



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

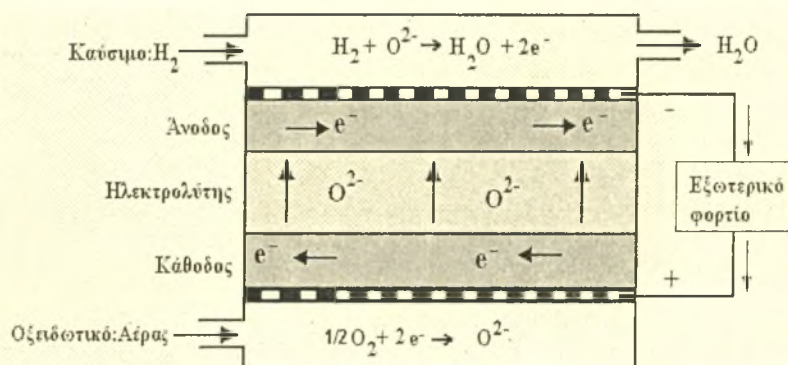
Διπλωματική εργασία

“Κυψέλες Καυσίμου τύπου SOFC χαμηλών και ενδιάμεσων
θερμοκρασιών λειτουργίας με τροφοδοσία υδρογόνου”

Υπό:

Μαλαματής Μιχαλάκη του Δημητρίου

Μαριλένας Φυτιλή του Γεωργίου



Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των
απαιτήσεων απόκτησης του
Διπλώματος Μηχανολόγου Μηχανικού Βιομηχανίας

Επιβλέπων Καθηγητής:
Τσιακάρης Παναγιώτης

Βόλος, Οκτώβριος 2006



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

Αριθ. Εισ.: 5056/1
Ημερ. Εισ.: 20-11-2006
Δωρεά: Συγγραφέα
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΜΜΒ
2006
MIX



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

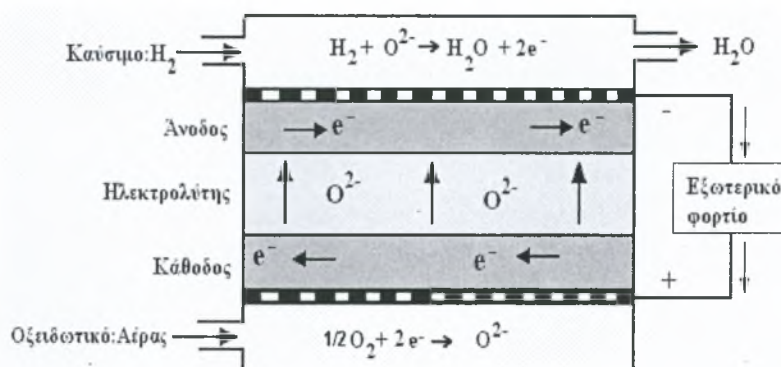
Διπλωματική εργασία

**“Κυψέλες Καυσίμου τύπου SOFC χαμηλών και ενδιάμεσων
θερμοκρασιών λειτουργίας με τροφοδοσία υδρογόνου”**

Υπό:

Μαλαματής Μιχαλάκη του Δημητρίου

Μαριλένας Φυτιλή του Γεωργίου



Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των
απαιτήσεων απόκτησης του
Διπλώματος Μηχανολόγου Μηχανικού Βιομηχανίας

Επιβλέπων Καθηγητής:
Τσιακάρas Παναγιώτης

Βόλος, Οκτώβριος 2006

© 2006 Μιχαλάκη Μαλαματή & Φυτιλή Μαριλένα

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

Εγκρίθηκε από τα μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Πρώτος εξεταστής (Επιβλέπων) Δρ. Παναγιώτης Τσιακάρας
Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Δεύτερος εξεταστής Δρ. Νικόλαος Βλάχος
Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τρίτος εξεταστής Δρ. Ερρίκος Σταπουτζής
Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών Βιομηχανίας και είναι αποτέλεσμα προσωπικής εργασίας αλλά και συλλογικής προσπάθειας, η οποία αξίζει να αναγνωρισθεί.

Πρώτα απ' όλα, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον επιβλέποντα της διπλωματικής μας εργασίας, Επίκουρο Καθηγητή κ. Τσιακάρα Παναγιώτη για την καθοδήγηση, την πολύτιμη βοήθεια και την ηθική υποστήριξη του κατά τη διάρκεια της δουλειάς μας. Επίσης είμαστε ευγνώμων στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της διπλωματικής εργασίας μας Καθηγητή κ. Βλάχο Νίκο και Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Σταπουτζή Ερρίκο για τις πολύτιμες υποδείξεις τους. Θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τους υποψήφιους διδάκτορες Γιώργο Ανδρεάδη, Σωτηρία Κόντου, Κωνσταντίνο Πουλιανίτη και Βάϊο Στεργιόπουλο για την πολύτιμη βοήθεια τους και ιδιαίτερα την συνάδελφο και φίλη μας, υποψήφια διδάκτορα Βασιλική Μαραγκού, χωρίς την βοήθεια της οποίας, η εργασία αυτή δε θα είχε ολοκληρωθεί.

Ευχαριστούμε όλους τους φίλους μας που σταθήκαν δίπλα μας όλο αυτόν τον καιρό και ιδιαίτερα τον Μιχαλάκη Γεώργιο, τον Στέλιο Βαρούτη, τη Βάσω Φυτιλή και τον Θέμη Ευθυμίου για την ηθική υποστήριξη και την κατανόηση τους.

Τέλος αφιερώνουμε την παρούσα διπλωματική εργασία στις οικογένειες μας και ιδιαίτερα στους γονείς μας, Δημήτρη και Δήμητρα Μιχαλάκη και Γεώργιο και Παρασκευή Φυτιλή και είμαστε ευγνώμων για την αμέριστη συμπαράσταση, την ολόψυχη αγάπη και την υποστήριξη τους σε κάθε μας βήμα.

**Μιχαλάκη Μαλαματή
&
Φυτιλή Μαριλένα**

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία εστιάζεται στις κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC) χαμηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών λειτουργίας οι οποίες χρησιμοποιούν ως καύσιμο υδρογόνο.

Οι στόχοι της παρούσας εργασίας ήταν η χρήση και η μελέτη ενός νέου υλικού ως ηλεκτρολύτη $\text{Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ (SDC) διαφορετικού από τον ευρέως διαδεδομένο στα SOFC $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}\text{-(ZrO}_2\text{)}_{0.92}$ (YSZ) και μιας νέας καθόδου $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) με ισχυρή αναγωγική ικανότητα. Η άνοδος που χρησιμοποιήθηκε κατασκευάστηκε από NiO. Η εν λόγω κυψέλη SOFC τύπου NiO/SDC/BSCF κατασκευάστηκε με βάση την άνοδο (πρώτα κατασκευάστηκε η άνοδος και έπειτα χτίστηκε πάνω της ο ηλεκτρολύτης και στο τέλος η κάθοδος). Με τη χρήση της πραγματοποιήθηκαν πειράματα παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος με τροφοδοσία υδρογόνου ως καύσιμο και οξυγόνου ή ατμοσφαιρικού αέρα ως οξειδωτικό στο θερμοκρασιακό διάστημα μεταξύ 400–750°C.

Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση της παρουσίας πολύ μικρών συγκεντρώσεων διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) στην απόδοση της κυψελίδας. Η εν λόγω μελέτη έγκειται στο γεγονός ότι τα συστήματα στα οποία βρίσκουν εφαρμογή οι κυψελίδες καυσίμου εκτίθενται στο περιβάλλον και επομένως και στο CO_2 που περιέχεται σε αυτό.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1

Ενέργεια–Περιβάλλον–Οικονομία	1
1.1 Εισαγωγή	1
1.2 Το ενεργειακό πρόβλημα	1
1.3 Ρύπανση του περιβάλλοντος	2
1.4 Ταξινόμηση πηγών ενέργειας	3
1.5 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας	3
1.5.1 <i>Ηλιακή Ενέργεια</i>	3
1.5.2 <i>Αιολική Ενέργεια</i>	4
1.5.3 <i>Γεωθερμική Ενέργεια</i>	5
1.5.4 <i>Ενέργεια από τη θάλασσα</i>	6
1.5.5 <i>Υδροηλεκτρική Ενέργεια</i>	6
1.5.6 <i>Βιομάζα</i>	7
1.6 Οικονομία Υδρογόνου	8
1.7 Συμβατικά και μη συμβατικά συστήματα μετατροπής ενέργειας	9
Βιβλιογραφία	9

Κεφάλαιο 2

Θεωρητικό υπόβαθρο	10
2.1 Εισαγωγή	10
2.2 Ιστορική αναδρομή	11
ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ	11
2.3 Ανατομία μιας κυψέλης καυσίμου	12
2.3.1 <i>Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα των Κυψελίδων Καυσίμου</i>	13
2.3.2 <i>Βασικές λειτουργίες των συστατικών των κυψελίδων</i>	14
2.3.3 <i>Στερεοί ηλεκτρολύτες</i>	15
2.4 Ταξινόμηση Κυψελίδων καυσίμου	16
2.4.1 <i>Αλκαλικές κυψελίδες καυσίμου (Alkaline Fuel Cells-AFCs)</i>	16
2.4.2 <i>Κυψελίδες καυσίμου φωσφορικού οξέος(Phosphoric Acid Fuel Cells-PAFCs)</i>	17
2.4.3 <i>Κυψελίδες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cells MCFCs)</i>	18
2.4.4 <i>Κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (Polymer Electrolyte Fuel Cell PEFCs)</i>	19
2.5 Θερμοδυναμική Ανάλυση μιας κυψελίδας καυσίμου	21
2.5.1 <i>Απόδοση 1^{ου} Θερμοδυναμικού Νόμου</i>	21

2.5.2	Θερμοδυναμική απόδοση και δυναμικό κυψελίδας καυσίμου	22
2.5.3	Απώλειες κυψελίδας καυσίμου	23
2.5.4	Παράμετροι απόδοσης κυψελίδας καυσίμου	24
2.6	Τροφοδοσία καυσίμου και κατανομή του δυναμικού της κυψέλης καυσίμου	26
2.7	Πυκνότητα ρεύματος	27
2.8	Ηλεκτροχημική κινητική	27
2.8.1	Κινητική ηλεκτροδίων	28
2.8.2	Εξίσωση Butler-Volmer	28
2.9	Εφαρμογές κυψελίδων καυσίμου	29
2.9.1	Κινητές εφαρμογές	30
2.9.2	Κυψελίδες Καυσίμου για Ακίνητες εφαρμογές	31
2.9.3	Κυψελίδες Καυσίμου για φορητές εφαρμογές	32
ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ		34
2.10	Κυψελίδες καυσίμου ηλεκτρολύτη στερεών οξειδίων (Solid Oxide Fuel Cell-SOFC)	34
2.10.1	Αρχή λειτουργίας των SOFCs	34
2.10.2	Υλικά των SOFCs	35
2.10.3	Κάθοδος	36
2.10.4	Φυσικές και φυσικοχημικές ιδιότητες των καθόδων από περοβσκίτη	37
2.10.5	Ηλεκτρολύτες	40
2.10.6	Ανόδος	42
2.10.7	Εναλλακτικά υλικά ανόδου	43
2.10.8	Υλικά διασύνδεσης	44
	Βιβλιογραφία	45
Κεφάλαιο 3		
Πειραματική Διάταξη		48
3.1	Εισαγωγή	48
3.2	Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας	48
3.2.1	Παρασκευή της σκόνης $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF)	48
3.2.2	Κατασκευή της Κυψελίδας Καυσίμου	49
3.3	Σύστημα ροής των αερίων	49
3.3.1	Ψηφιακά ροόμετρα μάζας	50
3.3.2	Συμπυκνωτής	51
3.3.3	Ροόμετρο φουσαλίδας	51
3.4	Σύστημα αντιδραστήρα	51
3.4.1	Αντιδραστήρας	52
3.5	Σύστημα ανάλυσης	53
3.5.1	Φασματογράφος μάζας	53

3.5.2 Αναλυτές αερίων	54
3.5.3 Ηλεκτροχημικός σταθμός	55
3.6 Διαδικασία Αναγωγής	57
Βιβλιογραφία	57
Κεφάλαιο 4	
Κυψέλες καυσίμου τύπου SOFC χαμηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών λειτουργίας με τροφοδοσία υδρογόνου	58
4.1 Περίληψη	58
4.2 Εισαγωγή	59
Μέρος Πρώτο	61
4.3 Απόδοση κυψελίδας καυσίμου στο θερμοκρασιακό διάστημα 500-700°C	61
Μέρος Δεύτερο	65
4.4 Επίδραση του CO ₂ στην λειτουργία της καθόδου της κυψέλης καυσίμου	65
4.5 Μετρήσεις δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου κατά την παρουσία CO ₂ στην κάθοδο	73
4.6 Καταγραφή της πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει του χρόνου σε συνθήκες σταθερού δυναμικού	79
4.7 Επίδραση της παρουσίας του διοξειδίου του άνθρακα στο ρυθμό αναγωγής του οξυγόνου	85
4.8 Συμπεράσματα	86
Βιβλιογραφία	87
Κεφάλαιο 5	
Ανάλυση της επιφάνειας και της κυρίως μάζας της καθόδου Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} κατά την έκθεσή της σε συγκεντρώσεις CO₂	90
5.1 Εισαγωγή	90
5.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) με σύστημα μικροανάλυσης (EDX)	90
5.3 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες -X (XPS)	91
5.4 Περίθλαση ακτινών -X (XRD)	93
5.5 Ανάλυση της επιφάνειας και της κυρίως μάζας της καθόδου BaSrCoFeO	96
5.5.1 Εισαγωγή	96
5.5.2 Πειραματική διαδικασία	96
5.5.3 Αποτελέσματα	97
5.6 Ανάλυση κύριας μάζας του στρώματος της καθόδου με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και ανάλυση σε electro-microprobe –EMP	106
5.7 Συμπεράσματα	111
Βιβλιογραφία	112

Κατάλογος Σχημάτων

Κεφάλαιο 1

Σχήμα 1.1	Λειτουργία φωτοβολταϊκού κελιού	4
Σχήμα 1.2	Ανεμογεννήτριες οριζόντιου και κατακόρυφου άξονα	5
Σχήμα 1.5	Κύκλος διοξειδίου του άνθρακα	7

