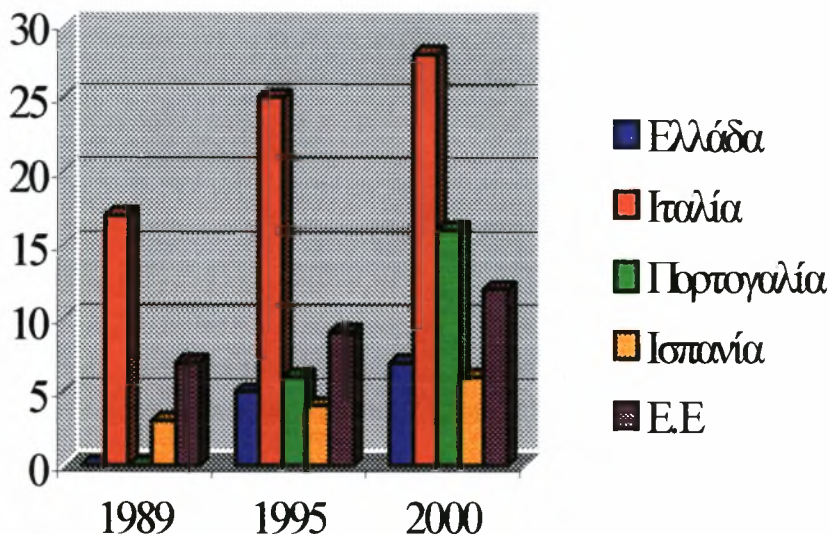
φυσικό αέριο παρουσιάζει συγκριτικά πλεονεκτήματα, όταν καταναλώνεται σε εναλλακτικές χρήσεις. Γι' αυτό η χρησιμοποίηση του στην ηλεκτροπαραγωγή πρέπει να επιτρέπεται μόνο σε περιπτώσεις τεχνικής και οικονομικής αναγκαιότητας ή σε περιπτώσεις που έχουν να κάνουν με την προστασία του περιβάλλοντος. Το παραπάνω γεγονός συντέλεσε στη μείωση της συμμετοχής του φυσικού αερίου στην ηλεκτροπαραγωγή. Σημειώνεται ότι η οδηγία αυτή αποσύρθηκε στις αρχές του 1991.



- **Σχήμα 2.3.2.1** Συμμετοχή μορφών ενέργειας στην ηλεκτροπαραγωγή [10].

Στο σχήμα 2.3.2.2 παρουσιάζεται το ποσοστό του φυσικού αερίου στο σύνολο της πρωτογενούς ενέργειας για ηλεκτροπαραγωγή σε χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, καθώς και στο σύνολο της. Το φυσικό αέριο χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό για ηλεκτροπαραγωγή στη Ιταλία σε ποσοστό 15%, με προοπτικές αύξησης στο 30%. Στο σύνολο της Ε.Ε. το ποσοστό χρησιμοποίησης του φυσικού αερίου θα ξεπεράσει το 12%, ενώ

εκτιμήσεις λένε για μεγαλύτερο ποσοστό.



Σχήμα 2.3.2.2 Συμμετοχή του φυσικού αερίου στην ηλεκτροπαραγωγή [10].

Γενικά, η περιβαλλοντική συμπεριφορά του αερίου σε σύγκριση με τον άνθρακα και το πετρέλαιο αναμένεται να ευνοήσει τη χρήση του στην ηλεκτροπαραγωγή για δύο κυρίως λόγους [12]:

- Το κόστος ελέγχου των εκπομπών για το SO_2 και τα NO_x είναι γενικά χαμηλό για το φυσικό αέριο. Πρώτον, γιατί δεν απαιτούνται συστήματα ελέγχου του SO_2 στις μονάδες αερίου, δεύτερον γιατί ο έλεγχος των NO_x με τεχνολογίες όπως η SCR (Selective Catalytic Reduction) είναι πιο δαπανηρός για τα άλλα καύσιμα.
- Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας μίας μονάδας φυσικού αερίου είναι λιγότερο πιθανό να χρειασθεί νέα επένδυση για έλεγχο των εκπομπών από ότι στις ανθρακικές και πετρελαϊκές μονάδες.

Το ευνοϊκό κλίμα που έχει διαμορφωθεί διεθνώς για την ενίσχυση του ρόλου του φυσικού αερίου στην ηλεκτροπαραγωγή

ενισχύει την απόφαση για εγκατάσταση μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με καύσιμο φυσικό αέριο.

Η εκμετάλλευση του φυσικού αερίου για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος έχει πολλά πλεονεκτήματα. Το φυσικό αέριο σαν καύσιμο στους αεροστροβίλους προσφέρει παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με βαθμό απόδοσης 53%, σε μονάδες συνδυασμένου κύκλου, σε σύγκριση με τις συμβατικές μονάδες που έχουν απόδοση 35–40%. Στη Βρετανία κατασκευάζεται σταθμός συνδυασμένου κύκλου 1350 MW με βαθμό απόδοσης 56%. Ένα ακόμα πλεονέκτημα του φυσικού αερίου είναι ότι οι μονάδες παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος με φυσικό αέριο απαιτούν μικρό κόστος εγκατάστασης. Για παράδειγμα, η εγκατάσταση μιας ηλεκτρικής μονάδας με φυσικό αέριο απαιτεί τα μισά κεφάλαια απ' ό,τι μιας ηλεκτρικής μονάδας με άνθρακα. Επίσης, λόγω του ότι παραπάνω μονάδα θεωρείται «καθαρή», οι μονάδες αυτές μπορούν να τοποθετηθούν κοντά στα αστικά κέντρα, μειώνοντας της απώλειες κατά τη μεταφορά ηλεκτρικού ρεύματος [13].

Το φυσικό αέριο βρίσκει ευρεία εφαρμογή στα συστήματα συμπαραγωγή ηλεκτρισμού και θερμότητας. Με τις μονάδες αυτές είναι δυνατόν ο συνολικός βαθμός απόδοσης στο σημείο κατανάλωσης να ανέλθει πάνω από 85%. Αντίθετα, στα συμβατικά συστήματα συμπαραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας ο βαθμός απόδοσης είναι περίπου 53%. Θεωρητικά η συμπαραγωγή μπορεί να επιτευχθεί και με άλλα ορυκτά καύσιμα. Λόγω όμως της τιμής του πετρελαίου και του αυξημένου κόστους εγκατάστασης και συντήρησης των συμβατικών μονάδων συμπαραγωγής, αλλά και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που δημιουργούν, η λειτουργία τους κρίνεται απαγορευτική. Έτσι το φυσικό αέριο εμφανίζεται ως η μόνη λύση για τη διάδοση των μονάδων συμπαραγωγής [13].

2.3.3 Το φυσικό αέριο στη χημική βιομηχανία

Η μεγάλη ποικιλία των προϊόντων της χημικής βιομηχανίας (υγρά καύσιμα, πρόσθετα καυσίμων, λιπαντικά, πλαστικά προϊόντα,

λιπάσματα, διαλυτικά χρώματα, συνθετικές πρωτεΐνες, συνθετικές ίνες, κόλλες κλπ) είναι αποτέλεσμα μιας σειράς ενδιάμεσων προϊόντων που παράγονται από τρεις βασικές πρώτες ύλες: το πετρέλαιο, τον άνθρακα και το φυσικό αέριο. Συγκεκριμένα, από το πετρέλαιο παράγεται το 60% περίπου των συνολικών ποσοτήτων των ενδιάμεσων προϊόντων (αιθυλένιο, προπυλένιο, αρωματικοί υδρογονάνθρακες), από τον άνθρακα το 10% και από το φυσικό αέριο το υπόλοιπο 30% με τη μορφή μεθανόλης (CH₃OH) και υδρογόνου, απαραίτητου για την παραγωγή αμμωνίας (NH₃) [2].

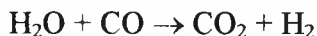
Οι χρησιμοποιούμενες μέθοδοι για τη χρήση του φυσικού αερίου στις χημικές βιομηχανίες περιλαμβάνουν ένα αρχικό στάδιο παραγωγής του λεγόμενου συνθετικού αερίου. Πρόκειται για μία διαδικασία που συνιστάται στη θερμική αντίδραση του μεθανίου του φυσικού αερίου με υδρατμούς παρουσία νικελίου που λειτουργεί σαν καταλύτης. Η αντίδραση του μεθανίου έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου (αέριο σύνθεσης) [2]:



Η παραπάνω αντίδραση είναι ενδόθερμη με αποτέλεσμα για την διεξαγωγή της να απαιτούνται μεγάλα ποσά θερμότητας. Πρακτικά, η διαδικασία παραγωγής αερίου σύνθεσης περιλαμβάνει τα εξής: θέρμανση σωλήνων που περιέχουν τον καταλύτη και τη διοχέτευση μέσα σε αυτούς του φυσικού αερίου και τον υδρατμών. Η διάμετρος κάθε σωλήνα είναι μικρή για καλύτερη μετάδοση θερμότητας, ενώ το μήκος του είναι σχετικά μεγάλο, ώστε να υπάρχει αρκετός χρόνος για την αποκατάσταση της επιθυμητής θερμοδυναμικής ισορροπίας. Μία βιομηχανική μονάδα παραγωγής αερίου σύνθεσης μπορεί να διαθέτει μέχρι και χίλιους τέτοιους σωλήνες. Η υψηλή θερμοκρασία (που φθάνει τους 900⁰C), η πίεση των αερίων (20 bar) και η παρουσία υδρογόνου αποτελούν ιδιαίτερα δύσκολες συνθήκες και απαιτούν πολύπλοκο εξοπλισμό, που συνεπάγεται αύξηση του

κόστους. Αυτό σημαίνει μεγάλη αρχική επένδυση και υψηλό κόστος λειτουργίας [2].

Επίσης κατά τη διεξαγωγή της παραπάνω αντίδρασης πραγματοποιούνται και άλλες αντιδράσεις, όπως αυτή του νερού με μονοξείδιο του άνθρακα που οδηγεί στην αύξηση της παραγωγής υδρογόνου:



Ανάλογα με την επιθυμητή χρήση του αερίου σύνθεσης (παραγωγή αμμωνίας, μεθανόλης), τροποποιείται κατάλληλα η πορεία της αντίδρασης με το διαχωρισμό των παραγόμενων προϊόντων και την ανακύκλωσή τους, ώστε να επιτευχθεί η κατάλληλη αναλογία υδρογόνου [2].

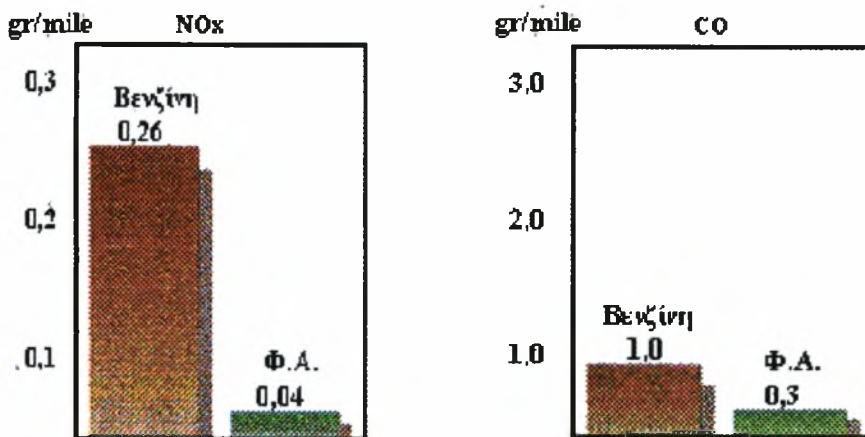
Το παραγόμενο υδρογόνο χρησιμεύει βασικά για την παραγωγή αμμωνίας, η οποία με τη σειρά της χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή λιπασμάτων. Η αγορά των λιπασμάτων δε φαίνεται ότι θα υποστεί μεγάλες διαφοροποιήσεις στο μέλλον και οι προβλέψεις που υπάρχουν μιλούν για σταθερότητα [2].

Από την άλλη πλευρά, από το μονοξείδιο του άνθρακα του αερίου σύνθεσης παράγεται η μεθανόλη που αποτελεί μετά την αμμωνία το δεύτερο πιο εμπορικό προϊόν. Η ιδιαίτερη σημασία που έχει αποκτήσει το προϊόν αυτό οφείλεται στην αυξανόμενη χρήση του στην παραγωγή υγρών καυσίμων και ιδιαίτερα των καυσίμων στα οποία υπάρχουν περιορισμοί όσον αναφορά την ποσότητα των περιεχομένων προσθέτων μολύβδου [2].

2.3.4 Το φυσικό αέριο σαν καύσιμο στα μέσα μεταφοράς

Πολλά είναι τα προβλήματα που σχετίζονται γενικότερα με τα μέσα μεταφοράς και τα οποία αντιμετωπίζονται από τέσσερις διαφορετικές κατευθύνσεις [7]:

- Εξέλιξη της τεχνολογίας στο σχεδιασμό αυτοκινήτων με στόχο την μείωση εκπομπών ρύπων, όπως οι καταλύτες, τα αυτοκίνητα χαμηλής κατανάλωσης.



Σχήμα 2.3.4.1 Εκπομπές σε οξείδια του αζώτου και μονοξείδιο του άνθρακα [4].

- Ελάττωση της χρήσης των Ι.Χ. αυτοκινήτων, με την παράλληλη ανάπτυξη των μέσων μαζικής μεταφοράς.
- Βελτίωση της ποιότητας των σημερινών καυσίμων.
- Χρησιμοποίηση οχημάτων που κινούνται με εναλλακτικά καύσιμα.

Σήμερα, η εφαρμογή του φυσικού αερίου στις μεταφορές προωθείται κυρίως για περιβαλλοντικούς λόγους, ιδιαίτερα στα μεγάλα αστικά κέντρα όπου παρουσιάζεται υψηλή ατμοσφαιρική ρύπανση και το γνωστό σε όλους νέφος. Το μεθάνιο, ως κύριο συστατικό του φυσικού αερίου, δεν επιδρά στη δημιουργία του νέφους. Η συγκέντρωση σε άλλες ενώσεις υδρογονανθράκων είναι επίσης σημαντικά χαμηλή και ιδιαίτερα σε σύγκριση με το πετρέλαιο κίνησης. Οι εκπομπές τοξικών ουσιών από αυτοκίνητα που

κινούνται με φυσικό αέριο, π.χ. NO_x, μονοξειδίο του άνθρακα και διοξειδίο του θείου, είναι εξαιρετικά χαμηλές (Σχήμα 2.3.4.1).

Όπως απέδειξαν πρόσφατες έρευνες έγκυρων αμερικανικών ινστιτούτων η συμβολή των εκπομπών, σε διοξειδίο του άνθρακα, αυτοκινήτων φυσικού αερίου είναι επίσης κατά 19% χαμηλότερη συγκριτικά με το πετρέλαιο κίνησης [7].

Η στάθμη θορύβου λεωφορείων φυσικού αερίου είναι χαμηλότερη σε σχέση με τα πετρελαιοκίνητα. Τα οχήματα φυσικού αερίου θεωρούνται επίσης υψηλής ασφάλειας ακόμη και στην περίπτωση τροχαίων ατυχημάτων.

Στην Ιταλία, όπου για πολλά χρόνια έχουν κινηθεί πάνω 250000 αυτοκίνητα και 5000 φορτηγά με φυσικό αέριο, δεν έχουν αναφερθεί περιπτώσεις πυρκαγιών ή εκρήξεων ως αποτέλεσμα τροχαίων ατυχημάτων [7].

Από όλα τα παραπάνω είναι σαφή τα πλεονεκτήματα του φυσικού αερίου έναντι του πετρελαίου κίνησης, ιδιαίτερα στα οχήματα δημόσια χρήσης: λεωφορεία, φορτηγά, για κυκλοφορία εντός αστικών κέντρων, όπου η χρήση του φυσικού αερίου είναι σημαντικά πιο οικονομική.

Βέβαια, εύλογα μπορεί να αναρωτηθεί κανείς πως γίνεται η αποθήκευση του φυσικού αερίου σε αυτά τα οχήματα. Η αποθήκευση του φυσικού αερίου στα οχήματα γίνεται σε ειδικές φιάλες υπό πίεση 200 bar. Η αυτονομία κίνησης είναι περίπου 200 με 250 km για επιβατικά αυτοκίνητα και 300 με 450 km για λεωφορεία. Οι φιάλες είναι από χάλυβα ή αλουμίνιο επενδεδυμένο με fiber glass. Η τροφοδοσία του καυσίμου στη μηχανή γίνεται με ειδικές διατάξεις μείωσης της πίεσης, ρύθμισης της θερμοκρασίας με εναλλαγή θερμότητας με το ψυκτικό υγρό του κινητήρα και ρύθμισης του λόγου καυσίμου-αέρα. Ο ανεφοδιασμός των οχημάτων φυσικού αερίου επιτυγχάνεται με παρεμβολή συμπιεστών, που συνδέουν το όχημα με το δίκτυο παροχής [14].



Σχήμα 2.3.4.2 Χρήση φυσικού αερίου σε λεωφορείο [7].

Χαρακτηριστικό της προοπτικής του φυσικού αερίου στον τομέα των μεταφορών είναι η πρόσφατη συζήτηση σχεδίου νόμου στη Ρωσία που απαιτεί μέχρι το 2005 30% των δημοσίων φορτηγών, 40% των λεωφορείων και το 18% των ΙΧ αυτοκινήτων να κινούνται με συμπιεσμένο φυσικό αέριο. Αυτή τη στιγμή σε 272 πόλεις της Ρωσίας και της Βαλτικής λειτουργούν 384 σταθμοί τροφοδοσίας φυσικού αερίου για αυτοκίνητα. Στην Καλιφόρνια έχει προγραμματισθεί μέχρι το 2000 η κίνηση με φυσικό αέριο του 25% των οχημάτων δημοσίας χρήσης, περίπου 125000 οχήματα με στόχο τη μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος [7].

2.3.5 Η κατανάλωση του φυσικού αερίου στην Ελλάδα

Στα επόμενα χρόνια η ελληνική βιομηχανία θα κληθεί και αυτή να προχωρήσει στην υλοποίηση εισαγωγής του φυσικού αερίου και να απολαύσει όλα τα προαναφερθέντα πλεονεκτήματα, που γενικότερα και ειδικότερα η χρήση αυτή θα προσφέρει.

Για το σκοπό αυτό η Δημόσια Επιχείρηση Φυσικού Αερίου (ΔΕΦΑ), πραγματοποίησε στο τέλος του 1989, έρευνα στο βιομηχανικό χώρο με στόχο τη συλλογή τεχνικοοικονομικών,

ενεργειακών στοιχείων που θα διευκολύνουν τη διείσδυση του φυσικού αερίου [9].

Πίνακας 2.3.5.1 Κατανομή κατανάλωσης καυσίμων ανά είδος καυσίμου [9].

<i>Είδος καυσίμου</i>	<i>Ποσοστό (%)</i>
<i>Στερεά καύσιμα</i>	50,3
Άνθρακας	46,4
Κωκ	3,9
<i>Υγρά καύσιμα</i>	48,6
Μαζούτ	42,4
Diesel	2,6
LPG	3,6
<i>Άλλα καύσιμα</i> (ΔΕΦΑ θερμικές χρήσεις ηλεκτρισμού)	1,1
<i>Σύνολο</i>	100,0

Ερευνήθηκαν 426 βιομηχανίες στην Αττική-Οινόφυτα, Θεσσαλονίκη, Λάρισα και Βόλο οι οποίες είχαν κατά τεκμήριο τις μεγαλύτερες ενεργειακές καταναλώσεις στις περιοχές αυτές.

Στον πίνακα 2.3.5.1 εμφανίζεται η κατανομή της κατανάλωσης ενέργειας, των βιομηχανιών της έρευνας ανά είδος καυσίμου.

Το μισό περίπου της κατανάλωσης αυτής (50,3%) προέρχεται από στερεά καύσιμα και όλο σχεδόν το υπόλοιπο (48,6%) από υγρά καύσιμα, στα οποία εξέχουσα θέση έχει το μαζούτ (42,4%).

Στον πίνακα 2.3.5.2 παρουσιάζεται η γεωγραφική κατανομή κατανάλωσης ενέργειας (εξαιρουμένων των στερεών καυσίμων που δύσκολα μπορούν να υποκατασταθούν από το φυσικό αέριο). Το 58% της κατανάλωσης πραγματοποιείται στην περιοχή Αττικής-Οινοφύτων, το 26% στη περιοχή Θεσσαλονίκης και το υπόλοιπο 16% στις περιοχές Λάρισας-Βόλου [9].

Πίνακας 2.3.5.2 Γεωγραφική κατανομή κατανάλωσης καυσίμων [9].

<i>Γεωγραφική περιοχή</i>	<i>Αριθμός βιομηχανιών</i>	<i>% συνολικού αριθμού βιομηχανιών</i>	<i>% συνολικής κατανάλωσης καυσίμου (χωρίς στερεά καύσιμα)</i>
Αττική – Οινόφυτα	249	58	56
Θεσσαλονίκη	111	26	25
Λάρισα	42	10	10
Βόλος	24	6	9
<i>Σύνολο</i>	426	100	100

Η ενεργειακή κατανομή των βιομηχανιών που ερευνήθηκαν ανά είδος βιομηχανικής δραστηριότητας περιέχεται στον πίνακα 2.3.5.3. Εδώ είναι εμφανείς οι ενεργοβόροι κλάδοι, όπως είναι ο κλάδος βασικής κατεργασίας μετάλλων, ο οποίος παρά το γεγονός ότι αριθμεί μόνο το 4% βιομηχανιών, καταναλώνει το 20% της συνολικής ενέργειας (εξαιρούνται τα στερεά καύσιμα) ή ο κλάδος παραγωγής κατασκευαστικών υλικών, που αριθμώντας το 11% των βιομηχανιών, καταναλώνει το 22% της ενέργειας [9].

Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι τρεις κλάδοι (χαρτοβιομηχανία, βασική μεταλλουργία, παρασκευή κατασκευαστικών υλικών) καταναλώνουν το μισό περίπου (52%) της ενέργειας περιλαμβάνοντας μόνο το 20% των βιομηχανιών [9].

Τέλος στον πίνακα 2.3.5.4 παρουσιάζεται η κατανομή της κατανάλωσης ενέργειας (χωρίς τα στερεά καύσιμα) ανά είδος θερμικής χρήσης. Περίπου η μισή ενέργεια (49,5%) καταναλώνεται σε λέβητες, δηλαδή σε έμμεσες θερμικές χρήσεις. Από τις άμεσες θερμικές χρήσεις σημαντική κατανάλωση είναι στους κλίβανους μετάλλων (12,3%), στους φούρνους τήξης γυαλιού (8,2%), στους άλλους φούρνους παραγωγής οικοδομικών υλικών (9,9%), στα ξηραντήρια και στους θερμαντήρες (7,6%) [9].

Πίνακας 2.3.5.3 Κατανομή κατανάλωσης ανά κλάδο βιομηχανίας [9].

<i>Δραστηριότητα</i>	<i>% συνολικού αριθμού βιομηχανιών</i>	<i>% συνολικής κατανάλωσης καυσίμου (χωρίς στερεά καύσιμα)</i>
Τρόφιμα – Ποτά	25	15
Κλωστοϋφαντουργία	23	17
Έτοιμα ενδύματα		
Χαρτί	5	10
Πλαστικά – Χημικά προϊόντα	11	11
Κατασκευαστικά υλικά	11	22
Βασικά μεταλλουργικά προϊόντα	4	20
Διάφορα	21	5
<i>Σύνολο</i>	100	100

Συνολικά η έρευνα στο βιομηχανικό χώρο επιβεβαίωσε έναν κανόνα που έχει διεθνή ισχύ: Ότι το 20% των βιομηχανιών καταναλώνουν το 80% της ενέργειας, δηλαδή οι λίγες βιομηχανίες καταναλώνουν την περισσότερη ενέργεια.

Η υποκατάσταση ηλεκτρικής ενέργειας από το φυσικό αέριο, κυρίως για τις οικιακές και για τις εμπορικές χρήσεις (θέρμανση νερού, μαγείρεμα), θα σημάνει σημαντική εξοικονόμηση πρωτογενούς ενέργειας εξαιτίας των απωλειών που συμβαίνουν κατά τη μετατροπή της θερμικής ενέργειας του καυσίμου σε ηλεκτρισμό και τη μεταφορά του ηλεκτρισμού στα αστικά κέντρα.

Η χρησιμοποίηση του φυσικού αερίου για παραγωγή ηλεκτρισμού σε μονάδες συνδυασμένου κύκλου θα έχει σαν αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση του βαθμού απόδοσης παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος, που θα φθάνει στα επίπεδα 50-55% έναντι 35 - 40% που έχουν οι συμβατικές μονάδες. Την τεχνολογία αυτή θα εφαρμόσουν οι σταθμοί που θα λειτουργήσουν στο Λαύριο, στη Φλώρινα και στη Θράκη [7].

Πίνακας 2.3.5.4 Κατανομή κατανάλωσης καυσίμου ανά είδος θερμικής χρήσης [9].

<i>Χρήση</i>	<i>% συνολικής κατανάλωσης καυσίμων (χωρίς στερεά καύσιμα)</i>
<i>Κατεργασία μετάλλων</i>	12,3
<i>Τήξη, διατήρηση σε τήξη</i>	2,4
<i>Αναθέρμανση</i>	7,2
<i>Άλλες θερμικές κατεργασίες</i>	2,7
<i>Κατασκευαστικά υλικά</i>	18,1
<i>Κλίβανοι τούβλων – κεραμιδιών</i>	5,9
<i>Κλίβανοι κεραμικών</i>	1,5
<i>Φούρνοι τήξης γυαλιού</i>	8,2
<i>Κλίβανοι άσβεστου</i>	2,0
<i>Άλλες θερμικές κατεργασίες</i>	0,5
<i>Ξηραντήρια – Θερμαντήρες αέρα</i>	7,6
<i>Λέβητες</i>	49,5
<i>Μεγάλης ισχύος (1000kW)</i>	46,5
<i>Μικρής, μεσαίας ισχύος (1000kW)</i>	3,0
<i>Άλλες χρήσεις / συσκευές</i>	12,5
<i>Σύνολο</i>	100,0

Το φυσικό αέριο εξαιτίας των καθαρών καυσαερίων του μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας σε ορισμένες βιομηχανικές εφαρμογές χωρίς την παρεμβολή εναλλακτών, που έχει ως αποτέλεσμα ενεργειακές απώλειες. Επίσης τα καυσαέρια του δεν περιέχουν διαβρωτικές ουσίες.

Εκτός από τη δυνατότητα χρήσεις τεχνολογιών υψηλής ενεργειακής απόδοσης σε διάφορους τομείς, το φυσικό αέριο θα δώσει τη δυνατότητα στις ήδη υπάρχουσες μονάδες παραγωγής αμμωνίας (ΒΦΛ, ΕΚΟ) να συνεχίσουν τη λειτουργία τους παράγοντας μία πρώτη ύλη απαραίτητη για το ελληνικό κλάδο λιπασμάτων. Παράλληλα, θα τονωθεί η ελληνική βιομηχανία, με την αντικατάσταση του μαζούτ με το σχετικά φτηνότερο φυσικό αέριο, ενώ θα δημιουργηθούν νέες βιομηχανικές δραστηριότητες στον

κλάδο των συσκευών που θα χρησιμοποιούν φυσικό αέριο [7].



Σχήμα 2.3.5.1 Προβλεπόμενη κατανομή της κατανάλωσης φυσικού αερίου ανά τομέα χρήσης στην Ελλάδα το 2020, έτος πλήρης ανάπτυξης του έργου [7].

Το φυσικό αέριο αποτελεί λοιπόν μία στρατηγική επιλογή, ώστε να υπάρξει σχετική σταδιακή ανεξάρτηση από το εισαγόμενο πετρέλαιο και επιπλέον συντελεί στη βελτίωση της ανταγωνιστικότητας της ελληνικής οικονομίας.

Η εξοικονόμηση της πρωτογενούς ενέργειας που προσφέρει το φυσικό αέριο, οι τεχνολογικές εξελίξεις που θα επακολουθήσουν και η βελτίωση των προϊόντων που θα προκύψουν θα δώσουν νέα ώθηση στην οικονομία και θα επιτρέψουν μία νέου τύπου ανάπτυξη στον άνθρωπο και στο περιβάλλον.

2.4 Φυσικό αέριο και περιβάλλον

Η συνεχής επιβάρυνση της ατμόσφαιρας από τους διάφορους ρύπους, που εκπέμπονται από διάφορες δραστηριότητες, οδηγεί σύμφωνα με τους επιστήμονες στη μακροχρόνια αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του περιβάλλοντος.

Παράγοντες που μπορούν να συμβάλλουν στην αναστροφή της παραπάνω τάσης είναι η προώθηση τεχνολογιών ελέγχου ρύπων ή η μετάβαση σε νέα καύσιμα πιο φιλικά στο περιβάλλον, όπως λ.χ. το φυσικό αέριο.

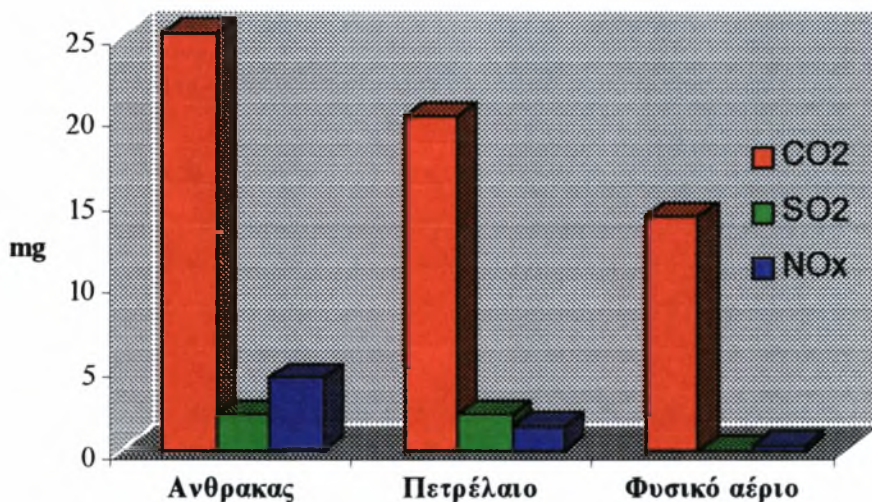
Ο έλεγχος των ρύπων αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα για το σχεδιασμό νέων συστημάτων καύσης. Το ερώτημα που τίθεται είναι ποιες ενώσεις χαρακτηρίζονται ως ρύπους. Σα ρύποι θεωρούνται τα οξείδια του θείου, οι άκαυστοι υδρογονάνθρακες, τα οξείδια του αζώτου, το μονοξείδιο του άνθρακα και τα αέρια που συντελούν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, όπως N_2O και κυρία το διοξείδιο του άνθρακα [15].

Οι πρωτογενείς ρύποι εκπέμπονται απευθείας από διάφορες δραστηριότητες και οι δευτερογενείς σχηματίζονται από τις αντιδράσεις των πρωτογενών ρύπων που πραγματοποιούνται στα διάφορα ατμοσφαιρικά στρώματα επηρεάζουν τη γλωρίδα και πανίδα με διάφορους τρόπους.

Έχοντας ορατή την απειλή της μεταβολής του κλίματος, η Ευρωπαϊκή Ένωση προχώρησε στη λήψη μιας σειράς μέτρων με τη βοήθεια των οποίων επιδιώκει τη μείωση εκπομπών CO_2 κατά 25% το έτος 2005, σύμφωνα με τις τιμές του 1987. Το φυσικό αέριο έρχεται να συμβάλλει στην επίτευξη του στόχου αυτού με αντικατάσταση των μονάδων εξωτερικής καύσης που χρησιμοποιούν πετρέλαιο και άνθρακα, επειδή εκπέμπει μειωμένους ρύπους. Η αντικατάσταση αυτή δεν αποτελεί σημαντική λύση με αποτέλεσμα να επιβάλλεται η αναζήτηση νέων τεχνολογιών καύσης, λ.χ. με την κατασκευή νέων καταλυτικών ή μη αντιδραστήρων. Η Ευρωπαϊκή Ένωση χρηματοδοτεί σε συνεργασία με βιομηχανίες επιστημονικά κέντρα για την ανάπτυξη τεχνολογιών καύσης [15]. Στο σχήμα 2.4.1 απεικονίζεται η σύγκριση της παραγωγής ρύπων του φυσικού αερίου, του πετρελαίου και του άνθρακα.

Οι εκπομπές σε μονοξείδιο του άνθρακα, υψηλών υδρογονανθράκων, διοξειδίου του θείου, σκόνη και κάπνα αποτελούν στο φυσικό αέριο παράγοντες που μπορούν να παραμεληθούν.

Εκπομπές ρύπων σε mg



Σχήμα 2.4.1 Εκπομπές ρύπων από διάφορα καύσιμα [15].

2.4.1 Βασικοί ρύποι από την καύση του φυσικού αερίου

Βασικοί ρύποι της καύση του φυσικού είναι τα οξείδια του αζώτου, το διοξείδιο του άνθρακα και το μονοξείδιο του άνθρακα.

α) Οξείδια του αζώτου

Τα οξείδια του αζώτου αποτελούν περισσότερο από το 10% των εκπεμπόμενων ετησίως ρυπαντών της ατμόσφαιρας. Τα οξείδια του αζώτου που δημιουργούνται από την καύση του φυσικού αερίου είναι το μονοξείδιο του αζώτου και διοξείδιο του αζώτου (NO και NO₂). Τα άτομα του αζώτου αντιδρούν, ως γνωστόν κατά τη διεργασία της καύσης, με τα άτομα του οξυγόνου για να παράγουν 8 δυνατούς συνδυασμούς ή μόρια, τα οποία και καλούνται και οξείδια του αζώτου [16].

Η ύπαρξη του μονοξειδίου του αζώτου (NO) στην ατμόσφαιρα αποτελεί μία σχετικά πρόσφατη ανακάλυψη. Το μονοξείδιο του αζώτου οξειδώνεται αργά από το οξυγόνο ή γρηγορότερα από το

όζον, με αποτέλεσμα να παράγεται διοξείδιο του αζώτου. Το διοξείδιο του αζώτου είναι τοξικό αέριο, με βαθιά κόκκινη απόχρωση και με χαρακτηριστική ενοχλητική οσμή νιτρικού οξέος. Σχηματίζεται κατά την καύση αζώτου και οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες (>1200°C) και όσο μεγαλύτερη η θερμοκρασία, τόσο μεγαλύτερη και η ποσότητα εκπομπής του [16].

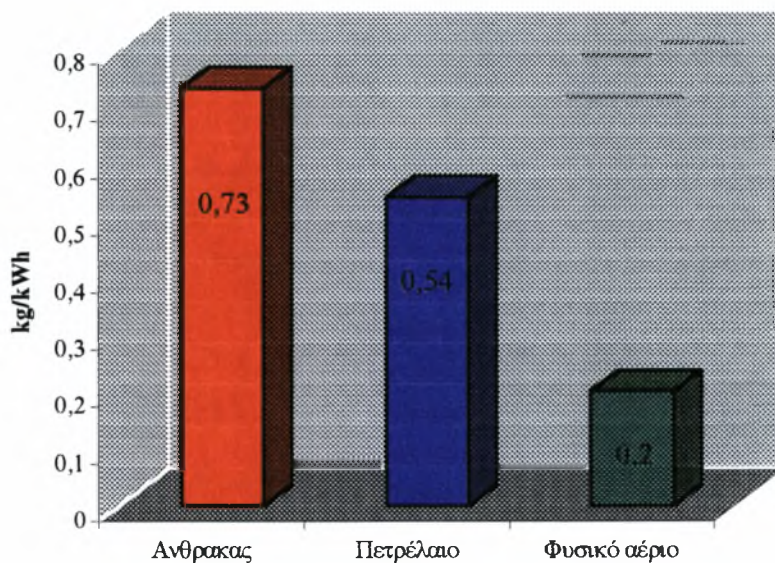
Το διοξείδιο του αζώτου είναι μια ουσία οξειδωτική με αποτέλεσμα τα μέταλλα να οξειδώνονται με μεγάλη ευκολία και να παρουσιάζουν σημάδια διάβρωσης. Επίσης αποτελεί τον καταλύτη των φωτοχημικών αντιδράσεων, οι οποίες οδηγούν στη δημιουργία αιθαλομίχλης.

β) Διοξείδιο του άνθρακα (CO₂)

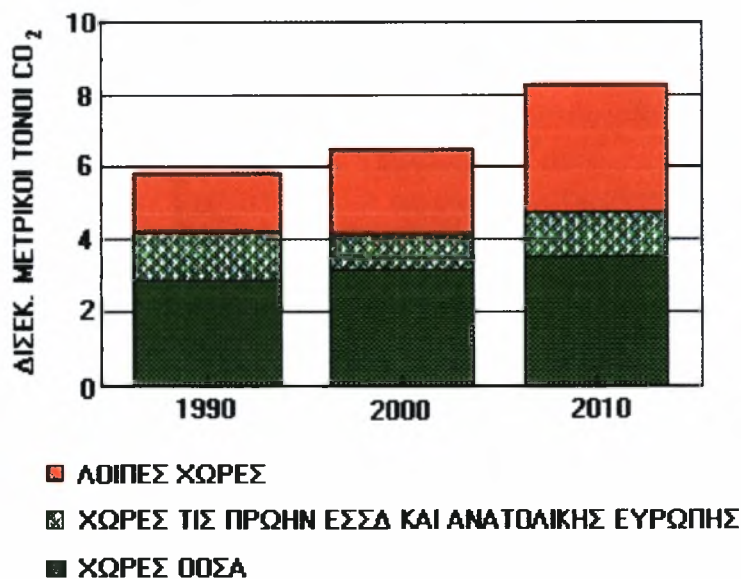
Το διοξείδιο του άνθρακα παράγεται από την καύση των καυσίμων όπως άνθρακας, πετρέλαιο και φυσικό αέριο. Ο άνθρακας που περιέχεται στο καύσιμο μετατρέπεται σε διοξείδιο του άνθρακα.

Πολλές εκθέσεις της Επιτροπής προστασίας περιβάλλοντος της Ευρωπαϊκής Ένωσης επισημαίνουν ότι το φαινόμενο του θερμοκηπίου οφείλεται στο CO₂ το οποίο συνεχώς αυξάνεται. Σε σύγκριση με το λιγνίτη και το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο διαθέτει την ευνοϊκή αναλογία άνθρακα με υδρογόνο (1 με 4) για το λόγο αυτό είναι μικρός ο σχηματισμός του διοξειδίου του άνθρακα (Σχήμα 2.4.1.1) [16].

Η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα αυξάνεται συνεχώς κατά σταθερό ποσοστό (Σχήμα 2.4.1.2). Από την αύξηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα είναι πιθανό να συμβούν ορισμένα φαινόμενα. Έτσι, σύμφωνα με τελευταίες μελέτες πιθανόν να επηρεάσει τη φωτοσύνθεση. Επίσης, όπως έχει αναφερθεί, έχει επίδραση στις γήινες κλιματολογικές συνθήκες εξαιτίας του γνωστού φαινομένου του θερμοκηπίου.



Σχήμα 2.4.1.1 Σχηματισμός εκπομπών CO₂ σε χιλιόγραμμα για κάθε παραγόμενη κιλοβατώρα ισχύος, για διάφορα καύσιμα [16].



Σχήμα 2.4.1.2 Πρόβλεψη εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα [11].

γ) Μονοξείδιο του άνθρακα (CO)

Το μονοξείδιο του άνθρακα παράγεται, ως γνωστόν, κατά την ατελή καύση ανθρακούχων καυσίμων. Η μεγαλύτερη πηγή μονοξειδίου του άνθρακα (CO) είναι οι μηχανές εσωτερικής καύσης με ποσοστό περίπου 75%. Είναι αέριο άχρωμο, άοσμο, διαλύεται ελάχιστα στο νερό και είναι αναφλέξιμο. Γενική άποψη των επιστημόνων είναι ότι πρέπει να περιοριστούν οι εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα από τις ανθρώπινες δραστηριότητες και κυρίως από τις μηχανές εσωτερικής καύσης, καθότι η περιεκτικότητα του στις πόλεις κυμαίνεται κατά μέσο ετήσιο όρο είναι 3-13 ppm, ενώ μακριά από αυτές η τιμή βρίσκεται στο 0,1 ppm περίπου. Η συμβολή του μονοξειδίου του άνθρακα στη δημιουργία της φωτοχημικής αιθάλης γίνεται σοβαρή, όταν η συγκέντρωση του υπερβαίνει τα 100 ppm [16].

Βιβλιογραφία

1. Διακουλάκη, Κ., “Περιβάλλον και φυσικό αέριο: Η περίπτωση του ελληνικού ενεργειακού συστήματος”, ΤΕΕ Αθήνα (1992).
2. Παπαθανάσης, Η., “Φυσικό αέριο – Ο μελλοντικός διάδοχος του πετρελαίου”, Περισκόπιο της Επιστήμης, Τεύχος 172 (1994).
3. Εγκυκλοπαίδεια Πάπυρους Λαρούς Μπριτάνικα.
4. Internet, www.naturalgas.org
5. Κροκίδης, Α., “Υγροποιημένο φυσικό αέριο”, ΔΕΠΑ Αθήνα (1991).
6. Preuss, Ul. and Baerns, M., “Chemical Technology of Natural Gas – Its Present State and Prospects”, Chem. Eng. Techn., 10, 97 (1987).
7. “Αφιέρωμα στο φυσικό αέριο”, Ενέργεια, Τεύχος 20 (1996).
8. Λέφας, Κ.Χ., “Εισαγωγή στην τεχνολογία του φυσικού αερίου”, Εκδόσεις Φοίβος (1993).

9. Πολυχρονίου, Γ., “Το φυσικό αέριο στη βιομηχανία – Εφαρμογές και τεχνολογικές εξελίξεις”, Ημερίδα για το φυσικό αέριο της δημοτικής επιχείρησης μελετών κατασκευών Βόλου, Βόλος (1992).
10. Μουρελάτος, Α., “Ηλεκτροπαραγωγή και φυσικό αέριο: Η περίπτωση του ελληνικού ενεργειακού συστήματος”, ΤΕΕ Αθήνα (1992).
11. OECD/IEA, Energy Policies of IEA Countries, OECD, Paris (1991).
12. OECD/IEA, Natural Gas Prospects and Policies, OECD, Paris (1991).
13. Καρδοματέας, Δ., “6+1 οφέλη από το έργο του φυσικού αερίου”, Ενέργεια, Οκτώβριος 1994.
14. Καρδοματέας, Δ., “Κίνηση με φυσικό αέριο”, Ενέργεια, Σεπτέμβριος 1998.
15. Ueberhorst, S., “Energietraeger Erdgas”, Verlag Moderne Industrie, Landsberg/Lech (1994).
16. Κιούρος, Ν., “Φυσικό αέριο”, Θεσσαλονίκη (1996).

3

ΣΤΕΡΕΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Η τεχνολογική ανάπτυξη των στερεών ηλεκτρολυτών τα τελευταία χρόνια οδήγησε στη μετάβαση της ηλεκτροχημικής τεχνολογίας από την υγρή στην στερεά κατάσταση. Ο M. Faraday παρατήρησε για πρώτη φορά το 1894 ότι ο στερεός φθοριούχος μόλυβδος, θερμαινόμενος μεταξύ 500-700°C, γίνεται εξαιρετικός αγωγός. Η αγωγιμότητά του αυτή αργότερα αποδείχτηκε ότι οφείλεται στην κίνηση ανιόντων F⁻ στο εσωτερικό του κρυσταλλικού πλέγματος.

Η ατομική θεωρία της ιοντικής αγωγιμότητας προωθήθηκε σημαντικά από τις πρωτοποριακές εργασίες των Joffe, Frenkel, Wagner, Schottky στη δεκαετία του '20 και στα τέλη της δεκαετίας του '30.

Σήμερα με τον όρο ηλεκτρολύτες ή ταχείς ιοντικοί αγωγοί ή ακόμη υπεριοντικοί αγωγοί περιγράφονται στερεά υλικά των οποίων η αγωγιμότητα οφείλεται είτε ολικά είτε μερικά σε μετακίνηση ιόντων. Τα είδη των ενώσεων αυτών ποικίλουν και μπορεί να είναι:

- Σκληρά πυρίμαχα υλικά π.χ. η ντοπαρισμένη ZrO₂,
- Διάφοροι ηλεκτρολύτες, πολυμερή κ.α.

Παρακάτω παρατίθενται τέσσερα βασικά κριτήρια τα οποία πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά το σχεδιασμό ενός στερεού ηλεκτρολύτη:

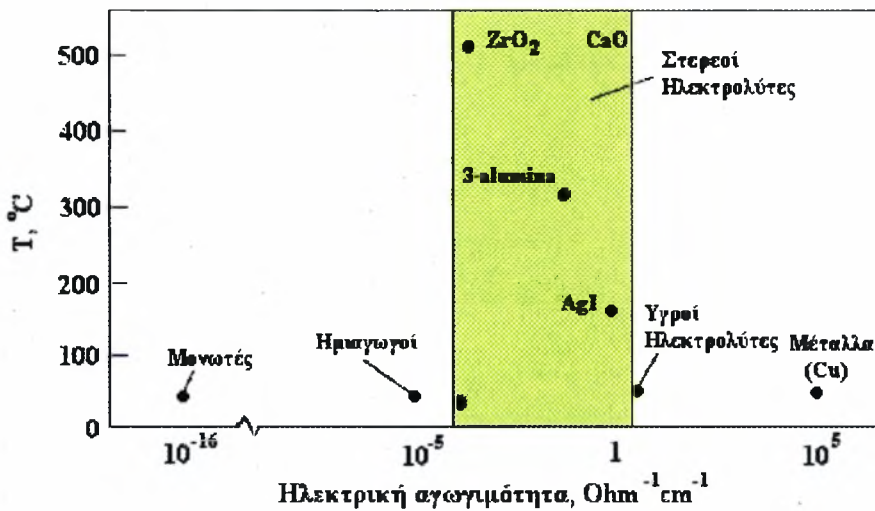
1. Η ιοντική αγωγιμότητα του στερεού ηλεκτρολύτη θα πρέπει είναι υψηλή, έτσι ώστε να είναι ανεκτές οι ωμικές αντιστάσεις που εμφανίζονται κάτω από συνθήκες φόρτισης.
2. Ο αριθμός ιοντικής μεταφοράς, t_i , πρέπει να πλησιάζει την μονάδα:

$$t_i = (\sigma_i / \sigma_{ολ}) \quad (1)$$

όπου $\sigma_{ολ}$ είναι το άθροισμα των αγωγιμοτήτων του συγκεκριμένου ιόντος που μετακινείται.

3. Ο στερεός ηλεκτρολύτης θα πρέπει να είναι χημικά αδρανής κάτω από τις συνθήκες εργασίας του και ιδιαίτερα κάτω από φόρτιση.
4. Τέλος, το κόστος παρασκευής του στερεού ηλεκτρολύτη θα πρέπει να είναι σχετικά χαμηλό.

Πρέπει να σημειωθεί ότι για να έχει πρακτική εφαρμογή ένας στερεός ηλεκτρολύτης θα πρέπει η ηλεκτρική του αγωγιμότητα να είναι μεγαλύτερη από $10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1 Χαρακτηριστικό διάγραμμα σύγκρισης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μεταξύ: ημιαγωγών, στερεών ηλεκτρολυτών, υγρών ηλεκτρολυτών και μετάλλων [1].

Όπως παρατηρεί κανείς από το σχήμα αυτό η αγωγιμότητα των στερεών ηλεκτρολυτών είναι μεγαλύτερη από αυτή των ημιαγωγών (10^{-5} - $10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), αλλά μικρότερη από την αντίστοιχη των μετάλλων (10 - $10^5 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Η αγωγιμότητα των στερεών ηλεκτρολυτών είναι συγκρίσιμη με αυτή των υδατικών διαλυμάτων. Η αιτία ύπαρξης της ιοντικής αγωγιμότητας στους στερεούς

ηλεκτρολύτες είναι η παρουσία σημειακών ιοντικών ανωμαλιών οι οποίες εμφανίζονται σχεδόν σε όλες τις θερμοκρασίες.

Για τους περισσότερους τύπους στερεών ηλεκτρολυτών η εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία περιγράφεται από την ακόλουθη ημιεμπειρική σχέση:

$$\sigma = (\sigma_0/T)\exp(-E/K_bT) \quad (2)$$

όπου με K_b παριστάνεται η σταθερά Boltzmann και με T η απόλυτη θερμοκρασία.

Ο όρος σ_0 εξαρτάται από το ιοντικό φορτίο, από τη συγκέντρωση των ευκίνητων ιόντων, από την συχνότητα μετακίνησης ενός ιόντος σε κάποια γειτονική θέση και από την απόσταση της ιοντικής μετατόπισης.

Τα καθαρά ιοντικά στερεά περιέχουν πολύ λίγες ηλεκτρονιακές αταξίες και έχουν πλατιά ενεργειακά απαγορευτικά χάσματα (Energy gaps) $E_g > 3\text{eV}$.

Πρακτικά για να είναι χρήσιμος ένας στερεός ηλεκτρολύτης, θα πρέπει ο λόγος της ιοντικής του αγωγιμότητας προς την ηλεκτρονιακή του αγωγιμότητα να είναι μεγαλύτερος από 100 [2].

Ο μηχανισμός της ιοντικής μεταφοράς στους στερεούς ηλεκτρολύτες σχετίζεται με το είδος αταξιών που υπάρχουν στο πλέγμα τους. Έτσι, στους στερεούς ηλεκτρολύτες με αταξίες Schottky, η μεταφορά του φορτίου οφείλεται κυρίως στην κίνηση κενών θέσεων δια μέσου του πλέγματος, με τη βοήθεια διαδοχικών μετακινήσεων ιόντων (ion hops) προς την αντίθετη κατεύθυνση. Θα πρέπει να τονισθεί ότι αυτός ο τύπος στερεών ηλεκτρολυτών έχει χαμηλή ιοντική αγωγιμότητα. Αντίθετα στους στερεούς ηλεκτρολύτες με αταξίες Frenkel η ιοντική αγωγιμότητα είναι πολύ μεγαλύτερη. Σε αυτούς η μεταφορά φορτίων γίνεται με μετακίνηση ιόντων διαμέσου ενδοπλεγματικών θέσεων. Ένα ιόν σε ενδοπλεγματική θέση έχει τη δυνατότητα είτε να μετακινηθεί σε γειτονική ενδοπλεγματική θέση, είτε να εκτοπίσει ένα γειτονικό ιόν, που

βρίσκεται σε κανονική πλεγματική θέση, υποχρεώνοντάς το να μετακινηθεί στη διπλανή ενδοπλεγματική θέση.

Πρέπει να αναφερθεί ότι υπάρχει μια κατηγορία στερεών ηλεκτρολυτών [3,4] στους οποίους η αταξία είναι τόσο έντονη ώστε ένα είδος ιόντων του πλέγματος να κατανέμεται τυχαία μεταξύ των πλεγματικών θέσεων. Έτσι αυτό το είδος των ιόντων συμπεριφέρεται σαν ρευστό που θα γέμιζε το χώρο μεταξύ των πλεγματικών θέσεων του άλλου τύπου ιόντων. Αυτοί οι στερεοί ηλεκτρολύτες ονομάζονται υπεριοντικοί αγωγοί (super-ionic conductors) και παρουσιάζουν την υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα [5]. Η συγκέντρωση των αταξιών στους αγωγούς αυτούς είναι της τάξης των 10^{22} cm^{-3} , περίπου δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από εκείνη των υπόλοιπων στερεών ηλεκτρολυτών.

3.1 Ταξινόμηση των στερεών ηλεκτρολυτών

Οι στερεοί ηλεκτρολύτες συνήθως ταξινομούνται με βάση το είδος του ιόντος που μεταφέρεται διαμέσου του κρυσταλλικού τους πλέγματος. Διακρίνονται σε:

α. Αγωγούς ιόντων K^+, Cs^+, Pd^+, Ti^+

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι υποκατεστημένες β^- και $\beta^{''}$ αλουμίνες οι οποίες παρουσιάζουν σημαντική αγωγιμότητα σε θερμοκρασίες 200-400°C [4,6].

β. Αγωγοί Ag^+, Cu^+

Οι αγωγοί Ag^+ είναι από τους πρώτους στερεούς ηλεκτρολύτες στους οποίους βρέθηκε ότι διατηρούν υψηλή ιοντική αγωγιμότητα ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου [3]. Από τους κυριότερους αγωγούς ιόντων Ag^+ είναι ο $\alpha\text{-AgI}$ και ο $\alpha\text{-Ag}_3\text{SI}$. Το βασικό τους μειονέκτημα, κατά κάποιο τρόπο, είναι ότι παρουσιάζουν υψηλή αγωγιμότητα σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Αντίθετα οι ενώσεις RbAg_4 , $\text{Ag}_{19}\text{I}_{15}\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ag}_7\text{I}_4\text{PO}_4$, $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$, $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{CrO}_4$, παρουσιάζουν την υψηλότερη αγωγιμότητά τους σε θερμοκρασία

δωματίου. Οι πρώτοι στερεοί ηλεκτρολύτες χαλκού με υψηλή ιοντική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου ανακαλύφθηκαν το 1973. Ο κυριότερος από αυτούς είναι ο $\text{CuBrC}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{CH}_3\text{Br}$.

γ. Αγωγοί ιόντων Na^+

Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν κυρίως οι υποκατεστημένες με Na^+ , β^- και β'^- -αλουμίνες, οι οποίες είναι ενώσεις μη στοιχειομετρικές με γενικό τύπο $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_{11}\text{O}_{7+x/2}$ (με x από 0,15-0,3) και $\text{Na}_{1+x}\text{M}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}$ αντίστοιχα, όπου M ένα δισθενές μέταλλο (π.χ. Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , κλπ.). Η αγωγιμότητά τους είναι σημαντική σε θερμοκρασία 300°C και χρησιμοποιούνται στις μπαταρίες Na-S [3,6].

δ. Αγωγοί Li^+ , H^+

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν στερεοί ηλεκτρολύτες πολυμερή, όπως είναι τα διαλύματα αλάτων αλκαλίων σε πολυαιθυλενοξείδιο. Ειδικά η αγωγιμότητα των αγωγών Li^+ είναι σημαντική και σε θερμοκρασία δωματίου. Τόσο οι στερεοί ηλεκτρολύτες αγωγοί ιόντων Li^+ όσο και οι αντίστοιχοι αγωγοί ιόντων H^+ χρησιμοποιούνται σε μπαταρίες ενέργειας υψηλής συχνότητας με μεγάλο χρόνο ζωής [4,6].

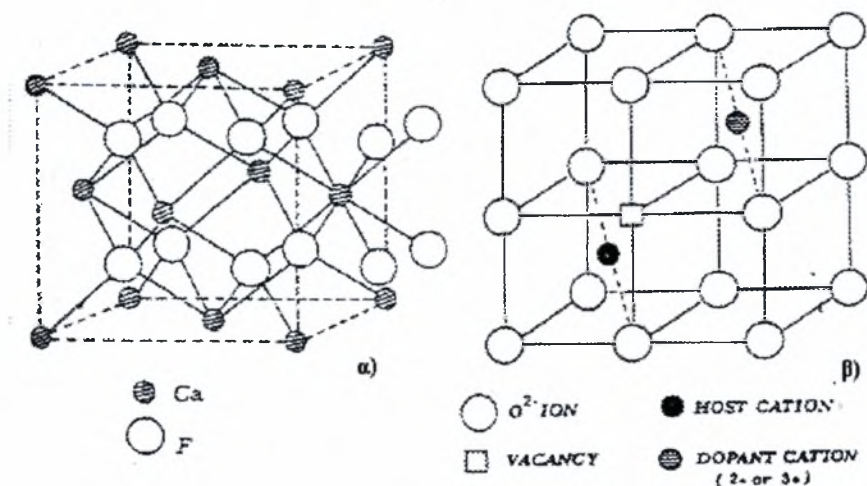
ε. Αγωγοί ιόντων οξυγόνου

Πρόκειται για στερεά διαλύματα οξειδίων δισθενών ή τρισθενών μετάλλων (π.χ. Y_2O_3 , CaO , Yb_2O_3) σε οξείδια τετρασθενών μετάλλων τα οποία κρυσταλλώνονται είτε στη δομή του φθορίτη, είτε στη διαταραγμένη δομή του φθορίτη (Σχήμα 3.1.1).

Για να αποτελέσουν χρήσιμους στερεούς ηλεκτρολύτες, το ποσοστό του οξειδίου κατώτερου σθένους πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 8-20%.

Η εισαγωγή των κατιόντων αυτών στο πλέγμα σταθεροποιεί την κυβική δομή του φθορίτη και οδηγεί έτσι στον σχηματισμό κενών θέσεων ανιόντων με αποτέλεσμα τη διατήρηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας του φορτίου [7]. Στην κατηγορία αυτή ανήκει και η

σταθεροποιημένη με 6-10% mole Ύττριας ή με 5-10% mole CaO, ζirkονία. Χρησιμοποιείται εμπορικά στους ανιχνευτές οξυγόνου των καυσαερίων των αυτοκινήτων. Παρουσιάζει δε σημαντική αγωγιμότητα μεταξύ 400 και 1200°C. Ακολουθεί μία περαιτέρω ανάλυση των αγωγών ιόντων οξυγόνου.



Σχήμα 3.1.1 Σχηματική αναπαράσταση α) της κρυσταλλικής δομής του φθορίτη (CaF₂) και β) της ημίσειας μοναδιαίας κυψελίδας ενός οξειδίου MO₂ με δομή φθορίτη, «ντοπαρισμένου» με κάποιο οξείδιο δισθενούς ή τρισθενούς μετάλλου [1].

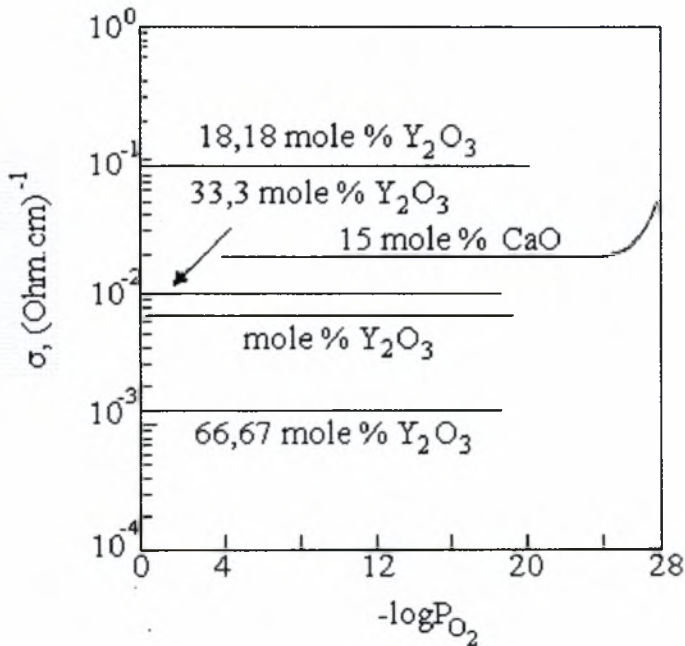
3.2 Στερεοί ηλεκτρολύτες σαν αγωγοί ιόντων οξυγόνου.

Τα τελευταία χρόνια ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζεται για τους στερεούς ηλεκτρολύτες αγωγούς ιόντων οξυγόνου και ιδιαίτερα για τις σταθεροποιημένες ζirkονία ZrO₂ και θόρια, ThO₂. Τα υλικά αυτά έχουν μελετηθεί περισσότερο απ' όλα τα υπόλοιπα και αποδείχθηκαν κατάλληλα για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Οι στερεοί ηλεκτρολύτες που στηρίζονται στην ZrO₂ έχουν μεγαλύτερη ιοντική αγωγιμότητα [8], ενώ εκείνοι που στηρίζονται στην ThO₂ παρουσιάζουν σαφώς μεγαλύτερη θερμοδυναμική σταθερότητα και είναι χρήσιμοι για εφαρμογές σε χαμηλές πιέσεις.

Ο Nerst στις αρχές του αιώνα (1899) ανακάλυψε, για πρώτη φορά, τις ηλεκτρολυτικές ιδιότητες της σταθεροποιημένης με Ύττρια

ζιρκονίας, YSZ. Ο Wagner όμως (1943) ήταν αυτός που καθόρισε τον χαρακτήρα των πλεγματικών αταξιών της. Λεπτομερείς μελέτες της ισορροπίας των ιοντικών ατελειών και της ιοντικής αγωγιμότητας έδειξαν στη συνέχεια ότι αυτές εξαρτώνται από:

- α) τη σύνθεση και τη συγκέντρωση του «dopant»
- β) τη θερμοκρασία
- γ) τη μερική πίεση του οξυγόνου
- δ) τη συχνότητα των ηλεκτρικών πεδίων εργασίας.



Σχήμα 3.2.1 Εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας σ , στερεών ηλεκτρολυτών αγωγών ιόντων οξυγόνου από την μερική πίεση του οξυγόνου, P_{O_2} [1].

Μερικά από τα πιο σημαντικά λειτουργικά χαρακτηριστικά της ιοντικής αγωγιμότητας της YSZ είναι τα εξής:

- α) Ακολουθεί συμπεριφορά Arrhenius και για ένα μεγάλο θερμοκρασιακό διάστημα η ενέργεια ενεργοποίησης είναι $\sim 1\text{eV}$ (Σχήμα 3.2.1).

β) Για ένα μεγάλο επίσης θερμοκρασιακό διάστημα η ιοντική της αγωγιμότητα παραμένει ανεξάρτητη από τη μερική πίεση του οξυγόνου.

Εκτός από την YSZ, η ομάδα των ηλεκτρολυτών αυτών περιλαμβάνει κυρίως στερεά διαλύματα οξειδίων δισθενών ή τρισθενών μετάλλων όπως CaO , La_2O_3 , Yb_2O_3 κλπ σε οξειδία τετρασθενών μετάλλων όπως ZrO_2 , ThO_2 , CeO_2 κλπ.

Αξίζει δε να τονισθεί ότι αυτά τα τελευταία από μόνα τους περιέχουν ένα μικρό ποσοστό αταξιών, το οποίο αποτελούν κυρίως μικρές συγκεντρώσεις οπών οξυγόνου και ηλεκτρονίων.

Στον πίνακα 3.2.1 συνοψίζονται οι ηλεκτρικές ιδιότητες ορισμένων από τους κυριότερους στερεούς ηλεκτρολύτες αγωγούς ιόντων οξυγόνου [1].

Οι ενώσεις αυτές κρυσταλλώνονται στην κρυσταλλική δομή του φθορίτη, στην οποία τα κατιόντα βρίσκονται σε εδροκεντρωμένη κυβική διάταξη με τα ανιόντα του οξυγόνου να καταλαμβάνουν τις τετραεδρικές θέσεις (Σχήμα 3.1.1β). Η δομή αυτή παρουσιάζει μεγάλα ενδοπλεγματικά κενά γεγονός που επιτρέπει την εύκολη μετατόπιση των ιόντων. Η διάχυση των ιόντων οξυγόνου είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από εκείνη των κατιόντων. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στις διαφορές των ιοντικών τους ακτίνων.

Το ιοντικό είδος στο οποίο οφείλεται κύρια η μεταφορά φορτίου στα στερεά αυτά είναι το O^{2-} . Η μεταφορά του ανιόντος αυτού γίνεται διαμέσου φορτισμένων κενών θέσεων οξυγόνου, V_o , που υπάρχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα του. Τέτοιες κενές θέσεις ιόντων οξυγόνου δημιουργούνται με μεταπήδηση ιόντων O^{2-} του πλέγματος σε ενδοπλεγματικές θέσεις, η δε συγκέντρωσή τους καθορίζεται από την ακόλουθη ισορροπία:



στην οποία χρησιμοποιούνται οι συμβολισμοί των Kroger-Vink για το οξυγόνο του πλέγματος, O_o^x , για τις κενές θέσεις ιόντων οξυγόνου

στο πλέγμα, V_o , και για τα ιόντα οξυγόνου σε ενδοπλεγματικές θέσεις, O_i^{2-} .

Πίνακας 3.2.1 Ηλεκτρικές ιδιότητες ορισμένων στερεών ηλεκτρολυτών, αγωγών ιόντων οξυγόνου [1].

Στερεός ηλεκτρολύτης	Ιοντική αγωγιμότητα στους 900°C ($\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Ενέργεια ενεργοποίησης, eV
$\text{ZrO}_2 + 12 \text{ mol \% CaO}$	$7,2 \times 10^{-6}$	1,1
$\text{ZrO}_2 + 9 \text{ mol \% Y}_2\text{O}_3$	$1,8 \times 10^{-4}$	0,8
$\text{ZrO}_2 + 10 \text{ mol \% Sm}_2\text{O}_3$	$2,57 \times 10^{-5}$	0,95
$\text{ZrO}_2 + 8 \text{ mol \% Yb}_2\text{O}_3$	$1,98 \times 10^{-4}$	0,75
$\text{ZrO}_2 + 10 \text{ mol \% Sc}_2\text{O}_3$	$1,27 \times 10^{-3}$	0,65
$\text{ThO}_2 + 8 \text{ mol \% Y}_2\text{O}_3$	$6,29 \times 10^{-7}$	1,1
$\text{ThO}_2 + 5 \text{ mol \% CaO}$	$6,16 \times 10^{-8}$	1,1
$\text{CeO}_2 + 11 \text{ mol \% La}_2\text{O}_3$	$4,91 \times 10^{-5}$	0,91
$\text{CeO}_2 + 15 \text{ mol \% CaO}$	$5,63 \times 10^{-5}$	0,75
$\text{HfO}_2 + 8 \text{ mol \% Y}_2\text{O}_3$	$3,8 \times 10^{-6}$	1,1
$\text{HfO}_2 + 12 \text{ mol \% CaO}$	$4,57 \times 10^{-8}$	1,4

Με τη διάλυση στα οξείδια αυτά οξειδίων χαμηλότερου σθένους, δηλαδή με «ντοπάρισμα» ή καλύτερα με σταθεροποίησή τους, γίνεται η αντικατάσταση των κατιόντων τους από κατιόντα χαμηλότερου σθένους, π.χ. αντικατάσταση Zr^{+4} από Y^{+3} , οπότε αυξάνει ο αριθμός κενών θέσεων ιόντων οξυγόνου, ενώ ταυτόχρονα μειώνεται ο αριθμός των ιόντων οξυγόνου σε ενδοπλεγματικές θέσεις, έτσι ώστε να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα. Για κάθε δισθενές κατιόν ή για κάθε δύο τρισθενή κατιόντα, που αντικαθιστούν ένα τετρασθενές κατιόν στο πλέγμα, δημιουργείται μία κενή θέση ιόντος οξυγόνου όπως συμβαίνει στην περίπτωση της σταθεροποιημένης με οξείδιο του υτρίου ζirkονίας σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:



Η αύξηση της συγκέντρωσης των κενών θέσεων ιόντων οξυγόνου οδηγεί σε μεγάλη αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας.

Η προσθήκη του ακριβούς ποσοστού του οξειδίου του μετάλλου με το χαμηλότερο σθένος, εκτός από την αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας, προκαλεί και σταθεροποίηση της κρυσταλλικής δομής του φθορίτη σε οξειδία όπως η ZrO_2 που σε συνηθισμένη θερμοκρασία δεν έχουν τη δομή αυτή.

Για παράδειγμα η ζirkονία κρυσταλλώνεται στη δομή του φθορίτη μόνο πάνω από τους $2300^\circ C$, ενώ παρουσιάζεται ασταθής σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Τέλος, θα πρέπει να τονιστεί ότι στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε ζirkονία σταθεροποιημένη με 8% moles Y_2O_3 . Αυτός ο στερεός ηλεκτρολύτης δεν παρουσιάζει την υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα σε σχέση με άλλους, πλην όμως προτιμήθηκε για τα ακόλουθα πλεονεκτήματα:

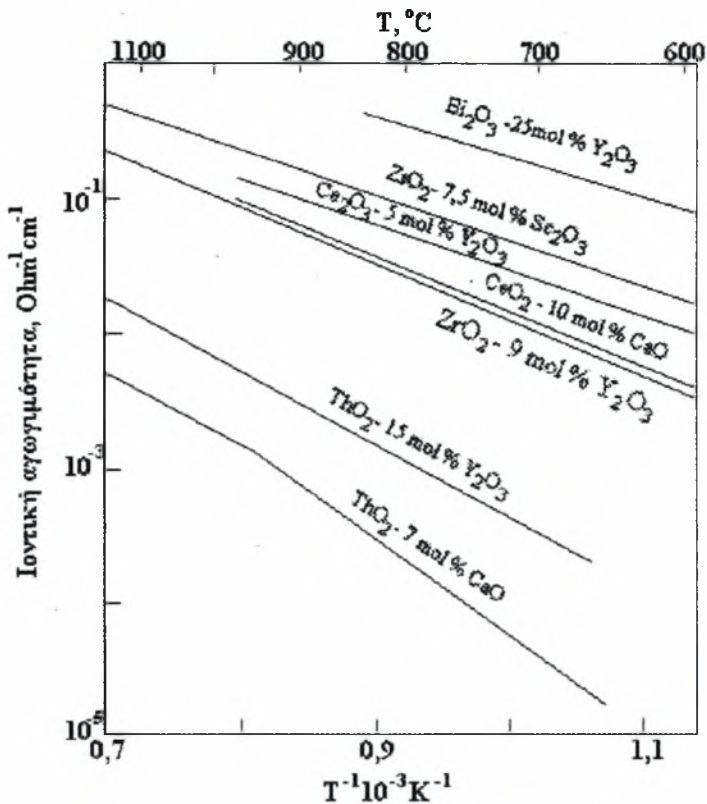
α) Παρουσιάζει σχετικά υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, η οποία για θερμοκρασίες από $300-1200^\circ C$ υπολογίζεται με καλή προσέγγιση από την ακόλουθη σχέση:

$$K = 240 \exp(-9700/T) \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad (5)$$

Η εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας από την θερμοκρασία για τους κυριότερους στερεούς αγωγούς ιόντων οξυγόνου παρουσιάζεται στο σχήμα 3.2.2.

β) Έχει καλή μηχανική και χημική σταθερότητα ακόμη και σε συνθήκες φόρτισης.

γ) Είναι σχετικά φθηνός.



Σχήμα 3.2.2 Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας σ , των κυριότερων στερεών ηλεκτρολυτών αγωγών ιόντων οξυγόνου, O^{2-} [1].

3.3 Κινητική ηλεκτροχημικών στοιχείων στερεού ηλεκτρολύτη

Μια γενική θεωρία, η οποία είναι ευρέως αποδεκτή στη μελέτη αερίων διαλυμάτων, έχει αναπτυχθεί για αντίδραση πολλαπλών σταδίων στην οποία ένα από τα στάδια είναι αυτό που προσδιορίζει την ταχύτητα και τα άλλα θεωρούνται ότι βρίσκονται σε ηλεκτροχημική ισορροπία. Σ' αυτήν τη θεωρία, η συσχέτιση μεταξύ της υπέρτασης του ηλεκτροδίου η και του εφαρμοζόμενου ρεύματος I για μία αντίδραση μεταφοράς φορτίου περιγράφεται από την εξίσωση Butler-Volmer:

$$I = I_0 \left[e^{\frac{\alpha_a F \eta_j}{RT}} - e^{\frac{-\alpha_c F \eta_j}{RT}} \right] \quad (6)$$

στην οποία συμβολίζονται με:

I : η πυκνότητα ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρόδιο j

I_0 : η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής

α_a, α_c : ο ανοδικός και καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου

T : η απόλυτη θερμοκρασία σε K

F : η σταθερά του Faraday

R : η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

3.3.1 Υπέρταση, η

Θεωρούμε ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο στερεού καταλύτη του τύπου:



που διαρρέετε από ρεύμα. Η διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται μεταξύ των ηλεκτροδίων του στοιχείου διαφέρει από εκείνη του ανοικτού κυκλώματος. Η διαφορά αυτή οφείλεται κυρίως σε αντιστάσεις στη μεταφορά μάζας και φορτίου αλλά και σε ηλεκτρικές αντιστάσεις ωμικής φύσεως.

Έτσι η διαφορά δυναμικού ανοικτού κυκλώματος V_{WR}^0 (δυναμικό ισορροπίας) από το δυναμικό του ηλεκτροχημικού στοιχείου V_{WR} , όταν αυτό διαρρέετε από ρεύμα, ονομάζεται υπέρταση, η και εκφράζεται ποσοτικά από τη σχέση:

$$H = V_{WR} - V_{WR0} \quad (7)$$

Σύμφωνα λοιπόν με τα προηγούμενα η υπέρταση η υπέρταση ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου είναι δυνατό να θεωρηθεί σαν το άθροισμα των εξής, επιμέρους, όρων:

α) της υπέρτασης ενεργοποίησης (activation overpotential), η_{act} , η οποία οφείλεται σε αργές αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια ,

β) της υπέρτατης συγκέντρωσης (concentration overpotential), $\eta_{conc.}$, η οποία οφείλεται: i) στην ηλεκτρονιακή αντίσταση των ηλεκτροδίων, ii) στις αντιστάσεις επαφών και iii) στην ιοντική αντίσταση του ηλεκτρολύτη. Η ωμική υπέρταση ισούται με το γινόμενο της έντασης I , του ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτροχημικό στοιχείο, επί τη συνολική ωμική αντίσταση, R_T , του στοιχείου. Έτσι λοιπόν μπορεί να διατυπωθεί η ακόλουθη σχέση:

$$\eta = \eta_{act} + \eta_{conc.} + \eta_o \quad (8)$$

Ανάλογα με τα προηγούμενα ορίζεται η υπέρταση, η_j , ενός μεμονωμένου ηλεκτροδίου, $V_{eq,j}$ και του δυναμικού του, V_j , όταν αυτό διαρρέετε από ρεύμα I :

$$\eta_j = V_j - V_{eq,j} \quad (9)$$

όπου ο δείκτης j αναφέρεται σε συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο.

Κατ' αναλογία, η υπέρταση του η_j ηλεκτροδίου μπορεί να θεωρηθεί σαν άθροισμα τριών επιμέρους όρων: της υπέρτασης ενεργοποίησης $\eta_{act,j}$, της υπέρτασης συγκέντρωσης $\eta_{conc.,j}$ και της ωμικής υπέρτασης $\eta_{o,j}$ του ηλεκτροδίου.

Σε απόλυτη τιμή, η συνολική υπέρταση του ηλεκτροχημικού στοιχείου είναι ίση με το άθροισμα των απόλυτων τιμών των υπερτάσεων των ηλεκτροδίων του και της ωμικής πτώσης τάσης:

$$|\eta| = |\eta_a| + |\eta_c| + |IR_e| \quad (10)$$

όπου με a και c δηλώνονται αντίστοιχα η άνοδος και η κάθοδος και με R_e συμβολίζεται η ιοντική αντίσταση του ηλεκτρολύτη.

Στα ηλεκτροχημικά στοιχεία στερεού ηλεκτρολύτη, που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες, έχει βρεθεί ότι οι αντιστάσεις

στη μεταφορά μάζας είναι σχετικά μικρές. Επίσης για όχι υπερβολικά υψηλές τιμές ρεύματος η υπέρταση συγκέντρωσης μπορεί να αγνοηθεί συγκρινόμενη με τις άλλες δύο μορφές υπέρτασης [7]. Μπορεί λοιπόν να θεωρηθεί [9] στα στοιχεία αυτά, δεδομένου ότι οι διεργασίες ιοντικής μεταφοράς μέσα στον ηλεκτρολύτη είναι πολύ γρήγορες, ότι η υπέρταση ενεργοποίησης συνεισφέρει κυρίως στη συνολική υπέρταση του στοιχείου.

3.3.2 Πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής I_0

Η ποσότητα I_0 είναι η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής η οποία δίνεται ως:

$$I_{0,a} = nFk_{r,a}[B_1]^{b_1}[B_2]^{b_2} \dots \exp(\alpha_a F \Delta\phi / RT)$$

$$I_{0,c} = nFk_{r,c}[A_1]^{a_1}[A_2]^{a_2} \dots \exp(\alpha_c F \Delta\phi / RT) \quad (11)$$

όπου k_r η σταθερά της αντίδρασης οξειδωσης (α : άνοδος) ή της αντίδρασης αναγωγής (c : κάθοδος), $[B_i]$ και $[A_i]$ αντιπροσωπεύουν τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων στην άνοδο και κάθοδο αντίστοιχα, $b_1, b_2, \dots, a_1, a_2, \dots$ ανταποκρίνονται στις τάξεις της αντίδρασης και $\Delta\phi$ το δυναμικό ισορροπίας μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη το οποίο προσδιορίζεται από την ολική αντίδραση.

Η παράμετρος I_0 είναι μία από τις σημαντικότερες της ηλεκτροχημείας στερεάς κατάστασης. Αυτή αποτελεί μέτρο της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας της τριεπιφάνειας καταλύτη – στερεού ηλεκτρολύτη – αέριας φάσης. Έχει βρεθεί ότι η ποσότητα I_0 είναι ανάλογη με το μήκος l της τριεπιφάνειας και εξαρτάται από:

1. τη φύση του ηλεκτροδίου (μέγεθος κόκκων, πορώδες, κλπ.),
2. την κάλυψη του ηλεκτροδίου από τα ροφημένα είδη,
3. τη θερμοκρασία λειτουργίας και την αέρια σύσταση που περιβάλλει το ηλεκτρόδιο και
4. την αντίδραση που λαμβάνει χώρα [10-14].

Έτσι μεγάλη τιμή του I_0 σημαίνει πολύ μικρή αντίσταση στη μεταφορά του φορτίου ή με άλλα λόγια μικρή πολωσιμότητα του ηλεκτροδίου.

3.3.3 Συντελεστές μεταφοράς φορτίου α_a, α_c

Οι όροι ανοδικός και καθοδικός, που χρησιμοποιούνται για τους συντελεστές μεταφοράς φορτίου, αναφέρονται στην αντίδραση ηλεκτρονίωσης και αποηλεκτρονίωσης, αντίστοιχα, για το συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο.

Οι συντελεστές αυτοί είναι ανεξάρτητοι της συγκέντρωσης των αντιδρώντων και της θερμοκρασίας, ενώ οι τιμές του καθορίζουν το συνολικό μηχανισμό μεταφοράς φορτίου στο ηλεκτρόδιο, συμπεριλαμβανομένων και των, καθαρά, χημικών βημάτων. Είναι φανερό λοιπόν ότι ο ακριβής προσδιορισμός τους βοηθά στη μοντελοποίηση του μηχανισμού των ηλεκτροχημικών φαινομένων που εμφανίζονται στο ηλεκτρόδιο.

Ο ανοδικός και ο καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου δίνονται αντίστοιχα από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\alpha_0 = \gamma_a / \nu + \gamma - \gamma\beta \quad (12)$$

$$\alpha_c = \gamma_c / \nu + \gamma\beta \quad (13)$$

όπου, γ_c : είναι ο αριθμός φορτίων που μεταφέρονται πριν το ρυθμορυθμιστικό βήμα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης.

γ_a : είναι ο αριθμός των φορτίων που μεταφέρονται μετά το ρυθμορυθμιστικό βήμα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης

β : είναι ο συντελεστής μεταφοράς φορτίου (συνήθως λαμβάνεται ίσος με $1/2$)

γ : είναι ο αριθμός των φορτίων που μεταφέρονται στο ρυθμορυθμιστικό βήμα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης

v : είναι ο αριθμός των επαναλήψεων του ρυθμορυθμιστικού βήματος προκειμένου να συμπληρωθεί ένας κύκλος αντίδρασης.

Τέλος ο συνολικός αριθμός, z , των μεταφερόμενων φορτίων για μία αντίδραση δίνεται από τη σχέση.

$$z = \gamma_a + \gamma_c + \gamma_v \quad (14)$$

Συνδυάζοντας τις σχέσεις (12), (13), (14) καταλήγει κανείς στην εξίσωση:

$$\alpha_a + \alpha_c = z/\gamma_v \quad (15)$$

3.3.4 Συσχέτιση της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής I_0 με τους συντελεστές μεταφοράς α_a, α_c .

Η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής στην ισορροπία εξαρτάται από τη μερική πίεση του οξυγόνου P_{O_2} με τον εξής τρόπο [10-15]:

$$I_0 \propto (P_{O_2})^m \quad (16)$$

Η εξάρτηση της μερικής πίεσης του οξυγόνου από το I_0 σχετίζεται με το αν τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται, στο προσδιορίζον στάδιο του ρυθμού, σε ατομικό ή μοριακό οξυγόνο. Εξαρτώμενες από τις δύο αυτές πιθανότητες, οι ακόλουθες εξισώσεις δίνουν τη συσχέτιση του m με τους πραγματικούς συντελεστές μεταφοράς φορτίου:

$$m = \frac{\alpha_a}{2(\alpha_a + \alpha_c)} \quad (\text{για ατομικό οξυγόνο}) \quad (17)$$

$$m = \frac{\alpha_a}{2(\alpha_a + \alpha_c)} \quad (\text{για μοριακό οξυγόνο}) \quad (18)$$

Για τις δύο τελευταίες εξισώσεις γίνεται η υπόθεση ότι το κλάσμα της κάλυψης από τα προσροφημένα είδη οξυγόνου είναι μικρό.

3.3.5 Οριακές περιπτώσεις της εξίσωσης Butler-Volmer

Στην περίπτωση πολύ μεγάλων ή πολύ μικρών (σε απόλυτη τιμή) υπερτάσεων η εξίσωση Butler-Volmer καταλήγει σε οριακές τιμές [16]. Για μικρές τιμές υπερτάσεως η πυκνότητα ρεύματος είναι γραμμική συνάρτηση αυτής, ενώ για μεγάλες τιμές υπερτάσεως η συνάρτηση καθίσταται εκθετική.

Για $x \ll 1$ η εκθετική συνάρτηση μπορεί να αναπτυχθεί σε σειρά Mac-Laurin και να παραλειφθούν όλοι οι όροι πέρα από το δεύτερο οπότε $e^x \equiv 1+x$. Αναλόγως για $F|n_j| \ll 1$, δηλαδή για $|n_j| \ll RT/F$ οι εκθετικές συναρτήσεις δίνουν:

$$I = I_o \left\{ \left(1 + \frac{\alpha_a F \eta_j}{RT} \right) - \left(1 - \frac{\alpha_c F \eta_j}{RT} \right) \right\}$$

και μετά την εκτέλεση πράξεων:

$$I = I_o \frac{(\alpha_a + \alpha_c) F \eta_j}{RT} \quad (19)$$

Συνεπώς για μικρές τιμές υπερτάσεως η εξίσωση Butler-Volmer καταλήγει στην παρακάτω γραμμική εξίσωση.

Στην περιοχή των μεγάλων τιμών της n_j έχουμε: $F|n_j| \gg 1$, δηλαδή $|n_j| \gg RT/F$. Έτσι ο δεύτερος όρος (όταν n_j είναι θετική) ή ο πρώτος όρος (όταν n_j είναι αρνητική) του δεξιού μέλους της εξίσωσης Butler-Volmer γίνεται αμελητέος συγκρινόμενος με τον άλλο όρο και μπορεί να παραλειφθεί. Έχουμε λοιπόν:

$$\text{Για } n > 0 \text{ (Ανοδική αντίδραση)} \quad I = I_o e^{\frac{\alpha_a F \eta_j}{RT}} \quad (20)$$

$$\text{Για } n < 0 \text{ (Καθοδική αντίδραση)} \quad I = I_o e^{\frac{\alpha_c F \eta_j}{RT}} \quad (21)$$

Παρατηρούμε ότι η εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος είναι απλή εκθετική. Οι εξισώσεις (20) και (21) μπορούν να μετατραπούν σε γραμμικές με λογαρίθμηση:

$$\begin{aligned} \text{Ανοδική} \quad \ln I &= \ln I_0 + \frac{\alpha_a F}{RT} \eta_j \\ \text{ή} \quad \eta_j &= -\frac{RT}{\alpha_a F} \ln I_0 + \frac{RT}{\alpha_a F} \ln I \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \text{Καθοδική} \quad \ln |I| &= \ln I_0 - \frac{\alpha_c F}{RT} \eta_j \\ \text{ή} \quad \eta_j &= \frac{RT}{\alpha_c F} \ln I_0 - \frac{RT}{\alpha_c F} \ln |I| \end{aligned} \quad (23)$$

Αμφότερες οι εξισώσεις αυτές έχουν τη μορφή $n=A+B \log |I|$ δηλαδή είναι εξισώσεις της μορφής Tafel, οι οποίες έτσι αποτελούν οριακή περίπτωση της εξίσωσης Butler-Volmer. Οι γραφικές παραστάσεις της η_j έναντι του $\ln I$ (ή $\ln |I|$ προκειμένου περί καθοδικής αντίδρασης) αναφέρονται επίσης ως Ευθείες Tafel. Σύμφωνα με τις εξισώσεις (22) και (23) η μεν κλίση των ευθειών αυτών οδηγεί στην εύρεση των τιμών των α_a , α_c , η δε τεταγμένη της αρχής επιτρέπει τον προσδιορισμό της I_0 . Έτσι λοιπόν οι σταθερές α_a , α_c , I_0 της εξίσωσης Butler-Volmer μπορούν να υπολογιστούν από τα πειραματικά δεδομένα.

3.3.6 Επίδραση της διάχυσης στη διεπιφάνεια

Πριν αρχίσει η αντίδραση μεταφοράς φορτίου, τα αντιδρώντα πρέπει πρώτα να προσροφηθούν στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη και κατόπιν διαχέονται στην περιοχή αντίδρασης, η οποία πιθανότατα είναι η διεπιφάνεια ανάμεσα στο μέταλλο και στο στερεό ηλεκτρολύτη. Εάν η διάχυση είναι αργή σε σύγκριση με την αντίδραση μεταφοράς φορτίου, θα δημιουργηθεί μέσα στη διεπιφάνεια ένα προφίλ της συγκέντρωσης των αντιδρώντων, το οποίο επηρεάζει την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής. Σε μία τέτοια

περίπτωση η μορφή της εξίσωσης Butler-Volmer χρειάζεται τροποποίηση.

Αρχίζοντας από τη γενική εξίσωση των Butler-Volmer συνδυαζόμενη με την εξίσωση διάχυσης, η οποία περιγράφει την επιφανειακή διάχυση των αντιδρώντων μέσα στη διεπιφάνεια, είναι δυνατή η εξαγωγή της αναλυτικής συνάρτησης η οποία περιέχει τη συσχέτιση μεταξύ της υπέρτασης η και του ρεύματος I κάτω από διάφορες συνθήκες. Το αποτέλεσμα δείχνει ότι η εξίσωση Butler-Volmer ισχύει ακόμα και στην περιοχή που κυριαρχεί η διάχυση, εκτός από τους συντελεστές μεταφοράς και της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής, που τώρα παίρνουν τις τιμές:

$$\alpha'_c = \alpha/2 \quad (24)$$

$$\alpha'_a = \alpha_a + \alpha_c/2 \quad (25)$$

$$I'_o = I_o/Q \quad (26)$$

3.3.7 Βραδύ βήμα της αντίδρασης

Εάν βραδύ βήμα είναι αυτό το οποίο ελέγχει την τροφοδοσία των αντιδρώντων, η ποσότητα I_o στην εξίσωση Butler-Volmer δεν είναι πλέον μια σταθερά. Για να αποκτήσουμε μια συσχέτιση μεταξύ των η και I , θεωρούμε την ακόλουθη, γραμμική εξίσωση για διεργασία που λαμβάνει χώρα περιορισμός του ρυθμού:

$$I = H[(R)_o - (R)] \quad (27)$$

όπου H είναι σταθερά και $(R)_o$, (R) είναι η τοπική συγκέντρωση των αντιδρώντων αντίστοιχα. Ακολουθώντας αυτήν την εξίσωση, καθώς το ρεύμα I αυξάνει, η συγκέντρωση (R) ελαττώνεται. Στο σημείο όπου εμφανίζεται το μέγιστο ποσό ρεύματος (οριακό ρεύμα), η εξίσωση (27) μπορεί να γραφεί:

$$I_1 = H(R)_o \quad (28)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (28) στην (27), καταλήγουμε στην

$$\frac{(R)}{(R)_o} = \frac{(I_1 - I)}{I_1} \quad (29)$$

Συνδυάζοντας την εξίσωση Butler-Volmer με την έκφραση της πυκνότητας ανταλλαγής (11), μπορούμε να γράψουμε τη σχέση για την πυκνότητα ρεύματος I:

$$I = I_o \left\{ e^{\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right)} - \left[\frac{(R)}{(R)_o}\right]^\alpha e^{\left(\frac{-\alpha_c F \eta}{RT}\right)} \right\} \quad (30)$$

όπου α είναι η τάξη της αντίδρασης του R. Έτσι αντικαθιστώντας την εξίσωση 29 στην εξίσωση 30 και λύνοντας ως προς I, προκύπτει μια νέα συσχέτιση μεταξύ του I και του η. Για την περίπτωση α=1 αυτή γίνεται:

$$I = \frac{\left[e^{\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right)} - e^{\left(\frac{-\alpha_c F \eta}{RT}\right)} \right]}{\left[\left(\frac{1}{(I_o)_1}\right) + \frac{e^{\left(\frac{-\alpha_c F \eta}{RT}\right)}}{I_1} \right]} \quad (31)$$

Σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπου $|\eta_j| \ll RT/F$, η εξίσωση 31 μπορεί να γραμμικοποιηθεί στην ακόλουθη μορφή:

$$I = \left[\frac{I_o I_1}{(I_o)_1} \right] \left[\frac{(\alpha_a + \alpha_c) F \eta}{RT} \right] \quad (32)$$

Σε υψηλές τιμές υπέρτασης, όπου $|n_j| \gg RT/F$, η εξίσωση (31) μπορεί να απλοποιηθεί στη μορφή:

$$|\eta| = \frac{RT}{\alpha_c F} \left\{ \ln \left[\frac{|I|}{(I_1 - |I|)} \right] + \ln \left[\frac{I_1}{I_0} \right] \right\} \quad (33)$$

Επομένως, καθώς το $|I|$ αυξάνει μονότονα, το $|I|$ θα προσεγγίζει βαθμιαία το οριακό ρεύμα I_1 .