Κεφάλαιο 2

Σχήμα 2.1	Κυψελίδα Καυσίμου τροφοδοτούμενη με καύσιμο H_2 και οξειδωτικό O_2	13
Σχήμα 2.2	Χαρακτηριστική απεικόνιση τριεπιφάνειας	14
Σχήμα 2.3	Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των κυψελίδων καυσίμου	25
Σχήμα 2.4	Επίδραση της θερμοκρασίας στο αρχικό δυναμικό λειτουργίας των τυπικών κυψελίδων καυσίμου	26
Σχήμα 2.5	Σημείο λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου. Απόδοση συναρτήσει του Κόστους	27
Σχήμα 2.6	Volkswagen Bora Hy-Power	31
Σχήμα 2.7	Mercedes Benz' new F600	31
Σχήμα 2.8	Λεωφορείο που χρησιμοποιεί H_2 ως καύσιμο	31
Σχήμα 2.9	Σταθμός ανεφοδιασμού H_2 ως καύσιμο	31
Σχήμα 2.10	Στατική Εφαρμογή	32
Σχήμα 2.11	Παραγωγή ισχύος 300 kW	32
Σχήμα 2.12	Κυψελίδα καυσίμου με καύσιμο μεθανόλη, συνδεδεμένη στον υπολογιστή	33
Σχήμα 2.13	Κυψελίδα καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη (SOFC)	35
Σχήμα 2.14	Τριφασικό σύνορο στην διεπιφάνεια καθόδου/ηλεκτρολύτη	37

Κεφάλαιο 3

Σχήμα 3.1	Κυψελίδα καυσίμου τύπου NiO/SDC/BSCF	49
Σχήμα 3.2	Ψηφιακά ροόμετρα μάζας Brooks 5850S Smart Mass Flow Controllers	50
Σχήμα 3.3	Ροόμετρο φυσαλίδας	51
Σχήμα 3.4	Σύστημα αντίδρασης του διπλού θαλάμου(dual chamber) του κελιού	52
Σχήμα 3.5	Σχηματική μορφή του συστήματος λειτουργίας του κελιού SOFC	53
Σχήμα 3.6	Αέριος φασματογράφος Omnistar, Balzers	54

Κεφάλαιο 4

Σχήμα 4.1	Συγκέντρωση του CO_2 συναρτήσει του χρόνου	59
Σχήμα 4.2	Πυκνότητα ισχύος και δυναμικό κελιού συναρτήσει της πυκνότητας	61

ρεύματος για $P_{O_2}=101.3\text{kPa}$ και θερμοκρασιακό εύρος $500\text{-}700^\circ\text{C}$	
Σχήμα 4.3 Πυκνότητα ισχύος και δυναμικό κελιού συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος για $P_{O_2}=22\text{ kPa}$ και θερμοκρασιακό εύρος $450\text{-}750^\circ\text{C}$	62
Σχήμα 4.4 Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος συναρτήσει της θερμοκρασίας για $P_{O_2}=101.3\text{kPa}$ και $P_{O_2}=22\text{kPa}$	63
Σχήμα 4.5 Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος και πυκνότητα ισχύος συναρτήσει του χρόνου	64
Σχήμα 4.6 Γαλβανική λειτουργία της κυψέλης (single SOFC performance) στους 600°C κατά την απουσία και την παρουσία διαφορετικών ποσοστών CO_2	65
Σχήμα 4.7 Γαλβανική λειτουργία της κυψέλης (single SOFC performance) στους 650°C παρουσία διαφορετικών ποσοστών CO_2	66
Σχήμα 4.8 Γαλβανική λειτουργία της κυψέλης (single SOFC performance) στους 700°C παρουσία διαφορετικών ποσοστών CO_2	67
Σχήμα 4.9 Γαλβανική λειτουργία της κυψέλης (single SOFC performance) στους 750°C παρουσία διαφορετικών ποσοστών CO_2	67
Σχήμα 4.10 Γαλβανική λειτουργία της κυψέλης (single SOFC performance) στο θερμοκρασιακό εύρος $600\text{-}700^\circ\text{C}$, παρουσία 0.85% CO_2	69
Σχήμα 4.11 Γαλβανική λειτουργία της κυψέλης (single SOFC performance) στο θερμοκρασιακό εύρος $600\text{-}700^\circ\text{C}$, παρουσία 1.22% CO_2	69
Σχήμα 4.12 Δυναμικό κελιού συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος στο θερμοκρασιακό εύρος $500\text{-}700^\circ\text{C}$, παρουσία 3.07% CO_2	70
Σχήμα 4.13 Πυκνότητα ισχύος συναρτήσει πυκνότητας ρεύματος, στο θερμοκρασιακό εύρος $500\text{-}700^\circ\text{C}$, παρουσία 3.07% CO_2	71
Σχήμα 4.14 Δυναμικό κυψελίδας και πυκνότητα ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος i) παρουσία 0.28% CO_2 και ii) απουσία CO_2 στους 500°C	71
Σχήμα 4.15 Δυναμικό κυψελίδας και πυκνότητα ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος παρουσία και απουσία CO_2 στους 450°C	72
Σχήμα 4.16 Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου κατά την εισαγωγή 6% CO_2 στην γραμμή του οξειδωτικού (κάθοδος) στους 400°C	73
Σχήμα 4.17 Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου κατά την εισαγωγή 6% CO_2 στην γραμμή του οξειδωτικού (κάθοδος) στους 450°C	74
Σχήμα 4.18 Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου κατά την εισαγωγή 6% CO_2 στην γραμμή του οξειδωτικού (κάθοδος) στους 500°C	75
Σχήμα 4.19 Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου κατά την εισαγωγή 6% CO_2 στην γραμμή του οξειδωτικού (κάθοδος) στους 550°C	75
Σχήμα 4.20 Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου στους 700°C κατά την εισαγωγή διαφόρων ποσοστών CO_2	76
Σχήμα 4.21 Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου στους 650°C κατά την εισαγωγή διαφόρων ποσοστών CO_2	77
Σχήμα 4.22 Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου στους 600°C κατά την εισαγωγή διαφόρων ποσοστών CO_2	77
Σχήμα 4.23 Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου στους 550°C κατά την εισαγωγή διαφόρων ποσοστών CO_2	78
Σχήμα 4.24 Πτώση δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος εξαιτίας της	79

εισαγωγής CO ₂ , συναρτήσει του ποσοστού CO ₂ που εισάγεται	
Σχήμα 4.25 Ποτενσιοστατική λειτουργία της κυψέλης στους 600°C κατά την εισαγωγή a) 10% N ₂ και b) 10% CO ₂	79
Σχήμα 4.26 Ποτενσιοστατική λειτουργία της κυψέλης στο θερμοκρασιακό εύρος 600-700°C κατά την εισαγωγή i) 0.85%, ii) 1.22%, iii) 3.07% CO ₂	80
Σχήμα 4.27 Ποτενσιοστατική λειτουργία της κυψέλης στο θερμοκρασιακό εύρος 500-600°C κατά την εισαγωγή a) 3.07% CO ₂ και b) καθαρού οξυγόνου στην κάθοδο	81
Σχήμα 4.28 Ποτενσιοστατική λειτουργία της κυψέλης κατά την εισαγωγή 0.28% CO ₂ στους 500°C και 450°C	82
Σχήμα 4.29 Ποτενσιοστατική λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου SOFC στους 400°C, κατά την εισαγωγή περίπου 3000 ppm CO ₂	83
Σχήμα 4.30 Ποτενσιοστατική λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου SOFC στους 450°C, κατά την εισαγωγή περίπου 3000 ppm CO ₂	83
Σχήμα 4.31 Ποτενσιοστατική λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου SOFC στους 500°C, κατά την εισαγωγή περίπου 3000 ppm CO ₂	84
Σχήμα 4.32 I/2F συναρτήσει του ποσοστού CO ₂ που εισάγεται στη γραμμή οξειδωτικού, στο θερμοκρασιακό εύρος 600-700°C	85
Σχήμα 4.33 Διαγράμματα Arrhenius της ηλεκτροχημικής αναγωγής του οξυγόνου, παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων CO ₂ στην γραμμή οξειδωτικού, στην κάθοδο	86

Κεφάλαιο 5

Σχήμα 5.1 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων	92
Σχήμα 5.2 Περίθλαση από σειρά παραλλήλων δικτυωτών επιπέδων	94
Σχήμα 5.3 XRD φάσμα της καθόδου Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ} και του ηλεκτρολύτη Sm _{0.1} Ce _{0.9} O _{1.95}	95
Σχήμα 5.4 XRD φάσμα της καθόδου Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ} και του ηλεκτρολύτη Sm _{0.1} Ce _{0.9} O _{1.95}	95
Σχήμα 5.5 XRD φάσμα a) της καθόδου Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ} και b) της καθόδου Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ} έπειτα από έκθεση της σε 20% CO ₂ /O ₂ για 1 ώρα στους 500°C	96
Σχήμα 5.6 XPS φάσμα της καθαρής επιφάνειας της καθόδου	98
Σχήμα 5.7 Φάσμα XPS του O1s της καθαρής επιφάνειας της καθόδου	99
Σχήμα 5.8 XPS φάσμα του C1s της καθαρής επιφάνειας της καθόδου	100
Σχήμα 5.9 XPS φάσμα των στοιχείων της θέσης B, στη δομή του περοβσκίτη	100
Σχήμα 5.10 XPS φάσμα των στοιχείων της θέσης A, στη δομή του περοβσκίτη	100
Σχήμα 5.11 XPS φάσμα του στρώματος της καθόδου που λειτούργησε στους 450°C	101
Σχήμα 5.12 XPS φάσμα των C1s, Sr3p του ακατέργαστου στρώματος της καθόδου και έπειτα από την έκθεση της σε μίγμα 1% CO ₂ /O ₂ στους 450°C	101
Σχήμα 5.13 XPS φάσμα του O1s του ακατέργαστου στρώματος της καθόδου έπειτα από την έκθεση της σε μίγμα 1% CO ₂ /O ₂ σε λειτουργία 450°C	102
Σχήμα 5.14 XPS φάσμα του ακατέργαστου στρώματος της καθόδου και του στρώματος της καθόδου με επεξεργασία στους 450°C	102
Σχήμα 5.15 XPS φάσμα του στρώματος της καθόδου έπειτα	103

από την έκθεση του σε μίγμα 1% CO ₂ /O ₂ στους 500°C	
Σχήμα 5.16 XPS φάσμα των C1s και Sr3p του στρώματος της καθόδου που εκτέθηκε σε μίγμα 1% CO ₂ /O ₂ στους 450°C πριν και μετά το διαδοχικό «βομβαρδισμό» (5 min, 5 kV)	103
Σχήμα 5.17 XPS φάσμα του στρώματος της καθόδου σε θερμοκρασία λειτουργίας 500°C, πριν και μετά από το διαδοχικό «βομβαρδισμό» (5min, 5kV)	108
Σχήμα 5.18 XPS φάσμα του Ba4d στο στρώμα της καθόδου σε θερμοκρασία λειτουργίας 450° C πριν και μετά από το διαδοχικό «βομβαρδισμό». (5 min, 5kV)	108
Σχήμα 5.19 XPS φάσμα του Sr3d στο στρώμα της καθόδου, σε θερμοκρασία λειτουργίας 450°C, πριν και μετά από το διαδοχικό «βομβαρδισμό» (5 min, 5kV)	109
Σχήμα 5.20 XPS φάσμα του στρώματος της καθόδου, σε θερμοκρασία λειτουργίας 500°C, πριν και μετά από το διαδοχικό «βομβαρδισμό» (5 min, 5kV)	110
Σχήμα 5.21 Φάσμα EDX του ακατέργαστου στρώματος της καθόδου	111
Σχήμα 5.22 Φάσμα EDX του ακατέργαστου στρώματος της καθόδου	111
Σχήμα 5.23 Φάσμα EDX του στρώματος της καθόδου έπειτα από την έκθεση σε μίγμα CO ₂ /O ₂ στους 450°C	112
Σχήμα 5.24 ανάλυση SEM ανάλυση μικρών σωματιδίων του δείγματος από έκθεση σε μίγμα 1% CO ₂ /O ₂ στους 450°C	113
Σχήμα 5.25 EDX ανάλυση μικρών σωματιδίων του δείγματος στους 450°C	113
Σχήμα 5.26 Σύγκριση EDX φάσματος του ακέραιου στρώματος με τα μικρά σωματίδια στους 450°C	114
Σχήμα 5.27 EDX φάσμα του στρώματος της καθόδου σε κατά την έκθεση στους 500°C	114
Σχήμα 5.28 Μικρογραφία SEM στρώματος της καθόδου που εκτέθηκε στους 500°C	115
Σχήμα 5.29 Σύγκριση για το EDX φάσμα, του στρώματος της καθόδου	116

Κατάλογος Πινάκων

Κεφάλαιο 2

Πίνακας 2.1 Ταξινόμηση Κυψελίδων Καυσίμου	20
Πίνακας 2.2 Συντελεστής θερμικής διαστολής για διάφορους περοβσκίτες βασισμένους σε LaMnO_3	39

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Οι κυψελίδες καυσίμου τραβούν όλο και περισσότερο το επιστημονικό ενδιαφέρον, τα τελευταία χρόνια, καθώς αποτελούν αξιόπιστες εναλλακτικές λύσεις για την αντιμετώπιση των ενεργειακών προβλημάτων. Η παρούσα διπλωματική εργασία εστιάζεται στις κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου που λειτουργούν σε χαμηλές και ενδιάμεσες θερμοκρασίες (IT-SOFC) με τροφοδοσία υδρογόνου ως καύσιμο.

Πιο συγκεκριμένα, στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται λόγος για την εξάντληση των ορυκτών καυσίμων και τις εκπομπές καυσαερίων στο περιβάλλον εξαιτίας της καύσης τους, λόγοι οι οποίοι οδήγησαν στη στροφή προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Τέλος, παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα των κυψελίδων καυσίμου σε σχέση με τα συμβατικά συστήματα μετατροπής ενέργειας.