3.4 Εφαρμογές στερεών ηλεκτρολυτών

Θα μπορούσε κανείς να διακρίνει τις ακόλουθες δύο κύριες κατηγορίες εφαρμογών των στερεών ηλεκτρολυτών:

1. Ερευνητικές
2. Τεχνολογικές

3.4.1 Ερευνητικές

Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει τις ακόλουθες επιμέρους εφαρμογές:

Θερμοδυναμικές μετρήσεις - Ηλεκτροχημικά Στοιχεία Καυσίμου

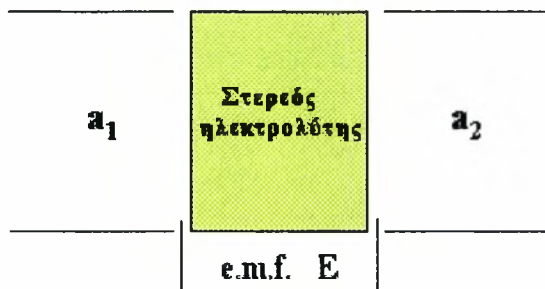
Μπορούν να κατασκευασθούν κελιά που να περιέχουν στερεούς ηλεκτρολύτες αντί για υγρούς.

Έστω το κελί του παρακάτω σχήματος (Σχήμα 3.4.1.1) που περιέχει μια μεμβράνη στερεού ηλεκτρολύτη η οποία χωρίζει τα δύο ηλεκτροδιακά διαμερίσματα. Αυτά μπορούν να περιέχουν στερεά, υγρά ή αέρια.

Η EMF σ' ένα κελί αντίδρασης δίνεται από την εξίσωση του Nerst:

$$E = E_0 + (RT/nF) \log[(Ox)/(Ref)] \quad (34)$$

Συνήθως χρειάζονται δύο εξισώσεις, μια για κάθε αντίδραση που λαμβάνει χώρα σε κάθε ηλεκτρόδιο.



Σχήμα 3.4.1.1 Ηλεκτροχημικό κελί στερεού ηλεκτρολύτη.

Έστω ότι στην άνοδο συμβαίνει η ακόλουθη αντίδραση οξειδωσης:



τότε:

$$E_1 = E_{o,M/M^+} + (RT/F)\ln[(M^+)/ (M)] \quad (36)$$

όπου με $E_{o,M/M^+}$ παριστάνεται το κανονικό δυναμικό οξειδοαναγωγής γι' αυτή την αντίδραση, με (M^+) , (M) οι συγκεντρώσεις των δύο ειδών και με F η σταθερά του Faraday.

Τα ιόντα M^+ που δημιουργούνται στην άνοδο διαχέονται μέσω του στερεού ηλεκτρολύτη και αντιδρούν στην κάθοδο με X^- που παράγονται σύμφωνα με την αντίδραση:



για την οποία ισχύει:

$$E_2 = E_{o,X/X^-} + (RT/F)\ln[(X^+)/ (X)] \quad (38)$$

Άθροισμα των E_1 και E_2 δίνει την ολική EMF για την αντίδραση:



η οποία συσχετίζεται με την ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού του MX από την εξίσωση:

$$\Delta G = - nEF \quad (40)$$

Ηλεκτροχημικά κελιά με στερεούς ηλεκτρολύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να πάρουμε θερμοδυναμικά δεδομένα για υλικά (ειδικές ελεύθερες ενέργειες σχηματισμού ενώσεων). Αν η θερμοκρασιακή εξάρτηση του EMF μπορεί να προσδιοριστεί, είναι δυνατός ο υπολογισμός της εντροπίας και την ενθαλπίας της αντίδρασης.

Κινητικές μελέτες με στερεούς ιονικούς αγωγούς

Σε κινητικές μελέτες η μέτρηση του EMF ενός κατάλληλα κατασκευασμένου γαλβανικού κελιού συμπληρώνεται από μετρήσεις του ηλεκτρικού ρεύματος.

Για παράδειγμα αναφέρονται τέσσερις εφαρμογές:

1. Ηλεκτροχημικές μετρήσεις της διάχυσης του οξυγόνου σε μέταλλα.
2. Ηλεκτροχημικές μελέτες διείσδυσης του Ag στη διεπιφάνεια $Ag \text{ } / \text{ } Ag_2S_s$.
3. Ηλεκτροχημικές μελέτες σχηματισμού επιφανειακών στοιβάδων σε μέταλλα, όπως ο σχηματισμός σουλφιδίου του νικελίου σε νικέλιο σε υψηλές θερμοκρασίες.
4. Ηλεκτροχημική μελέτη διεργασιών εξάτμισης.

Ετερογενής κατάλυση

Ποτενσιομετρία στερεού ηλεκτρολύτη (S.E.P.)

Πρώτος ο Carl Wagner, που από το 1956 είχε χρησιμοποιήσει σταθεροποιημένη ζirkονία για τη μέτρηση θερμοδυναμικών ιδιοτήτων μεταλλοξειδίων, πρότεινε το 1970 τη χρήση αγωγών ιόντων οξυγόνου για τη διερεύνηση του μηχανισμού καταλυτικών οξειδώσεων. Η μέθοδος που πρότεινε χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά από τους Vayenas και Sallsburg για τη μέτρηση της ενεργότητας του οξυγόνου του ροφημένου πάνω σε μεταλλικούς (Pt, Au, Ag) καταλύτες οξειδώσης SO₂. Από τότε η μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη του μηχανισμού μιας σειράς καταλυτικών οξειδώσεων, όπως αιθυλένιο, αιθυλενοξειδίου, προπυλενίου, προπυλενοξειδίου, μεθανίου σε Ag, αιθυλένιο σε Pt, και H₂ σε Ni.

Από τότε μέχρι σήμερα η τεχνική S.E.P. χρησιμοποιήθηκε επιτυχώς για την διερεύνηση και τη μελέτη των μηχανισμών μιας σειράς καταλυτικών οξειδώσεων, οι κυριότερες από τις οποίες συνοψίζονται στον πίνακα 3.4.1.1.

Η τεχνική της ποτενσιομετρίας στερεού ηλεκτρολύτη επιτρέπει την «in situ» παρακολούθηση και μέτρηση της ενεργότητας του ροφημένου οξυγόνου πάνω σε στερεές επιφάνειες κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

Η εφαρμογή της είναι απλή και η περιοχή των συνθηκών εργασίας (T και P) στις οποίες μπορεί να λειτουργήσει καλύπτει ένα ευρύ φάσμα συνθηκών, καταλυτικών αντιδράσεων βιομηχανικού ενδιαφέροντος.

Στο σχήμα 3.4.1.2 φαίνονται τα κυριότερα τμήματα της πειραματικής διάταξης η οποία χρησιμοποιείται για την εφαρμογή της τεχνικής ποτενσιομετρίας στερεού ηλεκτρολύτη. Διακρίνονται δύο λεπτά πορώδη μεταλλικά (M) στρώματα, πάχους 5-20 μm, τοποθετημένα σε δύο πλευρές (εσωτερική και εξωτερική) του σωλήνα του στερεού ηλεκτρολύτη, YSZ, αγωγού ιόντων οξυγόνου.

Πίνακας 3.4.1.1 Αντιδράσεις που μελετήθηκαν με την τεχνική S.E.P. [1].

Καταλυτική αντίδραση	Καταλύτης
$C_2H_4O \rightarrow CO_2, H_2O$	Ag
$C_2H_4 \rightarrow C_2H_4O, CO_2, H_2O$	Ag
$C_2H_4 \rightarrow CO_2, H_2O$	Pt
Προπυλενοξείδιο $\rightarrow CO_2, H_2O$	Ag
Προπυλένιο \rightarrow Προπυλενοξείδιο, CO_2, H_2O	Ag
$CH_4 \rightarrow CO_2, H_2O$	Ag, Pd
$CO \rightarrow CO_2$	Pd, Ni
$H_2 \rightarrow H_2O$	Ag
$H_2 \rightarrow H_2O$	Ni
NO (ή NO_2) $\rightarrow N_2, O_2$	Pt
$CO \rightarrow CO_2$	Pt, Pt-Pd

Στο εσωτερικό του, ανοικτού από το ένα άκρο του, σωλήνα της YSZ γίνεται η μελέτη της καταλυτικής οξειδωσης κάποιας ένωσης E (όπου E: C_2H_4 , CH_4 , CH_3OH , CO κ.α.) χρησιμοποιώντας για καταλύτη το εσωτερικό μεταλλικό στρώμα που αποτελεί ταυτόχρονα και το ηλεκτρόδιο εργασίας. Το εξωτερικό στρώμα (ηλεκτρόδιο αναφοράς) είναι συνήθως εκτεθειμένο σε αέριο μίγμα γνωστής μερικής πίεσης οξυγόνου (ή αέρα).

Η εφαρμογή της τεχνικής S.E.P. μπορεί να γίνει πάνω από μια συγκεκριμένη θερμοκρασία (250-300°C) και αυτό γιατί μόνο πάνω από τη θερμοκρασία αυτή η αγωγιμότητα των ιόντων οξυγόνου μέσα στον στερεό ηλεκτρολύτη γίνεται σημαντική.

Η τάση ανοικτού κυκλώματος V^o_{WR} (EMF), όταν τα ηλεκτρόδια αποτελούνται από το ίδιο μέταλλο και βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία, δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$V^o_{WR} = E = 1/4F (\mu_{O_2,W} - \mu_{O_2,R}) \quad (41)$$

όπου F είναι η σταθερά του Faraday, ενώ $\mu_{O_2,W}$ και $\mu_{O_2,R}$ είναι αντίστοιχα το χημικό δυναμικό του οξυγόνου στις επιφάνειες των

ηλεκτροδίων εργασίας και αναφοράς. Η εξαγωγή της σχέσης αυτής στηρίζεται στις εξής παραδοχές:

- 1) Ο στερεός ηλεκτρολύτης είναι καθαρά αγωγός ιόντων οξυγόνου.
- 2) Η κύρια ηλεκτροκαταλυτική αντίδραση ανταλλαγής φορτίου που λαμβάνει χώρα στην τριεπιφάνεια μετάλλου - στερεού ηλεκτρολύτη - αέριας φάσης είναι η ακόλουθη:



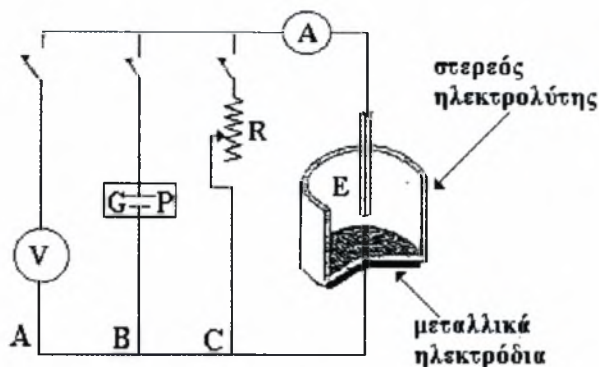
όπου με $\text{O}(\alpha)$ και $\text{O}_2(\alpha)$ συμβολίζονται αντίστοιχα τα διασπαστικά και το μοριακά αντίστοιχα, ροφημένο οξυγόνο στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας - καταλύτη. Θα πρέπει είτε η αντίδραση (42) είτε η αντίδραση (43) να βρίσκεται σε ισορροπία.

- 3) Τα ηλεκτρόδια εργασίας και αναφοράς πρέπει να είναι κατασκευασμένα από το ίδιο μέταλλο και να βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία και πίεση.

Μέσα στο πορώδες φιλμ του ηλεκτροδίου εργασίας - καταλύτη δεν πρέπει να υπάρχουν βαθμίδες συγκέντρωσης αντιδρώντων ή βαθμίδες στα χημικά τους δυναμικά. Έτσι η τιμή του ηλεκτροχημικού δυναμικού $\mu_{\text{O}_2(\text{καταλύτη})}$ θα πρέπει να παραμείνει σταθερή σ' όλη την επικράτεια της καταλυτικής επιφάνειας. Αυτό επιτυγχάνεται με την κατασκευή και τη χρήση ενός πολύ λεπτού (4-20 μm) και αρκετά πορώδους στρώματος μετάλλου, ώστε να αποκλείεται η παρουσία εσωτερικών αντιστάσεων στην μεταφορά μάζας των αντιδρώντων.

Πρέπει να τονισθεί ότι η δεύτερη παραδοχή είναι πάντα σωστή για το ηλεκτρόδιο αναφοράς δεδομένου ότι στην επιφάνεια του δεν υπάρχει κάποιο αέριο (εκτός O_2) που να μπορεί να αντιδράσει με το

ήδη υπάρχον οξυγόνο, έτσι ώστε να οδηγήσει στη διατάραξη της ισορροπίας.



Σχήμα 3.4.1.2 Σχηματική αναπαράσταση των κύριων εφαρμογών των στερεών ηλεκτρολυτών στην ετερογενή κατάλυση:
 A) Ποτενσιομετρία στερεού ηλεκτρολύτη (S.E.P)
 B) Ηλεκτροχημική άντληση ιόντων (E.I.P)
 C) Κελί καυσίμου (SOFC) [1].

Αντίθετα όμως η ίδια παραδοχή θα πρέπει να ελέγχεται πάντα για το ηλεκτρόδιο εργασίας - καταλύτη. Και αυτό γιατί, εάν κάποιο από τα αντιδρώντα ροφάται ισχυρά στην επιφάνεια ηλεκτροδίου εργασίας - καταλύτη και έχει μεγάλη τάση για αντίδραση με το O^{2-} (π.χ. H_2 , CO κ.α.), τότε θα υφίσταται σίγουρα και άλλες ηλεκτροκαταλυτικές, εκτός των (42) και (43), αντιδράσεις όπως λ.χ.:



οι οποίες οδηγούν στην δημιουργία ενός μικτού δυναμικού ανοικτού κυκλώματος με αποτέλεσμα να μην ισχύει πλέον η εξίσωση (41). Έτσι σ' αυτήν την περίπτωση η εξίσωση (41) παρέχει μόνο ένα ποιοτικό μέτρο της επιφανειακής ενεργότητας του οξυγόνου πάνω στο ηλεκτρόδιο. Αυτή η διαφοροποίηση της συμπεριφοράς έχει ήδη επισημανθεί από τους Vayenas [10] και Okamoto [11].

Στην πράξη αυτό σημαίνει ότι θα πρέπει κανείς να είναι ιδιαίτερα προσεκτικός στην χρήση της εξίσωσης (41), όταν δουλεύει κυρίως σε περιοχές πολύ αρνητικών V°_{WR} (π.χ. < -400 mV) εκτός και αν αποδειχθεί η ισχύς της παραδοχής 3 κάνοντας ηλεκτροκινητικές μετρήσεις χρησιμοποιώντας ένα σύστημα τριών ηλεκτροδίων.

Εφόσον κατ' αυτόν τον τρόπο είναι δυνατόν να ικανοποιηθεί και η παραδοχή 2, τότε η τιμή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος V°_{WR} μπορεί να αποτελέσει και «in situ» ποσοτικό μέτρο του χημικού δυναμικού ή της ενεργότητας του ροφημένου οξυγόνου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας - καταλύτη και κάτω από συνθήκες αντίδρασης [12, 13, 14].

Τέλος, η εξίσωση (41) ισχύει ανεξάρτητα του τρόπου ρόφησης του οξυγόνου (μοριακά ή διασπαστικά) πάνω από την επιφάνεια του καταλύτη.

Όταν δε επέρχεται ισορροπία μεταξύ αερίου και ροφημένου οξυγόνου στα ηλεκτρόδια, τότε οριακή περίπτωση της (41) αποτελεί η εξίσωση του Nerst:

$$V^{\circ}_{WR} = (RT/nF)\ln(P'_{O_2}/P_{O_2}) \quad (46)$$

Σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος το χημικό δυναμικό του ροφημένου οξυγόνου στο ηλεκτρόδιο αναφοράς δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\mu_{O_2,R} = \mu^{\circ}_{O_2,g} + RT(\ln 0,21) \quad (47)$$

όπου $\mu_{O_2,g}$ είναι το πρότυπο δυναμικό του αερίου οξυγόνου σε θερμοκρασία T και πίεση 0.21 bar (ενεργότητα οξυγόνου στο ηλεκτρόδιο αναφοράς, π.χ. αέρας). Για την περίπτωση διασπαστικής ρόφησης η ενεργότητα a_o του οξυγόνου δίνεται από τη σχέση:

$$\mu_{O_2,R} = \mu^{\circ}_{O_2,g} + RT\ln a_o^2 \quad (48)$$

Από τις (41), (47) και (48) προκύπτει η ακόλουθη σχέση:

$$V^{\circ}_{WR} = (RT/nF)\ln[a_0/(0,21)^{1/2}] \quad (49)$$

Σύμφωνα με αυτή τη σχέση, είναι δυνατόν, μετρώντας το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, V°_{WR} , σε θερμοκρασία T , να υπολογιστεί το a_0 το οποίο εκφράζει την τετραγωνική ρίζα της μερικής πίεσης του οξυγόνου της αέριας φάσης.

Σε συνδυασμό με τις κινητικές μετρήσεις, η τεχνική S.E.P. χρησιμοποιείται κυρίως, στην επιλογή (μεταξύ εξίσου πιθανών) μηχανισμών της αντίδρασης. Αυτό συμβαίνει επειδή το γεγονός ότι η εξάρτηση της ενεργότητας του ροφημένου οξυγόνου από παραμέτρους, όπως είναι η σύσταση του αντιδρώντος μίγματος και η θερμοκρασία, προσθέτει επιπλέον περιορισμούς τους οποίους πρέπει να ικανοποιεί ο τελικός μηχανισμός την αντίδρασης.

Τέλος, πρόσφατα βρέθηκε, θεωρητικά [15, 16] και πειραματικά με τη βοήθεια Kelvin probe [17, 18, 19], ότι το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος V°_{WR} κελιών στερεού ηλεκτρολύτη δίνει μια άμεση τιμή της διαφοράς του έργου εξόδου των ηλεκτροδίων που είναι εκτεθειμένα στην αέρια φάση. Αποδεικνύεται δε ότι ισχύει η σχέση:

$$eV^{\circ}_{WR} = e\Phi_W - e\Phi_R \quad (50)$$

όπου με $e\Phi_W$ και $e\Phi_R$ παριστάνονται αντίστοιχα το έργο εξόδου των ηλεκτροδίων εργασίας και αναφοράς.

Η εξίσωση (50) ισχύει υπό την προϋπόθεση ότι ισχύει η παραδοχή 3. Είναι φανερό ότι η δυνατότητα αυτής της απευθείας μέτρησης της μεταβολής του έργου εξόδου του καταλύτη, με την τεχνική της ποτενσιομετρίας στερεού ηλεκτρολύτη, δίνει μια άλλη διάσταση στην τεχνική αυτή.

Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής S.E.P. συνοψίζονται ως εξής:
Η τεχνική αυτή επιτρέπει:

- α) τη συνεχή, «in situ», μέτρηση της ενεργότητας του ροφημένου, στην καταλυτική επιφάνεια, οξυγόνου.

β) Την μελέτη περιοδικών φαινομένων που μπορεί να λαμβάνουν χώρα στις επιφάνειες στερεών καταλυτών κατά τη διάρκεια αντιδράσεων.

γ) Την συνεχή μέτρηση των μεταβολών του έργου εξόδου του καταλύτη. Πρέπει δε να τονισθεί ότι, για την εφαρμογή της τεχνικής αυτής, δεν απαιτούνται υψηλά κενά ή χαμηλές θερμοκρασίες υπό την προϋπόθεση ότι ισχύουν οι προαναφερθείσες παραδοχές.

Ηλεκτροχημική άντληση ιόντων (Electrochemical Ion Pumping - E.I.P.)

Μια άλλη πολύ ενδιαφέρουσα εφαρμογή των στερεών ηλεκτρολυτών είναι η ηλεκτροχημική άντληση ιόντων (E.I.P.). Ενώ στην S.E.P. γίνεται 'παθητική' χρήση της σταθεροποιημένης ζιρκονίας και συνεχής μέτρηση του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος V°_{WR} , αντίθετα στην τεχνική E.I.P. επιβάλλεται μία τάση ή ένα ρεύμα επιτρέποντας τη μετακίνηση ιόντων διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη που εκάστοτε χρησιμοποιείται (ιόντα O^{2-} όταν πρόκειται για στερεό ηλεκτρολύτη αγωγό ιόντων O^{2-} ή ιόντα Na^+ όταν πρόκειται για αγωγό ιόντων Na^+ κ.λ.π.).

Η ηλεκτροχημική άντληση ιόντων εφαρμόστηκε μέχρι σήμερα επιτυχώς σε στερεούς ηλεκτρολύτες αγωγούς ιόντων οξυγόνου (κυρίως σε Y.S.Z.) και Na^+ (κυρίως σε β''-αλουμίνα) αποδεικνύοντας για πρώτη φορά ότι αυτή μπορεί να αποτελέσει ένα αποτελεσματικό εργαλείο για την ηλεκτροχημική τροποποίηση των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων των στερεών ηλεκτροδίων εργασίας - καταλυτών. Η χρήση της τεχνικής αυτής είναι απλή και η λειτουργία της στηρίζεται στην επιβολή εξωτερικών δυναμικών ή ρευμάτων, στα προαναφερθέντα ηλεκτρόδια εργασίας - καταλύτες.

Στο σχήμα 3.4.1.2 (διάταξη Β) φαίνονται τα κυριότερα τμήματα της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιείται για την εφαρμογή της τεχνικής αυτής.

Οι πρώτοι που εφάρμοσαν την τεχνική αυτή, στον στερεό ηλεκτρολύτη Y.S.Z. ήταν ο Mason και οι συνεργάτες του [20] και οι Gur και Huggins [21]. Αυτοί σε μία προσπάθεια ποσοτικοποίησης

του φαινομένου της αύξησης του ρυθμού διάσπασης του NO, που παρατήρησαν με την τεχνική E.I.P., πρότειναν τη δημιουργία F-κέντρων στην ίδια την ζιρκονία. Επιπλέον οι Gur και Huggins εφαρμόζοντας την ίδια τεχνική πήραν ανάλογα αποτελέσματα σε μια προσπάθεια αύξησης του ρυθμού σχηματισμού CH₄ από CO και H₂ πάνω σε ηλεκτρόδια εργασίας - καταλύτης Fe, Ni και Pt. [21]. Οι πρώτες δε μη-φαρανταϊκές τροποποιήσεις, με τη χρήση της τεχνικής της ηλεκτροχημικής άντλησης ιόντων, παρατηρήθηκαν στις αρχές της δεκαετίας του '80 από τον Βαγενά και τους συνεργάτες του [22, 23]. Αυτοί έδειξαν ότι για την αντίδραση της οξειδωσης του CH₄ πάνω σε Ag, είναι δυνατόν να επηρεασθούν τόσο οι ρυθμοί σχηματισμού των CO₂ και C₂H₄O, όσο και η εκλεκτικότητα και η απόδοση σε C₂H₄O. Μέχρι σήμερα με την τεχνική E.I.P. έχουν μελετηθεί αρκετές αντιδράσεις πάνω σ' ένα μεγάλο αριθμό καταλυτών. Σε αρκετές από αυτές παρατηρήθηκαν ηλεκτροχημικές τροποποιήσεις των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων. Οι περισσότερες από αυτές τις αντιδράσεις συνοψίζονται στον Πίνακα 2.4.1.2 .

Σε αρκετά από αυτά τα καταλυτικά συστήματα, τα φαινόμενα που παρατηρήθηκαν ήταν μη-Φαρανταϊκά με την έννοια ότι: η μεταβολή του ρυθμού κατανάλωσης οξυγόνου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας-καταλύτη ήταν μεγαλύτερη από τον ρυθμό της ηλεκτροχημικής άντλησης οξυγόνου δια του ηλεκτρολύτη. Η τεχνική αυτή λοιπόν παρ' όλη την ευκολία της εφαρμογής της, μπορεί να οδηγήσει σε φαινόμενα αντιστρεπτά και αρκετά πολύπλοκα η εμφάνιση των οποίων εξαρτάται κυρίως από:

- α) τη φύση του ηλεκτροδίου (πορώδες , μέγεθος κόκκων κλπ),
- β) τη φύση του καταλύτη,
- γ) τη σύνθεση του μίγματος αντιδρώντων,
- δ) το λόγο της καταλυτικής επιφάνειας προς την επιφανειακή περιοχή στην οποία γίνεται η μεταφορά των ιόντων,
- ε) τη θερμοκρασία λειτουργίας και
- στ) το μηχανισμό της αντίδρασης.

Πίνακας 3.4.1.2 Εφαρμογές της τεχνικής ηλεκτροχημικής άντλησης οξυγόνου [1].

Καταλύτης	Αντίδραση
Pt	$\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
Pt	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Pt, Au	Οξείδωσης CO, H ₂ , CH ₄ , CH ₃ OH, C ₂ H ₅ O
Pt, Au	$2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$
Fe, Ni, Pt	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$
Ag	C ₃ H ₆ , C ₃ H ₆ O, CO ₂ , H ₂ O
Ag, Ag-Mg, Fe, Au	CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , CO, CO ₂ , H ₂ O
Ag	CH ₃ OH \rightarrow HCHO, CH ₄ , CO
Pt	CH ₃ OH \rightarrow HCHO, CO ₂
Ag-Bi ₂ O ₃	CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , CO ₂ , H ₂ O
Ag, Ni, Pd, Pt	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$
Bi ₂ O ₃ -La ₂ O ₃	Προπυλενιοδιμερή-C ₃

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι ένα από τα φαινόμενα στα οποία μπορεί να οδηγήσει η τεχνική της ηλεκτροχημικής άντλησης ιόντων είναι και το φαινόμενο NEMCA (Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity).

3.4.2 Τεχνολογικές

Μπαταρίες

Η ώθηση στην έρευνα για τους στερεούς ηλεκτρολύτες προήλθε από την πιθανή χρήση τους σε νέου τύπου μπαταρίες. Το κελί νατρίου-θείου (sodium-sulphur cell) χρησιμοποιεί Na⁺-β- αλουμίνα σαν στερεό ηλεκτρολύτη και είναι πιθανά το πιο σπουδαίο κελί. Πρόκειται για μια υψηλής πυκνότητας δευτερογενή μπαταρία. Η πυκνότητα ενέργειας αυτού του κελιού είναι πολλές φορές μεγαλύτερη από αυτή των κοινών συσσωρευτών κι ακόμη περισσότερο τα υλικά που χρειάζονται για ηλεκτρόδια και ηλεκτρολύτη είναι διαθέσιμα σε μεγάλες ποσότητες. Σε πολλές

χώρες γίνονται δοκιμές μελέτες για τη χρησιμοποίηση αυτών των μπαταριών σε ηλεκτρικά αυτοκίνητα και σταθμούς ισχύος.

Άλλοι τύπου κελιών που βρίσκουν εφαρμογές είναι μικρογραφίες πρωτογενών κελιών που λειτουργούν σε θερμοκρασία δωματίου και έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής παρά υψηλή ισχύ. Αυτά χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρονικά ρολόγια, σε βηματοδότες για την καρδιά και σε στρατιωτικές εφαρμογές. Έχουν αναφερθεί κελιά με χρόνο αποθήκευσης ενέργειας 10 χρόνια και περισσότερο. Φυσικά τέτοιες διάρκειες ζωής δεν μπορούν καν να προσεγγιστούν από τις κοινές μπαταρίες.

Κελιά συγκέντρωσης οξυγόνου και αισθητήρες αερίων (sensors).

Ηλεκτροχημικά κελιά που περιέχουν στερεούς ηλεκτρολύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μέτρηση μερικών πιέσεων αερίων ή συγκεντρώσεις αερίων διαλυμένων σε υγρά. Τα κελιά συγκέντρωσης (π.χ. κελί που χρησιμοποιεί σταθεροποιημένη Zirconia) μπορούν να έχουν διάφορες χρήσεις, όπως στην ανάλυση καυσαερίων και μόλυνσης, σε μετρήσεις κατανάλωσης οξυγόνου κατά τη διάρκεια της αναπνοής και σε μελέτη ισορροπίας (π.χ. CO/CO₂, H₂/H₂O, Μέταλλο/Οξείδιο Μετάλλου). Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθούν για την εξέταση της ενεργότητας του οξυγόνου σε τηγμένα μέταλλα (π.χ. χάλυβας).

Χημτρονικά στοιχεία

Στερεοί ηλεκτρολύτες ή γαλβανικά κελιά που περιέχουν στερεούς ηλεκτρολύτες και τα οποία βρίσκουν εφαρμογή σε ηλεκτρικά κυκλώματα, αναφέρονται συχνά ως χημτρονικά στοιχεία. Σαν εφαρμογές αναφέρονται ενδεικτικά οι κουλομετρητές, οι χρονοδιακόπτες, οι αναλογικές μνήμες και οι πυκνωτές που περιέχουν στερεούς ηλεκτρολύτες οι οποίοι προσφέρονται για αποθήκευση ενέργειας λόγω των πολύ υψηλών τιμών χωρητικότητας που παρουσιάζουν [2].

Βιβλιογραφία

1. Tsiakaras, P., thesis, University of Patras, 1992.
2. Subbarao, E.C. (Ed), "Solid Electrolytes and Their Applications", Plenum Press, New York (1980).
3. Rickert, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17, 37 (1978)
4. Shriver, D.F. and Farrington, G.C., *CSEN*, Page 42, May 20, 1985.
5. Chandra, S., "Superionic Solids: Principles and Applications", North Holland Publ. CO., Amsterdam 1981.
6. Bates, J.B., Wang, J.C. and Dudney, N.J., *Physics Today* Page 1 July, 1982.
7. Hagemuller, P. and Van Gool, W., "Solid Electrolytes", Academic Press Inc., New York (1978).
8. Estell, T.H. and Flegas, S.N., *Chem. Rev.*, 70, 339 (1970).
9. Bockris, J.O.M and Reddy, A.K.N., "Modern Electrochemistry", Vol. 2, Plenum Press, New York (1977).
10. Vayenas, C.G., *J. Catal.*, 90, 371 (1984).
11. Okamoto, H., Kawamura, G. and Kudo, T., *J. Catal.*, 82, 322 (1983).
12. Vayenas, C.G., Lee, B. and Michaels, J., *J. Catal.*, 66, 36 (1980).
13. Vayenas, C.G., Georgakis, C., Michaels, J. Tormo, J., *J. Catal.*, 67, 348 (1981).
14. Yentekakis, I.V., Neophytides, S. and Vayenas, C.G., *J. Catal.*, 111, 152 (1988).
15. Neophytides, S. and Vayenas, C.G., *J. Catal.*, 118, 147 (1989).
16. Bebelis, S. and Vayenas, C.G., *J. Catal.*, 118, 125 (1989).
17. Vayenas, C.G., Bebelis, S. and Ladas, S., *Nature (London)*, 343, 625 (1990).
18. Ladas, S., Bebelis, S. and Vayenas C.G., *Surf. Sci.*, 251/252, 1062 (1991).
19. Eng, D. and Stoukides, M., *J. Catal.*, 130, 306 (1991).
20. Pancharatman, S., Huggins, R.A. and Mason, D.M., *J. Electrochem. Soc.*, 122, 869 (1975).

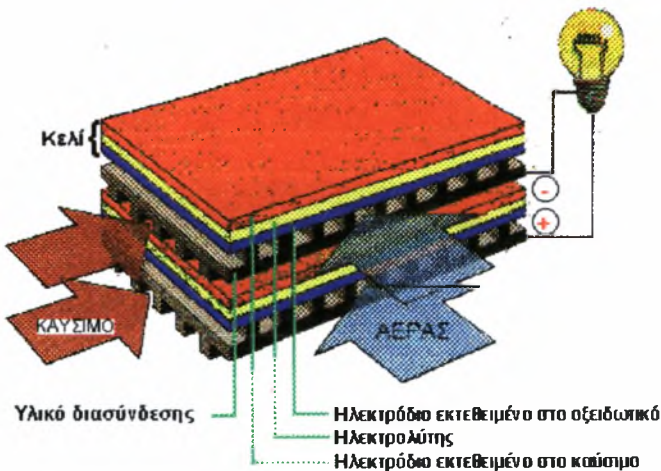
21. Gur, T.M. and Huggins, R.A., *J. Electrochem. Soc.*, 126, 1067 (1979).
22. Stoukides, M. and Vayenas, C.G., *J. Catal.*, 111, 170 (1988).
23. Stoukides, M. and Vayenas, C.G., *J. Catal.*, 64, 18 (1980).

4

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ - Η.Σ.Κ

4.1 Εισαγωγή – Ιστορική αναδρομή

Τα Ηλεκτροχημικά Στοιχεία Καυσίμου-Η.Σ.Κ. (fuel cells), σε κάποιους γνωστά και σαν ενεργειακές κυψέλες ή σαν ηλεκτροχημικά κελιά, είναι συστήματα τα οποία μετατρέπουν τη χημική ενέργεια ενός καυσίμου (φυσικό αέριο, υδρογόνο, βενζίνη, μεθανόλη κ.λ.π.) απευθείας σε ηλεκτρική, παρακάμπτοντας έτσι το ενδιάμεσο και ενεργοβόρο στάδιο της μετατροπής της σε θερμότητα, που εμφανίζεται στα συμβατικά συστήματα παραγωγής ισχύος.

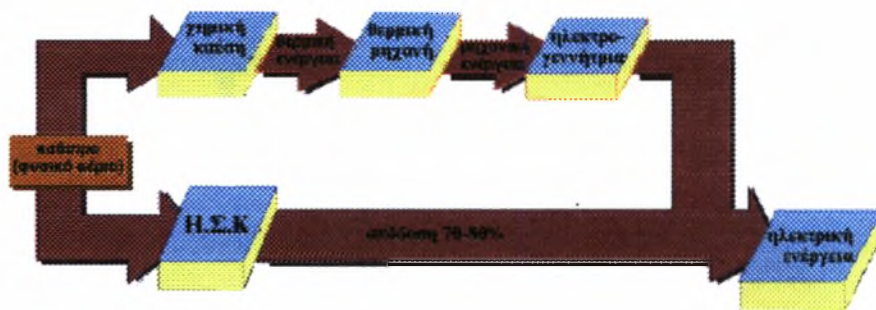


Σχήμα 4.1.1 Σχηματική αναπαράσταση ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου (Η.Σ.Κ).

Η δομή των Η.Σ.Κ. βασίζεται στην ύπαρξη ενός ηλεκτρολύτη και δύο ηλεκτροδίων (ηλεκτροκαταλυτών: ενός σε ρόλο ανόδου και ενός σε ρόλο καθόδου), όπως ακριβώς συμβαίνει στις κοινές μπαταρίες. Η μόνη τους διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι, συγκριτικά με τα συμβατικά συστήματα, έχουν τη δυνατότητα να παράγουν συνεχώς ηλεκτρική ενέργεια με πολύ μεγαλύτερες αποδόσεις, χωρίς ποτέ να χρειάζονται φόρτιση, με τη προϋπόθεση βέβαια ότι τροφοδοτούνται συνεχώς με κάποιο καύσιμο.

Στη συνέχεια γίνεται μια σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση η οποία κρίνεται σκόπιμη για την καλύτερη κατανόηση της αρχής λειτουργίας και των εφαρμογών των Η.Σ.Κ [1-31].

Η παρατήρηση της απευθείας μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική έγινε για πρώτη φορά το 1839 στην Αγγλία, κατά τη διάρκεια ενός ηλεκτροχημικού πειράματος,. Η παρατήρηση αυτή έμελλε να οδηγήσει στην ανάπτυξη των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου.



Σχήμα 4.1.2 Αρχή λειτουργίας Ηλεκτροχημικού Στοιχείου Καυσίμου.

Πράγματι, κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης του νερού, ο Sir William Grove παρατήρησε ότι, όταν διέκοπτε τη παροχή ηλεκτρικού ρεύματος (άνοιγε το κύκλωμα), άρχιζε να ρέει ένα νέο ηλεκτρικό ρεύμα με αντίθετη όμως φορά. Το ρεύμα αυτό παραγόταν από την αντίδραση των προϊόντων, τα οποία είχαν σχηματισθεί στην

επιφάνεια των ηλεκτροδίων κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης. Η παρατήρηση αυτή, οδήγησε τον Γιονε στην εξής υπόθεση: *εφόσον το ηλεκτρικό ρεύμα καταφέρει και διασπά το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο, εάν τα στοιχεία αυτά αντιδράσουν μεταξύ τους στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, πιθανόν να παραχθεί εκτός από νερό και ηλεκτρισμός.*

Η υπόθεση αυτή αποτέλεσε το ξεκίνημα για την ανάπτυξη της θεωρίας για τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου η οποία υλοποιήθηκε αργότερα από τον άγγλο Sir Humphry Davy, ο οποίος, διεξάγοντας μια χημική αντίδραση σ'ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου, πέτυχε να παράγει ηλεκτρισμό.

Το 1894, ο γερμανός φυσικοχημικός Willhem Ostwald συνειδητοποίησε τη μεγάλη διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού που είναι δυνατό να αναπτυχθεί στα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου. Αυτός, μελετώντας τις “νέες” αυτές συσκευές, ανακάλυψε τις μεγάλες δυνατότητες τους και στη συνέχεια έκανε τη σημαντικότερη ίσως διαπίστωση: *οι συσκευές αυτές έχουν τη δυνατότητα να μετατρέπουν απευθείας τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική χωρίς να υπόκεινται στον περιορισμό του Carnot.*

Παρά τις σημαντικές έρευνες του W. Ostwald, τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου απέκτησαν εμπορικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον μόνο στις αρχές του 20^{ου} αιώνα και συγκεκριμένα το 1932 έπειτα από τις έρευνες του μηχανικού Francis Bacon. Η επιτυχία του F. Bacon στηρίχθηκε στη χρησιμοποίηση δύο ηλεκτροδίων με τη μορφή λεπτών μεταλλικών στρωμάτων και με διαφορετικά μεγέθη πόρων. Αυτός τον Αύγουστο του 1959, μελετώντας τη λειτουργία των ηλεκτροχημικών στοιχείων σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (>200°C) και πιέσεις (40 Atm), κατάφερε να κατασκευάσει ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου συνολικής ισχύος 5 kW.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η έρευνα για τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου δέχθηκε σημαντική ώθηση στις δεκαετίες του '50 και '60, εξαιτίας των αμερικανικών διαστημικών προγραμμάτων. Τέτοια

ηλεκτροχημικά στοιχεία χρησιμοποιήθηκαν στο διαστημικό πρόγραμμα Gemini και στις διαστημικές πτήσεις των Apollo και Voyager. Ακόμη και σήμερα, η Αμερική εξακολουθεί να είναι πρωτοπόρος στις έρευνες που αφορούν στα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου.

Σήμερα, με την πρόοδο της τεχνολογίας, τα Η.Σ.Κ. έχουν αρχίσει να διεισδύουν και σε άλλους τομείς έρευνας, όπως αυτούς που αφορούν στην αυτοκινητοβιομηχανία και σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (Chrysler, Mercedes-Benz, ONSI, Siemens κ.λ.π.).

Παράλληλα με την Αμερική, αξιόλογες έρευνες γίνονται σήμερα και στην Ιαπωνία, ενώ αντίστοιχη δραστηριότητα παρουσιάζεται τα τελευταία χρόνια στην Ευρώπη και ιδιαίτερα στην Γαλλία, Αγγλία, Ολλανδία και στην Ελλάδα (Πάτρα, Θεσσαλονίκη, Βόλο) [1-31].

4.2 Αρχή Λειτουργίας των Ηλεκτροχημικών Στοιχείων Καυσίμου

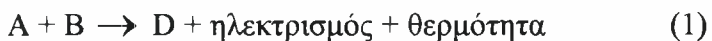
Όπως ήδη αναφέρθηκε, τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου είναι συσκευές που αποτελούνται από έναν ηλεκτρολύτη και δύο ηλεκτρόδια (άνοδος και κάθοδος), όπως ακριβώς και οι κοινές μπαταρίες. Ο ηλεκτρολύτης παίζει το ρόλο του αγωγού ιόντων, ενώ τα ηλεκτρόδια το ρόλο του αγωγού ηλεκτρονίων. Η βασική διαφορά των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου από τις κοινές μπαταρίες είναι ότι αυτά δεν χρειάζονται φόρτιση και ότι, συντροφοδοτούμενα συνεχώς με κάποιο καύσιμο (φυσικό αέριο, υδρογόνο, μονοξείδιο του άνθρακα κ.λ.π) και με κάποιο οξειδωτικό (αέρα ή οξυγόνο), παράγουν συνεχώς ηλεκτρική ενέργεια. Το καύσιμο και το οξειδωτικό τροφοδοτούνται στη άνοδο και στην κάθοδο αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.2.1, καθώς εισάγεται το οξειδωτικό μέσο μέσα στο Η.Σ.Κ. δέχεται ηλεκτρόνια από την κάθοδο. Το οξειδωτικό στη συνέχεια μετατρέπεται σε ανιόν και διαχέεται μέσα από τον ηλεκτρολύτη προς την άνοδο, όπου αντιδρά με το καύσιμο,

αποδίδοντας τα προσληφθέντα ηλεκτρόνια, τα οποία συνεχίζουν τον κύκλο τους, δημιουργώντας έτσι μια διαφορά δυναμικού (Η.Ε.Δ).

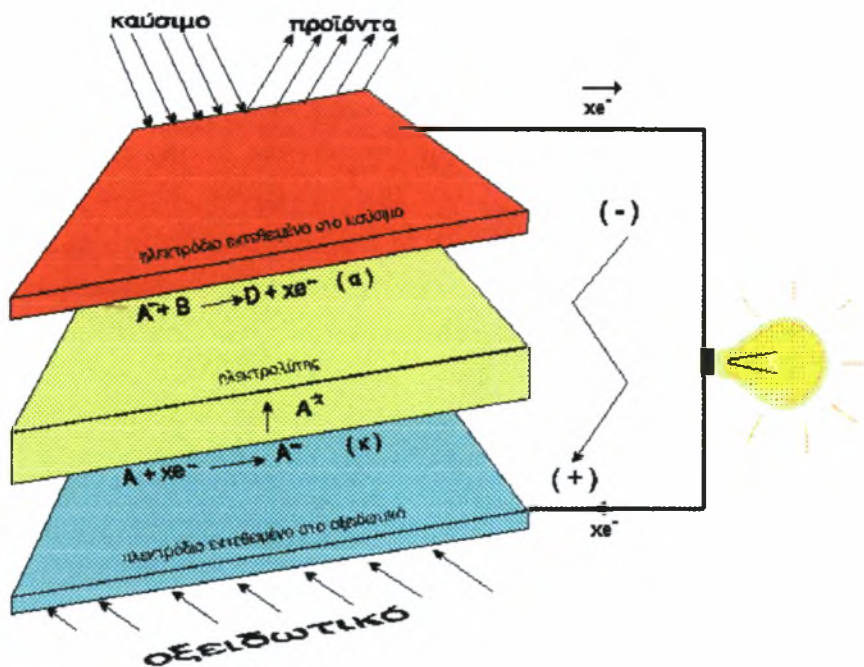
Η λειτουργία των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου στηρίζεται στην εξίσωση των Gibbs και Helmholtz, σύμφωνα με την οποία η χημική ενέργεια μπορεί να μετατραπεί σε ηλεκτρική με απόδοση ίση προς τη θεωρητική μετατροπή της σε θερμότητα. Με άλλα λόγια, η ποσότητα της ηλεκτρικής ενέργειας, που παράγεται από ένα καύσιμο, είναι σχεδόν ίση με τη θερμαντική του ισχύ. Σύμφωνα με τους Gibbs και Helmholtz, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, που διεξάγονται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη, είναι σχεδόν ίση με την ποσότητα της ηλεκτρικής ενέργειας.

Παρά το γεγονός ότι οι αντιδράσεις που διεξάγονται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη εξαρτώνται από το είδος τόσο του ηλεκτρολύτη όσο και του καυσίμου, στις περισσότερες περιπτώσεις η ολική αντίδραση που πραγματοποιείται θα μπορούσε να περιγραφεί ως εξής:



όπου με A παριστάνεται το οξειδωτικό (οξυγόνο ή αέρας), με B το καύσιμο (υδρογόνο, βενζίνη, αλκοόλη κ.α.) και με D τα προϊόντα της αντίδρασης.

Όπως φαίνεται παραπάνω, η χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου είναι εξώθερμη με αποτέλεσμα να παράγεται θερμότητα, η οποία είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί για την αύξηση της απόδοσης του Η.Σ.Κ. ή για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με τις παραδοσιακές θερμικές μηχανές. Επίσης, η θερμότητα αυτή είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί και για τη συντήρηση της αντίδρασης.



Σχήμα 4.2.1 Βασική αρχή λειτουργίας ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις διεξάγονται στις διεπιφάνειες ανόδου - ηλεκτρολύτη και καθόδου - ηλεκτρολύτη. Τα ιόντα που σχηματίζονται στην κάθοδο διαχέονται, διαμέσου του ηλεκτρολύτη, στην άνοδο αποδίδοντας εκεί το φορτίο τους.

Στις διεπιφάνειες ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη των περισσότερων τύπων ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου, διεξάγονται οι ημιαντιδράσεις που απεικονίζονται στο σχήμα 4.2.1.