Στο πρώτο μέρος του δευτέρου κεφαλαίου παρατίθεται το αναγκαίο θεωρητικό υπόβαθρο για την κατανόηση της λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου. Στη συνέχεια γίνεται η ταξινόμηση τους, αναφέρονται οι θερμοδυναμικές αρχές που τις διέπουν και η χημική τους κινητική, και γίνεται αναφορά στις εφαρμογές τους. Στο δεύτερο μέρος γίνεται εκτενής ανάλυση των SOFCs, με έμφαση στην αρχή λειτουργίας, τα υλικά κατασκευής τους, ενώ αναφέρονται και τα σύγχρονα υλικά στερεού ηλεκτρολύτη, καθώς και τα υλικά διασύνδεσης που χρησιμοποιούνται.

Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζεται η πειραματική διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε και η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων.

Το τέταρτο κεφάλαιο χωρίζεται σε δύο μέρη, στο πρώτο εκ των οποίων παρατίθενται και σχολιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα από την λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου κατά την τροφοδοσία καυσίμου υδρογόνου σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Στο δεύτερο μέρος αναλύονται τα αποτελέσματα κατά τη λειτουργία του κελιού όταν στην κάθοδο τροφοδοτούνται διαφορετικές συγκεντρώσεις CO₂.

Τέλος, στο πέμπτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στις τεχνικές ανάλυσης XRD, XPS, EDX οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για την διερεύνηση της χημικής σταθερότητας της καθόδου, κατά την έκθεση της σε μικρά ποσοστά διοξειδίου του άνθρακα. Στη συνέχεια παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα τα οποία εξήχθησαν από την ανάλυση της.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Ενέργεια–Περιβάλλον–Οικονομία

1.1 Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρατίθενται γενικές πληροφορίες όσον αφορά στο πρόβλημα της εξάντλησης των συμβατικών καυσίμων και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκαλεί η χρήση τους. Αναφέρονται οι λόγοι που ωθούν στην εξεύρεση φθηνότερων ενεργειακών πόρων, καθώς και η στροφή που πραγματοποιείται προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Στη συνέχεια γίνεται αναφορά στις σημαντικότερες από αυτές, καθώς επίσης και στην τάση για υιοθέτηση της οικονομίας υδρογόνου. Τέλος, παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα των κυψελίδων καυσίμου έναντι των συμβατικών συστημάτων μετατροπής ενέργειας.

1.2 Το ενεργειακό πρόβλημα

Το «ενεργειακό πρόβλημα» διατυπώθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1950, αλλά η επιβεβαίωσή του πραγματοποιήθηκε με τις ενεργειακές κρίσεις του 1970. Με την είσοδο της νέας χιλιετίας η ανθρωπότητα καλείται να αντιμετωπίσει ένα τεράστιο ενεργειακό αδιέξοδο, το οποίο είναι άμεσα συνυφασμένο με όλες τις πτυχές ανάπτυξής του.

Ο πληθυσμός της γης σήμερα ξεπερνά τα έξι δισεκατομμύρια και αναμένεται να ξεπεράσει τα δέκα, σε περίπου τριάντα χρόνια. Η αύξηση αυτή του πληθυσμού σε συνδυασμό με την θεμιτή προσπάθεια των αναπτυσσόμενων χωρών για την ανάπτυξη του βιοτικού τους επιπέδου, οδηγεί αναπόφευκτα σε μεγαλύτερες απαιτήσεις για κατανάλωση ενέργειας. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την εξάντληση των ορυκτών καυσίμων, τα οποία αποτελούν την κύρια πηγή κάλυψης των ενεργειακών αναγκών, δημιουργεί τεράστια προβλήματα και καθιστά απαραίτητη την εξεύρεση εναλλακτικών καυσίμων. Οι σύγχρονες κοινωνίες καταναλώνουν τεράστιες ποσότητες ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, τη λειτουργία των βιομηχανικών μονάδων, τα μέσα μαζικής μεταφοράς, καθώς και την θέρμανση χώρων (κατοικιών και γραφείων). Με την πρόοδο της τεχνολογίας και τη βελτίωση του βιοτικού επιπέδου, η ενεργειακή ζήτηση ολοένα και αυξάνεται. Στις μέρες μας, το μεγαλύτερο ποσοστό ενέργειας που καταναλώνει ο άνθρωπος προέρχεται από τις συμβατικές πηγές ενέργειας, οι οποίες περιλαμβάνουν το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο και τον

γαιάνθρακα. Πρόκειται για μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, η χρήση των οποίων επιφέρει τεράστιες περιβαλλοντικές επιπτώσεις [1].

1.3 Ρύπανση του περιβάλλοντος

Περίπου το 80% των ενεργειακών αναγκών της ανθρωπότητας καλύπτεται από τις συμβατικές μορφές ενέργειας. Έχει πλέον διαπιστωθεί ότι ο ενεργειακός τομέας αποτελεί τον πρωταρχικό υπεύθυνο για τη ρύπανση του περιβάλλοντος. Η σημαντικότερη μορφή ρύπανσης που εμφανίστηκε τα τελευταία χρόνια είναι το "φαινόμενο του θερμοκηπίου". Οφείλεται στην αυξημένη συγκέντρωση ορισμένων αερίων (κυρίως του διοξειδίου του άνθρακα), τα οποία σχηματίζουν ένα είδος φράγματος που περιβάλλει τη γη, αποτρέποντας τη διαφυγή της θερμικής ακτινοβολίας στο διάστημα με αποτέλεσμα την αύξηση της μέσης ατμοσφαιρικής θερμοκρασίας.

Τα σημαντικότερα αέρια του θερμοκηπίου είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το οποίο παράγεται κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων και το υποξείδιο του αζώτου (N_2O), το οποίο προέρχεται τόσο από την καύση των ορυκτών καυσίμων, όσο και από φυσικές πηγές (έδαφος, θάλασσα). Άλλα αέρια του θερμοκηπίου είναι το μεθάνιο (CH_4), το οποίο παράγεται από την αποσύνθεση φυτικών και ζωικών αποβλήτων, τις διαρροές από την παραγωγή του φυσικού αερίου και την εξόρυξη του άνθρακα και τέλος, οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs) που χρησιμοποιούνται ως ψυκτικά, διογκωτικά κ.λ.π. Υπολογίζεται ότι η μέση θερμοκρασία της Γης έχει αυξηθεί κατά 0.5 με 0.6°C από το 1880, εξαιτίας της έξαρσης του φαινομένου και μέχρι το έτος 2100, εάν δεν ληφθούν μέτρα, η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να φτάσει τους 1.5-4.5°C.

Άλλοι σημαντικοί αέριοι ρύποι είναι το διοξείδιο του θείου (SO_2) και τα οξείδια του αζώτου, τα οποία προέρχονται από την καύση ορυκτών καυσίμων και από τις εκπομπές των οχημάτων, αντίστοιχα δημιουργώντας το φαινόμενο της "όξινης βροχής". Οι συγκεκριμένες ενώσεις αντιδρούν με το οξυγόνο και τους υδρατμούς της ατμόσφαιρας και σχηματίζουν αντίστοιχα θειικό (H_2SO_4) και νιτρικό οξύ (HNO_3), τα οποία στη συνέχεια, διαλυμένα στο νερό της βροχής προσβάλλουν το έδαφος, το νερό, τα φυτά, τα ζώα και τα κτίσματα προκαλώντας φοβερές καταστροφές.

Οι παραπάνω περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε συνδυασμό με άλλα είδη ρύπανσης, όπως το φωτοχημικό νέφος, η μείωση της στοιβάδας του όζοντος και η ρύπανση των υδάτινων πόρων, έδωσαν ώθηση στη θέσπιση μέτρων, με σκοπό την δραστική μείωση των εκπομπών. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι το 1997 υπογράφηκε το Πρωτόκολλο του Κιότο για τον έλεγχο των εκπομπών CO_2 από τις αναπτυγμένες κυρίως χώρες και προβλέπει τη σταθεροποίηση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου για την περίοδο 2008-2012 στο 95% των εκπομπών του 1990. Ο στόχος αυτός μπορεί να επιτευχθεί μέσω μιας σειράς μέτρων, όπως είναι η εξοικονόμηση ενέργειας, η ανάπτυξη

αποδοτικότερων συσκευών μετατροπής της, η ανάπτυξη ενεργειακών καλλιεργειών και τέλος η προώθηση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας.

1.4 Ταξινόμηση Πηγών Ενέργειας

Όλες οι πηγές ενέργειας χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες α) την εξωγήινη, που έρχεται στη γη από το διάστημα και β) τη γήινη, η οποία είναι υπαρκτή στην γη. Στην εξωγήινη ενέργεια περιλαμβάνεται η ηλιακή και η ηλεκτρομαγνητική (από τις κινήσεις των πλανητών). Από αυτές προκύπτουν και άλλες μορφές όπως η αιολική, η ενέργεια από την κίνηση της θάλασσας (παλιρροιακή, κ.τ.λ). Ως γήινη χαρακτηρίζεται η ενέργεια που υπάρχει είτε στο εσωτερικό της γης, είτε στον φλοιό και περιλαμβάνει την γεωθερμική και την υδροηλεκτρική ενέργεια [1].

1.5 Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας

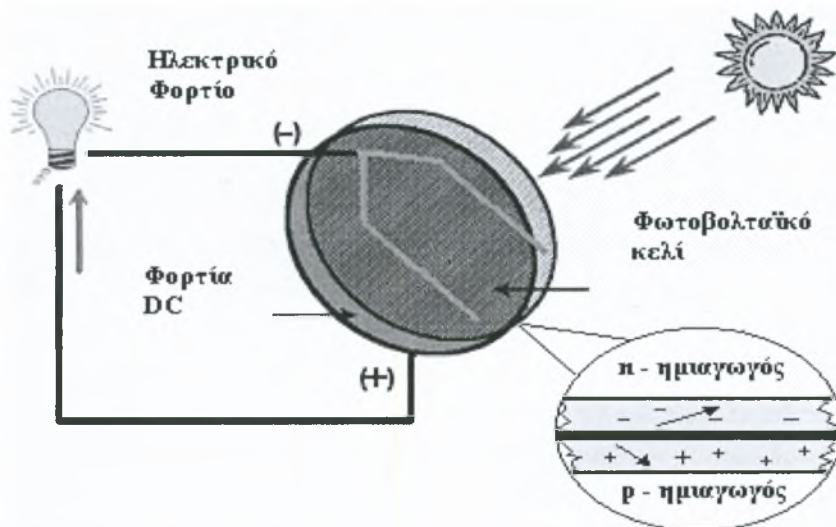
Ανανεώσιμες (Α.Π.Ε.-renewable energy source) ονομάζονται οι πηγές ενέργειας, των οποίων ο ρυθμός παραγωγής είναι μεγαλύτερος ή ίσος με τον ρυθμό κατανάλωσής τους. Το ενδιαφέρον για την ευρύτερη αξιοποίηση τους, καθώς και για την ανάπτυξη αξιόπιστων και οικονομικά αποδοτικών τεχνολογιών, παρουσιάστηκε μετά την πετρελαϊκή κρίση του 1979 και παγιώθηκε την επόμενη δεκαετία, με τη συνειδητοποίηση των παγκόσμιων περιβαλλοντικών προβλημάτων. Για πολλές χώρες, οι ΑΠΕ αποτελούν μία σημαντική εγχώρια πηγή ενέργειας. Συνεισφέρουν σημαντικά στο ενεργειακό ισοζύγιο, συμβάλλοντας στη μείωση της εξάρτησης από το ακριβό και εισαγόμενο πετρέλαιο και στην ενίσχυση της ασφάλειας του ενεργειακού εφοδιασμού. Τέλος, συντελούν στην προστασία του περιβάλλοντος, παράγοντας μηδενικούς ή ελάχιστους ρύπους, οι οποίοι δεν ενισχύουν τον κίνδυνο των κλιματικών αλλαγών. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας περιλαμβάνουν την ηλιακή ενέργεια, την υδροηλεκτρική, την αιολική, τη βιομάζα, τη γεωθερμία και την ενέργεια από θάλασσα.

1.5.1 Ηλιακή Ενέργεια

Ο ήλιος εκπέμπει τεράστια ποσότητα ενέργειας ημερησίως, η οποία είναι γνωστή και ως ηλιακή ενέργεια. Η ηλιακή ακτινοβολία αξιοποιείται με τους ακόλουθους τρόπους :

- Παθητικά συστήματα θέρμανσης-δροσισμού
- Μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε θερμότητα
- Φωτοηλεκτρικές μέθοδοι και
- Φωτοκαταλυτικές μέθοδοι

Με τη συλλογή της ηλιακής ενέργειας παράγεται άμεσα θερμότητα, με σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος, την παραγωγή αφαλατωμένου νερού, τη θέρμανση χώρων και νερού, κ.α.



Σχήμα 1.1 Λειτουργία φωτοβολταϊκού κελιού.

Τα φωτοβολταϊκά συστήματα, τα οποία περιλαμβάνονται στις φωτοηλεκτρικές μεθόδους, μετατρέπουν τη φωτεινή ενέργεια σε ηλεκτρισμό, μέσω φωτοβολταϊκών κυψελών ή συστοιχιών (Σχ.1.1). Τα φωτοβολταϊκά συστήματα εκτός από τις αγροτικές και απομακρυσμένες περιοχές, όπου η σύνδεση με το δίκτυο είναι πολύ ακριβή θα μπορούσαν να αποτελέσουν μια εύκολη εναλλακτική λύση για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από τον ήλιο στις μεγάλες πόλεις, όπου σε καθημερινή βάση καταναλώνονται τεράστιες ποσότητες ηλεκτρισμού για τις ανάγκες των ανθρώπων.

Τα τελευταία χρόνια το κράτος παρέχει κίνητρα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από μη συμβατικά συστήματα. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι η ΔΕΗ αγοράζει την ηλεκτρική ενέργεια που προέρχεται από φωτοβολταϊκά συστήματα έναντι 0.48 €/kWh και την υδροηλεκτρική ενέργεια έναντι 0.13 €/kWh, ενώ η παρεχόμενη ηλεκτρική ενέργεια χρεώνεται με 0.07 €/kWh. Με αυτό τον τρόπο γίνεται προσπάθεια ώθησης των καταναλωτών στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από φωτοβολταϊκά συστήματα.