Στα Η.Σ.Κ., η μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική δε θα είχε κανένα ενδιαφέρον, εάν δε συνοδευόταν και από αρκετά υψηλές αποδόσεις. Αυτές οφείλονται στην έλλειψη του ενδιάμεσου σταδίου της μετατροπής της χημικής ενέργειας σε θερμική, (που

εμφανίζεται στα συμβατικά συστήματα), με αποτέλεσμα η λειτουργία των Η.Σ.Κ. να μην υπόκειται στους περιορισμούς του θεωρητικού κύκλου της μηχανής του Carnot. Έτσι, οι αποδόσεις των ηλεκτροχημικών στοιχείων ξεπερνούν σε πολλές περιπτώσεις το 70%. Βέβαια, εάν χρησιμοποιηθεί και η θερμότητα που παράγεται από την αντίδραση τότε είναι δυνατό να επιτευχθούν αποδόσεις μέχρι και 90%.

4.3 Γενικά Χαρακτηριστικά

Τα γενικά χαρακτηριστικά ενός Η.Σ.Κ. εντοπίζονται κυρίως στο είδος και στον τύπο του ηλεκτρολύτη και των ηλεκτροδίων-καταλυτών που το συνθέτουν. Τα δύο αυτά χαρακτηριστικά είναι υπεύθυνα για την απόδοση, την ομαλή λειτουργία και το χρόνο ζωής του ηλεκτροχημικού στοιχείου (Σχήμα 4.3.1.1).

Θα μπορούσε κανείς να πει ότι ο ηλεκτρολύτης είναι η *καρδιά* του ηλεκτροχημικού στοιχείου. Στους περισσότερους τύπους Η.Σ.Κ. σαν ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται κάποιο κατάλληλο υγρό διάλυμα (λ.χ. διάλυμα καυστικού καλίου ΚΟΗ ή διάλυμα φωσφορικού οξέος H_3PO_4), ενώ τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί ηλεκτροχημικά στοιχεία στα οποία ο ηλεκτρολύτης τους βρίσκεται στη στερεά κατάσταση (λ.χ. ζιρκονία σταθεροποιημένη με ύττρια).

Η βασική λειτουργία του ηλεκτρολύτη στηρίζεται στο γεγονός ότι αυτός επιτρέπει στο εσωτερικό του την μετακίνηση *iónτων*. Απαραίτητη προϋπόθεση, για να κριθεί ένας ηλεκτρολύτης κατάλληλος για ένα Η.Σ.Κ., είναι να διαθέτει μεγάλη ιοντική και ελάχιστη ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, ώστε για να αποφεύγονται οι απώλειες και να διατηρείται η ομαλή λειτουργία του Η.Σ.Κ. Όταν ένας ηλεκτρολύτης επιτρέπει και τη διέλευση των ηλεκτρονίων, τότε παρουσιάζονται προβλήματα βραχυκύκλωσης με αποτέλεσμα τη μη ομαλή λειτουργία του στοιχείου. Παράλληλα, ο ηλεκτρολύτης λειτουργεί και σε διαχωριστική επιφάνεια ανάμεσα στο οξειδωτικό

και το καύσιμο, με αποτέλεσμα να αποφεύγεται η απευθείας αντίδραση τους μέσα στο ηλεκτροχημικό στοιχείο.

Εκτός από τις παραπάνω βασικές λειτουργίες, ο ηλεκτρολύτης προσδιορίζει και τις συνθήκες λειτουργίας ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου. Έτσι, η θερμοκρασία λειτουργίας των ηλεκτροχημικών στοιχείων εξαρτάται άμεσα από το είδος του ηλεκτρολύτη.

Στα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου με υγρό ηλεκτρολύτη, όπως είναι τα αλκαλικά και αυτά με ηλεκτρολύτη φωσφορικού οξέος, η θερμοκρασία λειτουργίας είναι σχετικά χαμηλή (<250 °C). Το γεγονός ότι ο ηλεκτρολύτης είναι σε υγρή φάση δεν επιτρέπει τη λειτουργία του στοιχείου σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες δεδομένου ότι σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 250°C αυτός αλλοιώνεται κυρίως λόγω εξάτμισης. Εξαιτίας των χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας, στα στοιχεία με υγρό ηλεκτρολύτη χρησιμοποιούνται ακριβοί ηλεκτροκαταλύτες για την επαρκή κατάλυση της αντίδρασης, με αποτέλεσμα την αύξηση του λειτουργικού κόστους των στοιχείων αυτών.

Αντίθετα, όταν ο ηλεκτρολύτης είναι σε στερεά κατάσταση, η θερμοκρασία λειτουργίας ξεπερνάει τους 650°C, με αποτέλεσμα να μην απαιτούνται ακριβοί καταλύτες, αφού, σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες, οι αντιδράσεις καταλύονται επαρκώς και από λιγότερο δραστικούς καταλύτες, ενώ παράλληλα αυξάνεται και η ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη.

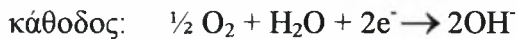
Οι καταλύτες, ή καλύτερα τα ηλεκτρόδια-καταλύτες, σε αντίθεση με τον ηλεκτρολύτη, επιτρέπουν τη διέλευση μόνον ηλεκτρονίων και όχι ιόντων. Έτσι, ταυτόχρονα με την καταλυτική τους δράση επιτρέπουν τη διέλευση των ηλεκτρονίων που αποδίδονται σε αυτά από την καύση του αναγωγικού μέσου (καύσιμο), δημιουργώντας στο κύκλωμα (ηλεκτροχημικό στοιχείο) μια διαφορά δυναμικού στην οποία οφείλεται και η παραγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος. Για το λόγο αυτό, τα ηλεκτρόδια πρέπει να είναι καλοί ηλεκτρικοί αγωγοί. Παράλληλα, απαιτείται από αυτά να παρουσιάζουν αφενός υψηλή χημική σταθερότητα απέναντι στο

οξειδωτικό και στο καύσιμο, επειδή έρχονται σε άμεση επαφή με αυτά μέσα στο στοιχείο και αφετέρου καλή θερμική σταθερότητα (να μην υφίστανται φαινόμενα πυροσυσσωμάτωσης ή πυροδιάσπασης).

4.3.1 Κυριότεροι Τύποι Ηλεκτροχημικών Στοιχείων Καυσίμου

1) Αλκαλικό στοιχείο καυσίμου (Alkaline Fuel Cell - AFC).

Οι ημιαντιδράσεις που διεξάγονται στα ηλεκτρόδια (άνοδο και κάθοδο) είναι οι ακόλουθες:



Τα αλκαλικά στοιχεία καυσίμου αναπτύχθηκαν πρώτα στην Ευρώπη από τον Grove και συνεχίζουν μέχρι σήμερα να απορροφούν το μεγαλύτερο ποσοστό των ερευνητικών δραστηριοτήτων στη Γηραιά Ήπειρο, αφού εξακολουθούν να είναι εκείνα που παράγουν το μεγαλύτερο ηλεκτρικό δυναμικό. Η ραγδαία εξέλιξη τους οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι χρησιμοποιήθηκαν πρώτα από τη NASA στα διαστημικά οχήματα και κατά δεύτερο λόγο στη χρήση τους από τις αμυντικές βιομηχανίες.

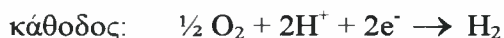
Σ' ένα τέτοιο στοιχείο καυσίμου, ο ηλεκτρολύτης αποτελείται από ένα διάλυμα καυστικού καλίου (KOH), η συγκέντρωση του οποίου εξαρτάται από τη θερμοκρασία λειτουργίας. Για σχετικά υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας (250°C), χρησιμοποιείται διάλυμα 85% κατά βάρος, ενώ για χαμηλές θερμοκρασίες (<120°C) η συγκέντρωση του διαλύματος κυμαίνεται μεταξύ 35-50% κατά βάρος. Για την αντίδραση στην άνοδο χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο

νικελίου, ενώ για την αντίδραση στην κάθοδο χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο πλατίνας (Pt).

Η λειτουργία των αλκαλικών ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου θεωρείται ιδιαίτερα ικανοποιητική (υψηλές αποδόσεις, χρησιμοποίηση υλικών χαμηλού κόστους, μικρή διάβρωση των υλικών από το καυστικό κάλιο εξαιτίας της μικρής θερμοκρασίας λειτουργίας). Ωστόσο, το διοξείδιο του άνθρακα που βρίσκεται στον αέρα, αντιδρά με το καυστικό κάλιο και μειώνει την ενεργότητα του ηλεκτρολύτη ενώ παράλληλα κλείνει τους πόρους των ηλεκτροδίων μειώνοντας έτσι τη διάρκεια ζωής τους.

2) Ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου με ηλεκτρολύτη από φωσφορικό οξύ (Phosphoric Acid Fuel Cell - PAFC).

Οι ημιαντιδράσεις που διεξάγονται στα ηλεκτρόδια αυτού του στοιχείου, είναι οι ακόλουθες:



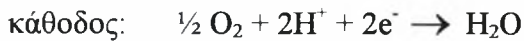
Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου με ηλεκτρολύτη φωσφορικού οξέος αναπτύσσονται εντατικά στις Η.Π.Α και στην Ιαπωνία τα τελευταία 10 χρόνια και είναι τα πιο ανεπτυγμένα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου. Τα στοιχεία αυτά χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη, διάλυμα φωσφορικού οξέος 95% σε φορέα πυριτικού καρβιδίου. Τα ηλεκτρόδια αποτελούνται από πλατίνα πάνω σε φορέα άνθρακα. Η θερμοκρασία λειτουργίας τους κυμαίνεται από 160 έως 220°C.

Τα κύρια μειονεκτήματά τους έχουν σχέση κυρίως με την απενεργοποίηση του καταλύτη. Παρά το γεγονός ότι τα στοιχεία αυτά λειτουργούν σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, η παρουσία του μονοξειδίου του άνθρακα σε ποσοστό μεγαλύτερο από 2% επιφέρει

τη δηλητηρίαση του ηλεκτροκαταλύτη. Παρόμοια, η παρουσία θείου στο καύσιμο, η διάβρωση του άνθρακα και η συμπύκνωση μεγάλων ποσοτήτων νερού στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μειώνουν τη διάρκεια ζωής του καταλύτη.

3) Ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου με ηλεκτρολύτη στερεού πολυμερούς (Solid Polymer Fuel Cell - SPFC).

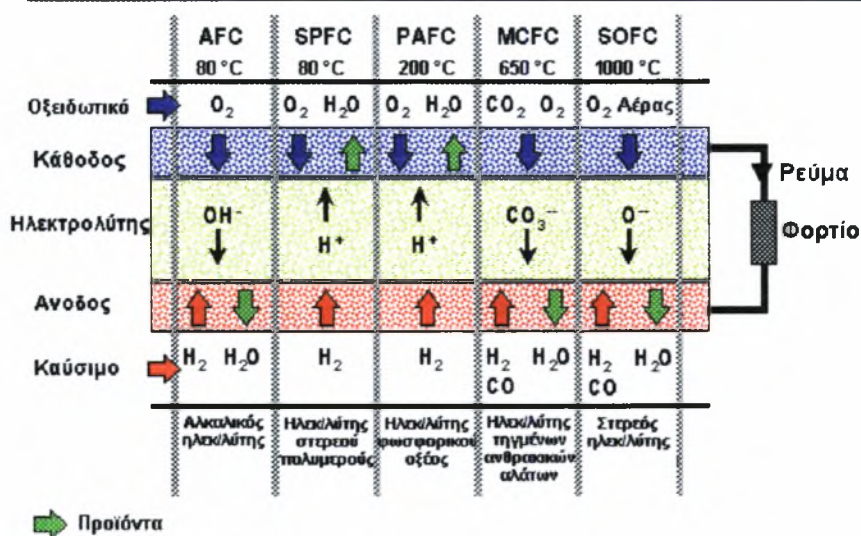
Οι ημιαντιδράσεις που διεξάγονται στα ηλεκτρόδια αυτού του στοιχείου, είναι οι ακόλουθες:



Η πρώτη εφαρμογή των στοιχείων αυτών πραγματοποιήθηκε από την General Electric στις διαστημικές πτήσεις δορυφόρων τύπου Gemini. Τα στοιχεία αυτά αποτελούνται από μια μεμβράνη (πολυμερές), η οποία παίζει το ρόλο του ηλεκτρολύτη. Τα ηλεκτρόδια είναι κατασκευασμένα από πλατίνα και οι θερμοκρασίες λειτουργίας κυμαίνονται από 60-120°C. Τα SPFC παρουσιάζουν πλεονεκτήματα ως προς: α) το μικρό κόστος κατασκευής, β) την υψηλότερη πυκνότητα ηλεκτρικής ισχύος, γ) το γεγονός ότι δεν επηρεάζονται από το διοξείδιο του άνθρακα και δ) τη μεγαλύτερη διάρκεια ζωής που ανέρχεται στις 100.000 ώρες λειτουργίας. Όσον αφορά τη διάρκεια ζωής θα πρέπει να αναφερθεί ότι ο μέσος όρος ζωής των υπολοίπων ηλεκτροχημικών στοιχείων δεν ξεπερνά τις 40.000 ώρες.

Τα κύρια μειονεκτήματά τους είναι η αφυδάτωση, το υψηλό κόστος της μεμβράνης και η δηλητηρίαση των ηλεκτροκαταλυτών ακόμη και από ελάχιστα εκατομμυριοστά μονοξειδίου του άνθρακα (ppm CO).

ΤΥΠΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ



Σχήμα 4.3.1.1 Τύποι Ηλεκτροχημικών Στοιχείων Καυσίμου. [31]

4) Ηλεκτροχημικό στοιχείο βιοκαυσίμου (Biofuel Cell - BFC).

Το ηλεκτροχημικό στοιχείο βιοκαυσίμου, ή βιολογικό ηλεκτροχημικό στοιχείο, είναι αποτέλεσμα συνδυασμού της ανάπτυξης δύο τεχνολογιών: αυτής των Η.Σ.Κ. και της βιοτεχνολογίας. Τα βιολογικά Η.Σ.Κ. αποτελούνται και αυτά από μια άνοδο και μια κάθοδο που διαχωρίζονται από έναν ηλεκτρολύτη ο οποίος επιτρέπει τη ροή θετικά φορτισμένων ιόντων. Αντίθετα με τα συμβατικά Η.Σ.Κ. τα οποία συνήθως χρησιμοποιούν ακριβά μέταλλα για καταλύτες, τα βιολογικά στοιχεία χρησιμοποιούν ενζυματικούς καταλύτες.

Υπάρχουν τρεις τύποι βιολογικού ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου: α) με άμεση τροφοδοσία, β) με έμμεση τροφοδοσία και γ) το φωτοβιοχημικό ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου. Στο πρώτο, το καύσιμο οξειδώνεται αμέσως στη κάθοδο, στο δεύτερο το καύσιμο πριν οξειδωθεί μετατρέπεται από μικροοργανισμούς, ενώ

για τη λειτουργία του φωτοβιοχημικού στοιχείου απαιτείται υπεριώδης ακτινοβολία.

5) Ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου με ηλεκτρολύτη από τηγμένα ανθρακικά άλατα (Molten Carbonate Fuel Cell - MCFC).

Οι ημιαντιδράσεις που διεξάγονται στα ηλεκτρόδια αυτού του στοιχείου, είναι οι ακόλουθες:

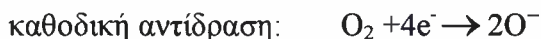


Ο ηλεκτρολύτης στα MCFC αποτελείται από ένα τηγμένο διάλυμα ανθρακικού λιθίου και ανθρακικού καλίου και η θερμοκρασία λειτουργίας του κυμαίνεται στους 600-650 °C, η οποία κρίνεται απαραίτητη για να επιτευχθεί μια ικανοποιητική αρχική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη. Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας έχει σαν αποτέλεσμα τη χρησιμοποίηση φθηνού ηλεκτροκαταλύτη, συγκεκριμένα από νικέλιο, καθώς και μεγαλύτερη ευελιξία στη χρησιμοποίηση των διαθέσιμων καυσίμων. Η διάρκεια ζωής μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα ακόμη θετικό στοιχείο των MCFC, αφού μπορεί να φθάσει στις 40.000 ώρες.

Στα μειονεκτήματα τους μπορούν να αναφερθούν η μικρή αντοχή και η συνεχής ανάγκη για ανακύκλωση του διοξειδίου του άνθρακα. Γενικά, τα MCFC θεωρούνται σα μια πολύ ελπιδοφόρα επένδυση εξαιτίας του μικρού κόστους και της αποτελεσματικότητάς τους.

6) Ηλεκτροχημικό στοιχείο καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC).

Οι ημιαντιδράσεις που διεξάγονται στα ηλεκτρόδια του ηλεκτροχημικού στοιχείου είναι οι ακόλουθες:

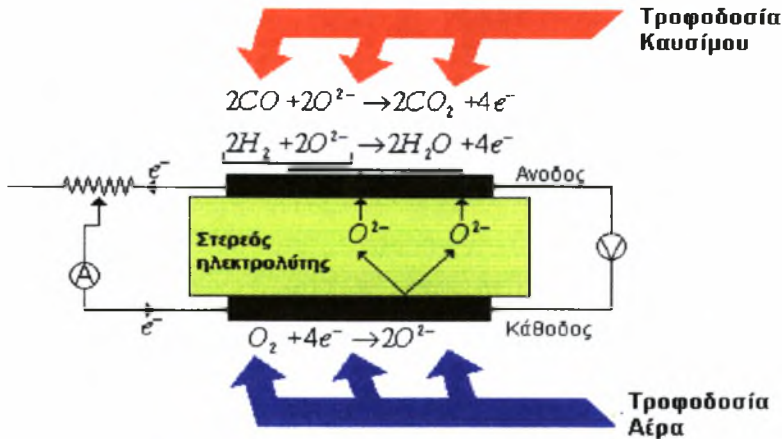


Οι θερμοκρασίες λειτουργίας των SOFC κυμαίνονται γύρω στους 800-1000°C. Η καινοτομία που συναντάται στο στοιχείο αυτό είναι η χρήση ενός στερεού ηλεκτρολύτη, ο οποίος είναι συνήθως κεραμικής μορφής και αποτελείται από δύο οξειδία διαφορετικού σθένους λ.χ. ζirkονία και ύττρια. Ο ηλεκτρολύτης αυτός είναι αγωγός ιόντων οξυγόνου (O^{2-}). Ανάλογα βέβαια με τη σύσταση του, ο στερεός ηλεκτρολύτης θα μπορούσε να είναι αγωγός άλλων ανιόντων (F^- , I^- κλπ) ή κατιόντων (H^+ , Ag^+ κλπ). Η άνοδος αποτελείται συνήθως από έναν συνδυασμό κεραμικού και νικελίου (cer-met) σε ιδανικές αναλογίες ώστε να παρέχεται η απαιτούμενη ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η κάθοδος αποτελείται από μεικτά οξειδία με δομή περοβσκίτη και παρουσιάζουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και υψηλή καταλυτική δραστηριότητα.

Η αρχή λειτουργίας των SOFC απεικονίζεται στο σχήμα 4 για την περίπτωση της οξείδωσης υδρογόνου. Ένα λεπτό στρώμα ηλεκτρολύτη είναι καλυμμένο με πορώδη ηλεκτρόδια και στις δύο πλευρές. Ο αέρας (ή το οξυγόνο) και το υδρογόνο εισέρχονται στην κάθοδο και στην άνοδο αντίστοιχα.

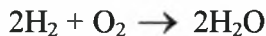
Στη κάθοδο, τα ιόντα σχηματίζονται από το οξυγόνο του αέρα, σύμφωνα με την αντίδραση της καθόδου. Τα σχηματιζόμενα ιόντα διέρχονται μέσα από τον αεροστεγή στερεό ηλεκτρολύτη στην άνοδο όπου και οξειδώνονται με το υδρογόνο (καύσιμο) απελευθερώνοντας συγχρόνως το φορτίο τους. Τα ηλεκτρόνια που

απελευθερώνονται στην άνοδο μεταφέρονται πίσω στην κάθοδο, δημιουργώντας έτσι ένα κύκλωμα και επιτυγχάνοντας παράλληλα μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου, δηλαδή παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος.



Σχήμα 4.3.1.2 Αρχή λειτουργίας ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου καυσίμου με στερεό ηλεκτρολύτη, στην οποία διαφαίνεται επίσης πως η καύση του καυσίμου δημιουργεί ηλεκτρικό ρεύμα.

Μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι η ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται μέσα στο στοιχείο, προκύπτει ουσιαστικά από το σχηματισμό του νερού από την αντίδραση του υδρογόνου με το οξυγόνο. Πράγματι, προσθέτοντας τις δύο μερικές αντιδράσεις, η συνολική αντίδραση που προκύπτει είναι η ακόλουθη:



Το γεγονός ότι το SOFC λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα. Ως γνωστό, η ταχύτητα (κινητική σταθερά) μιας αντίδρασης ευνοείται, σε υψηλές θερμοκρασίες παρέχοντας μεγαλύτερη μετατροπή. Έτσι γίνεται δυνατή η χρησιμοποίηση και άλλων καυσίμων λιγότερο αποδοτικών,

σε σχέση με το υδρογόνο, όπως διάφοροι λ.χ. υδρογονάνθρακες και συνθετικό αέριο, χωρίς τη χρήση των ακριβών ευγενών μετάλλων σε ρόλο καταλύτη. Ένα ακόμη πλεονέκτημα των SOFC είναι και η δυνατότητα χρησιμοποίησης της θερμότητας που εκλύεται για τη λειτουργία άλλων θερμικών κύκλων, για την ολοκλήρωση χημικών διεργασιών και για την αναμόρφωση του φυσικού αερίου. Ο συνδυασμός των παραπάνω πλεονεκτημάτων μαζί με την ικανότητα των καταλυτών του να μη δηλητηριάζονται από το διοξείδιο άνθρακα που σχηματίζεται κατά τη καύση, καθώς και τα γενικότερα πλεονεκτήματα των Η.Σ.Κ., δίνουν σοβαρό κίνητρο για μια πιο εκτενή χρήση των SOFC στο μέλλον.

Τα κυριότερα μειονεκτήματα που εμφανίζουν τα SOFC οφείλονται κυρίως σε κατασκευαστικούς λόγους. Έτσι, πιθανές αιτίες αστοχίας τους μπορεί να είναι λ.χ. η διάβρωση, η θερμική διαστολή και η ευθραυστότητα των εσωτερικών τους συνδέσεων.

4.4 Καύσιμα των Ηλεκτροχημικών Στοιχείων Καυσίμου

Στα πρώτα χρόνια της έρευνας για την ανάπτυξη των ηλεκτροχημικών στοιχείων, προτάθηκαν και/ή χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι τύποι καυσίμων. Καύσιμα, όπως οι καθαροί υδρογονάνθρακες (δεκάνιο), η μεθανόλη, η αιθανόλη και οι υδραζίνες θεωρήθηκαν κατάλληλα για τα ηλεκτροχημικά στοιχεία. Από αυτά, οι υδραζίνες αποδείχθηκε ότι είναι καρκινογόνες, ενώ η μεθανόλη (παρά τη δυνατότητα που έχει να μεταφέρεται εύκολα λόγω της υγρής μορφής της) και οι υδρογονάνθρακες είχαν μικρές αποδόσεις σε πυκνότητα ρεύματος.

Σήμερα, στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιείται το υδρογόνο και το μονοξείδιο του άνθρακα. Εναλλακτικά καύσιμα για τα ηλεκτροχημικά στοιχεία θεωρούνται η αμμωνία, η μεθανόλη, το φυσικό αέριο καθώς επίσης το diesel, η νάφθα και η βενζίνη, εφόσον προηγουμένως υποστούν την κατάλληλη επεξεργασία (αναμόρφωση).

Η κατεργασία των καυσίμων που αναφέρθηκαν έχει σα στόχο την παραγωγή ενός αερίου, πλούσιου σε υδρογόνο, δεδομένου ότι το υδρογόνο θεωρείται το πλέον κατάλληλο καύσιμο για τα ηλεκτροχημικά στοιχεία. Ο λόγος είναι ότι το υδρογόνο είναι το καύσιμο με τις μεγαλύτερες αποδόσεις σε πυκνότητα ρεύματος. Ένα αέριο μίγμα, πλούσιο σε υδρογόνο, είναι και το γνωστό αέριο σύνθεσης ($\text{CO}+\text{H}_2$), το οποίο όμως, εξαιτίας της παρουσίας του μονοξειδίου του άνθρακα, δημιουργεί κάποια προβλήματα στη λειτουργία του στοιχείου. Ένα επιπλέον μειονέκτημα που αποτρέπει τη χρησιμοποίηση του συνθετικού αερίου είναι το μεγάλο κόστος παραγωγής του.

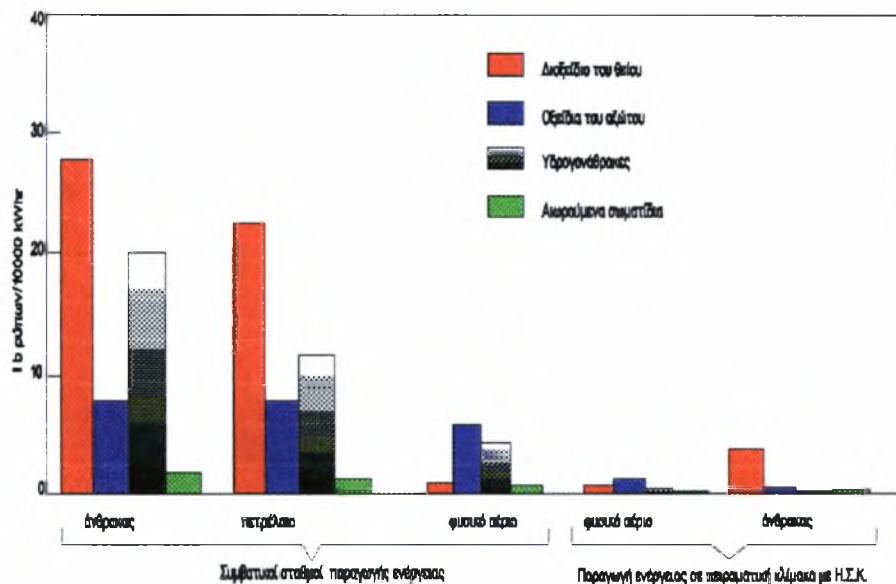
Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί και η χρησιμοποίηση νέων καυσίμων, όπως η βιομάζα και στα βιοχημικά στοιχεία καυσίμου η γλυκόζη. Ιδιαίτερα, η χρησιμοποίηση της βιομάζας αποτελεί μια πρόκληση, γιατί μπορεί να παράγει, με διάφορους τρόπους, αρκετά από τα παραπάνω καύσιμα. Επιπλέον, δεν θα πρέπει να παραληφθεί και το γεγονός ότι η βιομάζα δεν έχει κάποιο κόστος παραγωγής, εφόσον ως βιομάζα θεωρούνται το ξύλο, το χαρτί, τα βιομηχανικά και τα αγροτικά απόβλητα κ.λ.π.

4.5 Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου και το περιβάλλον

Σε μια εποχή που οι απαιτήσεις για υψηλές αποδόσεις, ελαχιστοποίηση ρύπων και επιτακτική ανάγκη για τη χρησιμοποίηση των ήδη διαθέσιμων φυσικών πόρων του πλανήτη μας γίνονται ολοένα και περισσότερες, τα Η.Σ.Κ. αποτελούν μια από τις πλέον ελπιδοφόρες προτάσεις της σύγχρονης τεχνολογίας.

Η συνεχής επιβάρυνση του πλανήτη από διάφορες ρυπογόνες ουσίες, όπως τα NO_x , το SO_2 , το CO_2 κ.α., είχε σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη του φαινομένου του θερμοκηπίου. Η δράση αυτών των ρύπων, που προέρχονται από τα αυτοκίνητα και τις βιομηχανίες, μπορεί να μειωθεί αισθητά, με την αντικατάσταση των συμβατικών μηχανών από Η.Σ.Κ., αφού τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται στα

τελευταία παράγουν πολύ μικρότερες ποσότητες τέτοιων ρύπων. Επιπλέον, οι χαμηλές αποδόσεις των συμβατικών μηχανών καύσης έχουν σαν αποτέλεσμα αφενός τη διαφυγή μεγάλων ποσοτήτων θερμότητας στο περιβάλλον (ατμόσφαιρα, ποτάμια, λίμνες) προκαλώντας θερμική ρύπανση, αφετέρου την αλόγιστη σπατάλη των καυσίμων.



Σχήμα 4.5.1 Διάγραμμα σύγκρισης των ρύπων διαφόρων καυσίμων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με τις συμβατικές μεθόδους και με τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου.

Η ρύπανση των συμβατικών μηχανών δεν περιορίζεται μόνο στην παραγωγή ρύπων σε μορφή ρευστού, αλλά και στη παραγωγή στερεών αποβλήτων (αιθάλη) τα οποία εναποτίθενται στο περιβάλλον με καταστροφικές συνέπειες. Μια ματιά στο σχήμα 4.5.1 αρκεί για να κατανοήσει κανείς το μέγεθος της μόλυνσης που προκαλούν οι συμβατικών μηχανών σε σύγκριση με τα Η.Σ.Κ., για διάφορους τύπους καυσίμων.

Τέλος, δε θα πρέπει να παραληφθεί ότι τα Η.Σ.Κ. συμβάλλουν δραστικά στη μείωση της ηχορύπανσης, εφόσον η χρήση τους μοιάζει με τη χρήση κάθε απλής ηλεκτρογεννήτριας με παραγωγή ελάχιστων θορύβων, σε σύγκριση με τα συμβατικά συστήματα.

4.6 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των Η.Σ.Κ.

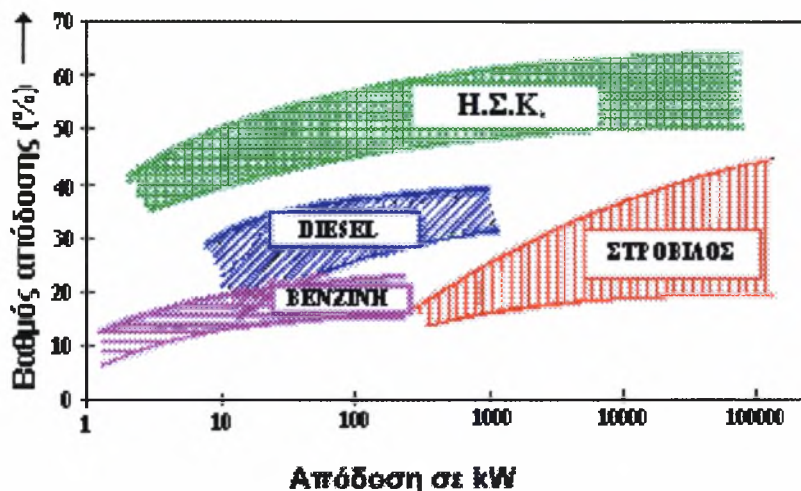
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά των κελιών καυσίμου σε σύγκριση με άλλες συσκευές μετατροπής ενέργειας.

α) Πλεονεκτήματα

- 1.** Καλύτερη εκμετάλλευση της χαμένης ενέργειας των ορυκτών καυσίμων εξαιτίας του υψηλού τους βαθμού απόδοσης.
- 2.** Μικρός δείκτης ρύπανσης.
- 3.** Μικρά έξοδα συντήρησης, αναλώσιμα κομμάτια.
- 4.** Ικανότητα να χρησιμοποιεί χαμηλού κόστους καύσιμα σε συστήματα υψηλής θερμοκρασίας.
- 5.** Μικρός δείκτης θορύβου (αντικατάσταση των γεννητριών με μηχανή).
- 6.** Παραγωγή πόσιμου νερού σε συστήματα υδρογόνου-οξυγόνου (εφαρμογή στις διαστημικές αποστολές Apollo).
- 7.** Το σύστημα υδρογόνου-οξυγόνου αποτελεί ένα σύστημα αποθήκευσης ενέργειας για εφαρμογές στο διάστημα.

β) Μειονεκτήματα

- 1.** Υψηλό αρχικό κόστος λειτουργίας του συστήματος (καταλύτες, μεμβράνες, άλλα βοηθητικά εξαρτήματα).
- 2.** Η δυσκολία για την αποθήκευση των αερίων καυσίμων εξαιτίας του βάρους και του όγκου τους.
- 3.** Υψηλή τιμή του καθαρού υδρογόνου.
- 4.** Ελλειψη υποδομής για διανομή υδρογόνου.
- 5.** Περιορισμένη διάρκεια ζωής των κελιών καυσίμου (40.000 ώρες για τα όξινα και 10.000 ώρες για τα αλκαλικά).
- 6.** Διάβρωση και μείωση της δραστηριότητας των ηλεκτροδίων με τη πάροδο του χρόνου.



Σχήμα 4.6.1 Βαθμός απόδοσης μονάδων παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος [28].

4.7 Εφαρμογές Η.Σ.Κ.

Όταν ο Grove “ανακάλυψε” τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου, κανείς ίσως δε θα φανταζόταν την επανάσταση που θα έφερναν οι “νέες” αυτές συσκευές, καθώς επίσης και το ευρύ φάσμα εφαρμογών τους.

Οι πρώτες εφαρμογές των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου αφορούσαν στα διαστημικά προγράμματα της NASA. Η πιο επιτυχημένη εφαρμογή τους ήταν η χρησιμοποίηση ενός AFC για το διαστημικό πρόγραμμα Apollo. Το αλκαλικό στοιχείο που χρησιμοποιήθηκε βασιζόταν στην τεχνολογία του 1930, με καύσιμο καθαρό υδρογόνο, θερμοκρασία λειτουργίας 200-240°C και με ηλεκτρολύτη ένα υδατικό διάλυμα KOH 45% κατά βάρος. Ακόμη και σήμερα, τα Η.Σ.Κ. χρησιμοποιούνται με επιτυχία στα διαστημικά προγράμματα.

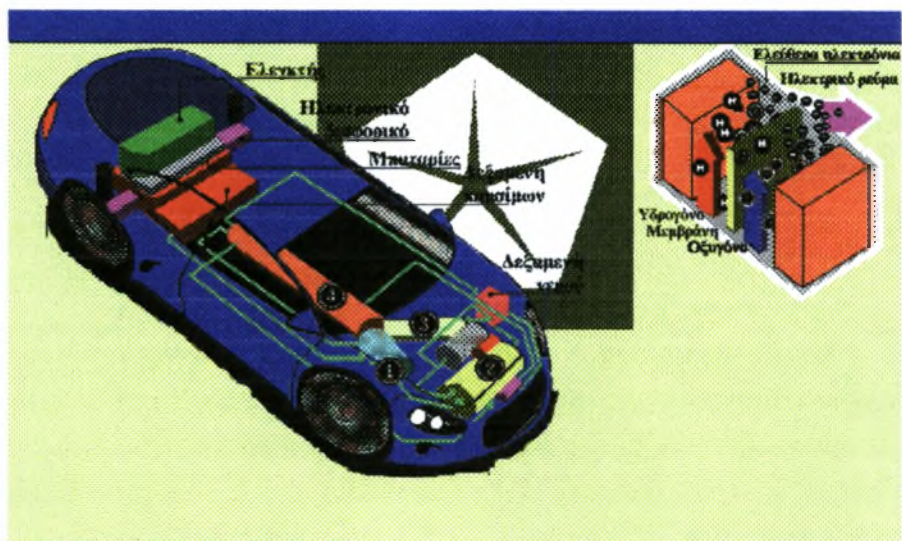
Για πρώτη φορά, τα Η.Σ.Κ. χρησιμοποιήθηκαν για μεταφορικούς σκοπούς στην Αμερική. Σήμερα υπάρχουν αρκετά ερευνητικά προγράμματα για το σχεδιασμό και την ανάπτυξη κατάλληλων ηλεκτροχημικών στοιχείων (φωσφορικού οξέος και

στερεού πολυμερούς), τα οποία χρηματοδοτούνται από το Υπουργείο Μεταφορών και Τεχνολογίας της Αμερικής, με σκοπό να χρησιμοποιηθούν σε λεωφορεία αστικών δρομολογίων και με μελλοντικό στόχο την εφαρμογή τους και σε οχήματα ιδιωτικής χρήσης. Μια σπουδαία πρόκληση για τη χρησιμοποίηση των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου αρχίζει να αποτελεί το ηλεκτρικό αυτοκίνητο. Η εταιρία DOE έχει σχεδιάσει με SPFC αυτοκίνητα και με PAFC φορτηγά και λεωφορεία.

Μεγάλη πρόοδο στα ηλεκτρικά αυτοκίνητα έχει πραγματοποιήσει και η αυτοκινητοβιομηχανία Chrysler. Η Chrysler έχει αναπτύξει ένα ηλεκτρικό αυτοκίνητο στο οποίο η παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος από το Η.Σ.Κ. κυμαίνεται από 20 έως 50 kW. Η διάρκεια μεταξύ της κάθε επαναφόρτισης αντιστοιχεί σε 650 χιλιόμετρα λειτουργίας, ενώ η κατανάλωση του είναι 3,8 λίτρα ανά 130 χιλιόμετρα. Η επιτάχυνση από 0 σε 100 χιλιόμετρα ανά ώρα επιτυγχάνεται σε λιγότερο από 7 sec, ενώ ένα πολύ σημαντικό επιπλέον στοιχείο είναι η συνολική μείωση του βάρους του αυτοκινήτου κατά 40%.

Στο σχήμα 4.7.1, απεικονίζεται το νέο πρότυπο ηλεκτρικό αυτοκίνητο της Chrysler και η διάταξη παραγωγής της ηλεκτρικής ενέργειας από βενζίνη. Ο εξατμιστήρας (1) μετατρέπει τη βενζίνη από την υγρή στην αέρια κατάσταση. Στη συνέχεια οι ατμοί της βενζίνης μεταφέρονται στον αντιδραστήρα μερικής οξειδωσης (2) όπου αντιδρούν με τον αέρα της ατμόσφαιρας προς παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα και οξυγόνου. Τέλος, τα προϊόντα αυτά διοχετεύονται στο Η.Σ.Κ (4) όπου η καύση τους παράγει διοξείδιο του άνθρακα, νερό και ηλεκτρική ενέργεια που χρησιμοποιείται για την κίνηση του αυτοκινήτου.

Στον ίδιο τομέα η Mercedes-Benz είχε παρουσιάσει το 1994 και αυτή ένα επίσης αξιόλογο επίτευγμα: το NECAR II. Το NECAR II χρησιμοποιούσε σαν καύσιμο το υδρογόνο. Η αυτοδυναμία του ανερχόταν στα 250 km, η παραγωγή ισχύος στα 50 kW, ενώ η τελική του ταχύτητα άγγιζε τα 110 km/h.



Σχήμα 4.7.1 Το νέο πρότυπο ηλεκτρικό αυτοκίνητο της Chrysler που καταναλώνει βενζίνη (Η φωτογραφία δημοσιεύθηκε στην εφημερίδα "ΤΟ ΒΗΜΑ" στις 26/10/1996)

Το 1997, η Mercedes-Benz παρουσίασε το NECAR III (Σχήμα 4.7.2). Στο όχημα αυτό χρησιμοποιείται μια συστοιχία από 10 Η.Σ.Κ. τα οποία πετυχαίνουν παραγωγή ισχύος 250 kW. Η συστοιχία αυτή δεν τροφοδοτείται με υδρογόνο αλλά με μεθανόλη, με αποτέλεσμα να μην απαιτούνται ογκώδης ατσάλινοι κύλινδροι για την αποθήκευση του καυσίμου. Η δυνατότητα αποθήκευσης 40 lt μεθανόλης στο όχημα παρέχει μια αυτοδυναμία 400 km.

Η ELENKO έχει αναπτύξει ηλεκτρόδια πολλών στρωμάτων από γραφίτη με πολυτετραφθοροαιθυλενίου PTFE και στρώματα άνθρακα με επινικελωμένη επιφάνεια. Το πάχος του ηλεκτροδίου είναι λιγότερο από 0,5 χιλιοστά του μέτρου. Στο δικό της αυτοματοποιημένο εργοστάσιο, η εταιρία, μπορεί να παράγει πάνω από 200.000 ηλεκτρόδια το χρόνο. Η λειτουργική διάρκεια ζωής των ηλεκτροδίων αγγίζει τις 5.000 ώρες. Η μεγαλύτερη εγκατάσταση ηλεκτροχημικών στοιχείων που χτίστηκε από την ELENKO περιέχει 120 πρότυπα (52 kW) για λογαριασμό της Βελγικής Γεωλογικής

Υπηρεσίας. Έχει έξοδο 220 Volts και πρόκειται να χρησιμοποιηθεί στα μηχανικά τρυπάνια εδάφους.



Σχήμα 4.7.2 Αυτοκίνητο NECAR III [30].

Αξίζει να σημειωθεί επίσης ότι η ELENCO άρχισε το πεδίο εφαρμογών της σε ηλεκτρικά οχήματα μ' ένα φορτηγάκι της VW, ισχύος 14 kW από 32 πρότυπα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου H₂-αέρα. Το όχημα ονομάστηκε “εργαστήριο πάνω σε ρόδες” και έχει υποστεί μέχρι σήμερα πολλές μετατροπές. Η απόσταση που διένυε με συμπιεσμένο υδρογόνο, αποθηκευμένο σε ατσάλινους κυλίνδρους, ήταν περίπου 200 km.

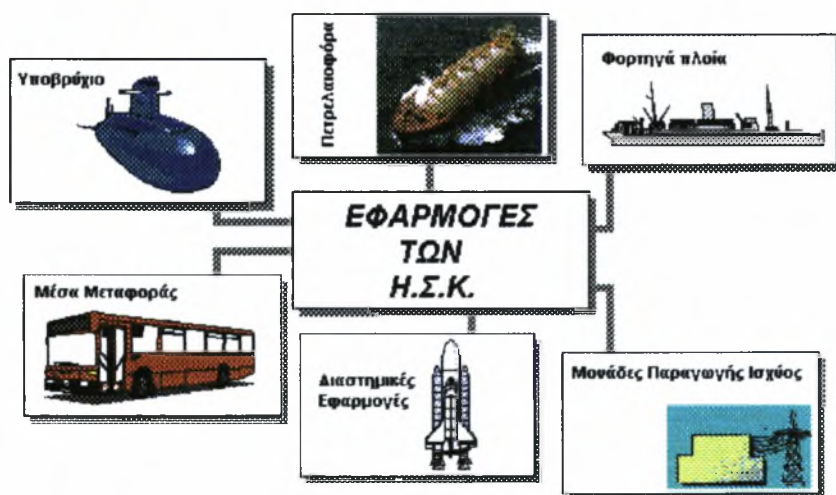
Τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου και κυρίως το στοιχείο στερεού πολυμερούς βρίσκουν πολλές και σημαντικές εφαρμογές και στο στρατιωτικό τομέα. Χρησιμοποιούνται επίσης για την κίνηση συμβατικών, αλλά και θαλασσίων οχημάτων, π.χ. σε υποβρύχια.

Εκτός, όμως, από τις παραπάνω ειδικές εφαρμογές, τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου βρίσκουν εμπορικές και βιομηχανικές εφαρμογές. Πολλές από τις γνωστές βιομηχανίες κατασκευής ηλεκτρικών οικιακών συσκευών είναι χρηματοδότες ερευνητικών προγραμμάτων που αφορούν στα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου. Για παράδειγμα, η Westinghouse Electric

Cooperation χρηματοδοτεί ένα πρόγραμμα εξέλιξης ενός PAFC για την κατασκευή ενός συστήματος κλιματισμού.

Μια άλλη προσοδοφόρα περιοχή εφαρμογής των ηλεκτροχημικών στοιχείων αφορά στην κάλυψη των αναγκών, με φτηνή ηλεκτρική ενέργεια, διαφόρων μεγάλων συγκροτημάτων, όπως βιομηχανίες, νοσοκομεία, ακόμη και οικισμοί.

Τέλος, υπάρχουν αξιόλογες προτάσεις για τη χρησιμοποίηση των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου, όπως το στοιχείο βιοκαυσίμου, για καθαρά ιατρικούς σκοπούς.



Σχήμα 4.7.3 Πιθανές εφαρμογές των Η.Σ.Κ. [31].

4.8 Σύγχρονες Ερευνητικές Δραστηριότητες

Παρά το γεγονός ότι τα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου βρίσκουν πολλές και σημαντικές εφαρμογές, όπως ήδη αναφέρθηκε, ορισμένα προβλήματα, κυρίως λειτουργικής και οικονομικής υφής, απαιτούν ακόμη μεγάλη ερευνητική προσπάθεια για την

αντιμετώπισή τους. Σήμερα, οι έρευνες που αφορούν στη βελτιστοποίηση της απόδοσης των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου εστιάζονται κυρίως στους εξής τομείς:

- στην αύξηση του χρόνου ζωής. Το σημαντικότερο πρόβλημα στη λειτουργία των ηλεκτροχημικών στοιχείων είναι η διάβρωση και η ελάττωση της ενεργότητας του ηλεκτροκαταλύτη με την πάροδο του χρόνου. Πολλές από τις προσμίξεις που πιθανόν να υπάρχουν στο ρευστό που χρησιμοποιείται σαν καύσιμο (όπως μονοξειδίο του άνθρακα, αμμωνία υδρόθειο κ.λ.π.), προκαλούν διάφορα προβλήματα, τα οποία ποικίλουν ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτροχημικού στοιχείου (βλ. τύποι ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου).