1.5.2 Αιολική Ενέργεια

Η αιολική ενέργεια οφείλεται στην διαφορά της ατμοσφαιρικής πίεσης που προκαλείται από την άνιση θέρμανση της επιφάνειας της γης και της θάλασσας από τον ήλιο και συγκεκριμένα το 1-2% της ηλιακής ακτινοβολίας, που προσπίπτει στην επιφάνεια της γης, μετατρέπεται σε ενέργεια ανέμου (κινητική ενέργεια).

Αν υπήρχε η δυνατότητα με τη σημερινή τεχνολογία να καταστεί εκμεταλλεύσιμο το συνολικό αιολικό δυναμικό της γης, εκτιμάται ότι η παραγόμενη, σε ένα χρόνο, ηλεκτρική ενέργεια, θα

ήταν υπερδιπλάσια από τις ανάγκες της ανθρωπότητας. Υπολογίζεται ότι στο 25% της επιφάνειας της γης επικρατούν άνεμοι με μέση ετήσια ταχύτητα μεγαλύτερη από 4 m/sec, σε ύψος 10 m πάνω από το έδαφος. Όταν οι άνεμοι πνέουν με ταχύτητα μεγαλύτερη από αυτή την τιμή, το αιολικό δυναμικό της περιοχής θεωρείται εκμεταλλεύσιμο και οι απαιτούμενες εγκαταστάσεις μπορούν να θεωρηθούν οικονομικά βιώσιμες, σύμφωνα με τα σημερινά δεδομένα. Άλλωστε το κόστος κατασκευής των ανεμογεννητριών έχει μειωθεί σημαντικά και μπορεί να θεωρηθεί ότι η αιολική ενέργεια διανύει την "πρώτη" περίοδο ωριμότητάς της, καθώς είναι πλέον ανταγωνιστική των συμβατικών μορφών ενέργειας.

Σήμερα, η εκμετάλλευση της αιολικής ενέργειας γίνεται σχεδόν αποκλειστικά με τις ανεμογεννήτριες που μετατρέπουν την ενέργεια του ανέμου σε ηλεκτρική και οι οποίες κατατάσσονται σε δύο βασικές κατηγορίες (Σχ.1.2):

- Ανεμογεννήτριες με οριζόντιο άξονα, όπου ο δρομέας είναι τύπου έλικας και ο άξονας μπορεί να περιστρέφεται συνεχώς παράλληλα με τη διεύθυνση του ανέμου και
- Ανεμογεννήτριες με κατακόρυφο άξονα που μπορούν να εκμεταλλευτούν τον άνεμο ανεξάρτητα από την κατεύθυνσή του.



Σχήμα 1.2 Ανεμογεννήτριες οριζόντιου και κατακόρυφου άξονα.

1.5.3 Γεωθερμική Ενέργεια

Γεωθερμική είναι η θερμική ενέργεια που προέρχεται από το εσωτερικό της γης και εμπεριέχεται σε φυσικούς ατμούς, σε επιφανειακά ή υπόγεια νερά και σε θερμά ξηρά πετρώματα. Η Ελλάδα εξαιτίας των ειδικών γεωλογικών συνθηκών της, είναι πλούσια σε αυτή τη μορφή ενέργειας, κάτι το οποίο θα μπορούσε να καλύψει μέρος των ενεργειακών της αναγκών. Οι γεωθερμικές περιοχές συχνά εντοπίζονται από τον ατμό που βγαίνει από σχισμές του φλοιού της γης ή από την παρουσία θερμών πηγών. Αυτό σημαίνει ότι εκεί κοντά πρέπει να υπάρχει κάποιος υπόγειος ταμιευτήρας αποθήκευσης του ατμού. Οι κυριότερες χρήσεις της

γεωθερμικής ενέργειας σήμερα, τόσο στην Ελλάδα όσο και παγκόσμια, είναι οι εξής:

- Θέρμανση θερμοκηπίων
- Υδατοκαλλιέργειες
- Θέρμανση οικισμών
- Θερμική αφαλάτωση θαλασσινού νερού και
- Παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος με την εκτόνωση ατμού.

1.5.4 Ενέργεια από τη θάλασσα

Η θάλασσα αποτελεί μία τεράστια πηγή ενέργειας. Υπάρχουν τρεις βασικές μορφές ενέργειας που μπορούν να αξιοποιηθούν από αυτή την πηγή:

- Η ενέργεια από τα κύματα
- Η παλιρροιακή ενέργεια (και θαλάσσια ρεύματα)
- Η θερμική ενέργεια των Ωκεανών

Η ηλιακή ενέργεια που προσπίπτει στην επιφάνεια της θάλασσας μπορεί να μετατραπεί σε κύματα, μέσω των ανέμων, με επίπεδα ισχύος πάνω από 100 W ανά μέτρο κορυφής κυμάτων. Η ιδέα για αξιοποίηση της ενέργειας αυτής παρουσιάστηκε πριν 100 χρόνια περίπου, αλλά εφαρμόστηκε μετά το 1973. Οι πρωτοπόροι σε αυτήν την κατεύθυνση ήταν το Ηνωμένο Βασίλειο και η Ισπανία, αργότερα όμως εξέφρασαν ενδιαφέρον η Νορβηγία, η Σουηδία, η Δανία, η Ιαπωνία και άλλες χώρες. Η παλιρροιακή ενέργεια, είναι δυνατόν να ληφθεί δύο φορές την ημέρα, εξαιτίας της βαρυτικής επίδρασης της σελήνης και του ήλιου, και αξιοποιεί τη μεταβολή του επιπέδου της θάλασσας. Τέλος η τεχνολογία του Ωκεάνιου Θερμικού Κύκλου Μετατροπής (OTEC, Ocean Thermal Cycle Conversion), από την άλλη μεριά, αξιοποιεί την διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του θερμού επιφανειακού νερού κοντά στον Ισημερινό και του ψυχρού νερού σε βάθος περίπου 1000 m.

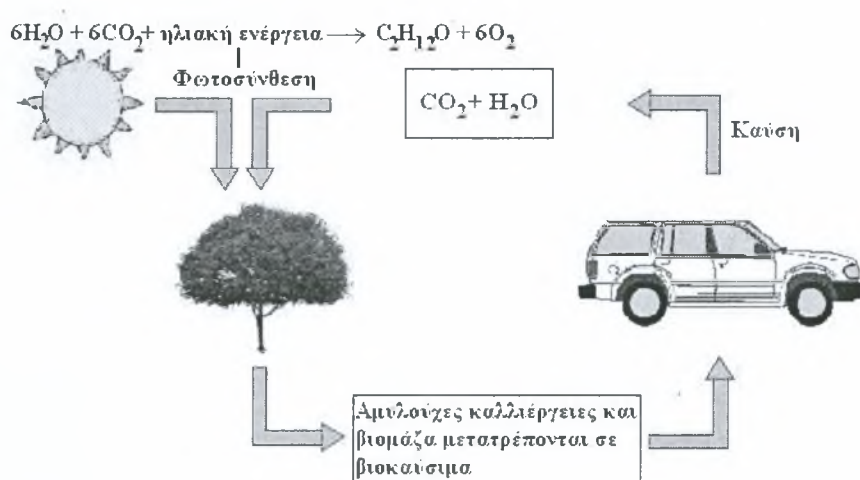
1.5.5 Υδροηλεκτρική Ενέργεια

Με την υδροηλεκτρική ενέργεια (ή υδροίσχύ) η ηλεκτρική ενέργεια παράγεται από την πτώση του νερού των ποταμών ή των λιμνών μέσω των υδροστροβίλων. Η εγκατεστημένη ισχύς των σημερινών υδροηλεκτρικών εγκαταστάσεων κυμαίνεται από μερικές εκατοντάδες Watt μέχρι και 12.5 MW [2]. Είναι πολύ αποδοτική μορφή ενέργειας (>85%) και με αρκετά μικρό κόστος εγκατάστασης, το οποίο αποτελείται βασικά από το κόστος διαμόρφωσης του χώρου και από το κόστος κατασκευής του φράγματος. Επιπλέον, η παραγόμενη ενέργεια μπορεί να αποθηκευτεί στους ταμιευτήρες κατά τη διάρκεια της νύχτας που οι απαιτήσεις για ηλεκτρική ισχύ είναι

μικρότερες (αντλησιο-ταμίευση).