- στην ελάττωση του κόστους κατασκευής και λειτουργίας. Πολλά από τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των στοιχείων, όπως ο λευκόχρυσος, οι μεμβράνες πολυμερούς κ.α., είναι αρκετά ακριβά, με αποτέλεσμα να αυξάνουν το κόστος κατασκευής και λειτουργίας του στοιχείου.

- στην αύξηση της απόδοσης. Παρά το γεγονός ότι οι αποδόσεις των ηλεκτροχημικών στοιχείων είναι ήδη αρκετά υψηλές, υπάρχουν σημαντικές απώλειες. Το μεγαλύτερο μέρος αυτών των απωλειών οφείλεται κυρίως στις ωμικές αντιστάσεις και στις αντιστάσεις εξαιτίας της πολοσιμότητας που αναπτύσσεται κατά τη λειτουργία του στοιχείου.

- στη μείωση του όγκου του Η.Σ.Κ. και των δεξαμενών καυσίμου. Πολλές εταιρίες προσπαθούν να μειώσουν τον όγκο των Η.Σ.Κ., με σκοπό μια περισσότερο εργονομική και ουσιαστική χρήση τους. Ιδιαίτερα, οι αυτοκινητοβιομηχανίες, π.χ. η Chrysler, η Mercedes-Benz, εστιάζουν τις προσπάθειες τους για μείωση του όγκου των Η.Σ.Κ. και των δεξαμενών καυσίμου λόγω του ήδη περιορισμένου χώρου του οχήματος.

Οι μεγάλες δυνατότητες των ηλεκτροχημικών στοιχείων καυσίμου κάνουν αναμφισβήτητη την άποψη ότι στο πολύ κοντινό μέλλον θα ανταγωνίζονται εμπορικά με τα άλλα συμβατικά

συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Οι προσδοκίες από τις “νέες” αυτές συσκευές “παραγωγής” ηλεκτρικής ενέργειας είναι πολύ μεγάλες και η ανάπτυξη τέτοιων συστημάτων αποτελεί μια πολύ ελπιδοφόρα επένδυση.

Βιβλιογραφία

1. Gerard J. Kleywegt and Willem L. Driessen, *Chemistry in Britain*, 44 (1988)..
2. Grove, W.R., *Philos Mag.*, 14.127 (1839).
3. Ang, P.G.P., and Sammells, A.F., *J. Electrochem. Soc.*, 127,1287 (1980).
4. Blurton, K.F., and Marianowski, L.G., "Power Sources 8", Thhompson, J., (Editor), Academic Press, London, 211 (1981).
5. Westinghouse Electric Corporation, *Proc. of 2nd Int. Symp. on "Solid Oxide Fuel Cell"*, in Athens, Greece, 25 (1991).
6. John O'M. Bockris, Amulya K.N. Reddy, "Modern Electrochemistry", 3ed, Vol.2, New York (1977).
7. Vayenas C.G., Bebelis S., Yentekakis I.V, *Catal. Today* 11(3), 303 (1992).
8. Karl V. Kordesch, Gunter R. Simader, *Chemical Reviews*, 95 1995.
9. P-H.Hung, D.Eng. P.Tsiakaras and M.Stoukides. *Solid State Ionics*, 77,305 (1995).
10. Wark K. Jr., "Advanced Thermodynamics for Engineers", McGraw-Hill Book Co. International Editions (1995).
11. Yunus A. Cengel and Michael A. Boles "Thermodynamics-An Engineering Approach" (Ελληνική Μετάφραση-Επιμέλεια: Π. Τσιακάρας) McGraw-Hill Book Co. International Editions 1998.
12. Subbarao, E.C. *Solid Electrolytes and their Applications*; Plenum: New York (1980).
13. Etsell, T.H.; Flengas, S.N. *Chem. Rev.*, 70, 339 (1970).
14. Stoukides, M. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 1745 (1988).

15. D. Eng and M. Stoukides, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 33, 375 (1991).
16. Vayenas, G.C., *Solid State Ionics*, 28-30, 1521 (1988).
17. Tsiakaras, P. and Vayenas, C.G, *J.Catal.* 140,53, (1993).
18. Tsiakaras, P., Marnellos, G., Athanasiou, C., Stoukides, M., ten Elshof, J.E, Bouwmeester, B.J.M and Verwij, H., *Solid State Ionics* 1451, 86-88 (1996).
19. Vayenas, C.G., Bebelis, S., Yentekakis, I.V., Tsiakaras, P., Karavasili, H. and Karavasilis, Ch., in *New Frontiers in Catalysis*, Guszi et al.(Eds), *Studies in Surface and Catalysis* Elsevier, Amsterdam, 75, 2139-2142, 13 (1993).
20. Bebelis, S. Karavasilis, Ch., Karavasili, H., Tsiakaras, P., Yentekakis, I.V and Vayenas, C.G, *Proc.2nd Intl.Conference on SOFC*, Athens, Greece, pp.353-36 *Offic.Publ. of the EEC*, Luxemburg (1991).
21. European patent Appl.90600021.1 Vayenas, C.G, Bebelis, S., Yentekakis, I.V and Tsiakaras P. (1990).
22. Dimoulas, G., Markos S. and Tsiakaras, P., 4th Euroconference on Solid State Ionics, Galway, Ireland (1997), *Ionics* 3, (1998).
23. Athanasiou, C., Marnellos, G., ten Elshof, J.E., Tsiakaras, P., Bouwmeester, H.J.M and Stoukides, M., 4th Euroconference on Solid State Ionics, Galway, Ireland (1997), *Ionics* 3, (1998).
24. Athanasiou, C., Marnellos, G. and Tsiakaras, P., 5th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Aachen, Germany (1997).
25. Frusteri, F., Tsiakaras, P., Parmaliana A., and Giordano, N., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 39, 36 (1986).
26. Parmaliana, A., Frusteri, F., Tsiakaras P. and Giordano, N., *Int. J. of Hydrogen Energy*, 13,729 (1988).
27. Giordano, N., Fusteri, F., Tsiakaras, P. and Parmaliana, A., *Fuel Cells Seminar* 172, 1986, Tucson (USA)
28. "Brennstoffzellen - Entwicklung, Technologie und Anwendung". Konstantin Ledjeff (Hrsg.). - 1. Aufl. - Heidelberg: Mueller, 1995
29. "Brennstoffzellen". Hartmut Wendt und Vojtech Plzak (Hrsg.). - Duesseldorf: VDI-Verlag, 1990

30. Mercedes - Benz (Πηγή: Internet).
31. “Funktionswerkstoffe in der Energie- und Umwelttechnik.”, Institut fuer Werkstoffe der Elektrotechnik (Πηγή: Internet).
32. Κίνας, Π., Δημουλάς, Γ. και Τσιακάρας, Π., Περισκόπιο, Τεύχος 214, 14, (1998).

5

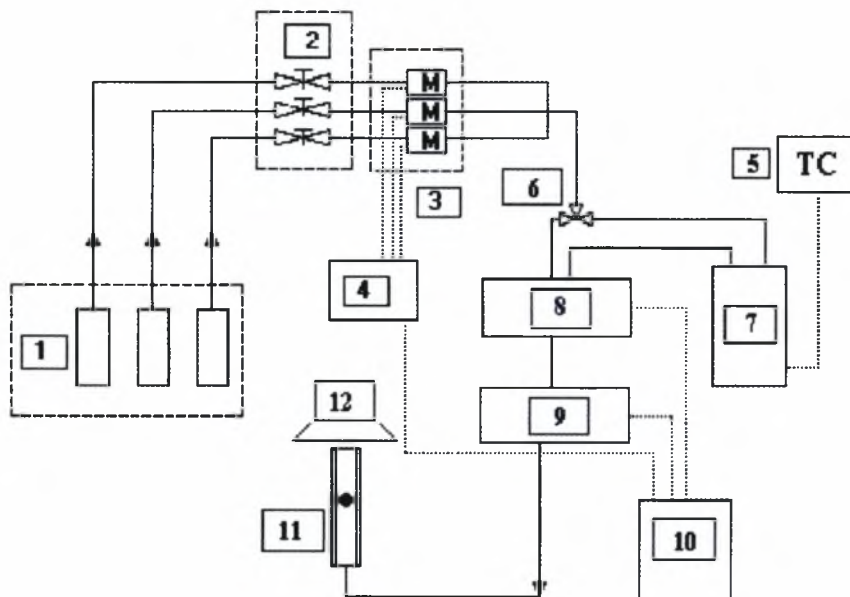
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται περιγραφή της πειραματικής συσκευής, του αντιδραστήρα και της παρασκευής των ηλεκτροδίων, καθώς επίσης και των υπολοίπων οργάνων ανάλυσης και ελέγχου που χρησιμοποιήθηκαν για τη λήψη και την επεξεργασία των πειραματικών μετρήσεων. Όλες οι πειραματικές μετρήσεις που παρουσιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο πραγματοποιήθηκαν σε μια πειραματική διάταξη, το διάγραμμα ροής της οποίας φαίνονται στο σχήμα 5.1.1.

Τα βασικά τμήματα της πειραματικής διάταξης είναι τα εξής:

- Το σύστημα ρύθμισης και ελέγχου των αντιδρώντων αερίων.
- Το σύστημα ανάλυσης αντιδρώντων και προϊόντων.
- Ο αντιδραστήρας (καυστήρας).
- Το σύστημα αυτομάτου ελέγχου.



- | | |
|---|--|
| 1. Φιάλες αερίων | 7. Αντιδραστήρας μέσα σε ηλεκτρικά θερμαινόμενο φούρνο |
| 2. Διοδικές βαλβίδες αερίων | 8. Υπέρυθρος αναλυτής αερίων |
| 3. Ψηφιακά ροόμετρα μάζας (Mass Flow Controllers) | 9. Αέριος χρωματογράφος |
| 4. Μονάδα ελέγχου ροομέτρων | 10. Ηλεκτρονικός υπολογιστής |
| 5. T.C. Σύστημα ρύθμισης και ελέγχου της θερμοκρασίας | 11. Ροόμετρο φυσαλίδας |
| 6. Τριοδική βαλβίδα αερίων | 12. Απαγωγός προς το περιβάλλον |
- (—) Σωληνώσεις
 (---) Ηλεκτρικές συνδέσεις

Σχήμα 5.1.1 Διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης.

5.2 Σύστημα ρύθμισης ελέγχου και ανάλυσης των αντιδρώντων και προϊόντων

Το σύστημα ρύθμισης και ελέγχου των αντιδρώντων και προϊόντων αερίων αποτελείται από τις εξής διατάξεις:

- Αέρια αντιδρώντα συνολικού όγκου 10 m^3 το καθένα σε φιάλες υπό πίεση ($\sim 200 \text{ Atm}$).
- Δίκτυο σωληνώσεων από χαλύβδινους σωλήνες διαμέτρου $1/8 \text{ ''}$.
- Κέντρο ελέγχου των αερίων (Panel).
- Ψηφιακά ροόμετρα μάζας (Mass Flow Controllers).
- Μετασχηματιστή τάσης με μεταβλητή αντίσταση.
- Θερμορρυθμιστή για τον έλεγχο της ρύθμισης και της θερμοκρασίας.
- Θερμοστοιχείο για τη μέτρηση της θερμοκρασίας.
- Διοδικές και τριοδικές βαλβίδες για τη σωστή διανομή των αερίων.
- Ηλεκτρικά θερμαινόμενο φούρνο.
- Ροόμετρο φυσαλίδας στην έξοδο των αερίων.

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

- Αναλυτή αερίων (CO_2 , CO , CH_4).
- Αέριο χρωματογράφο.

Τα αέρια βρίσκονται σε μεταλλικές φιάλες σε πίεση 200 bar . Με τη βοήθεια μανοεκτονωτών είναι δυνατό να επιτευχθεί η εκάστοτε επιθυμητή πίεση εξόδου, η οποία για τις συγκεκριμένες πειραματικές μετρήσεις είναι 1 atm .

Τα αντιδρώντα αέρια που χρησιμοποιούνται για τα πειράματα διέρχονται διαμέσου ενός δικτύου σωληνώσεων από ανοξείδωτο ατσάλι (stainless steel), εξωτερικής διαμέτρου $1/8 \text{ inches}$, από τις φιάλες σ' ένα κέντρο ελέγχου αποτελούμενο από διοδικές βαλβίδες (on-off). Στη συνέχεια, το κάθε αέριο διέρχεται από ψηφιακό

ροόμετρο μάζας (Mass Flow Controller) με το οποίο γίνεται και η ηλεκτρονική ρύθμιση και ο έλεγχος της εκάστοτε απαιτούμενης ροής. Μετά τη ρύθμισή τους, τα αντιδρώντα αέρια αναμιγνύονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και διοχετεύονται στον αντιδραστήρα. Τα αέρια (αντιδρώντα και προϊόντα), τα οποία εξέρχονται από τον αντιδραστήρα, αναλύονται με τη βοήθεια αναλυτή του οίκου Hartmann and Braun (Advance Optima) και αερίου χρωματογράφου Shimadzu (GC - 14B). Για την ακριβή μέτρηση της παροχής των αντιδρώντων αερίων παρακάμπτεται ο αντιδραστήρας μέσω δύο τριοδικών βαλβίδων. Τα αντιδρώντα αέρια, αφού προηγουμένως έχουν περάσει από τα όργανα ανάλυσης, οδηγούνται σε ένα απλό ροόμετρο φυσαλίδας, το οποίο είναι συνδεδεμένο στην έξοδο των αερίων από το σύστημα προς τον απαγωγό. Μέσα στον απαγωγό εκτός από το ροόμετρο φυσαλίδας βρίσκεται και ο φούρνος. Οι δύο αυτές διατάξεις τοποθετούνται στον απαγωγό για λόγους καθαρά ασφαλείας. Επίσης, για λόγους ασφαλείας, με χρήση σαπουνοδιαλύματος γίνεται ο έλεγχος για τυχόν διαρροές αερίων στο όλο σύστημα. Το ροόμετρο φυσαλίδας είναι σε σχήμα σωλήνα σε υποδιαίρεσεις των 5 ml/sec. Έτσι, για παράδειγμα, με τη μέτρηση του χρόνου t , που απαιτείται για να διανύσει το αέριο 5 ml όγκου του σωλήνα του ροομέτρου, υπολογίζεται η πραγματική παροχή της φιάλης, από την ακόλουθη σχέση:

$$f = (5\text{ml} \cdot 60\text{sec})/t \quad (1)$$

Για την παρασκευή του μίγματος εφαρμόζεται ο νόμος του Dalton και συγκεκριμένα η ακόλουθη σχέση:

$$P_i = y_i P_{ολ} \quad (2)$$

Με P_i παριστάνεται η μερική πίεση του αερίου, με y_i το γραμμομοριακό κλάσμα του αερίου i στο μίγμα και με $P_{ολ}$ η ολική πίεση που ισούται με 1atm.

Η μερική πίεση του αερίου i δίνεται από τη σχέση:

$$P_i = ((cf)/F)P_{ολ} \quad (3)$$

Με c παριστάνεται το ποσοστό του αερίου i στη φιάλη, με f η παροχή της φιάλης και με F η συνολική παροχή.

Επομένως από την παραπάνω σχέση, έχοντας σαν δεδομένα τη συνολική παροχή, το ποσοστό του αερίου στη φιάλη και συγκεκριμένο (επιλογής) γραμμομοριακό κλάσμα του αερίου, υπολογίζεται η παροχή του αερίου από την κάθε φιάλη.

Στη συνέχεια έχοντας μετρήσει την ακριβή παροχή του κάθε συστατικού του μίγματος, το μίγμα διαβιβάζεται διαμέσου των δύο τριοδικών βαλβίδων στον αντιδραστήρα, ο οποίος είναι τοποθετημένος μέσα στο φούρνο. Τα χαρακτηριστικά του φούρνου είναι: η διαφορά δυναμικού $V=220$ Volt και η ισχύς $W=1300$ Watt. Για να επιτευχθούν οι επιθυμητές θερμοκρασίες, ο φούρνος τροφοδοτείται από μετασχηματιστή τάσης (Variac) του οποίου τα χαρακτηριστικά είναι $V = 0-250$ Volt και η ένταση ρεύματος $I = 0-25$ Amp. Η ρύθμιση και ο έλεγχος της θερμοκρασίας γίνεται με θερμορυθμιστή (Digitec) στον οποίο είναι συνδεδεμένο ένα θερμοστοιχείο τύπου K. Το θερμοστοιχείο είναι τοποθετημένο μέσα στον αντιδραστήρα από την είσοδο του μίγματος και μετράει τη θερμοκρασία ακριβώς πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη.

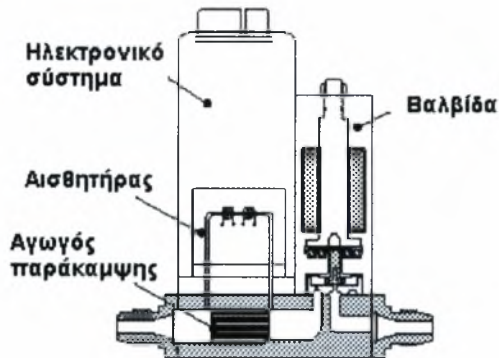
Σημειώνεται ότι ο θερμορυθμιστής είναι μία ηλεκτρονική συσκευή με την οποία, αφού πρώτα επιλεγεί η θερμοκρασία, διατηρείται σταθερή στα επιθυμητά επίπεδα.

5.2.1 Αρχή λειτουργίας ψηφιακού ροόμετρου μάζας

Τα ψηφιακά ροόμετρα μάζας παρέχουν μεγάλη ακρίβεια στις μετρήσεις ροής των αερίων. Τα κύρια μέρη ενός ροόμετρου μάζας είναι ο μετρητής της ροής της μάζας και ο αναλογικός ρυθμιστής. Στο σχήμα 5.2.1.1 παρουσιάζεται σχηματική αναπαράσταση ενός ψηφιακού ροόμετρου μάζας.

Ο μετρητής της ροής μάζας χωρίζει τη ροή του αερίου μεταξύ ενός θερμικού αισθητήρα και ενός παρακαμπτηρίου αγωγού, στον

οποίο ρέει η κύρια μάζα του αερίου. Το ηλεκτρονικό σύστημα του μετρητή μάζας ενισχύει το σήμα του αισθητήρα και ρυθμίζει την έξοδο του. Το άλλο κύριο μέρος του ροόμετρου, ο αναλογικός ρυθμιστής, αποτελείται από μία ηλεκτρομαγνητική βαλβίδα και από το ηλεκτρονικό σύστημα ρύθμισης της. Ο ρυθμιστής μετατοπίζει τη βαλβίδα στην επιθυμητή θέση, στην οποία επιτυγχάνεται η ροή που θέλει ο χρήστης.



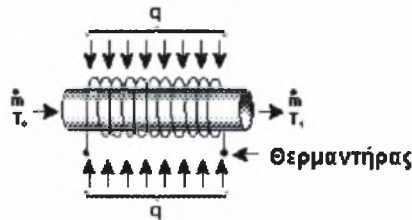
Σχήμα 5.2.1.1 Ψηφιακό ροόμετρο μάζας.

Για τη μέτρηση της ροής μάζας χρησιμοποιείται η ειδική θερμοχωρητικότητα (c_p), η οποία είναι γνωστή για τα περισσότερα αέρια. Θεωρώντας τη θερμοχωρητικότητα σταθερή, για μικρές μεταβολές της θερμοκρασίας, από τον πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής ισχύει:

$$q = \dot{m} c_p \Delta T \quad (4)$$

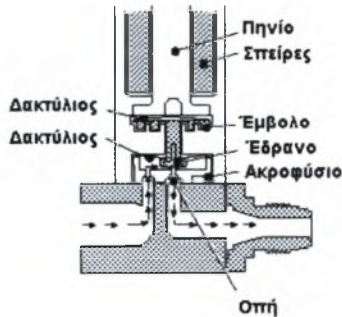
Με q συμβολίζεται η μεταφορά θερμότητας προς το αέριο που ρέει, με \dot{m} η ροή μάζας του αερίου, με c_p η ειδική θερμοχωρητικότητα του αερίου και με ΔT η διαφορά θερμοκρασίας του αερίου, όπως αυτό ρέει μέσα στον αγωγό. Στο σχήμα 5.2.1.2 απεικονίζεται η ροή του αερίου μέσα από το θερμικό σωλήνα.

Η θερμοκρασιακή διαφορά υπολογίζεται από το θερμικό αισθητήρα, ο οποίος λειτουργεί βάση της γέφυρας Wheatstone. Μετρώντας τη μεταφορά θερμότητας και με γνωστή την ειδική θερμοχωρητικότητα, υπολογίζεται η ροή μάζας του αερίου.



Σχήμα 5.2.1.2 Ροή του αερίου μέσα από το θερμικό αγωγό, στο οποίο αυξάνεται η θερμοκρασία από T_0 σε T .

Η ρύθμιση της ροής γίνεται από τον αναλογικό ρυθμιστή (βαλβίδα) ηλεκτρομαγνητικά μέσω ενός πηνίου, που στο εσωτερικό του είναι τοποθετημένο ένα έμβολο. Όταν το έμβολο ανυψώνεται, σηκώνεται το ακροφύσιο και η ροή διέρχεται μέσα από την οπή.



Σχήμα 5.2.1.3: Απεικόνιση λειτουργίας αναλογικού ρυθμιστή.

5.2.2 Αρχή λειτουργίας θερμοστοιχείου

Ένα θερμοστοιχείο αποτελείται από δύο διαφορετικούς αγωγούς. Η επιλογή του υλικού των αγωγών καθορίζει τη φύση του θερμοστοιχείου. Το κάθε θερμοστοιχείο παρουσιάζει χαρακτηριστικά λειτουργίας, τα οποία ανταποκρίνονται στη σωστή μέτρηση, μόνο σε μία συγκεκριμένη περιοχή θερμοκρασιών. Η επιλογή του υλικού και κατά συνέπεια του θερμοζεύγους βασίζεται στα παρακάτω κριτήρια:

- Στην περιοχή των θερμοκρασιών που πρόκειται να μετρηθεί.
- Στην ευαισθησία του ή αλλιώς στη θερμοηλεκτρική του ικανότητα.
- Στη συμπεριφορά που παρουσιάζει στις υψηλές θερμοκρασίες (όπως σταθερότητα στη μέτρηση και αντίσταση στην οξείδωση).

Οι συνηθέστεροι τύποι θερμοζευγών, όπως καθορίστηκαν από διεθνείς κανονισμούς (αρχικά υπήρχε ο κανονισμός NFE 18-001 της 31/12/58, ο οποίος συμπληρώθηκε από τον κανονισμό NFC 42-321 της 31/11/78), καθώς επίσης και τα κυριότερα χαρακτηριστικά τους φαίνονται στον πίνακα 5.2.2.1.

Πίνακας 5.2.2.1 Χαρακτηριστικά κυριότερων τύπων θερμοστοιχείων.

<i>Φύση του θερμοστοιχείου</i>	<i>Χαρακτηριστικά</i>
Τύπος S	$\pm 2,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ από 0 έως $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Pt 10% Rh / Pt	$\pm 0,4 \%$ από 600 έως $1600 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Τύπος J	$\pm 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ από 0 έως $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Fe / Cu – Ni	$\pm 0,75 \%$ από 400 έως $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Τύπος Τα	$\pm 2 \%$ από -100 έως $-40 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Cu / Cu – Ni	$\pm 0,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$ από -40 έως $+100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $\pm 0,75 \%$ από $+100$ έως $+350 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Τύπος K	$\pm 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ από 0 έως $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Ni - Cr / Ni – Al	$\pm 0,75 \%$ από 400 έως $1250 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Η λειτουργία του θερμοστοιχείου στηρίζεται στο φαινόμενο Peltier, κατά το οποίο μεταξύ δύο σημείων σύνδεσης δύο διαφορετικών μετάλλων ή ημιαγωγών, που βρίσκονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες, αναπτύσσεται ένα ηλεκτρικό δυναμικό. Σύμφωνα με την παραπάνω θεώρηση, το θερμοστοιχείο είναι ένας μεταλλάκτης που μετατρέπει τη διαφορά θερμοκρασίας σε διαφορά δυναμικού (μετατρέπει μέγεθος της φυσικής περιοχής στην αναλογική περιοχή ηλεκτρικών σημάτων P/A - μετατροπή).

Η μαθηματική σχέση που συνδέει το αναπτυσσόμενο δυναμικό και τη διαφορά της θερμοκρασίας (ΔT) είναι:

$$V = A (\Delta T) + B (\Delta T)^2 + C (\Delta T)^3 \quad (5)$$

Όπου οι συντελεστές A, B και C εξαρτώνται από το είδος του θερμοστοιχείου. Στον πίνακα 5.2.2.2 γίνεται κατάταξη των θερμοστοιχείων ανάλογα με τη θερμοηλεκτρική τους ικανότητα και με τον τομέα χρήσης τους.

Πίνακας 5.2.2.2 Κατάταξη των θερμοστοιχείων ανάλογα με τη θερμοηλεκτρική τους ικανότητα και τον τομέα χρήσης τους.

Φύση του θερμοστοιχείου	Θερμοηλεκτρική ικανότητα	Τομέας χρήσης
Pt 10% Rh / Pt (Τύπος S)	8,5 $\mu\text{V} / \text{K}$ από 0 έως 500 $^{\circ}\text{C}$ 11 $\mu\text{V} / \text{K}$ από 500 έως 1000 $^{\circ}\text{C}$	-50 έως 1700 $^{\circ}\text{C}$
Fe / Cu – Ni (Τύπος J)	55 $\mu\text{V} / \text{K}$ από 0 έως 500 $^{\circ}\text{C}$ 61 $\mu\text{V} / \text{K}$ από 500 έως 1000 $^{\circ}\text{C}$	-200 έως 1100 $^{\circ}\text{C}$
Cu / Cu – Ni (Τύπος T)	51 $\mu\text{V} / \text{K}$ από 0 έως 350 $^{\circ}\text{C}$ 18 $\mu\text{V} / \text{K}$ στους 90 K 5,7 $\mu\text{V} / \text{K}$ στους 20 K	-250 έως 350 $^{\circ}\text{C}$
Ni – Cr / Ni – Al (Τύπος K)	41 $\mu\text{V} / \text{K}$ από 0 έως 500 $^{\circ}\text{C}$ 41 $\mu\text{V} / \text{K}$ από 500 έως 1000 $^{\circ}\text{C}$ 19 $\mu\text{V} / \text{K}$ στους 90 K 4 $\mu\text{V} / \text{K}$ στους 20 K	-260 έως 1250 $^{\circ}\text{C}$

Κατά τη σύνδεση των θερμοστοιχείων με άλλα τμήματα ενός οργάνου (ενισχυτές, διαμορφωτές σημάτων κλπ) πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι τα θερμοστοιχεία είναι μεταλλάκτες σχετικά χαμηλού δυναμικού εξόδου και μικρής αντίστασης εξόδου. Η έξοδος ενός θερμοστοιχείου μπορεί να μετρηθεί είτε σαν ένταση ρεύματος, είτε σαν δυναμικό.

5.2.3 Συσκευές ανάλυσης

Για τον ποιοτικό και τον ποσοτικό προσδιορισμό των αντιδρώντων και των προϊόντων χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες αναλυτικές συσκευές:

- Αέριος χρωματογράφος Shimadzu (GC - 14B).
- Αναλυτής αερίων Hartmann and Braun (Advance Optima).

Οι δύο αυτές συσκευές που θα αναλυθούν χωριστά στη συνέχεια βρίσκονται σε σειρά συνδεδεμένες στην πειραματική διάταξη, πρώτα ο αναλυτής και μετά ο χρωματογράφος. Η βασική διαφορά τους έχει να κάνει με τον τρόπο ανάλυσης των αερίων (αντιδρώντων ή προϊόντων). Συγκεκριμένα στον αναλυτή αερίων γίνεται συνεχής καταγραφή της διεργασίας καύσης, δηλαδή των προϊόντων που παράγονται και των αντιδρώντων που καταναλώνονται. Αντίθετα, στον αέριο χρωματογράφο γίνεται ανάλυση ενός δείγματος του αερίου μίγματος σε κάποια συγκεκριμένη χρονική στιγμή.

α) Αέριος χρωματογράφος

Ο συγκεκριμένος αέριος-χρωματογράφος (SHIMADZU GC-14B) λειτουργεί σύμφωνα με τις βασικές αρχές της χρωματογραφίας, η οποία ως γνωστόν είναι μία φυσικοχημική μέθοδος διαχωρισμού ουσιών και με την οποία οι ουσίες που πρόκειται να διαχωριστούν κατανέμονται μεταξύ δύο φάσεων. Μία από τις φάσεις αυτές είναι ακίνητη (πληρωτικό υλικό της στήλης) και η άλλη κινητή (φέρουν αέριο και το προς ανάλυση δείγμα) κατά μήκος της ακίνητης φάσης. Η χρωματογραφία σαν αναλυτική τεχνική διαχωρισμού, ταυτοποίησης και προσδιορισμού (ποσοτικής και ποιοτικής ανάλυσης) ουσιών μπορεί να εφαρμοσθεί σε όλες τις ουσίες που μπορούν να διαλυθούν ή να εξαερωθούν χωρίς αλλαγή της χημικής τους σύστασης.

Η τεχνική της χρωματογραφίας στηρίζεται πάνω στη σχετική κίνηση των παραπάνω δύο φάσεων. Ο γενικός μηχανισμός του διαχωρισμού των ουσιών με τη χρωματογραφία είναι ο εξής: Οι διάφορες ουσίες, που είναι διαλυμένες στην κινητή φάση, εξαναγκάζονται σε κίνηση κατά μήκος της ακίνητης φάσης και προσροφώνται σε αυτή με μια ταχύτητα ανάλογη της φυσικής ρόφησης του κάθε αερίου. Επειδή η κινητή φάση μπορεί να είναι υγρή ή αέρια και η ακίνητη στερεά ή υγρή, υπάρχουν τέσσερις κατηγορίες χρωματογραφικών τεχνικών. Στον πίνακα 5.2.3.1 διακρίνονται οι διάφορες τεχνικές χρωματογραφίας ανάλογα με τη φύση της κινητής και της ακίνητης φάσης.

Πίνακας 5.2.3.1 Διάφορες τεχνικές χρωματογραφίας.

Κινητή Φάση ↓ / \ ↑ ↓ Ακίνητη Φάση →	Στερεά Χρωματογραφία (προσρόφησης)	Υγρά Χρωματογραφία (κατανομής)
Αέρια (αέριος χρωματογραφία)	Χρωματογραφία Αερίου-στερεού (GSC)	Χρωματογραφία Αερίου – υγρού (GLC)
Υγρή	Χρωματογραφία Υγρού– στερεού (LSC)	Χρωματογραφία Υγρού – υγρού (LLC)

Η χρωματογραφική μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την ολοκλήρωση των μετρήσεων είναι η αέρια χρωματογραφία. Κατά τη μέθοδο αυτή, η κινητή φάση είναι πάντα αέρια (μίγμα του φέροντος αερίου και των συστατικών του δείγματος που πρόκειται να διαχωριστεί). Την ακίνητη φάση αποτελεί είναι μία στερεά στήλη, η οποία έχει αυξημένες προσροφητικές ικανότητες. Η χρωματογραφική αυτή τεχνική ονομάζεται αέριος - στερεά χρωματογραφία (GSC). Ο διαχωρισμός των συστατικών του δείγματος στηρίζεται κυρίως στις διαφορετικές προσροφητικές ικανότητές τους πάνω στη στερεά και ακίνητη φάση.

Η αέρια χρωματογραφία μετά τις τελευταίες τεχνικές βελτιώσεις της μεθόδου αποτελεί μία από τις συχνότερα χρησιμοποιούμενες μεθόδους αναλυτικών διαχωρισμών μίγματος ουσιών μετρίων (και όχι μόνο) τιμών μοριακού βάρους. Η αξία της μεθόδου για ποιοτικές αναλύσεις ουσιών που έχουν παραπλήσιες χημικές και φυσικές ιδιότητες είναι πολύ μεγάλη. Εκτός όμως από ποιοτικούς προσδιορισμούς η μέθοδος αυτή είναι πολύ σημαντική και για ποσοτικούς προσδιορισμούς.

Τα βασικά τμήματα του αέριο-χρωματογράφου είναι:

- Φιάλη φέροντος αερίου (He), το αέριο βρίσκεται στη φιάλη υπό πίεση 200 atm και μέσω της βαλβίδας στραγγαλισμού εξέρχεται σε πίεση 4,5 atm.
- Χρωματογραφικές στήλες
- Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD)

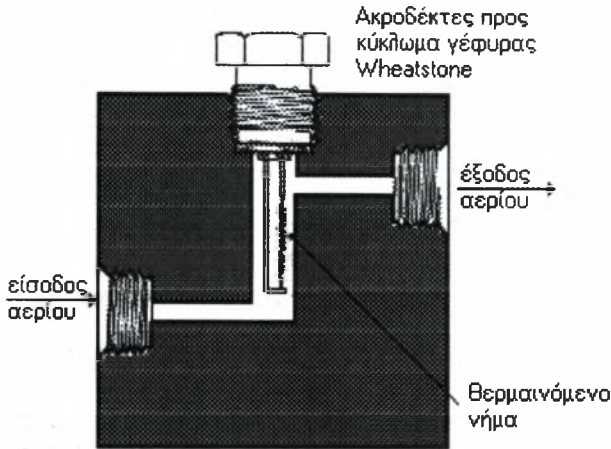
- Θερμοστάτης των στηλών και του ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας

Μία βασική διάταξη για την ολοκλήρωση μιας χρωματογραφίας είναι ο ανιχνευτής της χρωματογραφίας. Ο ανιχνευτής μετρά την ποσότητα των διαφόρων συστατικών που περιέχονται στο φορέα κατά την έξοδό του από τη χρωματογραφική στήλη. Υπάρχουν πολλά είδη ανιχνευτών χρωματογραφίας. Η ταξινόμησή τους γίνεται βάση των διαφόρων χαρακτηριστικών τους, όπως είναι η ευαισθησία, η εξειδίκευση, η ταχύτητα αποκρίσεως κ.λ.π.

Οποιαδήποτε φυσική ιδιότητα, που εμφανίζεται με διαφορετική τιμή στα διάφορα αέρια μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη λειτουργία του ανιχνευτή ενός χρωματογράφου. Οι σπουδαιότερες από αυτές τις ιδιότητες είναι η θερμική αγωγιμότητα, το έργο ιονισμού και η ταχύτητα του ήχου. Έτσι, ανάλογα με την ιδιότητα που εκμεταλλεύεται ο ανιχνευτής, για την πραγματοποίηση μιας ανάλυσης, έχουμε:

- Ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector TCD)
- Ανιχνευτή ιονισμού:
 - α) Ανιχνευτή ιονισμού με φλόγα (Flame Ionisation Detector FID).
 - β) Ανιχνευτή ιονισμού με ακτινοβολία β.
- Ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων (Electron Capture Detector ECD).
- Ανιχνευτή υπερήχων.

Ο αέριος χρωματογράφος που χρησιμοποιήθηκε κατά την διάρκεια των μετρήσεων ήταν εφοδιασμένος με ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD - Thermal Conductivity Detector). Ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας αποτελείται από ένα συμπαγές κομμάτι μετάλλου με κυλινδρική κοιλότητα, μέσα στην οποία υπάρχει ένα μεταλλικό νήμα, το οποίο θερμαίνεται ηλεκτρικά. Όταν το ρεύμα στο θερμαινόμενο νήμα είναι σταθερό, ο ρυθμός παραγωγής της θερμότητας είναι επίσης σταθερός. Η θερμότητα μεταφέρεται προς τα μεταλλικά τοιχώματα του ανιχνευτή λόγω της θερμικής αγωγιμότητας του στρώματος αερίου μεταξύ του νήματος και των τοιχωμάτων. Στο σχήμα 5.2.3.1 φαίνεται ο τρόπος που είναι μηχανικά κατασκευασμένος ένας τέτοιος ανιχνευτής.



Σχήμα 5.2.3.1 Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας.

Η λειτουργία του ανιχνευτή βασίζεται στην αρχή ότι το θερμό νήμα χάνει θερμότητα με ρυθμό που εξαρτάται από τη σύσταση του αερίου που το περιβάλλει. Το θερμαινόμενο νήμα χάνει θερμότητα από τα εξής φαινόμενα:

- Θερμική αγωγιμότητα του αερίου
- Ελεύθερη και εξαναγκασμένη συναγωγή του αερίου
- Ακτινοβολία θερμότητας
- Αγωγιμότητα μέσω των μεταλλικών επαφών

Η θερμοκρασία του νήματος καθορίζεται από την ισορροπία μεταξύ της ηλεκτρικής ισχύος που καταναλώνεται στο νήμα και της θερμικής ισχύος που χάνεται λόγω αγωγής. Όταν το φέρον αέριο (He) περνά από την κυψελίδα του ανιχνευτή, η θερμική απώλεια είναι σταθερή με αποτέλεσμα και η θερμοκρασία του νήματος να παραμένει σταθερή. Όταν η σύσταση του αερίου μίγματος μεταβάλλεται, μεταβάλλεται και η θερμοκρασία του νήματος με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται και η ωμική αντίστασή του. Αυτή η μεταβολή της αντιστάσεως μπορεί να μετρηθεί με κύκλωμα γέφυρας Wheatstone.

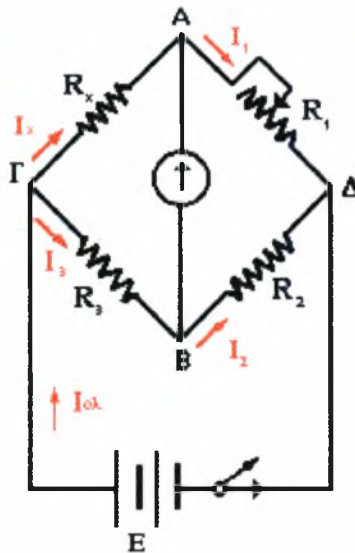
Το κύκλωμα γέφυρας Wheatstone είναι διάταξη με την οποία μπορούμε να υπολογίσουμε την τιμή μιας αντίστασης με πολύ μεγάλη ακρίβεια. Η αρχή λειτουργίας της φαίνεται στο σχήμα 3.6.

Με τη γέφυρα Wheatstone μπορούμε να υπολογίσουμε μια άγνωστη αντίσταση R_x με τη βοήθεια των γνωστών αντιστάσεων R_1 , R_2 και R_3 . Οι R_2 και R_3 έχουν σταθερή τιμή, ενώ η R_1 μεταβάλλεται αλλά μπορούμε να γνωρίζουμε την τιμή της (π.χ. αν είναι κιβώτιο αντιστάσεων). Όταν κλείσουμε το διακόπτη Δ , η πηγή παρέχει στο κύκλωμα ρεύμα $I_{ολ}$ το οποίο φθάνοντας στον κόμβο Γ διακλαδίζεται στα ρεύματα I_x και I_3 . Όταν μεταξύ των σημείων A και B υπάρχει διαφορά δυναμικού, το γαλβανόμετρο διαρρέεται από ρεύμα. Αν μεταβάλλουμε την αντίσταση R_1 , είναι δυνατό να μηδενιστεί η ένδειξη του γαλβανομέτρου. Τότε λέγεται ότι η γέφυρα ισορροπεί.

Εφαρμόζοντας τον πρώτο κανόνα του Kirchhoff στους κόμβους A και B , παίρνουμε:

$$I_x = I_1 \quad (6)$$

$$I_3 = I_2 \quad (7)$$



Σχήμα 5.2.3.2 Αρχή λειτουργίας της γέφυρας Wheatstone.

Επίσης με εφαρμογή του δεύτερου κανόνα του Kirchhoff στους βρόχους ΑΓΒΑ και ΑΒΔΑ προκύπτει:

$$I_x R_x - R_3 I_3 = 0 \Rightarrow I_3 / I_x = R_x / R_3 \quad (8)$$

$$-I_2 R_2 + I_1 R_1 = 0 \Rightarrow I_2 / I_1 = R_1 / R_2 \quad (9)$$

Από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει ότι:

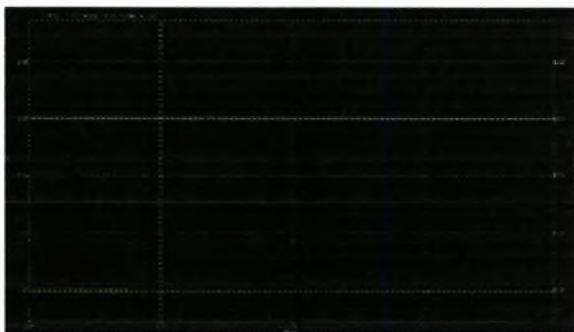
$$R_x / R_3 = R_1 / R_2 \Rightarrow R_x = R_1 * (R_3 / R_2) \quad (10)$$

Με τη διάταξη της γέφυρας Wheatstone προσδιορίζεται με μεγάλη ακρίβεια, η τιμή μιας άγνωστης αντίστασης R_x , διότι το μοναδικό σφάλμα που υπεισέρχεται στις μετρήσεις οφείλεται στον προσδιορισμό της θέσης ισορροπίας από τις ενδείξεις του γαλβανομέτρου. Όταν από τον TCD διέρχεται μόνον το φέρον αέριο, η ανάλυση που εμφανίζεται στην οθόνη του ηλεκτρονικού υπολογιστή (ο οποίος με τη βοήθεια καρτών επεξεργάζεται τις μετρήσεις) έχει την μορφή (α) του σχήματος 5.2.3.3. Σε αντίθετη περίπτωση, η ανάλυση έχει τη μορφή (β).

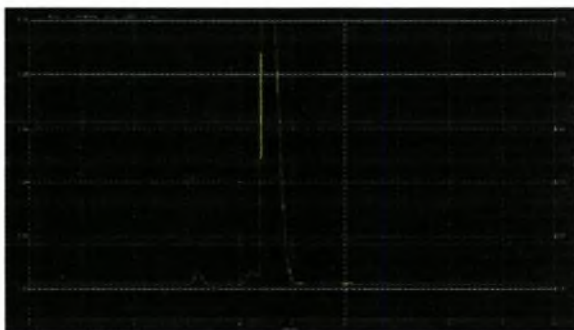
Από την χρωματογραφική ανάλυση (α) παρατηρούμε πως η διάταξη βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας, όταν διαρρέεται ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD) από το φέρον αέριο. Κάθε φορά που εκτός από το φέρον αέριο υπάρχει και κάποιο άλλο αέριο του δείγματος, διαταράσσεται αυτή η ισορροπία. Η διαταραχή αυτή, όπως φαίνεται και στο χρωματογράφημα (β), απεικονίζεται με τη μορφή κορυφών. Η κάθε κορυφή αντιστοιχεί και σε ένα από τα αέρια του προς ανάλυση δείγματος.

Για την εκτέλεση των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν επίσης δύο χρωματογραφικές στήλες, η Molecular Sieve και η Poropak Q. Οι χρωματογραφικές αυτές στήλες είναι από ανοξείδωτο χάλυβα, έχουν διάμετρο 1/8 inch και μορφή σπείρας. Πρώτη στήλη στην διάταξη είναι η Poropak Q και δεύτερη η Molecular Sieve.

α)



β)



Σχήμα 5.2.3.3 Χρωματογραφικές αναλύσεις (α) και (β).

Περιγραφή της ανάλυσης στον αέριο χρωματογράφο

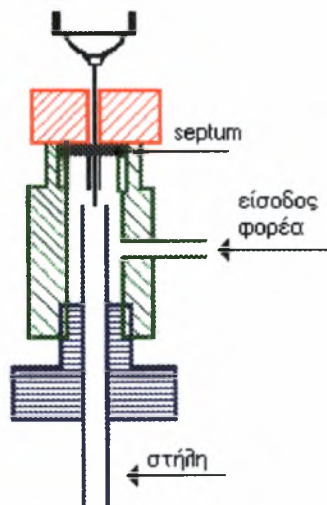
Το φέρον αέριο (He) διαβιβάζεται στο χώρο του αέριου χρωματογράφου μέσω δικτύου σωληνώσεων από ανοξείδωτο ατσάλι διαμέτρου 1/8 inch. Συγκεκριμένα, το φέρον αέριο διαβιβάζεται αρχικά στην πρώτη χρωματογραφική στήλη. Μετά από τις χρωματογραφικές στήλες, το φέρον αέριο περνά μέσα από τον ανιχνευτή και αποβάλλεται στον ελεύθερο χώρο. Στη συνέχεια, αφού έχει σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία στις στήλες και στον ανιχνευτή, γίνεται η εισαγωγή του δείγματος με αυτόματο ψεκασμό. Το σύστημα ψεκασμού, ο ανιχνευτής αλλά και οι στήλες βρίσκονται σε

θερμοστατημένο χώρο. Η θερμοκρασία πρέπει να έχει τέτοια τιμή, ώστε όλα τα συστατικά του δείγματος μετά την εισαγωγή τους στον αεριοχρωματογράφο να εξαερωθούν ταυτόχρονα. Οι θερμοκρασίες στην κάθε διάταξη είναι οι ακόλουθες. Στις στήλες η θερμοκρασία είναι 30°C , στο σύστημα ψεκασμού είναι 100°C και στον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας είναι 150°C .

Ο χώρος εισαγωγής του δείγματος καθορίζει και το μέγεθος του δείγματος που χρησιμοποιείται για την ανάλυση.

Η διακριτική ικανότητα ελαττώνεται γενικά με την αύξηση της ποσότητας του δείγματος.

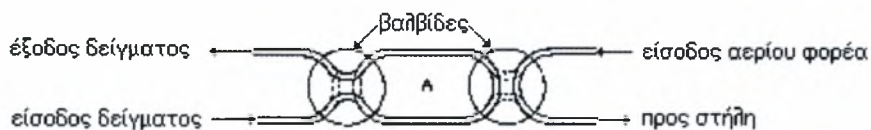
Η εισαγωγή αερίων δειγμάτων γίνεται συνήθως με υποδερμικές σύριγγες κατευθείαν στην κορυφή μιας στήλης, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.2.3.4.



Σχήμα 5.2.3.4 Τμήμα αμέσου ενέσεως του δείγματος με σύριγγα.

Η ακρίβεια της τεχνικής αυτής είναι μικρή και χρησιμοποιείται για ποιοτικές εργασίες ή όταν επιθυμείται η εύρεση των λόγων των συγκεντρώσεων διαφόρων συστατικών στο δείγμα. Για το λόγο αυτό, ο αεριοχρωματογράφος SHIMADZU GC-14B διαθέτει αυτοματοποιημένο σύστημα ψεκασμού του αερίου δείγματος. Για το σωστό χειρισμό του αερίου δείγματος (κυκλοφορία του δείγματος μέσα στις στήλες

υπάρχουν κατάλληλες βαλβίδες, οι οποίες ονομάζονται βαλβίδες παράκαμψης (by-pass valves). Στο σχήμα 5.2.3.5 διακρίνεται η αρχή λειτουργίας των βαλβίδων παράκαμψης.



Σχήμα 5.2.3.5 Αρχή λειτουργίας βαλβίδας παράκαμψης.

Όταν οι βαλβίδες παράκαμψης βρίσκονται στη θέση που φαίνεται στο σχήμα, το φέρον αέριο (He) και το δείγμα ακολουθούν την ακόλουθη πορεία: Εισέρχεται το He στη χρωματογραφική στήλη από τη μία πλευρά, ενώ το δείγμα εισέρχεται από την άλλη και μπαίνει στο βρόχο A. Στη συνέχεια, με στροφή των βαλβίδων κατά 90° εισέρχεται και το φέρον αέριο στο βρόχο A, ενώ παράλληλα κλείνει η βαλβίδα που ρυθμίζει την είσοδο του δείγματος. Το φέρον αέριο καθώς κινείται μέσα στο βρόχο A παρασύρει το δείγμα των αερίων και το οδηγεί προς την πρώτη στήλη η οποία είναι πληρωμένη με Poropak Q. Οι βαλβίδες αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο για πολύ μικρά δείγματα (1 ml), όσο και για πολύ μεγάλα (25 ml). Στη συνέχεια, το αέριο δείγμα οδηγείται στη δεύτερη χρωματογραφική στήλη, η οποία είναι πληρωμένη με Molecular Sieve (μοριακά κόσκινα) και από εκεί το δείγμα, παρασυρόμενο από το He, πηγαίνει στον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας.

Τα πιο συνηθισμένα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή στηλών αεριοχρωματογράφων είναι το αλουμίνιο, ο χαλκός, το γυαλί και ο ανοξείδωτος χάλυβας. Οι στήλες έχουν συνήθως σχήμα σωλήνα τύπου U ή σωλήνα τυλιγμένου σε σπείρα. Εάν οι στήλες δεν έχουν στερεά στατική φάση στο εσωτερικό τους, αλλά μόνο ένα λεπτό φιλμ της υγρής φάσης που συγκρατείται στα εσωτερικά τοιχώματα του σωλήνα, ονομάζονται στήλες τριχοειδών σωλήνων. Σε διαφορετική περίπτωση ονομάζονται πακεταρισμένες στήλες. Οι στήλες που χρησιμοποιήθηκαν για τις πειραματικές

μετρήσεις, όπως προαναφέρθηκε, είναι πακεταρισμένες στήλες τύπου σπείρας κατασκευασμένες από ανοξείδωτο χάλυβα και το προς ανάλυση μίγμα έχει όγκο 1 ml. Η χωρητικότητα της στήλης αυξάνει με το τετράγωνο της διαμέτρου, ενώ η διαχωριστική ικανότητά της είναι αντιστρόφως ανάλογη της διαμέτρου.

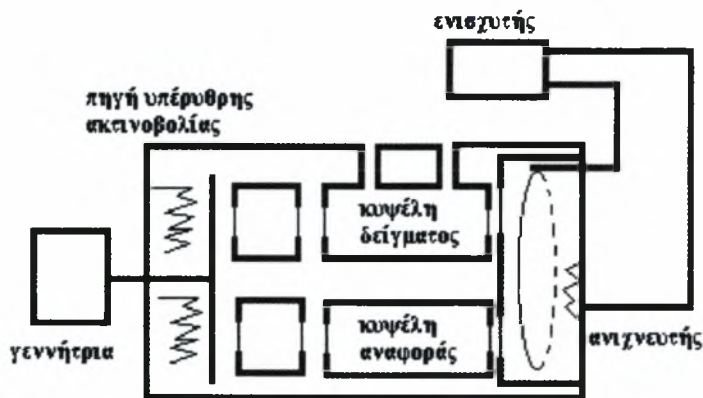
β) Αρχή λειτουργίας του αναλυτή αερίων

Εκτός από την ανάλυση δείγματος από τον αέριο χρωματογράφο υπήρχε και συνεχής ανάλυση των προϊόντων και των αντιδρώντων της αντίδρασης με τη βοήθεια του αναλυτή αερίων. Ο αναλυτής είχε τη δυνατότητα αναγνώρισης του μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα. Η βαθμονόμηση του έγινε για 0 έως 20 % περιεκτικότητα μονοξειδίου του άνθρακα στο μίγμα και 0 έως 20% διοξείδιο του άνθρακα. Η αρχή λειτουργίας ενός αναλυτή αναλύεται συνοπτικά παρακάτω.

Όλα τα αέρια απορροφούν ακτινοβολία σε κάποια συγκεκριμένα μήκη κύματος. Εάν η απορροφημένη ακτινοβολία βρίσκεται στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, τα αέρια χρωματίζονται (για παράδειγμα το βρώμιο). Τα μήκη κύματος στα οποία ένα αέριο απορροφάται (δηλαδή το φάσμα απορρόφησης τους) είναι χαρακτηριστικά για το κάθε αέριο. Για τα περισσότερα αέρια το πόσο της απορρόφησης στην υπέρυθρη περιοχή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ακριβή υπολογισμό της συγκέντρωσης του αερίου, ακόμη και παρουσία άλλων αερίων. Μονοατομικά αέρια, όπως το ήλιο, και αέρια των οποίων τα μόρια περιέχουν μόνο ένα τύπο ατόμων, όπως το άζωτο, το οξυγόνο και υδρογόνο είναι σχεδόν πάντα διαφανή στο υπέρυθρο. Επομένως, οι αναλυτές που λειτουργούν με υπέρυθρη ακτινοβολία δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μέτρηση τέτοιων αερίων. Στο σχήμα 5.2.3.6 απεικονίζεται ο αναλυτής υπέρυθρης ακτινοβολία.

Για τη λήψη, την καταγραφή και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων από τις μετρήσεις στον αναλυτή Hartmann&Braun, χρησιμοποιήθηκε κάρτα συλλογής δεδομένων και συγκεκριμένα η PCL-711B PC-Multi lab Card. Αρχικά τοποθετήθηκε κατάλληλα ο ρυθμιστής (jumper) για να οριστεί η εσωτερική συχνότητα του

ρολογιού της PCL-711B σε 1 Hz, σύμφωνα με την οποία ορίστηκε η συχνότητα δειγματοληψίας. Η τάση εξόδου του αναλυτή κυμαίνεται από 0 έως 5 Volt. Με το ρυθμιστή τίθεται η κλίμακα εσωτερικής τάσης από 0 μέχρι 10 Volt.



Σχήμα 5.2.3.6 Αναλυτής αερίων υπέρυθρης ακτινοβολίας.

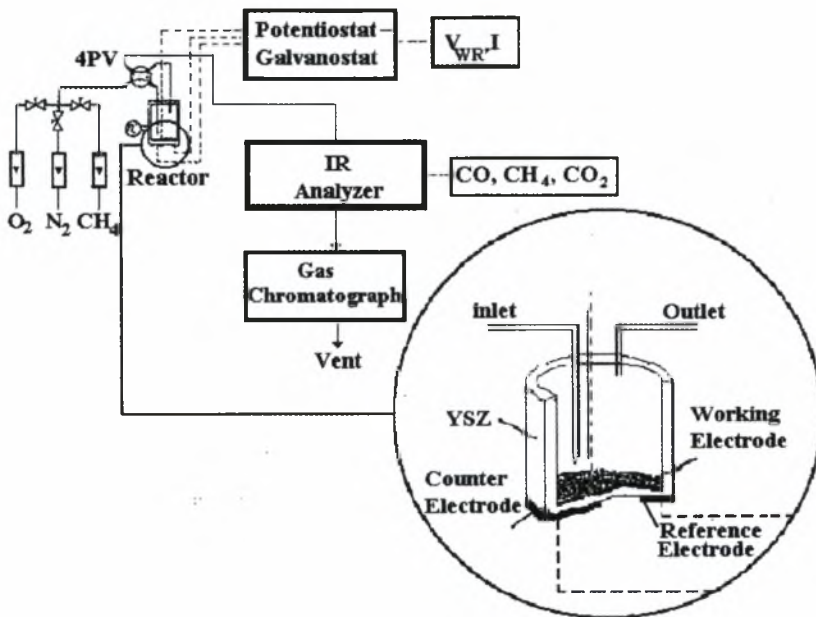
Έχοντας εγκαταστήσει την κάρτα στον ηλεκτρονικό υπολογιστή, πρέπει να τροποποιηθεί το πρόγραμμα Genie (Advantech), που συνοδεύει την κάρτα, για την μετατροπή του αναλογικού σήματος σε ψηφιακό.

5.3 Αντιδραστήρας

Στο σχήμα 5.3.1 απεικονίζεται ο αντιδραστήρας και όλο το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων. Ο αντιδραστήρας είναι ένας κύλινδρος σταθεροποιημένης ζirkονίας (ZrO_2) με οξείδιο του Υτρίου (8% mol Y_2O_3), συνολικού όγκου 30 cm^3 , με εξωτερική διάμετρο $6*3''$ που είναι κλειστός στο ένα άκρο του.

Στην εξωτερική και στην εσωτερική πλευρά του πυθμένα γινόταν η εναπόθεση των εκάστοτε χρησιμοποιούμενων ηλεκτροδίων. Έτσι στην εσωτερική του πλευρά (εσωτερικά του κυλινδρικού σωλήνα της Y.S.Z) εναποτιθόταν πάντα σε μορφή

λεπού στρώματος, πάχους 5-20 μm και επιφάνειας 2 cm^2 , το ηλεκτρόδιο εργασίας του ηλεκτροχημικού στοιχείου που αποτελούσε συγχρόνως και τον καταλύτη της προς μελέτη αντίδρασης. Το στρώμα αυτό του καταλύτη έπρεπε να είναι πορώδες, έτσι ώστε η εκτεθειμένη, στο αέριο αντιδρών μίγμα, ενεργός καταλυτική επιφάνειά του να οδηγεί σε πρακτικά μετρήσιμους ρυθμούς αντίδρασης στις επιθυμητές συνθήκες εργασίας. Τυπικά, η επιφάνεια αυτή έπρεπε να είναι 30 ως 3000 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη επιφάνεια του ηλεκτρολύτη πάνω στην οποία βρισκόταν εναποτιθέμενος ο καταλύτης.



Σχήμα 5.3.1 Σχηματική αναπαράσταση του αντιδραστήρα.

Στην εξωτερική πλευρά του πυθμένα εναποτίθονταν δύο διαφορετικά στρώματα ημικυκλικού σχήματος με ρόλο βοηθητικού ηλεκτροδίου αναφοράς. Τα ηλεκτρόδια αυτά απείχαν μεταξύ τους περίπου 0,5 cm, ενώ η γεωμετρική επιφάνεια ήταν διπλάσια της αντίστοιχης επιφάνειας του ηλεκτροδίου αναφοράς. Ο αντικειμενικός σκοπός των διαφορετικών μεγεθών των δυο

ηλεκτροδίων ήταν η κατά το δυνατόν μικρότερη πόλωση του τελευταίου ηλεκτροδίου. Η διαδικασία εναπόθεσης C ήταν διαφορετική για κάθε ηλεκτρόδιο και περιγράφεται αναλυτικά στο αντίστοιχη ενότητα 5.5.

Το ανοιχτό άκρο του σωλήνα, στο οποίο περιτυλίγεται σφικτά ταινία Teflon (3-4 στρώματα), προσαρμοζόταν πάνω σε O-ring από teflon, το οποίο βρισκόταν σε κοιλότητα κατάλληλα κατασκευασμένης «κεφαλής» από ανοξείδωτο χάλυβα. Η λειτουργία «σύσφιξης» του ανοιχτού μέρους του αντιδραστήρα ήταν ανάλογη με αυτή του Ultratore και οδηγούσε στην καλύτερη δυνατή αεροστεγή προσαρμογή του σωλήνα, της Y.S.Z., στην «κεφαλή». Η ψύξη του τμήματος αυτού του αντιδραστήρα γινόταν με νερό που πέρναγε συνεχώς σε σωλήνα από ανοξείδωτο χάλυβα συγκολλημένο στην «κεφαλή» με αποτέλεσμα η θερμοκρασία στο σημείο αυτό να μη ξεπερνάει τους 1000°C . Η είσοδος των αντιδρώντων και η έξοδος των προϊόντων γίνονταν με τη βοήθεια ειδικά τοποθετημένων στην «κεφαλή» διόδων από σωλήνα ($1/8''$) ανοξείδωτου χάλυβα. Τα άκρα της εισόδου και της εξόδου έφθαναν μέχρι το πάνω (ανοιχτό) άκρο του σωλήνα, αυτό δηλαδή που προσαρμοζόταν πάνω στην «κεφαλή» με τον τρόπο που προαναφέρθηκε. Στο άκρο της διόδου των αντιδρώντων ήταν τοποθετημένος σωλήνας quartz (σαν συνέχεια του άκρου αυτού προς το εσωτερικό του σωλήνα-αντιδραστήρα της Y.S.Z.), με τριχοειδή στένωση στο κάτω άκρο (περίπου 1 cm πάνω από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας-καταλύτη).

Με τον τρόπο αυτό τα αντιδρώντα έπεφταν με ταχύτητα πάνω στον καταλύτη, δημιουργώντας έτσι έντονη τύρβη (πρόσκρουση υπό μορφή Jet). Ο τρόπος αυτός διοχέτευσης των αντιδρώντων βοηθούσε στη συνεχή τους ανάμιξη, έτσι ώστε ο αντιδραστήρας να προσομοιάζεται με αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας και πλήρους ανάμιξης (C.S.T.R.). Η χρήση του σωλήνα quartz ήταν απαραίτητη, γιατί σωλήνας από Pyrex δε θα άντεχε στις θερμοκρασίες αντίδρασης ($\sim 800^{\circ}\text{C}$), ενώ ένας σωλήνας ανοξείδωτου χάλυβα ή άλλοι κεραμικοί σωλήνες αποδείχθηκε πειραματικά ότι καταλύουν την αντίδραση πλήρους καύσης του μεθανίου. Ο πυθμένας του

σωλήνα της ζirkονίας στηριζόταν πάνω σε βάση από πυρίμαχο μονωτικό υλικό (Macor Machinable Ceramic-Aremco Co) η οποία, με τη σειρά της, στηριζόταν σε μεταλλική βάση από ανοξείδωτο χάλυβα. Τα εξωτερικά ηλεκτρόδια συνδέονταν με το υπόλοιπο ηλεκτρικό κύκλωμα, του ηλεκτροχημικού στοιχείου, με σύρματα ευγενών κυρίως μετάλλων (στην προκειμένη περίπτωση Ag), τα οποία στερεώνονταν ανάμεσα στον πυθμένα του σωλήνα ζirkονίας και στην κεραμική βάση. Τα σύρματα ήταν μονωμένα με λεπτό κεραμικό σωλήνα ή σωλήνα πορσελάνης.

Η «κεφαλή» και η μεταλλική βάση συνδέονταν μεταξύ τους με τέσσερις μεταλλικές ράβδους (ντίζες) ώστε να είναι δυνατή η καλή επαφή των εξωτερικών ηλεκτροδίων (μέτρησης και αναφοράς) με τα σύρματα επαφής και να προσφέρεται επίσης μία περαιτέρω σύσφιξη του σωλήνα της ζirkονίας στα δύο μεταλλικά τμήματα.

Το εσωτερικό ηλεκτρόδιο (ηλεκτρόδιο εργασίας-καταλύτης) συνδεόταν με το υπόλοιπο ηλεκτρικό κύκλωμα με σύρμα Ag τοποθετημένο μέσα σε λεπτό σωλήνα quartz, ο οποίος στηριζόταν πάνω στην «κεφαλή» με «ultrator fitting» και περνούσε μέσα από κεντρική δίοδο της, καταλήγοντας στο πολύ καλά κλεισμένο κάτω του άκρο από το οποίο προεξείχε ένα άκρο του σύρματος. Το άκρο αυτό του σύρματος βρισκόταν σε επαφή με το ηλεκτρόδιο εργασίας-καταλύτη μεταφέροντας τις επιβαλλόμενες ηλεκτρικές μεταβολές.

Τέλος, το όλο σύστημα («κεφαλή» – αντιδραστήρας – κεραμική βάση – μεταλλική βάση) τοποθετούταν, μέχρι το ύψος της θέσης της κεφαλής, σε κυλινδρικό κάθετο φούρνο εφοδιασμένο με κατάλληλα ρυθμιζόμενο τροφοδοτικό τάσης (variac). Η μέτρηση και ο έλεγχος της θερμοκρασίας γινόταν με θερμοστοιχείο τύπου K, το οποίο βρισκόταν εξωτερικά σε επαφή με τον πυθμένα του σωλήνα της YSZ στο ύψος του ηλεκτροδίου εργασίας-καταλύτη, που βρίσκεται στο εσωτερικό του σωλήνα. Στη θέση αυτή πραγματοποιούνταν και η αντίδραση καύσης του μεθανίου. Η ακρίβεια της ρύθμισης της θερμοκρασίας ήταν $\pm 1^{\circ}\text{C}$ και γινόταν με τη βοήθεια ψηφιακού ρυθμιστή (της DIGITEK).

5.4 Γενικά χαρακτηριστικά των περοβσκιτών

Στο ερευνητικό κέντρο της IBM στη Ζυρίχη έγινε η ανακάλυψη ενός νέου υλικού από τους Alex., Muller και Georg J. Bednortz. Το υλικό αυτό παρουσίαζε ιδιότητες υπεραγωγού σε υψηλότερες θερμοκρασίες από αυτές που είχαν μέχρι τότε επιτευχθεί (28 Kelvin). Έκτοτε, ανακαλύφθηκαν και άλλοι υπεραγωγοί υψηλής θερμοκρασίας οι οποίοι είναι δραστικοί σε θερμοκρασίες 100 K ή και σε υψηλότερες. Ο λόγος για τον οποίο τα υλικά αυτά είναι υπεραγωγοί δεν είναι ακόμη γνωστοί, αποδείχθηκε όμως ότι ανήκουν σε μια κρυσταλλογραφική οικογένεια, τους περοβσκίτες.

Οι περοβσκίτες είναι στερεά υλικά (στα οποία συνυπάρχουν μεταλλικά στοιχεία και αμέταλλα, κυρίως οξυγόνο) τα οποία έχουν μια ιδιαίτερη ατομική δομή και βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες στο φλοιό της γης. Τα οξειδία του περοβσκίτη έχουν συνήθως την γενική μορφή ABO_3 (όπου A είναι το μεγαλύτερο κατιόν, B το μικρότερο και A το ανιόν) και η δομή παρομοιάζει το ορυκτό $CaTiO_3$, το οποίο έδωσε το όνομα του στην ομάδα των ενώσεων αυτών. Στην αρχή τα υλικά αυτά μελετήθηκαν εξαιτίας της σπουδαιότητας που παρουσίαζαν οι φυσικές τους ιδιότητες όπως, οι πυροηλεκτρικές, οι μαγνητικές και οι ηλεκτροοπτικές. Οι πρώτες μελέτες, όπου οι περοβσκίτες χρησιμοποιήθηκαν ως καταλύτες έγιναν το 1952 και το 1953 από τον Pappavano, ο οποίος παρατήρησε ότι ο ρυθμός της καταλυτικής οξειδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα επηρεάζεται από σιδηροηλεκτρικές μεταβολές των $NaNbO_3$, $KNbO_3$ και $LaFeO_3$. Αυτό μπορεί να ερμηνευτεί σαν απόδειξη ότι υπάρχει κάποιος ηλεκτρικός μηχανισμός που υποβοηθά την αντίδραση. Μια παρόμοια μεταβολή στο ρυθμό, κατά την οξειδωση του μονοξειδίου του άνθρακα, που οφειλόταν σε σιδηρομαγνητικές μεταβολές συνέβη και κατά τη χρησιμοποίηση ενός άλλου καταλύτη, του $La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$. Ο Galasso ανέφερε μια μελέτη του Epperly για την εφαρμογή οξειδίων $A(BB')O_3$ σαν ηλεκτροδίων σε ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου. Τα κατιόντα B και B' επιλέχθηκαν κατάλληλα όσον αφορά τις καταλυτικές του ιδιότητες και την αντοχή τους σε

διάβρωση. Αργότερα, ο Meadowcroft πρότεινε την εφαρμογή του LaCoO_3 σαν ηλεκτρόδιο για το οξυγόνο στα ηλεκτροχημικά στοιχεία καυσίμου. Οι Libby και Pedersen με τη σειρά τους έκαναν μελέτες πάνω στην υδρογόνωση C_4 υδρογονανθράκων βασιζόμενοι πάνω σε περοβσκίτες που περιείχαν κοβάλτιο επεκτείνοντας στη συνέχεια την ερευνά αυτή και σε εμπορικές εφαρμογές, όπως καταλύτες οξειδωσης για αυτοκίνητα. Εκτός από τις παραπάνω σημαντικές ιδιότητες οι περοβσκίτες έχουν αρκετά μικρότερο κόστος από τους υπάρχοντες καταλύτες, δίνοντας ένα ακόμη κίνητρο για την περαιτέρω χρησιμοποίησή τους.

Δομή του περοβσκίτη

Τα υλικά που ακολουθούν την ιδανική μορφή των περοβσκιτών, περιγράφονται με τον γενικό τύπο ABX_3 . Η βασική δομική τους μονάδα είναι ένας κύβος που σχηματίζεται από τρία διαφορετικά χημικά στοιχεία (A, B και X) υπό αναλογία 1:1:3. Τα άτομα A και B είναι μεταλλικά κατιόντα και το X ανιόν αμετάλλου. Το μεγαλύτερο κατιόν βρίσκεται στο κέντρο του κύβου, τα B κατιόντα καταλαμβάνουν τις κορυφές του και τα X ανιόντα βρίσκονται στο μέσον κάθε μιας από τις 12 πλευρές του. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιας δομής αποτελεί ο ορυκτός περοβσκίτης. Από την προηγούμενη περιγραφή θα περίμενε κανείς ο γενικός τύπος αυτών των ενώσεων να είναι AB_8X_{12} . Το γεγονός όμως ότι ο κάθε κύβος περιβάλλεται από 6 άλλους, οδηγεί στην ύπαρξη μόνο ενός δραστικού ατόμου B και τριών δραστικών ατόμων X σε κάθε δομική μονάδα, αφού κάθε κατιόν ανήκει συγχρόνως σε 8 κύβους και κάθε ανιόν σε 4.

Πολλά χημικά στοιχεία μπορούν να συνδυαστούν για να σχηματίσουν τις εκατοντάδες γνωστών περοβσκιτών. Το βάριο, το κάλιο και οι σπάνιες γαίες είναι τα χαρακτηριστικά από τα 24 περίπου στοιχεία που μπορούν να καλύψουν την θέση A, ενώ περισσότερα από 50 στοιχεία μπορούν να καλύψουν τη θέση B. Τα ανιόντα που μπορούν να καταλάβουν τις X θέσεις εκτός από το

οξυγόνο είναι: το φθόριο, το χλώριο, το βρώμιο, το θείο, το άζωτο και ο χαλκός.

Οι ιδανικοί αυτοί περοβσκίτες, όπως και τα άλλα κεραμικά, είναι ηλεκτρικοί μονωτές. Το δομικό όμως αυτό μοντέλο δεν το ακολουθούν όλοι οι περοβσκίτες. Μερικοί αποκλίνουν ελαφρά, είτε ως προς τη σύνθεση, είτε ως προς τη μορφή και τότε οι ιδιότητες τους είναι λιγότερο προβλέψιμοι.

Μικτά κατιόντα

Οι περοβσκίτες που έχουν κατά κύριο λόγο αναφερθεί ήταν της γενικής μορφής ABX_3 . Υπάρχουν όμως και περοβσκίτες που αποκλίνουν από αυτήν την ιδανική σύνθεση. Οι θέσεις A και B πληρώνονται από διαφορετικά στοιχεία, είτε από ίδια στοιχεία διαφορετικού σθένους. Στο οξειδίο του ασβεστίου ουρανίου (Ca_2CaUO_6), οι θέσεις A καταλαμβάνονται από άτομα ασβεστίου, οι B όμως θέσεις μοιράζονται ισόποσα σε άτομα ασβεστίου και άτομα ουρανίου, με συνέπεια ο δομικός κρύσταλλος να κλίνει λόγω του μεγαλύτερου όγκου των ιόντων ασβεστίου σε σχέση με τα ιόντα ουρανίου.

Οι αλλαγές που συμβαίνουν στις φυσικές ιδιότητες όταν αντικατασταθεί ένα κατιόν B από ένα άλλο, μπορούν να αξιοποιηθούν με σκοπό τη σύνθεση υλικών με συγκεκριμένες ιδιότητες. Θα πρέπει να αναφερθεί η χαρακτηριστική περίπτωση του οξειδίου βαρίου-μολύβδου το οποίο είναι μεταλλικός αγωγός. Αν αντικατασταθούν σταδιακά τα ιόντα βισμούθιου με ιόντα μολύβδου, δημιουργείται μια σειρά υλικών με διαφορετικές ιδιότητες. Προχωρώντας προς τον τύπο $BaPb_{0.8}Bi_{0.2}O_3$ η ένωση γίνεται ημιαγωγός. Επιπλέον, σε αντίθεση με τα οξείδια του βαρίου μολύβδου και βαρίου-βισμούθιου, μερικά ενδιάμεσα προϊόντα είναι υπεραγωγοί όταν ψυχθούν σε θερμοκρασία κοντά στο απόλυτο μηδέν. Οι υποκατεστημένοι με διαφορετικό B κατιόν περοβσκίτες έχουν πολλές εφαρμογές και είναι γνωστοί με την εμπορική ονομασία PZT. Χαρακτηρίζονται από την εκδήλωση ισχυρού πεζοηλεκτρικού φαινομένου (μια μικρή συμπίεση έχει σαν αποτέλεσμα

την αποθήκευση 100 Volt δυναμικού). Χρησιμοποιούνται σε βομβητές ηχείων, σε ηλεκτρικούς διακόπτες, σε μετρητές πίεσης, σε αναφλεκτήρες και στις τηλεοράσεις σαν φίλτρα για τη μείωση ανεπιθύμητων σημάτων. Μια άλλη κατηγορία, διαφορετικής δομής περοβσκιτών, αποτελούν τα υλικά με διαφορετικούς υποκατάστατες στη θέση A, όπως για παράδειγμα το πυριτικό σιδηρομαγνήσιο $(MgFe)SiO_3$ το οποίο έχει δομή περοβσκίτη όταν βρίσκεται υπό πίεση μερικών εκατοντάδων χιλιάδων ατμοσφαιρών. Οι αναλογίες των ιόντων μαγνησίου και σιδήρου μπορούν να μεταβάλλονται. Το μικρό μέγεθος αυτών των ιόντων σε σχέση με τον ιόν πυριτίου αναγκάζει τα οκτάεδρα να κλίνουν. Το ενδιαφέρον αυτής της κατηγορίας περοβσκιτών εστιάζεται κυρίως στην επικρατούσα υπόθεση ότι αποτελούν τα κυριότερα ορυκτά που απαντώνται στο κατώτερο μανδύα της γης (σε βάθος από 670 μέχρι 2900 χιλιόμετρα). Έρευνες που έχουν γίνει σε πυριτικά πετρώματα του ανώτερου φλοιού υπό υψηλή πίεση έδειξαν ότι αυτά τα ορυκτά στις συνθήκες που επικρατούν στα έγκατα της γης μετατρέπονται, συνδυάζονται με άλλα ορυκτά, σε υλικά του τύπου περοβσκιτών, όπως το πυριτικό σιδηρομαγνήσιο και το πυριτικό ασβέστιο, τα οποία εικάζεται ότι αποτελούν περισσότερο από το μισό του γήινου όγκου. Άλλες έρευνες απέδειξαν ότι, όταν το ιόν του σιδήρου στο ορυκτό έχει φορτίο +2, ο περοβσκίτης είναι μονωτής, ενώ όταν έχει σθένος +3 είναι περισσότερο αποτελεσματικός αγωγός του ηλεκτρισμού και της θερμότητας. αν πράγματι πυριτικοί περοβσκίτες πλούσιοι σε +3 ιόντα σιδήρου υπάρχουν σε αφθονία στον κατώτερο μανδύα της γης, τότε αυτή θα αποτελεί καλύτερο αγωγό (αυτό ίσχυε μέχρι σήμερα). Εφόσον η υπόθεση αυτή είναι αληθινή, θα πρέπει να αναθεωρηθούν όλες οι σημερινές απόψεις για την αρχική θερμοκρασία της γης καθώς και για το ρυθμό ψύξης της ανά τους αιώνες, όπως επίσης και για τη μελλοντική της θερμοκρασία.

Θερμοδυναμικές ιδιότητες και ατέλειες στη δομή των περοβσκιτών
 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$

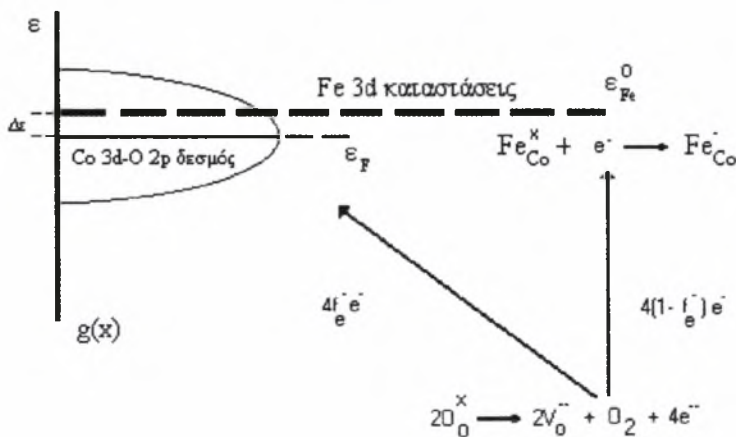
Οι περοβσκίτες της μορφής $La_{1-x}Sr_xMO_{3-\delta}$, στους οποίους το Μ είναι μέταλλο μετάπτωσης της πρώτης σειράς του περιοδικού πίνακα, είναι γνωστοί για την ικανότητα τους να παρέχουν συγκεκριμένη ηλεκτρονιακή και ιοντική αγωγιμότητα. Είναι γενικά αποδεκτό ότι η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, σε υψηλές θερμοκρασίες, προκαλείται από μια σχετικά μεγάλη συγκέντρωση (δ) των κενών θέσεων στο πλέγμα του οξυγόνου, σε σχέση με μια υψηλή κινητικότητα των ιόντων οξυγόνου. Ο σχηματισμός του πλέγματος των κενών θέσεων του οξυγόνου, τα οποία είναι φορτισμένα με φορτίο +2 σε σχέση με το περιβάλλον πλέγμα του οξυγόνου, εξουδετερώνεται από μια αλλαγή του μέσου σθένους των κατιόντων Μ. Μεμβράνες που χρησιμοποιούνται στο διαχωρισμό αερίων, στους καταλύτες οξείδωσης και στα ηλεκτρόδια σε ηλεκτροχημικά καύσιμα με στερεό ηλεκτρολύτη και αισθητήρες οξυγόνου είναι πιθανές εφαρμογές για τα υλικά αυτά.

Θερμοβαρουμετρικές αναλύσεις, σε ένα μεγάλο φάσμα θερμοκρασιών και μερικών πιέσεων οξυγόνου σε περοβσκίτες $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{4-\delta}$, έδειξαν ότι η αύξηση της μη στοιχειομετρίας με την μείωση του ποσοστού του οξυγόνου ήταν μικρότερη από τις αντίστοιχες στο $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{4-\delta}$, στις ίδιες συνθήκες. Επιπλέον, σε αντίθεση με το $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{4-\delta}$ παρατηρήθηκε μια ενδιάμεση περιοχή στην οποία το δ παράμενε σχεδόν σταθερό σε μια τιμή καθορισμένη από την περιεκτικότητα της πρόσμιξης π.χ.

$\delta \approx \frac{1}{2} [Sr_{La}]$. Για τις ενώσεις $La_{0.75}Sr_{0.25}FeO_{3-\delta}$ και $La_{0.9}Sr_{0.1}FeO_{3-\delta}$ η περιοχή αυτή έχειδειχθεί ότι συμπίπτει με τη μικρότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα. Για να ερμηνευθεί η παρατηρούμενη συμπεριφορά, μια δυσανάλογη φόρτιση τύπου Mott-Hubbard πρέπει να συμβαίνει: $2Fe^{+3} \Leftrightarrow Fe^{+4} + Fe^{+2}$. Οπότε, η αγωγιμότητα των ηλεκτρονίων όσο και των οπών πραγματοποιείται ανά περιοχές παρέχοντας αύξηση στην προσδοκώμενη ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η περιοχή της σταθερής μη στοιχειομετρίας προκαλείται από την αλλαγή του

κυρίαρχου φορτισμένου φορέα από Fe^{+4} σε Fe^{+2} διαμέσου της αντίστοιχης μείωσης της μερικής πίεσης του οξυγόνου αλλάζοντας την αγωγιμότητα από p-type σε n-type. Από την άλλη, δεδομένα από φασματομετρικές αναλύσεις σε $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{4-\delta}$ ($\chi = 0-1$) απέδειξαν ότι οι οπές που προκαλούνται από την προσθήκη του στροντίου είναι καταστάσεις μικτού Fe 3d-O 2p χαρακτήρα και ιδιαίτερα για χαμηλές συγκεντρώσεις του στροντίου. Και στους περοβσκίτες, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ και $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$, οι κενές θέσεις του οξυγόνου υποθέτεται ότι κατανέμονται τυχαία ανάμεσα σε ισοδύναμες ενεργητικές θέσεις, αν και υπάρχουν ενδείξεις για σχηματισμό μικροπεριοχών με ταξινομημένες κενές θέσεις οξυγόνου σε υψηλές τιμές του δ στο περοβσκίτη $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{4-\delta}$.

Το σχήμα 5.4.1 αναπαριστά τη ζώνη ενέργειας του $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ που προκύπτει από την ανάλυση πειραματικών δεδομένων.



Σχήμα 5.4.1 Σχηματική αναπαράσταση της προτεινόμενης ηλεκτρονιακής δομής του $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ και της κατανομής των ηλεκτρονίων που δημιουργείται από το σχηματισμό των κενών θέσεων οξυγόνου ανάμεσα στις ζώνες και στις καταστάσεις.

5.4.1 Παρασκευή και χαρακτηρισμός του καταλύτη $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{O}_3$

Προετοιμασία του δείγματος

Η σκόνη του περοβσκίτη $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{O}_3$ παρασκευάστηκε από τη θερμική αποσύνθεση διαλύματος νιτρικού άλατος μετάλλου το οποίο δημιουργεί πολύ εύκολα σύμπλοκα. Η μέθοδος EDTA εφαρμόστηκε για την παρασκευή της ένωσης με προσθήκη σιδήρου σε αναλογία $y = 0,2$. Ακολούθησε η πύρωση της ένωσης σε στάσιμο αέρα στους 925°C για 8 h και πλήρη ανάμιξη σε μη-αξονική διεύθυνση μέσα σε κυλινδρικές πελέτες, ακολουθούμενη από ισοστατική πίεση 4000 bar. Στη συνέχεια, ακολούθησε η πυροσυσσωμάτωση των πελετών στους 1200°C για 12-18 h.

Η πυκνότητα των παραγόμενων δίσκων, σε σχέση με το θεωρητική πρόβλεψη, άγγιζε το 96-98% για όλες τις συστάσεις. Η ανάλυση με XRD έδειξε μια μόνο φάση τύπου περοβσκίτη.

Θερμοβαρμετρική και υγρή-χημική ανάλυση

Το προς ανάλυση δείγμα σκόνης LSCF θερμάνθηκε στους 1000°C και ψύχθηκε σταδιακά σε αέρα, με ρυθμό $144^\circ\text{C}/\text{ημέρα}$, μέχρι τη θερμοκρασία δωματίου.

Στη συνέχεια, η σκόνη διαλύθηκε σε πυκνό διάλυμα HCl. Ανεξάρτητα με την αρχική οξειδωτική τους κατάσταση, ο σίδηρος και το κοβάλτιο ανάχθηκαν από τα ανιόντα Cl^- σε +3 και +2, αντίστοιχα. Το πόσο του χλωρίου, το οποίο συνέβαλε στη διεργασία της αναγωγής, μεταφέρθηκε από διάλυμα KI το οποίο οξειδωσε το I^- σε I_2 . Το ποσό ιωδίου καθορίστηκε από τη τιτλοδότηση με $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, από το οποίο υπολογίστηκε το μέσο ατομικό σθένος των κατιόντων των μετάλλων μετάπτωσης.

Για τη θερμοβαρμετρική ανάλυση περίπου 200 mg σκόνης LSCF, ζυγίστηκε και τοποθετήθηκε σε πλατινένιο δίσκο Setarm Microbalance MTB 10-8. Πριν τη διεξαγωγή των μετρήσεων, η σκόνη θερμάνθηκε σε αέρα στους 900°C με σκοπό την απομάκρυνση ακαθαρσιών, ακολουθούμενη από σταδιακή ψύξη σε θερμοκρασία

δωματίου με ρυθμό 1°C/min, για την εξασφάλιση χημικής ισορροπίας με περιβαλλοντική πίεση οξυγόνου. Η σκόνη στη συνέχεια θερμάνθηκε με ρυθμό 5-10°C/min σε αρκετές θερμοκρασίες στο εύρος όπου εκτελέστηκαν οι μετρήσεις της κουλομετρικής τιτλοδότησης. Μετά την επίτευξη χημικής ισορροπίας η απώλεια βάρους μετρήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, από την οποία υπολογίστηκε η αλλαγή της στοιχειομετρίας. Τέλος, το δείγμα ψύχθηκε με ρυθμό 1 °C/min σε θερμοκρασία δωματίου. Δεν παρατηρήθηκε καμία σημαντική απώλεια βάρους μεταξύ θερμοκρασίας δωματίου και 900°C σε μετρήσεις που έγιναν σε α-αλουμίνα στις ίδιες συνθήκες.

5.5 Παρασκευή ηλεκτροδίων

Η επιλογή του υλικού για το ηλεκτρόδιο είναι ένας σημαντικός παράγοντας για τη καλή λειτουργία του SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). Οι απαιτήσεις για το υλικό που θα λειτουργήσει σαν ηλεκτρόδιο είναι η εξής:

- η υψηλή θερμική αγωγιμότητα
- η θερμική και η χημική σταθερότητα
- η μεγάλη ειδική επιφάνεια
- η καλή επίστρωση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου
- η καταλυτική ενεργότητα για τη διάσπαση των μορίων οξυγόνου
- το χαμηλό κόστος

Η σωστή προετοιμασία των ηλεκτροδίων είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την ασφαλή διεξαγωγή των πειραμάτων και τη συλλογή αξιόπιστων πειραματικών μετρήσεων. Τα διάφορα στάδια παρασκευής των ηλεκτροδίων αναλύονται στη συνέχεια. Για τον ηλεκτρικό και ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό του περοβσκίτη χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτροχημικό κελί τριών ηλεκτροδίων (εργασίας-μέτρησης-αναφοράς), παρόμοιο με αυτό που απεικονίζεται στο σχήμα 5.3.1.

Για την παρασκευή του ηλεκτροδίου εργασίας (Working electrode) χρησιμοποιήθηκε ο περοβσκίτης της μορφής $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$. Αρχικά έγινε η παρασκευή ενός ιξώδους

διαλύματος της σκόνης του περοβσκίτη σε αιθυλική γλυκόλη. Σ' ένα βοηθητικό baker προστέθηκαν 0,05 gr σκόνης περοβσκίτη και 20 ml διαλύτη αιθυλικής γλυκόλης. Κατόπιν, το παραπάνω διάλυμα με τη βοήθεια ενός μαγνητικού αναδευτήρα οδηγήθηκε σε θέρμανση υπό ανάδευση. Το μη ομογενές διάλυμα θερμάνθηκε μέχρι που ο όγκος του μειώθηκε στο μισό (10 ml). Όταν τελικά επιτεύχθηκε ένα παχύρευστο διάλυμα, έγινε η παρασκευή του ηλεκτροδίου εργασίας (working electrode) με την τεχνική της εναπόθεσης (βαφή).

Η παρασκευή των άλλων δύο ηλεκτροδίων (το βοηθητικό ηλεκτρόδιο και το ηλεκτρόδιο αναφοράς) έγινε επίσης με την τεχνική της εναπόθεσης λεπτών στρωμάτων (με διαδοχικές επαλείψεις) αιωρήματος μεταλλικού αργύρου σε διαλύτη, τριτοταγή οξικό βουτυλεστέρα, (G.C. Electronics Silver Paint).

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί ότι πριν από την εναπόθεση των ηλεκτροδίων στον κύλινδρο της YSZ έγινε καθαρισμός του σωλήνα. Ο σωλήνας θερμάνθηκε πολύ αργά στους 900°C και κατόπιν ψύχθηκε με αργή επαναφορά της θερμοκρασίας στους 25°C όπου και εκπλύθηκε με ακετόνη και απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια έγινε βαφή των ηλεκτροδίων. Η εναπόθεση του ηλεκτροδίου εργασίας έγινε στο εσωτερικό του κυλινδρικού σωλήνα της YSZ ενώ τα ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς στο εξωτερικό μέρος του σωλήνα αυτού.

Ο περοβσκίτης εναποτέθηκε στο εσωτερικό του πυθμένα του σωλήνα της YSZ με τη βοήθεια ενός απλού πινέλου ζωγραφικής. Ο μεταλλικός άργυρος κατόπιν εναποτέθηκε στις απέναντι πλευρές του εξωτερικού μέρους του πυθμένα. Με τον παραπάνω τρόπο προέκυψαν το ηλεκτρόδιο εργασίας, το ηλεκτρόδιο αναφοράς και μέτρησης, αντίστοιχα. Έπειτα επακολούθησε ξήρανση του σωλήνα και των ηλεκτροδίων του στους 120°C για περίπου 30 λεπτά και αμέσως μετά τη θέρμανσή του σε φούρνο μέχρι τους 500°C. Στη θερμοκρασία αυτή ο σωλήνας παρέμεινε δύο περίπου ώρες, ώστε να προσκολληθεί όσο το δυνατόν καλύτερα ο περοβσκίτης στο εσωτερικό, του πυθμένα του σωλήνα και να γίνει η καύση του οργανικού διαλύτη της πάστας του αργύρου στο εξωτερικό ώστε να

προσκολληθούν-ακινητοποιηθούν όσο το δυνατόν καλύτερα οι κρυσταλλίτες του αργύρου. Τέλος, ακολούθησε αύξηση της θερμοκρασίας στους 900°C στην οποία ο σωλήνας παρέμεινε για περίπου 30min. Η πύρωση του αργύρου στις θερμοκρασίες αυτές απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή, γιατί είναι πολύ κοντά στη θερμοκρασία τήξης του (970°C).

Σε όλα τα στάδια, η αύξηση της θερμοκρασίας έγινε με αργό ρυθμό και με ταχύτητα περίπου 200°C/h. Ο αργός ρυθμός θέρμανσης θεωρείται απαραίτητος προκειμένου να αποφύγει κανείς τόσο την πιθανή θραύση του κεραμικού σωλήνα, όσο και τον πιθανό σχηματισμό σχισμάτων (Blistering) στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Η θέρμανση στους 1200°C σταθεροποιεί τον καταλύτη προετοιμάζοντάς τον, κατά κάποιο τρόπο, να «λειτουργήσει» σταθερά μέχρι και τη θερμοκρασία των 900°C σε συνθήκες αντίδρασης αφού έχει υποστεί πρώτα, σε κάποιο βαθμό, πυροσυσσώματωση (sintering).

Η τεχνική αυτή της εναπόθεσης με επάλειψη οδηγεί στο σχηματισμό στρωμάτων πάχους 5-20 μm και εξασφαλίζει πολύ καλή προσκόλληση των κρυσταλλιτών του περοβσκίτη και του αργύρου στην εσωτερική και στην εξωτερική αντίστοιχα επιφάνεια του πυθμένα του σωλήνα της YSZ. Αυτό αποτελεί ικανή και αναγκαία συνθήκη για την ύπαρξη καλής ηλεκτρικής επαφής μεταξύ όλων των κρυσταλλιτών που αποτελούν την καταλυτική επιφάνεια και την επιφάνεια των ηλεκτροδίων μέτρησης και αναφοράς.

Βιβλιογραφία

1. Φιλτρής Ι. «Πειραματική Φυσική», Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας (1997).
2. Μ.Ι. Καραγιάννη. Χημική Οργανολογία. Εκδοτική παραγωγή Επτάλοφος Α.Β.Ε.Ε. (1980).
3. Halliday, Resnick. Φυσική Β. Μέρος. Έκδοση Γ.Α. Πνευματικού. Αθήνα (1992).

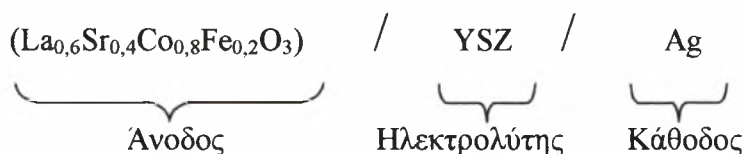
4. J.M. Smith. Μηχανική Χημικών Διεργασιών. Μετάφραση Παναγιώτης Ε. Τσιακάρης. Εκδόσεις Α.Τζιόλα Ε. Θεσσαλονίκη (1997).
5. Trasati, "Electrodes of conductive metallic oxide", Elsevier scientific publishing company, New York (1980).

6

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΗ $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$.

6.1 Ηλεκτροκινητικές μετρήσεις

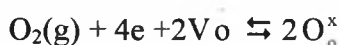
Στα πλαίσια της χρήσης του περοβσκίτη $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ σαν ηλεκτρόδιο καταλύτη για ένα στοιχείο SOFC έγιναν ηλεκτροχημικές μετρήσεις, χρησιμοποιώντας το ηλεκτροχημικό στοιχείο στερεού ηλεκτρολύτη με την ακόλουθη μορφή:



Στην παράγραφο (6.1.1) παρουσιάζεται η μελέτη της επίδρασης της υπέρτασης ενεργοποίησης, που αναπτύσσεται στην τριεπιφάνεια του περοβσκίτη / YSZ / αέριας φάσης, πάνω στην ένταση του ρεύματος I που διαρρέει το ηλεκτροχημικό στοιχείο. Ο σκοπός των μετρήσεων αυτών ήταν ο προσδιορισμός των παραμέτρων I_0 , α_a και α_c , δηλαδή της πυκνότητας του ρεύματος ανταλλαγής και του ανοδικού και καθοδικού συντελεστή μεταφοράς φορτίου αντίστοιχα. Η παράμετρος I_0 αποτελεί μία σημαντική παράμετρο της ηλεκτροχημείας στερεάς κατάστασης και η τιμή του μας πληροφορεί για την αντίσταση που αναπτύσσεται κατά τη μεταφορά του φορτίου, δηλαδή την πολωσιμότητα του ηλεκτροδίου. Επίσης η εξάρτησή του με τις μερικές πιέσεις των αντιδρώντων μπορεί να φανερώσει τη χημειορόφηση των αντιδρώντων πάνω στο ηλεκτρόδιο εργασίας, το οποίο παρασκευάστηκε από τον εν λόγω περοβσκίτη. Οι τιμές του ανοδικού (α_a) και του καθοδικού (α_c) συντελεστή

μεταφοράς φορτίου βοηθούν τον καθορισμό του συνολικού μηχανισμού μεταφοράς φορτίου, συμπεριλαμβανομένων και των, καθαρά, χημικών βημάτων.

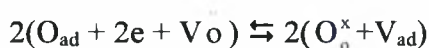
Παρακάτω παρουσιάζεται η σχετική θεωρία, βάση της οποίας γίνεται η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων. Θεωρείται η ολική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στο ηλεκτρόδιο:



όπου με V_o και O_o^\times παριστάνονται αντίστοιχα τα κενά και τα ιόντα οξυγόνου μέσα στον ηλεκτρολύτη. Η παραπάνω αντίδραση θεωρείται ότι αποτελείται από δύο βήματα, το πρώτο από τα οποία είναι το βήμα ρόφησης:



Όπου V_ad αντιπροσωπεύει μία κενή θέση ρόφησης και το O_ad ένα ροφημένο οξυγόνο. Το υπόλοιπο μέρος της αντίδρασης στο ηλεκτρόδιο αποτελείται από τη διεργασία μεταφοράς φορτίου:

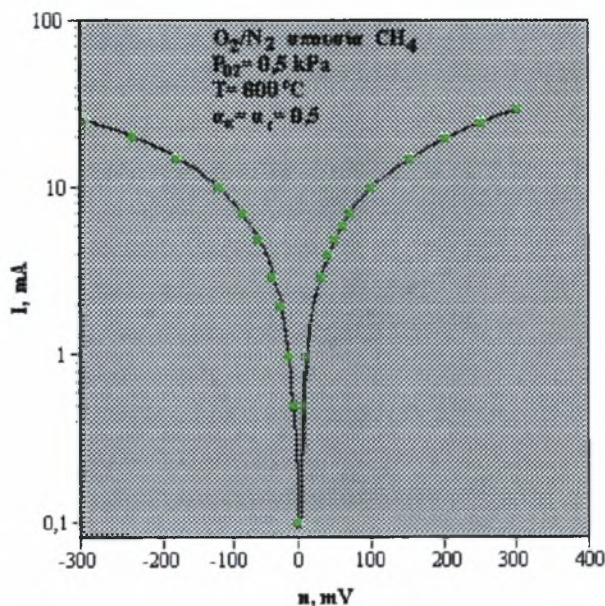


η οποία είναι η καθοδική αντίδραση, όταν προχωράει από αριστερά προς τα δεξιά, και ανοδική αντίστροφα. Υποθέτοντας ότι το βραδύ βήμα είναι η αντίδραση μεταφοράς φορτίου και λαμβάνοντας υπόψη τις οριακές περιπτώσεις της εξίσωσης Buttlar-Volmer, γίνεται εύκολος ο υπολογισμός των παραμέτρων I_0 , α_a και α_c .

6.1.1 Υπολογισμός των ηλεκτροχημικών παραμέτρων I_0 , α_a , και α_c παρουσία μόνο μίγματος O_2/N_2 .

Στα σχήματα 6.1.1 έως 6.1.4 παρουσιάζεται η επίδραση της υπέρτασης ενεργοποίησης, που αναπτύσσεται στην τριεπιφάνεια,

πάνω στην ένταση του ρεύματος, I , που διαρρέει το ηλεκτροχημικό στοιχείο, για διαφορετικές συγκεντρώσεις οξυγόνου αντίστοιχα ($P_{O_2} = 0,5, 1,1, 2,2, 4,4$ kPa). Γίνεται φανερό ότι, όταν το ηλεκτρόδιο εργασίας (περοβσκίτης) λειτουργεί σαν άνοδος και όταν λειτουργεί σαν κάθοδος, η συμπεριφορά παραμένει η ίδια (συμμετρική). Η γραμμικότητα των διαγραμμάτων στην περιοχή Tafel υποδηλώνει ότι η επιφανειακή κάλυψη, θ , του ηλεκτροχημικά σημαντικού είδους (οξυγόνου) παραμένει σταθερή.

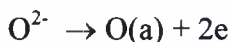


Σχήμα 6.1.1 Επίδραση της υπέρτασης, η , του καταλύτη στο ρεύμα, I , που διαρρέει τον καταλύτη (Tafel plots) παρουσία αερίου μίγματος O_2/N_2 . $P_{O_2}=0,5$ kPa [1].

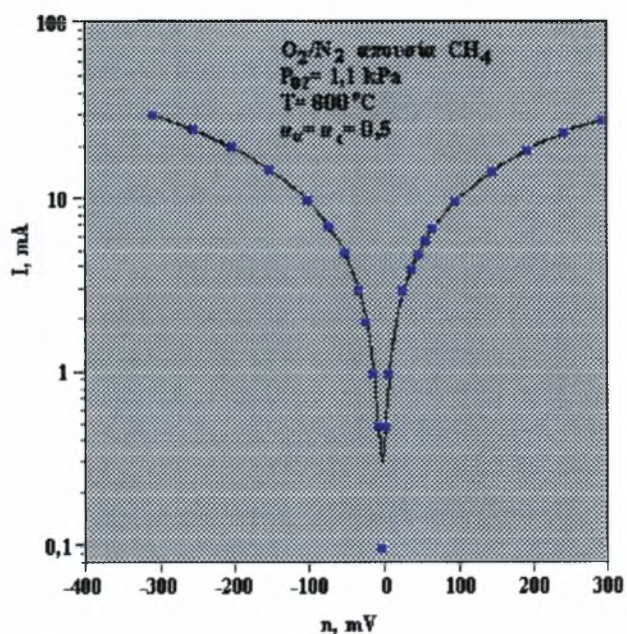
Ο ανοδικός και ο καθοδικός συντελεστής είναι οι ίδιοι σε διαφορετικές θερμοκρασίες, τόσο για ανοδική, όσο και για καθοδική συμπεριφορά και υπολογίστηκαν από τις κλίσεις των ευθειών, οι οποίες για την παρούσα περίπτωση υπολογίστηκαν ίσες:

$$\alpha_a = \alpha_c = 0,5$$

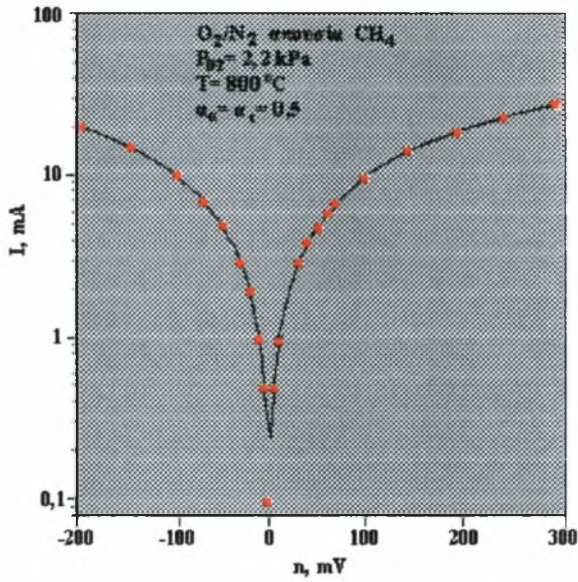
Από την παραπάνω συμμετρική συμπεριφορά εξάγεται το συμπέρασμα ότι η ηλεκτροχημική αντίδραση που πραγματοποιείται στην άνοδο και στην κάθοδο σχετίζεται κυρίως με τη φόρτιση και με την αποφόρτιση του οξυγόνου αντίστοιχα. Δηλαδή σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



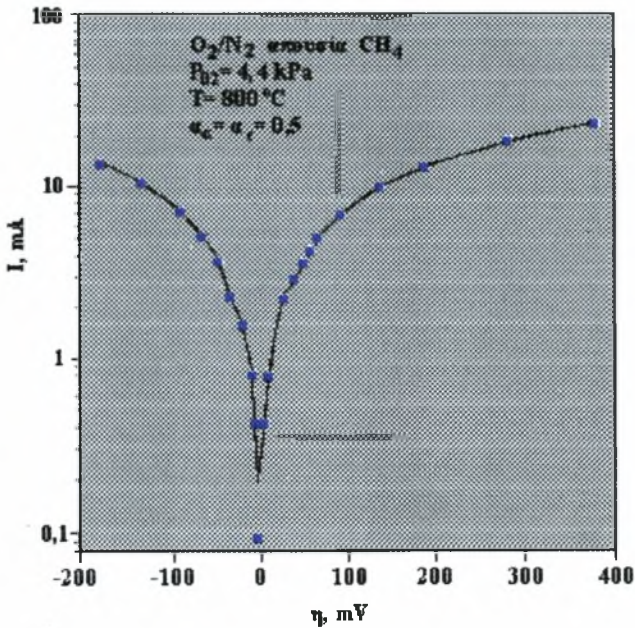
Στο σχήμα 6.1.5 απεικονίζεται η εξάρτηση της πυκνότητας του ρεύματος ανταλλαγής, I_0 , από τη μερική πίεση του οξυγόνου, P_{O_2} , που επικρατεί στην επιφάνεια του περοβσκίτη.



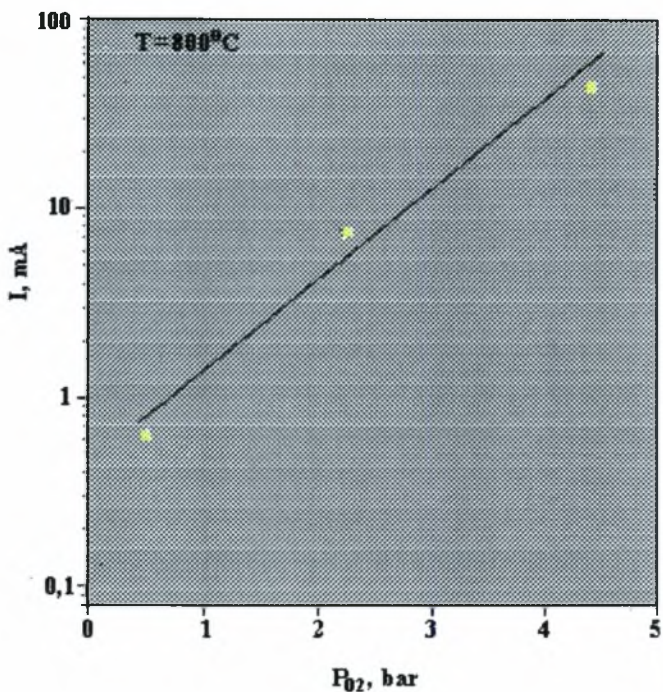
Σχήμα 6.1.2 Επίδραση της υπέρτασης, η , του καταλύτη στο ρεύμα, I , που διαρρέει τον καταλύτη (Tafel plots) παρουσία αερίου μίγματος O_2/N_2 . $P_{\text{O}_2} = 1,1 \text{ kPa}$ [1].



Σχήμα 6.1.3 Επίδραση της υπέρτασης, η , του καταλύτη στο ρεύμα, I , που διαρρέει τον καταλύτη (Tafel plots) παρουσία αερίου μίγματος O_2/N_2 . $P_{O_2} = 2,2 \text{ kPa}$ [1].



Σχήμα 6.1.4 Επίδραση της υπέρτασης, η , του καταλύτη στο ρεύμα, I , που διαρρέει τον καταλύτη (Tafel plots) παρουσία αερίου μίγματος O_2/N_2 . $P_{O_2} = 4,4 \text{ kPa}$ [1].



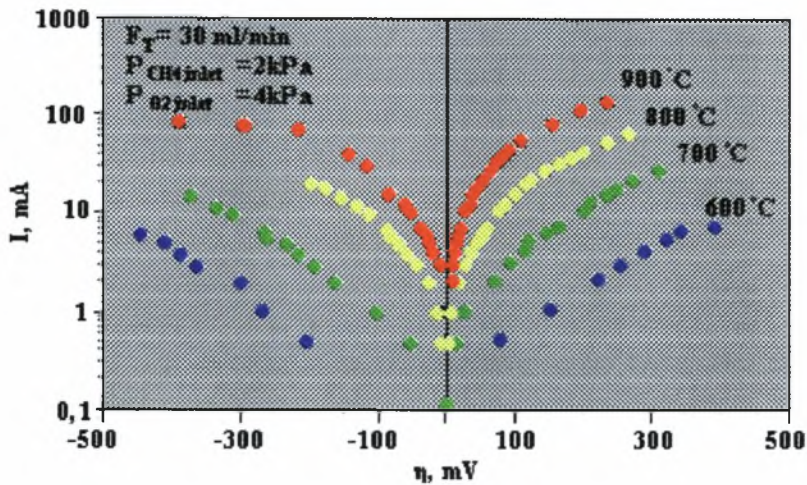
Σχήμα 6.1.5 Εξάρτηση της πυκνότητας του ρεύματος ανταλλαγής, I_0 , από την μερική πίεση του O_2 σε σταθερή θερμοκρασία.

Είναι φανερό ότι η σταθερά της πυκνότητας του ρεύματος ανταλλαγής αυξάνεται με αύξηση της μερικής πίεσης του οξυγόνου. Πιθανώς, η κάλυψη του οξυγόνου να είναι η αιτία για τις αλλαγές των ηλεκτρικών ιδιοτήτων που παρουσιάζονται στη συνέχεια.

Το σχήμα 6.1.6 απεικονίζει μία τυπική σχέση μεταξύ της υπέρτασης, η , και της πυκνότητας του ρεύματος I , για τη διεπιφάνεια LSCF/YSZ. Η υπέρταση ορίζεται ως εξής:

$$\eta = V_{WR} - V_{WR}^0$$

όπου V_{WR}^0 είναι το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, σχετικά με ηλεκτρόδιο αναφοράς. Όπως εύκολα μπορεί να παρατηρήσει κανείς, το σχήμα δείχνει την επίδραση της υπέρτασης ενεργοποίησης στο ηλεκτρικό ρεύμα.



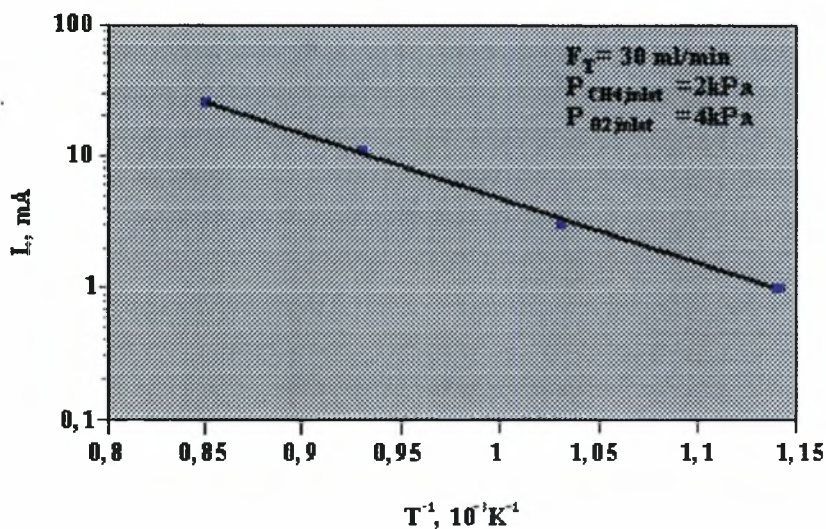
Σχήμα 6.1.6 Σχηματική αναπαράσταση των διαγραμμάτων Tafel συναρτήσεως της ανοδικής υπέρτασης για σταθερές συστάσεις αντιδρώντων.

Οι θετικές υπερτάσεις ($\eta > 0$) προκαλούν μία εκθετική αύξηση στο ρεύμα. Αυτή η εκθετική εξάρτηση είναι σε καλή συμφωνία με τη προσεγγιστική σχέση του Butler-Volmer (περιοχή Tafel) για τα υψηλά δυναμικά [1-6].

$$\ln(I/I_0) = \alpha_a F \eta / RT$$

όπου I_0 το ρεύμα ανταλλαγής της διεπιφάνειας περοβσκίτη – στερεού ηλεκτρολύτη. Οι αρνητικές τιμές ρεύματος ($\eta < 0$) δεν οδηγούν σε μία οριακή τιμή, παρά τη χαμηλή μερική πίεση του οξυγόνου. Για αυτή τη συμμετρική συμπεριφορά του ηλεκτροδίου-περοβσκίτη, οι τιμές των φαινομένων συντελεστών μεταφοράς φορτίου υπολογίστηκαν από την κλίση των καμπυλών και βρέθηκαν ίσες με τη μονάδα. Οι τιμές αυτές είναι ανεπηρέαστες από τη θερμοκρασία. Η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής I_0 αυξάνεται με την παράλληλη αύξηση της θερμοκρασίας. Στο σχήμα 6.1.7 αναφέρεται η εξάρτηση του λογαρίθμου της πυκνότητας του

ρεύματος ανταλλαγής στην αντίστροφη θερμοκρασία. Οι υπολογισμένες τιμές της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης βρέθηκε περίπου 22 kcal/mol. Παρόμοιες τιμές αναφέρονται και στη βιβλιογραφία για την περίπτωση ηλεκτροδίων Ag κάτω από συνθήκες αντίδρασης [7] καθώς επίσης και στην παρουσία «καθαρού οξυγόνου» [3].



Σχήμα 6.1.7 Διάγραμμα Arrhenious της πυκνότητας του ρεύματος ανταλλαγής.

Βιβλιογραφία

1. Athanasiou, C., Marnellos, G. and Tsiakaras, P., *Electrochemical Proceedings*, Volume 97-18, 983 (1997).
2. Wang, D.Y. and Nowick, A.S, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 55 (1981).
3. Vayenas, C.G, Bebelis, S., Yentekakis, I.V., Lintz, H.G., “Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity: A Status Report”, *Catal. Today*, 11, 303 (1992).
4. Bebelis, S. and Vayenas C.G., *J. Catal.*, 118, 125 (1989).
5. Neophytidis, S. and Vayenas, C.G., *J. Catal.*, 118, 147 (1989).

6. Tsiakaras, P., Ph.D. thesis, University of Patras (1993).
7. Tsiakaras, P. and Vayenas, C.G., J. Catal., 144, 333 (1993).

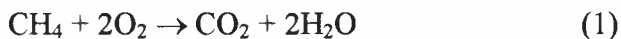
7

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΗ $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$.

7.1 Εισαγωγή

Καταλυτική καύση του μεθανίου

Όπως είναι γνωστό το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου είναι το μεθάνιο, η πλήρης καύση του οποίου οδηγεί σε διοξείδιο του άνθρακα. Η αντίδραση ολικής οξείδωσης περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:



με

$$\Delta G^0_{1000\text{ K}} = -800 \text{ kJ/mol}$$

Η πλήρης καύση του μεθανίου έχει μελετηθεί από ένα πλήθος μελετητών. Η χρήση καταλυτών μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την εκλεκτικότητα της αντίδρασης οξείδωσης του μεθανίου προς τα διάφορα προϊόντα. Για παράδειγμα, στην περίπτωση χρήσης σταθεροποιημένης με ύττρια ζirkονίας παρουσιάζεται αυξημένη εκλεκτικότητα σε CO και H₂, ενώ παρουσία και καταλύτη περοβσκίτη αυξάνει η εκλεκτικότητα σε CO₂.

Επίσης σημαντικό ρόλο για τον τρόπο με τον οποίο ενεργοποιείται το μεθάνιο παίζει το μέγεθος προσρόφησης του οξυγόνου στην επιφάνεια του καταλύτη. Σε γενικές γραμμές, ισχυρά προσροφημένο οξυγόνο οδηγεί σε παραγωγή αιθυλενίου και αιθανίου, (δηλαδή προϊόντων μερικής οξείδωσης του μεθανίου) ενώ το ασθενώς προσροφημένο οξυγόνο προκαλεί πλήρη καύση προς CO₂.

Ο Prette και οι συνεργάτες του αναφέρουν ότι χρησιμοποιώντας καταλύτη Ni σε μίγμα 2CH_4 και O_2 και σε θερμοκρασίες $725\text{-}900^\circ\text{C}$ παρατήρησαν τη διεξαγωγή μιας εξώθερμης αντίδρασης στο πρώτο στρώμα του καταλύτη, η οποία αποδόθηκε σε πλήρη καύση.

Ο Takehira και οι συνεργάτες του [1] που μελέτησαν την οξειδωση του μεθανίου πάνω σε μικτά οξειδία καταλυτών $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ που περιείχαν χρώμιο, σίδηρο, κοβάλτιο ή νικέλιο σε θερμοκρασίες $600\text{-}1100^\circ\text{C}$, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η εκλεκτικότητα της αντίδρασης σε διοξείδιο του άνθρακα είναι ιδιαίτερα υψηλή σε χαμηλές κυρίως θερμοκρασίες μικρότερες από 850 K για μικτά οξειδία του Ni, ενώ στην περίπτωση μικτών οξειδίων του τιτανίου με κοβάλτιο, χρώμιο ή σίδηρο το θερμοκρασιακό όριο αυξανόταν σε 1050 K με εκλεκτικότητες μέχρι και $94,4\%$.

Οι Gullis και Willat [2], σε μελέτη της κινητικής της αντίδρασης καύσης του μεθανίου πάνω σε λευκόχρυσο, παρατήρησαν ότι ο ρυθμός της είχε σχεδόν πρώτης τάξης εξάρτηση από την μερική πίεση του μεθανίου και μηδενική από την μερική πίεση του οξυγόνου.

Τέλος, οι Τσιακάρας και Βαγενάς [3], μελέτησαν επίσης την καταλυτική καύση του μεθανίου σε καταλύτη πλατίνας σε αντιδραστήρα CSTR από σταθεροποιημένη ζιρκονία σε ένα θερμοκρασιακό διάστημα μεταξύ $600\text{-}800^\circ\text{C}$. Αυτοί βρήκαν ότι στην περίπτωση μεταβολής της μερικής πίεσης του μεθανίου, διατηρώντας τη μερική πίεση του οξυγόνου σταθερή, ο ρυθμός σχηματισμού του CO_2 παρουσιάζει γραμμική αύξηση αναλογικά με την αύξηση της P_{CH_4} . Αντίστοιχα στην περίπτωση που η P_{CH_4} παραμένει σταθερή και μεταβάλλεται η P_{O_2} , παρατηρείται ότι σε χαμηλές μερικές πιέσεις ο ρυθμός σχηματισμού CO_2 αυξάνει με ανάλογη αύξηση της P_{O_2} , ενώ σε υψηλότερες πιέσεις γίνεται σχεδόν ανεξάρτητος της P_{O_2} .

Θερμοδυναμική θεώρηση της ενεργοποίησης του μεθανίου

Η αντίδραση οξείδωσης του μεθανίου προς αέριο σύνθεσης είναι ελαφρά εξώθερμη:

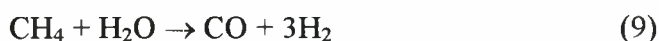


Απουσία καταλύτη, η αντίδραση διεξάγεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 1100°C. Παρουσία καταλύτη η θερμοκρασία που απαιτείται είναι υψηλότερη εκείνης στην οποία λαμβάνει χώρα η οξειδωτική σύζευξη του μεθανίου.

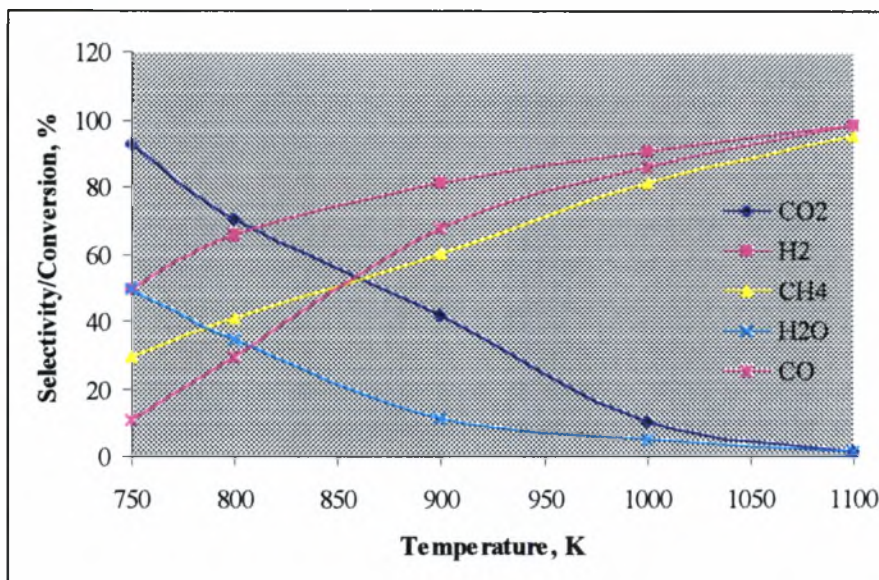
Σε μια πρόσφατη δημοσίευση ο Prette και οι συνεργάτες του [2] αναφέρουν ότι χρησιμοποιώντας καταλύτη Ni σε μίγμα 2CH₄ και O₂ και σε θερμοκρασίες 725-900°C παρατήρησαν τη διεξαγωγή μιας εξώθερμης αντίδρασης στο πρώτο στρώμα του καταλύτη, η οποία αποδόθηκε σε εκτεταμένη οξείδωση:



ενώ στα επόμενα καταλυτικά στρώματα έλαβε χώρα μια ενδόθερμη διαδικασία η οποία οφειλόταν στις ακόλουθες αντιδράσεις:



Ο συνδυασμός των παραπάνω αντιδράσεων βοηθά στην εξουδετέρωση της ενδοθερμικότητας κατά την αναμόρφωση ατμού μέσω της αντίδρασης (9) ($\Delta H = 270 \text{ kJ/mol}$). Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν και ο Lunsford με τους συνεργάτες του.



Σχήμα 7.1.1 Η θερμοδυναμική μελέτη της μετατροπής του μεθανίου και οι εκλεκτικότητες των προϊόντων (H₂, CO, CO₂, H₂O) για την αντίδραση μεθανίου με οξυγόνο σε αναλογία 2/1.

Πίνακας 7.1.1 Θερμοδυναμικά δεδομένα της οξείδωσης του μεθανίου.

	$-\Delta H_{298}^0$ kJmol ⁻¹	$-\Delta S_{298}^0$ JK ⁻¹ mol ⁻¹	$-\Delta G_{1050}^0$ kJmol ⁻¹
(ανά mol μεθανίου που αντέδρασε)			
CH ₄ + 2O ₂ → CO ₂ + 2H ₂ O	802	-5	802
CH ₄ + 3/2O ₂ → CO + 2H ₂ O	519	82	647
CH ₄ + 3/2O ₂ → CO ₂ + H ₂ + H ₂ O	561	39	612
CH ₄ + O ₂ → CO ₂ + 2H ₂	319	84	421
CH ₄ + O ₂ → CO + H ₂ O + H ₂	278	126	420
CH ₄ + 1/2O ₂ → CO + 2H ₂	36	170	230

Όμως η μετατροπή του μεθανίου σε αέριο σύνθεσης πραγματοποιείται και παρουσία άλλων μετάλλων όπως Ru, Rh, Pd, Ir και Pt πάνω σε διάφορους φορείς. Βρέθηκε ότι οι μετατροπές των CO και H₂ αυξάνονται με αύξηση της θερμοκρασίας σ' ένα εύρος 750-1100 K και ελαττώνονται με αύξηση της πίεσης μεταξύ 1 και 20 atm [1,2].

Στον πίνακα 7.1.1 δίνονται πρότυπες θερμοδυναμικές τιμές για τις πιθανές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την οξειδωση του μεθανίου.

7.2 Παρουσίαση και συζήτηση των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Πριν αρχίσει η ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων κρίνεται σκόπιμο να προσδιοριστεί ο τρόπος ορισμού των διάφορων μεγεθών που παρουσιάζονται στα διαγράμματα που ακολουθούν.

Συγκεκριμένα, η μετατροπή του μεθανίου υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\begin{aligned} \text{CH}_4 \text{ μετατροπή, \%} &= [\text{mol CH}_{4,\text{in}} - \text{mol CH}_{4,\text{out}}] / \text{mol CH}_{4,\text{in}} = \\ &= [1 - (\text{mol CH}_{4,\text{out}} / \text{mol CH}_{4,\text{in}})] \end{aligned}$$

Κατά ανάλογο τρόπο υπολογίστηκε και το κλάσμα οξυγόνου που αντέδρασε:

$$\text{O}_2 \text{ μετατροπή, \%} = [1 - (\text{mol O}_{2,\text{out}} / \text{mol O}_{2,\text{in}})]$$

Η εκλεκτικότητα του προϊόντος i υπολογίζεται σύμφωνα με τον ακόλουθο τύπο:

$$S_i, \% = n_i / \Sigma n_i$$

Όπου n_i είναι ο αριθμός των moles του προϊόντος i . Για παράδειγμα η εκλεκτικότητα σε CO είναι:

$$\text{CO εκλεκτικότητα, \%} = \text{mol CO} / [\text{mol CO} + \text{mol C}_2\text{H}_6 + \text{mol C}_2\text{H}_4 + \text{mol CO}_2]$$

Ο ρυθμός κατανάλωσης του μεθανίου δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$r_{\text{CH}_4} = [(\text{mol CH}_{4,\text{in}} - \text{mol CH}_{4,\text{out}})F_T]/22400*60*100 \text{ [mol/sec]}$$

όπου με F_T παριστάνεται η συνολική παροχή σε [ml/min], ενώ οι υπόλοιποι όροι του παρονομαστή χρησιμοποιούνται για τη διευθέτηση των μονάδων μέτρησης.

Κατά ανάλογο τρόπο υπολογίζονται ο ρυθμός κατανάλωσης του οξυγόνου και οι ρυθμοί σχηματισμού των προϊόντων. Για παράδειγμα το CO_2 ισχύει:

$$r_{\text{CO}_2} = [(\text{mol CO}_2)F_T]/22400*60*100$$

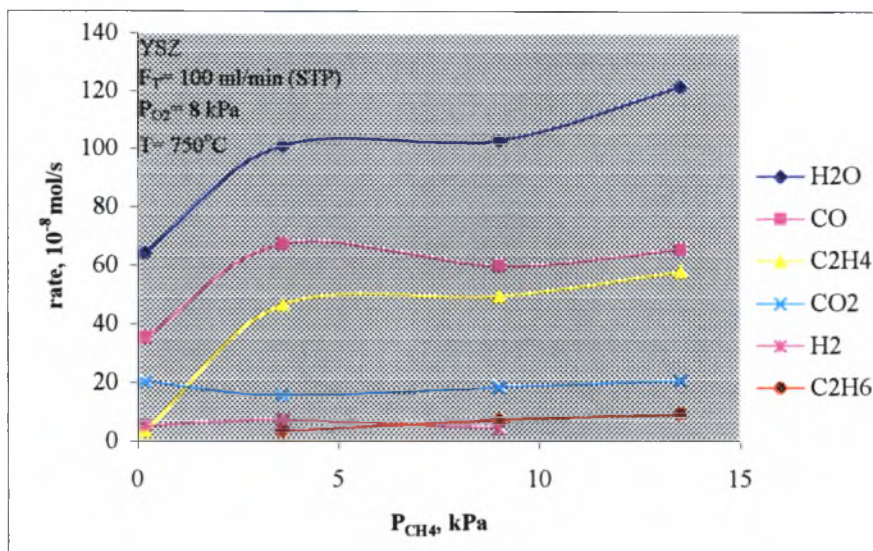
Τέλος, η απόδοση των προϊόντων υπολογίζεται ως εξής: π.χ για το CO ισχύει:

$$\text{Yield, \%} = S_{\text{COCH}_4} \text{ conversion, \%}$$

7.2.1 Επίδραση της αέριας σύστασης στο ρυθμό της αντίδρασης καύσης του μεθανίου στην αέρια φάση

Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση των μερικών πιέσεων του οξυγόνου και του μεθανίου στο ρυθμό της αντίδρασης σε καθαρή, σταθεροποιημένη με ύττρια ζιρκονία (YSZ), δηλαδή απουσία περοβσκίτη, με σκοπό τη μελέτη της «καταλυτικής ενεργότητας» του στερεού ηλεκτρολύτη και των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στην αέρια φάση. Αυτή η μελέτη θεωρήθηκε αναγκαία για να γίνει στην συνέχεια η μελέτη και ο χαρακτηρισμός του περοβσκίτη, LSCF και του αποδοθεί η πραγματική ενεργότητα.

Οι πειραματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε συνολική ροή $F_T = 100 \text{ ml/min}$, σε κανονικές συνθήκες (STP) και σε θερμοκρασία $T = 750^\circ\text{C}$. Τα αποτελέσματα της επίδρασης αυτής παρουσιάζονται στα σχήματα 7.2.1.1 και 7.2.1.2



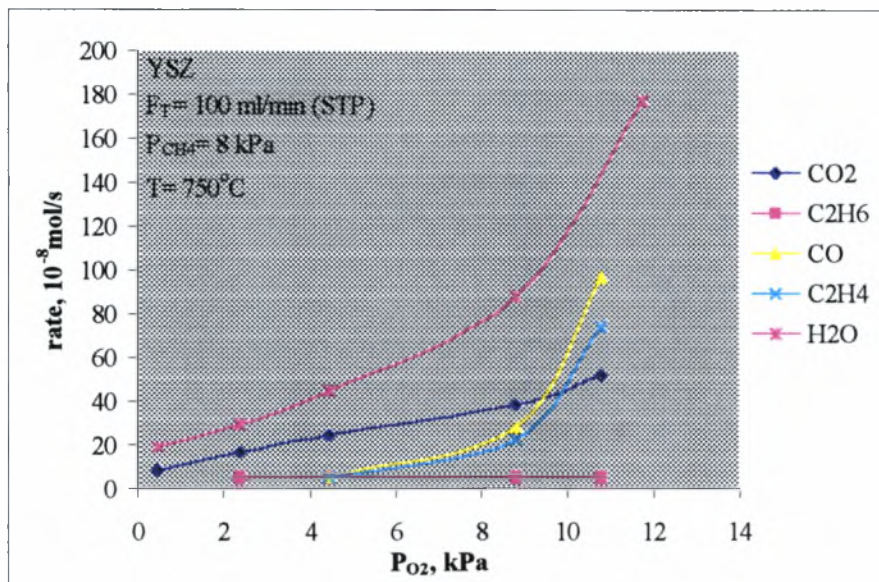
Σχήμα 7.2.1.1 Εξάρτηση των ρυθμών σχηματισμού των προϊόντων της αντίδρασης από την P_{CH_4} απουσία καταλύτη.

Στο σχήμα 7.2.1.1 απεικονίζεται η μεταβολή του ρυθμού σχηματισμού των κύριων προϊόντων οξειδωσης του μεθανίου (CO , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , H_2O , H_2) συναρτήσεως της μερικής πίεσης του μεθανίου P_{CH_4} , πάνω σε YSZ.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα, η αύξηση της P_{CH_4} , μέχρι τα 4 kPa περίπου, οδηγεί σε αύξηση των ρυθμών σχηματισμού του CO_2 όπου σε αυτή την περιοχή παρουσιάζει σταδιακή ελάττωση στο μισό περίπου της αρχικής τιμής. Από την αντίδραση πλήρους καύσης:



διαπιστώνεται ότι για την πλήρη καύση του μεθανίου προς CO_2 απαιτείται περίσσεια οξυγόνου, οπότε είναι λογικό η αύξηση της ποσότητας του CH_4 να οδηγεί σε ελάττωση του ρυθμού σχηματισμού του CO_2 .

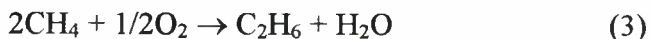
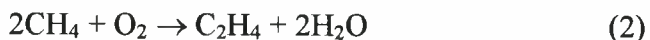


Σχήμα 7.2.1.2 Εξάρτηση των ρυθμών σχηματισμού των προϊόντων της αντίδρασης από την P_{O_2} απουσία καταλύτη.

Παρόλο που σε αυτή την περιοχή μερικών πιέσεων μεθανίου ικανοποιείται η στοιχειομετρική αναλογία για το σχηματισμό CO_2 και μάλιστα υπάρχει και περίσσεια οξυγόνου, παρατηρείται ότι η μερική οξειδωση του CH_4 σε CO λαμβάνει χώρα σε μεγαλύτερη έκταση από την πλήρη καύση. Το γεγονός αυτό πιθανώς να οφείλεται στη χαμηλή ενεργότητα της YSZ και στον μικρό χρόνο παραμονής των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα ($\tau \approx 10 \text{ sec}$).

Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι, παρά την υψηλή θερμοκρασία στην οποία διεξάγεται το πείραμα, δεν παρατηρείται σχηματισμός άνθρακα C.

Γενικά για τις παραπάνω πειραματικές συνθήκες παρατηρείται ότι σε ολόκληρο το εύρος τιμών της P_{CH_4} , ευνοείται ο σχηματισμός C_2 υδρογονανθράκων και CO έναντι της πλήρους καύσης του CO_2 . Παρατηρείται επίσης υψηλός ρυθμός σχηματισμού H_2O , ο οποίος υπερβαίνει κατά πολύ τη στοιχειομετρία της αντίδρασης (1). Προκειμένου να δικαιολογηθεί ο υψηλός ρυθμός σχηματισμού H_2O , γίνεται αποδεκτό ότι οι C_2 υδρογονάνθρακες σχηματίζονται σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Επίσης, μέρος του H_2 που εκλύεται κατά το σχηματισμό CO σύμφωνα με την αντίδραση:



καίγεται στην αέρια φάση προς H_2O :



Κατά το σχηματισμό C_2 υδρογονανθράκων φαίνεται να υπερισχύει ο σχηματισμός του C_2H_4 από το C_2H_6 . Οι σχετικές μεγάλες μετατροπές σε αιθυλένιο που παρατηρούνται οφείλονται στο γεγονός ότι, στις θερμοκρασίες αυτές και σε περίσσεια οξυγόνου, ευνοείται ο οξειδωτικός διμερισμός του μεθανίου στις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην αέρια φάση. Γενικά ισχύει $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}} > \Gamma_{\text{CO}} > \Gamma_{\text{C}_2\text{H}_4} > \Gamma_{\text{CO}_2} > \Gamma_{\text{C}_2\text{H}_6} > \Gamma_{\text{H}_2}$.

Τέλος, μπορεί να εξαχθεί το γενικό συμπέρασμα ότι στις παρούσες συνθήκες και στην αέρια φάση σχηματίζονται σημαντικές ποσότητες CO και C_2 υδρογονανθράκων.

Αντίστοιχα, στο σχήμα 7.2.1.2, παρουσιάζεται για τις ίδιες συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και για την ίδια συνολική ροή με το προηγούμενο πείραμα, η εξάρτηση των ρυθμών σχηματισμού των προϊόντων (H_2O , CO , C_2H_4 , CO_2 , C_2H_6) από τη μερική πίεση του οξυγόνου P_{O_2} όταν η μερική πίεση του μεθανίου είναι σταθερή και ίση με 8 kPa.

Παρατηρείται ότι, μέχρι $P_{\text{O}_2} = 8$ kPa περίπου, η αύξηση της μερικής πίεσης του οξυγόνου προκαλεί αντίστοιχη σχεδόν γραμμική αύξηση των ρυθμών σχηματισμού των H_2O , CO , C_2H_4 , CO_2 . Σε συνθήκες περίσσειας μεθανίου οι ρυθμοί είναι πολύ χαμηλοί και η

καύση του μεθανίου οδηγεί σχεδόν εξολοκλήρου σε σχηματισμό CO₂. Η μικρή ποσότητα που περισσεύει από την καύση προς CO₂ και H₂O, δίνει μικρές ποσότητες C₂H₄ τα οποία αυξάνουν εκθετικά, ενώ το CO₂ συνεχίζει να αυξάνεται γραμμικά. Η κύρια αιτία αυτής της σημαντικής αύξησης μπορεί να αποδοθεί στα φαινόμενα που πραγματοποιούνται στην αέρια φάση. Εξάλλου, πρέπει να σημειωθεί ότι σε όλο το εύρος των τιμών της P_{O₂} ο ρυθμός σχηματισμού του αιθανίου διατηρεί μια σταθερή, χαμηλή τιμή της τάξης των 5 g.mol/s.

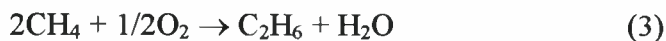
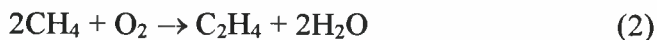
Με το διάγραμμα αυτό επιβεβαιώνονται τα γενικά συμπεράσματα του σχήματος 7.2.1.1 ως προς την συμπεριφορά της YSZ.

7.2.2 Σύγκριση μεταξύ των ρυθμών καύσης του μεθανίου πάνω σε καταλύτη La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O₃ και σε αέρια φάση

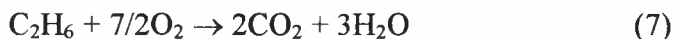
Στο σχήμα 7.2.2.1 παρουσιάζεται συγκριτικά η μετατροπή του μεθανίου συναρτήσει της μερικής πίεσης του μεθανίου τόσο σε καθαρή YSZ, όσο και παρουσία περοβσκίτη, για σταθερή μερική πίεση του οξυγόνου P_{O₂} = 8 kPa και με F_T = 100 ml/min και T = 750°C.

Σε γενικές γραμμές, η αύξηση της P_{CH₄} οδηγεί σε μείωση της μετατροπής του μεθανίου. Η συμπεριφορά αυτή εμφανίζεται πανομοιότυπη και στις δύο περιπτώσεις. Το γεγονός ότι η παρουσία του LSCF δε φαίνεται να επηρεάζει τη μετατροπή του μεθανίου σε όλο το εύρος της P_{CH₄} οφείλεται στην ενεργοποίηση προς ολική καύση των C₂H₄, C₂H₆ και CO που σχηματίζονται στην αέρια φάση, όπως φαίνεται στα σχήματα 7.2.1.1 και 7.2.1.2. Το γεγονός αυτό μπορεί να γίνει περισσότερο κατανοητό με την παρουσίαση των αντιδράσεων που συμβαίνουν στις δύο περιπτώσεις:





Παρουσία καταλύτη LSCF πραγματοποιούνται επιπλέον και οι ακόλουθες αντιδράσεις:

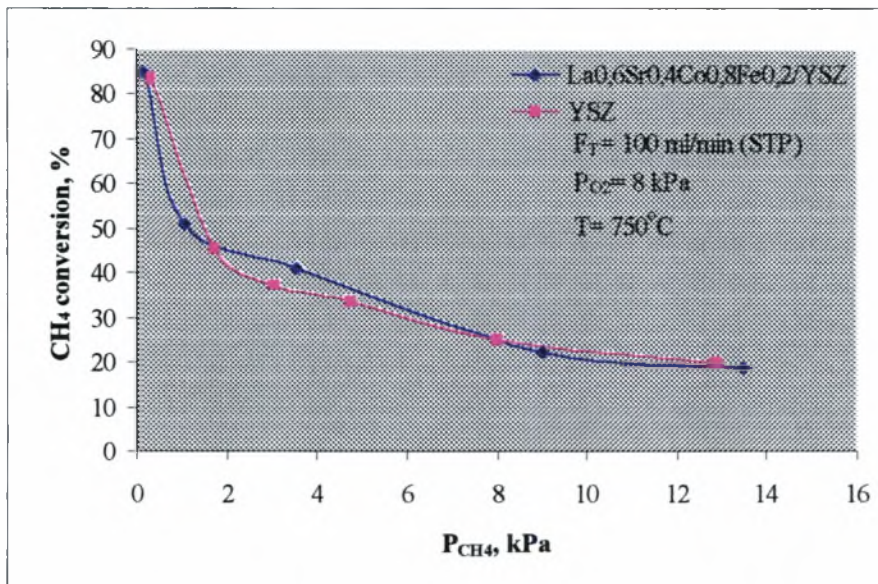


Οι αντιδράσεις (6), (7) και (8), παρά το γεγονός ότι καταναλώνουν το O_2 , δεν επηρεάζουν τη μετατροπή του μεθανίου, η οποία παραμένει η ίδια όπως και στην περίπτωση της «καθαρής» YSZ.

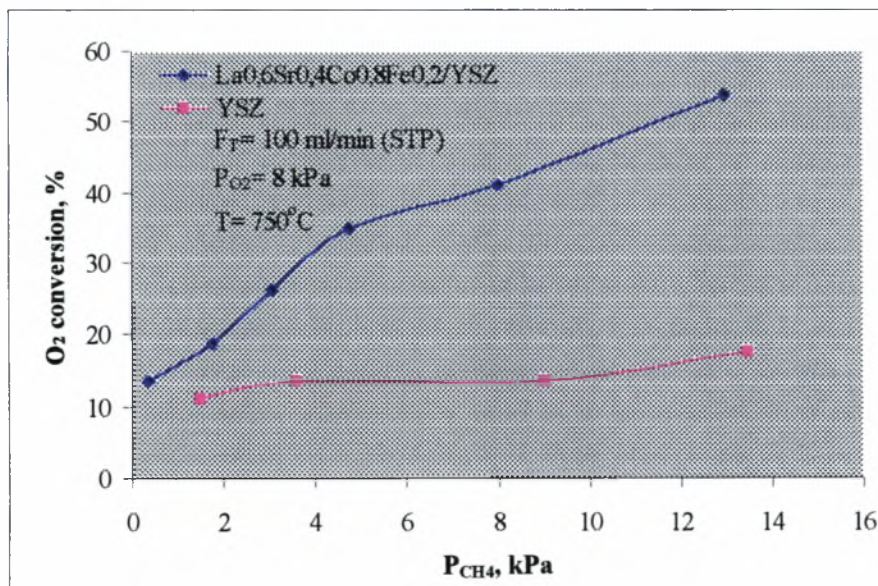
Πιο συγκεκριμένα, μέχρι τα 4 kPa περίπου υπερिशύουν τα φαινόμενα αέριας φάσης και όπως είναι φυσικό η αύξηση της P_{CH_4} οδηγεί σε δραστική μείωση της μετατροπής του μεθανίου. Έτσι για $P_{\text{CH}_4} = 0,16$ kPa και σε περίσσεια οξυγόνου $P_{\text{O}_2} = 8$ kPa αντιδρά το 85,3% του μεθανίου στην περίπτωση της «καθαρής» YSZ, ενώ αντίστοιχη μετατροπή για την περίπτωση του συστήματος περοβσκίτη/YSZ, ενώ παίρνει μια ελαφρώς μικρότερη τιμή 83,3%.

Στα 3,6 kPa η μετατροπή του μεθανίου για τις δύο παραπάνω περιπτώσεις ελαττώνεται αντίστοιχα στο 41,5% και στο 36%. Μετά τα 4 kPa η μετατροπή του μεθανίου μειώνεται σταδιακά προς την τιμή 20% για $P_{\text{CH}_4} = 13$ kPa.

Στην περίπτωση εξέτασης της μετατροπής του οξυγόνου για τις ίδιες συνθήκες, (Σχήμα 7.2.2.3) παρατηρείται μία διαφοροποίηση στην συμπεριφορά της μετατροπής O_2 συναρτήσει της P_{CH_4} παρουσία και απουσία περοβσκίτη.



Σχήμα 7.2.2.1 Εξάρτηση της μετατροπής του μεθανίου από τη μερική πίεση του μεθανίου P_{CH_4} , παρουσία και απουσία περοβσκίτη.



Σχήμα 7.2.2.2 Εξάρτηση της μετατροπής του οξυγόνου από τη μερική πίεση του μεθανίου, P_{CH_4} , παρουσία και απουσία του περοβσκίτη.

Έτσι παρατηρείται ότι, στην περίπτωση της «καθαρής» YSZ, η μετατροπή του O_2 διατηρείται σε μία σταθερή τιμή της τάξης του 12% σε όλο το εύρος τιμών της P_{CH_4} από 0,33 kPa έως 13,5 kPa. Αντίστοιχα, στο σύστημα LSCF/YSZ, ενώ η αρχική μετατροπή για $P_{CH_4} = 0,16$ kPa έχει περίπου την ίδια τιμή με αυτή σε YSZ, στη συνέχεια με αύξηση της P_{CH_4} παρατηρείται αύξηση της μετατροπής του O_2 μέχρι το 53,4% για $P_{CH_4} = 13$ kPa.

Στην προκειμένη περίπτωση γίνεται φανερό ότι η παρουσία καταλύτη LSCF προκαλεί περαιτέρω ενεργοποίηση του οξυγόνου όπως αναμένεται από το μηχανισμό που αναπτύχθηκε κατά τον σχολιασμό του σχήματος 7.2.2.1. Όπως αναφέρθηκε, κατά την παρουσία LSCF πραγματοποιούνται επιπλέον οι αντιδράσεις καύσης του αιθανίου, του αιθυλενίου και του μονοξειδίου προς CO_2 και H_2O , με αποτέλεσμα την αύξηση της μετατροπής του O_2 σε σχέση με την μετατροπή στην περίπτωση «καθαρής» YSZ.

Στη συνέχεια γίνεται μία σύγκριση της συμπεριφοράς της «καθαρής» YSZ και του συστήματος περοβσκίτη/YSZ κατά την επίδραση της μερικής πίεσης του οξυγόνου στη μετατροπή του μεθανίου και στη μετατροπή του οξυγόνου (Σχήμα 7.2.2.3 και Σχήμα 7.2.2.4 αντίστοιχα), για P_{CH_4} σταθερή και ίση με 8 kPa και στις συνθήκες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα προηγούμενα πειράματα.

Από το σχήμα 7.2.2.4 προκύπτει το συμπέρασμα ότι τόσο στην περίπτωση «καθαρής» YSZ, όσο και κατά την παρουσία LSCF, η αύξηση της P_{O_2} οδηγεί σε αύξηση της μετατροπής CH_4 . Πρέπει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση του LSCF η μετατροπή είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη στην περίπτωση της «καθαρής» YSZ, γεγονός που φανερώνει την καταλυτική δράση του περοβσκίτη.

Έτσι στην περίπτωση της YSZ σε $P_{O_2} \cong 1$ kPa αντιστοιχεί μετατροπή γύρω στο 1,2% η οποία αυξάνει σε 45% για $P_{O_2} \cong 11$ kPa. Ανάλογα, με την παρουσία LSCF, η μετατροπή από 2,2% που είναι για $P_{O_2} = 0,14$ kPa αυξάνει σε 63,6%, όταν η P_{O_2} γίνεται ίση με 13 kPa.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Σχήμα 7.2.2.4), παρουσιάζεται η επίδραση της μερικής πίεσης του οξυγόνου στη μετατροπή του οξυγόνου στην περίπτωση «καθαρής» YSZ και παρουσία φιλμ περοβσκίτη. Κατά την απουσία LSCF δεν παρουσιάζεται αξιόλογη μεταβολή της μετατροπής του O_2 με αύξηση της ποσότητας οξυγόνου. Μια μέση τιμή της μετατροπής για όλο το εύρος των μερικών πιέσεων που χρησιμοποιούνται (από 1 kPa έως 11 kPa) είναι 15%.

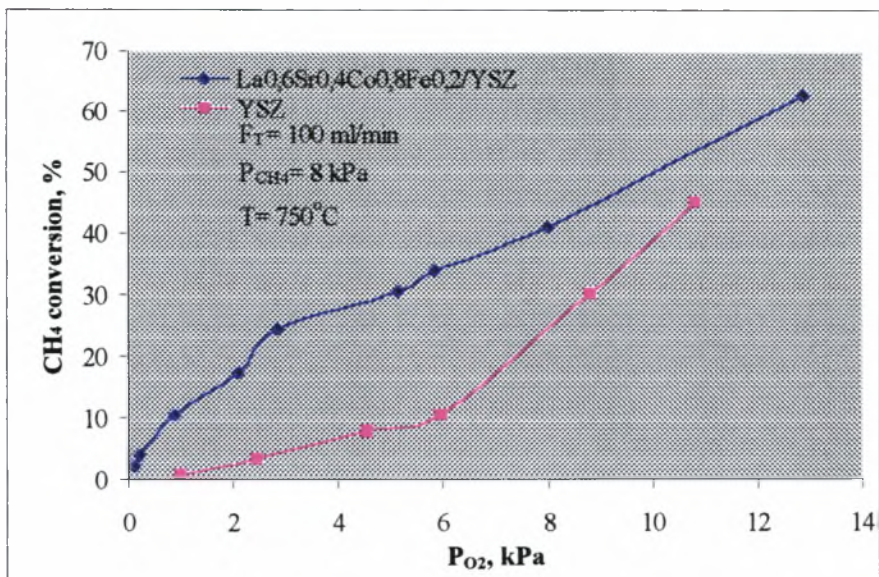
Από την άλλη, παρουσία LSCF, η αύξηση της μερικής πίεσης του οξυγόνου οδηγεί σε ανάλογη μείωση του βαθμού μετατροπής του O_2 . Παρόλα αυτά, σε όλο το εύρος επιβολής των P_{O_2} , οι τιμές της μετατροπής είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες που λαμβάνονται απουσία LSCF. Συγκεκριμένα, η αρχική τιμή μετατροπής για $P_{O_2}=13$ kPa μειώνεται περίπου στο μισό, 39,8%.

Από τα παραπάνω μπορεί να προκύψει το γενικό συμπέρασμα ότι ο καταλύτης ενεργοποιεί περισσότερο την αντίδραση οξείδωσης του μεθανίου και συνεπακόλουθα τη μετατροπή του οξυγόνου από την «καθαρή» YSZ.

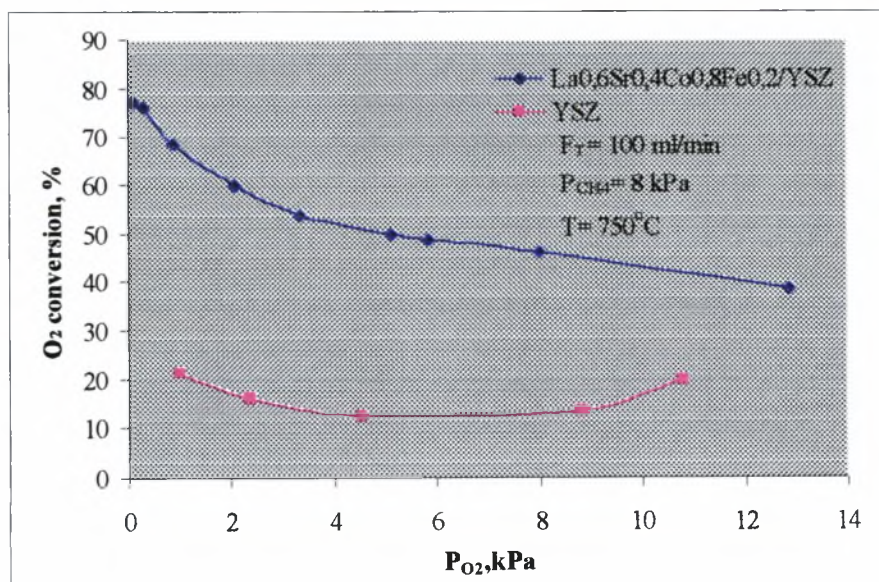
Προηγήθηκε η μελέτη της επίδρασης της μερικής πίεσης ενός από τα αντιδρώντα, O_2 ή CH_4 , διατηρώντας τη μερική πίεση του άλλου σταθερή, στους ρυθμούς σχηματισμού των προϊόντων της οξείδωσης του μεθανίου πάνω σε «καθαρή» YSZ (Σχήμα 7.2.1.1 και Σχήμα 7.2.1.2) για $F_T=100$ ml/min (STP) και $T=750^\circ C$.

Ανάλογη μελέτη έγινε και στην περίπτωση παρουσίας φιλμ καταλύτη LSCF για τις ίδιες πειραματικές συνθήκες και επιπλέον μελετήθηκε η συμπεριφορά του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος σε σχέση με τις μερικές πιέσεις του CH_4 και του O_2 .

Συγκεκριμένα στο σχήμα 7.2.2.5 απεικονίζεται η μεταβολή του ρυθμού σχηματισμού των κύριων προϊόντων οξείδωσης του μεθανίου (CO , CO_2 , H_2 , H_2O , C_2H_4 , C_2H_6) συναρτήσει της μερικής πίεσης του μεθανίου στο σύστημα περοβσκίτη/YSZ.



Σχήμα 7.2.2.3 Εξάρτηση της μετατροπής του μεθανίου από τη μερική πίεση του οξυγόνου, P_{O_2} , παρουσία και απουσία του περοβσκίτη.



Σχήμα 7.2.2.4 Εξάρτηση της μετατροπής του οξυγόνου από τη μερική πίεση του οξυγόνου, P_{O_2} , παρουσία και απουσία περοβσκίτη.

Προκύπτει ότι η αύξηση της μερικής πίεσης του μεθανίου, P_{CH_4} , οδηγεί σε αύξηση των ρυθμών σχηματισμού των H_2O , CO_2 , H_2 .

Οι ρυθμοί σχηματισμού του CO και των C_2 υδρογονανθράκων παραμένουν σταθεροί και ιδιαίτερα χαμηλοί σε όλο το εύρος των τιμών της P_{CH_4} . Τα C_2 σχηματίζονται στην αέρια φάση σύμφωνα με τις αντιδράσεις (2) και (3) που προαναφέρθηκαν. Η ελάττωση του ρυθμού σχηματισμού των C_2 και CO σε σχέση με το σχήμα 7.2.1.1 οφείλεται στο ότι τα προϊόντα αυτά παρουσία περοβσκήτη καίγονται προς CO_2 (αντιδράσεις 6, 7, 8), οπότε ουσιαστικά στο σχήμα παρουσιάζονται τα υπολειπόμενα CO και C_2 στην αέρια φάση που δεν κήκων.

Ακόμη πρέπει να αναφερθεί ότι για $P_{CH_4} > 8$ kPa όλη η ποσότητα του CO μετατρέπεται σε CO_2 . Ισχύει $r_{H_2O} > r_{CO_2} > r_{H_2} > r_{CO} > r_{C_2H_4} > r_{C_2H_6}$.

Ενδεικτικά αναφέρονται μερικές τιμές των ρυθμών σχηματισμού των προϊόντων στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 7.2.2.1).

Πίνακας 7.2.2.1 Τιμές των ρυθμών σχηματισμού των προϊόντων.

P_{CH_4} kPa	r_{H_2O} mol/s	r_{CO_2} mol/s	r_{H_2} mol/s	r_{CO} mol/s	$r_{C_2H_4}$ mol/s	$r_{C_2H_6}$ mol/s
0,33	73,7	46,5	64,9	18,4	8,7	2,7
4,79	187	139,5	121,6	6	4	3,4
8,05	214	161,2	139,2	6,2	4,2	3,5
12,9	281	212,2	178,2		4,8	3,9

Στο σχήμα 7.2.2.5.Π φαίνεται ότι η αύξηση της P_{CH_4} προκαλεί συνεχή μείωση του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος σε πιο αρνητικές τιμές. Η συμπεριφορά αυτή υποδηλώνει ότι η αύξηση της P_{CH_4} οδηγεί σε ελάττωση της επιφανειακής ενεργότητας του οξυγόνου στον καταλύτη, οπότε σύμφωνα με την εξίσωση του Nernst προκαλείται μείωση του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος.

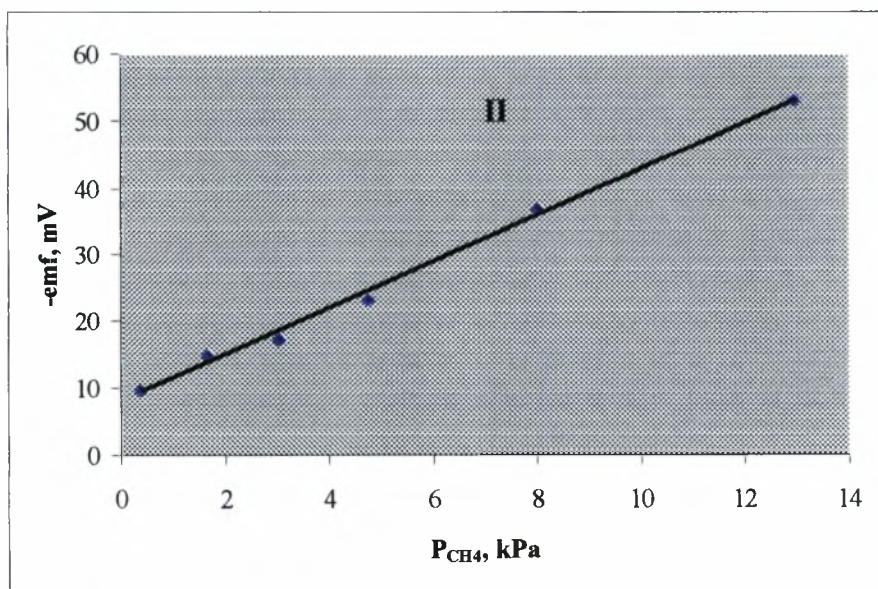
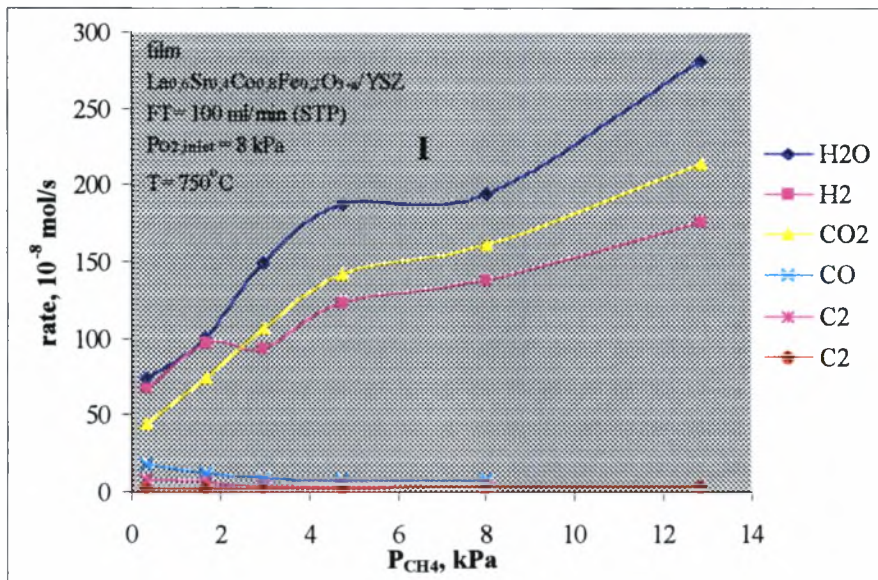
Εξετάστηκε δε και η επίδραση της μερικής πίεσης του O_2 στον ρυθμό σχηματισμού των προϊόντων (H_2O , CO_2 , H_2 , C_2H_4 , C_2H_6) για μερική πίεση του μεθανίου ίση με 8 kPa (Σχήμα 7.2.2.6.Ι). Οι

συνθήκες αντίδρασης παραμένουν οι ίδιες όπως και στα προηγούμενα πειράματα. Γίνεται φανερό ότι αύξηση της P_{O_2} οδηγεί σε αντίστοιχη αύξηση του ρυθμού σχηματισμού των H_2O , CO_2 , H_2 και C_2H_4 , καθώς πραγματοποιούνται αντιδράσεις στην αέρια φάση. Πρέπει να αναφερθεί ότι δεν παρατηρείται καθόλου σχηματισμός CO , ενώ το αιθάνιο, το αιθυλένιο και το H_2 σχηματίζονται σε μερική πίεση οξυγόνου 5,17, 5,87 και 2,1 kPa αντίστοιχα. Προφανώς η παρουσία LSCF οδηγεί σε καύση του σχηματιζόμενου CO προς CO_2 .

Μέχρι σε αυτό το σημείο δεν παρατηρείται μεταβολή στον ρυθμό παραγωγής των C_2 , ο οποίος είναι ιδιαίτερα χαμηλός (περίπου 7 mol/s) σε σχέση με τους υπόλοιπους. Όλο το CO_2 δεν σχηματίζεται από την αντίδραση πλήρους καύσης του μεθανίου (Εξίσωση 1) καθώς παράγεται λιγότερο H_2O από ό,τι θα έπρεπε σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης. Σημαντικές ποσότητες CO_2 παράγονται από την καύση των C_2 και CO που σχηματίζονται στην αέρια φάση. Επίσης είναι φανερό ότι ένα μεγάλο μέρος του σχηματιζόμενου H_2 παραμένει άκαυστο λόγω έλλειψης οξυγόνου. Ακόμη σε μεγάλη P_{O_2} , από τα 8 kPa και πάνω, ο ρυθμός σχηματισμού του H_2O εμφανίζει ανοδική τάση. Ακολουθεί πίνακας 7.2.2.2 με ενδεικτικές τιμές των ρυθμών σχηματισμού για όλο το εύρος τιμών της P_{O_2} .

Πίνακας 7.2.2.2 Ενδεικτικές τιμές των ρυθμών σχηματισμού για όλο το εύρος τιμών της P_{O_2} .

P_{CH_4} kPa	r_{H_2O} mole/s	r_{CO_2} mole/s	$r_{C_2H_4}$ mole/s	$r_{C_2H_6}$ mole/s
0,14	29,2	15,6		
3,38	256,3	169		
8,03	291	270	9,6	7
12,9	420	316	59,5	7



Σχήμα 7.2.2.5 Εξάρτηση των ρυθμών σχηματισμού των προϊόντων της αντίδρασης από την μερική πίεση του μεθανίου, P_{CH_4} , παρουσία καταλύτη (I) και η αντίστοιχη μεταβολή του e.m.f. (II).

Στις ίδιες πειραματικές συνθήκες, μετρήθηκε και το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος e.m.f. (Ηλεκτρεργετική δύναμη) σε σχέση με τη μεταβολή της μερικής πίεσης οξυγόνου (Σχήμα 7.2.2.6.ΙΙ). Προκύπτει το συμπέρασμα ότι η αύξηση της P_{O_2} οδηγεί σε δραστική στην αρχή αύξηση του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος και στη συνέχεια σε συνεχή, αλλά σταδιακή αύξηση του e.m.f.

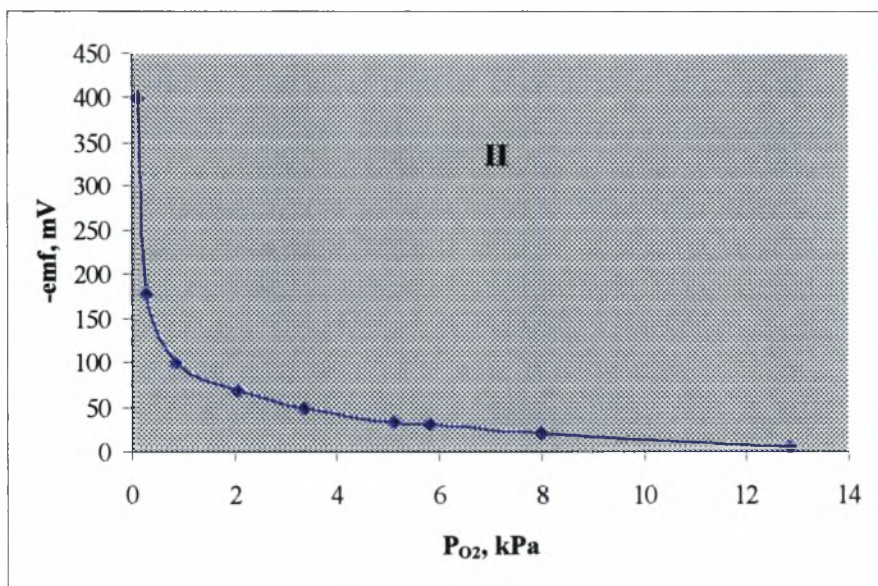
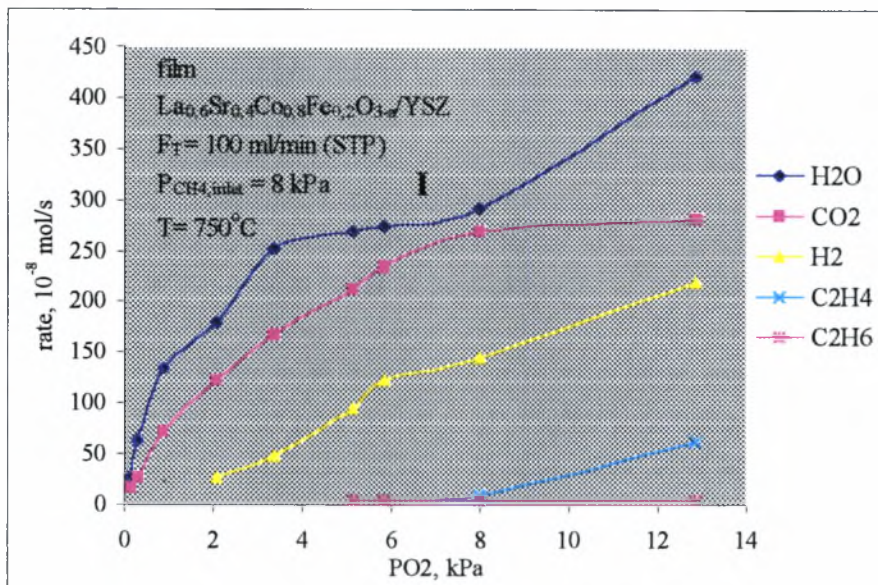
Ενδεικτικά, για $P_{O_2} = 0,14$ kPa είναι $EMF = -400$ mV ενώ για $P_{O_2} = 12,9$ kPa το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος γίνεται ίσο με 6,1 mV. Η συμπεριφορά αυτή συμφωνεί με το νόμο του Nerst και δείχνει ότι η αύξηση της P_{O_2} οδηγεί σε αύξηση της ενεργότητας του επιφανειακού οξυγόνου.

Ακολουθεί μία σύγκριση των ρυθμών σχηματισμού των κύριων προϊόντων της οξείδωσης του μεθανίου στην περίπτωση «καθαρής» YSZ και παρουσία περοβσκίτη για τις ίδιες πειραματικές συνθήκες ($F_T = 100$ ml/min, $T = 750^\circ C$).

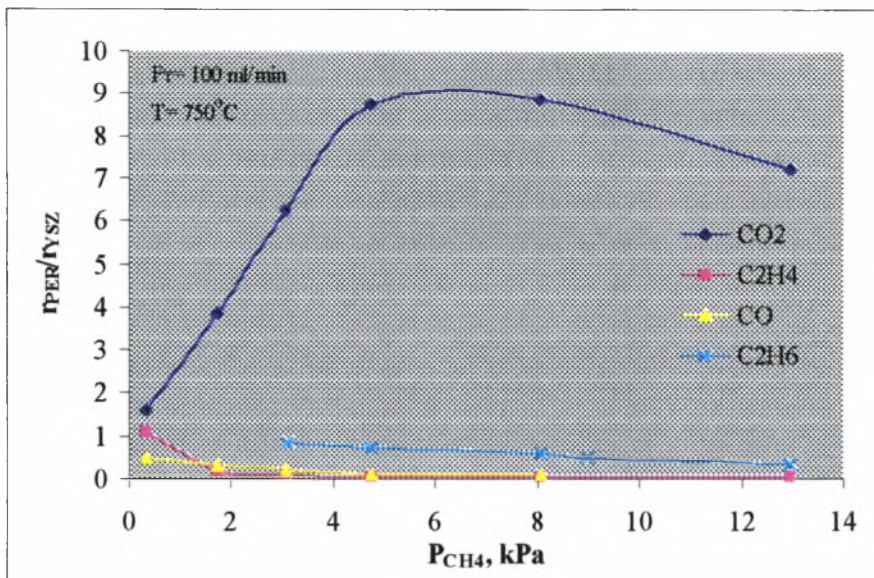
Στο σχήμα 7.2.2.7 απεικονίζεται η επίδραση της P_{CH_4} στο λόγο των ρυθμών σχηματισμού των προϊόντων, απουσία και παρουσία LSCF. Μία γενική παρατήρηση είναι ότι, ενώ για το CO και τους υδρογονάνθρακες C_2 η μεταβολή της P_{CH_4} δεν επηρεάζει σημαντικά τους ρυθμούς σχηματισμού τους απουσία και παρουσία LSCF, και συνεπώς τον λόγο r_{PER}/r_{YSZ} , στην περίπτωση του CO_2 παρατηρείται μία σημαντική αύξηση της P_{CH_4} .

Πιο συγκεκριμένα ο λόγος r_{PER}/r_{YSZ} αυξάνει από 1,5 $P_{CH_4} = 0,3$ σε 8,7 kPa για P_{CH_4} κοντά στα 4 kPa, στη συνέχεια παραμένει σχετικά σταθερός μέχρι τα 8 kPa περίπου και κατόπιν παρουσιάζει ελαφρά πτώση, $r_{PER}/r_{YSZ} = 7,24$ για $P_{CH_4} = 13$ kPa. Η αύξηση του r_{CO_2} με την αύξηση του P_{CH_4} είναι πολύ πιο μεγάλη παρουσία LSCF από ό,τι σε «καθαρή» ζirkονία. Έτσι δικαιολογείται και η αύξηση του λόγου r_{PER}/r_{YSZ} με την αύξηση της P_{CH_4} .

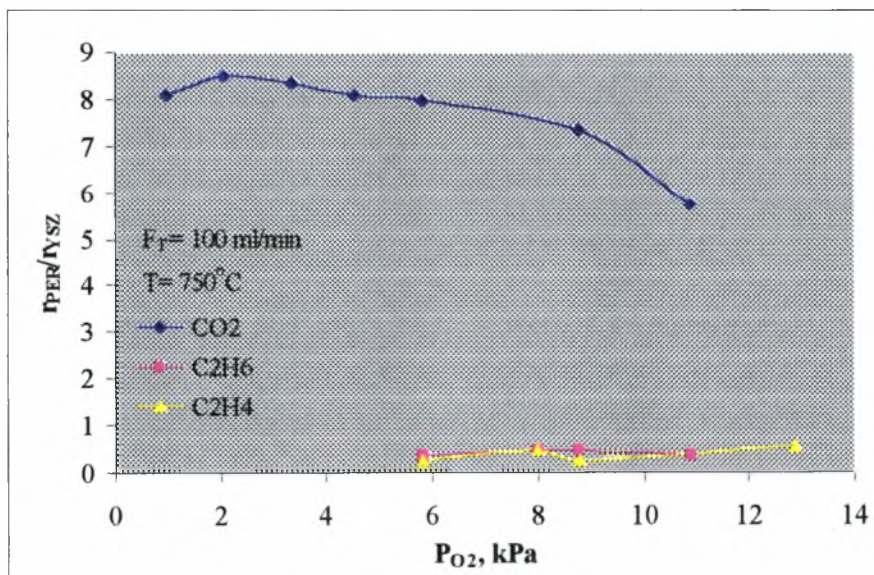
Ο λόγος r_{PER}/r_{YSZ} για το αιθάνιο και το αιθυλένιο είναι μικρότερος της μονάδας, δηλαδή στην περίπτωση «καθαρής» YSZ ο ρυθμός σχηματισμού των προϊόντων αυτών είναι μεγαλύτερος από ό,τι στην περίπτωση περοβσκίτη/YSZ.



Σχήμα 7.2.2.6 Εξάρτηση των ρυθμών σχηματισμού των προϊόντων της αντίδρασης από την μερική πίεση του οξυγόνου, P_{O_2} , παρουσία καταλύτη (I) και η αντίστοιχη μεταβολή του e.m.f. (II).



Σχήμα 7.2.2.7 Εξάρτηση του λόγου $\Gamma_{PER}/\Gamma_{YSZ}$ από τη μερική πίεση του μεθανίου, P_{CH_4} , για τα προϊόντα CO_2 , CO , C_2H_4 και C_2H_6 .



Σχήμα 7.2.2.8 Εξάρτηση του λόγου $\Gamma_{PER}/\Gamma_{YSZ}$ από τη μερική πίεση του οξυγόνου, P_{O_2} , για τα προϊόντα CO_2 , C_2H_4 και C_2H_6 .

Από τα παραπάνω εξάγεται το συμπέρασμα ότι ο περοβσκίτης αποτελεί έναν καλό καταλύτη για την πλήρη οξειδωση του μεθανίου, ενώ η «καθαρή» YSZ δρα καταλυτικά για την οξειδωτική σύζευξη.

Στο ίδιο συμπέρασμα οδηγεί και η εξέταση των αποτελεσμάτων που παρατίθενται στο σχήμα 7.2.2.8. Στο σχήμα αυτό παρουσιάζεται η εξάρτηση του λόγου r_{PER}/r_{YSZ} από τη μερική πίεση του οξυγόνου στις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και για την ίδια συνολική ροή.

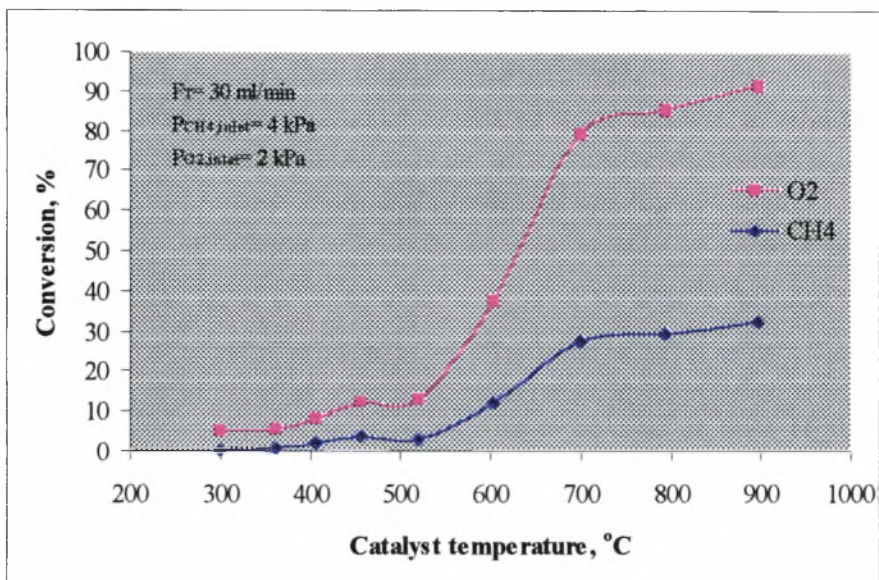
Γίνεται φανερό από το διάγραμμα αυτό ότι, στην περίπτωση παρουσίας καταλύτη περοβσκίτη, το κύριο προϊόν της αντίδρασης είναι το CO_2 . Ο λόγος r_{PER}/r_{YSZ} διατηρείται σχετικά σταθερός και σε υψηλές τιμές, περίπου ίσος με 8, σε συνθήκες μικρής P_{O_2} , περίπου μέχρι τα 6 kPa, ενώ στη συνέχεια παρουσιάζει ελαφρά πτώση σε 6 για $P_{O_2} = 10$ kPa. Όσο αφορά στους λόγους r_{PER}/r_{YSZ} των C_2H_4 και C_2H_6 , παρατηρείται ότι είναι μικρότεροι της μονάδας, χωρίς αξιόλογες μεταβολές κατά την αύξηση της P_{O_2} . Πρέπει να σημειωθεί ότι τα προϊόντα αυτά σχηματίζονται για μερική πίεση οξυγόνου $P_{O_2} > 6$ kPa.

Τέλος, είναι χαρακτηριστική η απουσία CO από τα προϊόντα της αντίδρασης για τις συγκεκριμένες συνθήκες.

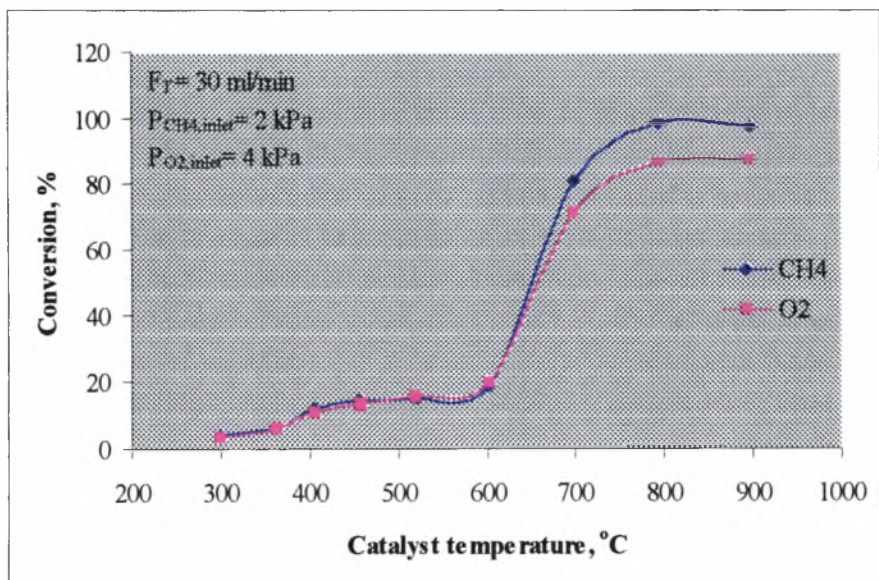
7.2.3 Επίδραση της θερμοκρασίας

Στα σχήματα 7.2.3.1 και 7.2.3.2, φαίνεται η επίδραση της θερμοκρασίας στις μετατροπές μεθανίου και οξυγόνου για σταθερή συγκέντρωση αντιδρώντων. Στο σχήμα 7.2.3.2, ο λόγος μεθανίου-οξυγόνου είναι αντίστροφος του στοιχειομετρικού για την πλήρη οξειδωση του μεθανίου σε διοξείδιο και νερό. Με μεθάνιο σε περίσσεια, η μετατροπή του μεθανίου στους 600°C φθάνει το 50%.

Επίσης, το σχήμα 7.2.3.2 δείχνει την επίδραση της θερμοκρασίας στην μετατροπή, αλλά για στοιχειομετρικό λόγο αντιδρώντων. μετατροπή) του LSFC καταλύτη είναι περίπου 600°C.



Σχήμα 7.2.3.1 Η επίδραση της θερμοκρασίας του καταλύτη στη μετατροπή του μεθανίου και του οξυγόνου όταν το μεθάνιο είναι σε περίσσεια.



Σχήμα 7.2.3.2 Η επίδραση της θερμοκρασίας του καταλύτη στη μετατροπή του μεθανίου και του οξυγόνου για στοιχειομετρικό μίγμα.

Σε αυτή την περίπτωση η μετατροπή του μεθανίου και του οξυγόνου, φτάνει σε τιμές αντίστοιχες της θερμοδυναμικής ισορροπίας, σε θερμοκρασίες άνω των 850°C, επειδή η θερμοκρασία έναυσης (είναι η θερμοκρασία που απαιτείται για να έχουμε 50%. Σύμφωνα με προηγούμενες δημοσιεύσεις η θερμοκρασία έναυσης διαφόρων περοβσκιτών κυμαίνεται μεταξύ 500 και 800°C. Η μετατροπή μεθανίου και οξυγόνου είναι τις περισσότερες φορές ίση μεταξύ τους, το οποίο υποδεικνύεται, από τη μάζα ισορροπίας του άνθρακα, ότι καμία εναπόθεση άνθρακα ή άλλη αντίδραση λαμβάνει μέρος σε ένα σημαντικό ρυθμό. Η ενεργότητα των τριών λεπτών καταλυτικών επιστρώσεων (thin catalytic films) εμφανίζει σχεδόν την ίδια συμπεριφορά.

7.3 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο 7 μετρήθηκε η καταλυτική ενεργότητα του περοβσκίτη για την αντίδραση καύσης του φυσικού αερίου. Για τον πλήρη χαρακτηρισμό του περοβσκίτη θεωρήθηκε αναγκαίο να μελετηθεί προηγουμένως η επίδραση του στερεού ηλεκτρολύτη (YSZ) και των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στην αέρια φάση.

Ο συγκεκριμένος περοβσκίτης με δομή $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ αποτελεί έναν εξαιρετικό καταλύτη για την καύση του μεθανίου καθώς οδηγεί σε ρυθμούς παραγωγής CO_2 έως και 300×10^{-8} mol/sec. Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός ότι σε μεγάλη περίσσεια μεθανίου ο LSCF οδηγεί και σε παραγωγή CO. Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι η εκλεκτικότητα σε CO δεν είναι ικανοποιητική σε σύγκριση με την αντίστοιχη σε CO_2 . Ακόμη και σε μεγάλη περίσσεια μεθανίου, $P_{\text{CH}_4}/P_{\text{O}_2} = 12/1$, το κύριο προϊόν της αντίδρασης είναι το CO_2 (συνθήκες ατελούς καύσης).

Σε περίπτωση περίσσεια του CH_4 και τις συγκεκριμένες συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων, δηλαδή σε υψηλή θερμοκρασία $T = 750^\circ\text{C}$. Παρατηρήθηκε σημαντική εναπόθεση άνθρακα πάνω στον καταλύτη. Το πρόβλημα αυτό ήταν ιδιαίτερα

αισθητό καθώς η διάρκεια «ζωής» του καταλύτη ήταν περίπου 3 εικοσιτετράωρα.

Όταν εμφανίζεται CO παρατηρείται ελάττωση του ρυθμού εναπόθεσης του άνθρακα γεγονός που υποδηλώνει ότι το CO σχηματίζεται διαμέσου ενός μηχανισμού ο οποίος περιλαμβάνει τη θερμική διάσπαση του μεθανίου και την επακολουθεί η καύση του εναποτιθέμενου άνθρακα. Αντίθετα σε στοιχειομετρικό λόγο ο καταλύτης παρουσιάζει εξαιρετική θερμική και μηχανική αντοχή πέρα του ότι είναι αρκετά ηλεκτρικά αγωγίμος.

Βιβλιογραφία

1. Hayakawa, T., Anderson, A.G., Shimizu, M., Suzuki, K., and Takehira, K., *Catal. Lett.*, 22, 307 (1993).
2. Cullis, C.F. and Willat, B.M., *J. Catal.*, 83, 267 (1983).
3. Tsiakaras, P. and Vayenas, C.G., *J. Catal.*, 53, 140 (1993)
4. Etsell, T.H and Flengas, S.N., *J. Electroch. Soc.*, 118, 1890 (1971).
5. Subbarao, E.C, “Solid Electrolytes and their Application”, Plenum Press, New York (1980).
6. Steele, B.C.H, Kleitz, M. and Duphy, J., “Electrode Processes in Solid State Ionics”, Editors, 307, Reidel, Dordrecht (1976).
7. Stoukides, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 1745 (1988).
8. Vayenas, C.G., “Solid State Ionics”, 28, 1521 (1988).
9. Voorhove, R.J.H, Remeika, J.P, Freeland, P.E. and Mathias, B.T., *Science*, 177, 353 (1972).
10. Seiyama, T., Yamazoe, N. and Eguchi, K., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 24, 19 (1985).
11. Seiyama, T., *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 34, 281 (1992).
12. Tsiakaras, P., Marnellos, G., Athanasiou, C., Stoukides, M., Bouwmeester, H.J.M., ten Elshof, J.E. and Verweij, *Sol. St. Ionics*, 86, 1451 (1996).
13. Kungolos, A., Tsiakaras, P. and Stoukides, M., *Ionics*, 1, 214 (1995).

14. Douvartzidis, S., Dimoulas, G. and Tsiakaras, P., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 93-98, 119 (1998).