1.5.6 Βιομάζα

Η βιομάζα αποτελεί μια από τις ανερχόμενες και περισσότερο αξιοποιήσιμες, τα τελευταία χρόνια, μορφή ανανεώσιμης ενέργειας. Μπορεί να προέλθει είτε από πρωτογενείς πηγές (ενεργειακά φυτά, π.χ. ηλίανθος, ελαιοκάμψη, καλαμπόκι, σόργος, τεύτλα, ευκάλυπτος, κ.λ.π), είτε από βιομηχανικά και αγροτικά απόβλητα (π.χ. τυρόγαλα, κοπριές, κ.λ.π.). Η αξιοποίηση της βιομάζας, μπορεί να αποφέρει σημαντικά ποσά ενέργειας και συνοδεύεται από σαφώς μικρότερες εκπομπές βλαβερών ουσιών στο περιβάλλον, συγκριτικά με αυτές των συμβατικών καυσίμων. Όπως και κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων, έτσι και κατά την καύση της βιομάζας παράγεται CO₂, το οποίο όπως προαναφέρθηκε, αποτελεί ένα από τα κυριότερα αέρια του θερμοκηπίου. Παρόλα αυτά για την ανάπτυξη των ενεργειακών καλλιεργειών απαιτείται η δέσμευση μιας σχεδόν ισοδύναμης ποσότητας διοξειδίου του άνθρακα μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης. (Κύκλος του CO₂, Σχ.1.3).



Σχήμα 1.3 Κύκλος διοξειδίου του άνθρακα.

Οι κύριες τεχνολογίες αξιοποίησης της βιομάζας είναι η άμεση καύση φυτικών υπολειμμάτων και απορριμμάτων και η μετατροπή της σε άλλα αέρια, υγρά ή στερεά καύσιμα με θερμοχημικές ή βιοχημικές μεθόδους (π.χ παραγωγή βιοαιθανόλης και βιοντίζελ). Η βιοαιθανόλη παρασκευάζεται μέσω της ζύμωσης ζαχαρούχων ενώσεων που περιέχονται στα ζαχαρότευτλα, στο καλαμπόκι, στο κριθάρι και στο σιτάρι. Μπορεί να προστεθεί είτε απευθείας στη βενζίνη, είτε ως τριτοταγής βουτυλαιθέρας, ο οποίος παρασκευάζεται, με αντίδραση με το ισοβουτάνιο, από τα ορυκτά καύσιμα. Το βιοντίζελ παρασκευάζεται κυρίως από την ελαιοκάμψη και τον ηλίανθο και χρησιμοποιείται ως πρόσθετο στο ντίζελ [2]. Η οδηγία 2003/30/EK του Ευρωπαϊκού κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 8^{ης} Μαΐου 2003 στοχεύει στην προαγωγή της χρήσης βιοκαυσίμων προς

αντικατάσταση του πετρελαίου κίνησης ή της βενζίνης στις μεταφορές σε κάθε Κράτος Μέλος, προκειμένου να συμβάλει στην ικανοποίηση των δεσμεύσεων του πρωτοκόλλου του Κιότο. Στα πλαίσια αυτής της αρχής τα Κράτη Μέλη θα πρέπει να διασφαλίσουν ότι μια ελάχιστη αναλογία βιοκαυσίμων θα διατίθεται στις αγορές τους και να καθορίσουν εθνικούς ενδεικτικούς στόχους. Η οδηγία καθορίζει τιμή αναφοράς για τους στόχους αυτούς έως τις 31-12-2010 το 5.75% βάσει του ενεργειακού περιεχομένου επί του συνόλου της βενζίνης και του πετρελαίου ντίζελ που διατίθεται προς χρήση στις μεταφορές. Για την Ελλάδα η ποσότητα της βιοαιθανόλης και του βιοντίζελ που απαιτείται για την επίτευξη του στόχου ανέρχεται στους 390000 και 148000 τόνους, αντίστοιχα .

1.6 Οικονομία Υδρογόνου

Το υδρογόνο αποτελεί το αφθονότερο στοιχείο στη φύση, όμως το μεγαλύτερο μειονέκτημά του είναι ότι δεν βρίσκεται ελεύθερο. Χαρακτηρίζεται από υψηλή δραστικότητα και χρησιμοποιείται σε πλήθος χημικών αντιδράσεων, με μηδενικές εκπομπές, αφού το μοναδικό προϊόν της καύσης του είναι το νερό και η θερμότητα. Σήμερα, το 95% του H_2 παράγεται από την αναμόρφωση του φυσικού αερίου της αιθανόλης κ.λ.π. Οι συνηθέστεροι τρόποι παραγωγής του υδρογόνου είναι:

- Αναμόρφωση
- Ηλεκτρόλυση
- Αεριοποίηση

Το υδρογόνο χρησιμοποιείται σαν φορέας ενέργειας και μάλιστα γίνονται σημαντικές προσπάθειες, κυρίως στα ιδιαίτερα ανεπτυγμένα κράτη, για τη μετατροπή της προσαρμοσμένης στα συμβατικά καύσιμα υποδομής, στην αντίστοιχη, με βάση το υδρογόνο. Ενδεικτικά, η Ισλανδία, αποβλέπει σε μία υποδομή πλήρως βασισμένη στο υδρογόνο μέχρι το 2030-2040, ενώ μέχρι το 2030 στόχος του υπουργείου ενέργειας των Η.Π.Α. είναι η αντικατάσταση του 10% της ενεργειακής κατανάλωσης με ενέργεια υδρογόνου [3]. Χαρακτηριστικό παράδειγμα για το πως το υδρογόνο χρησιμοποιείται για να παραχθεί ενέργεια είναι οι κυψελίδες καυσίμου (fuel cells), ηλεκτροχημικά συστήματα τα οποία χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η οικονομία υδρογόνου αποτελεί την πιο ελκυστική λύση, όσον αφορά στην κάλυψη των ενεργειακών αναγκών. Μπορούμε να φανταστούμε την οικονομία υδρογόνου σαν ένα συνδυασμό:

- από χημικές διεργασίες οι οποίες παράγουν υδρογόνο από τη βιομάζα και το νερό
- αποθήκευσης του παραγόμενου υδρογόνου με φυσικές ή χημικές μεθόδους
- μετατροπής της ενέργειας του υδρογόνου σε ηλεκτρική και σε θερμότητα

Οι ενεργειακές απαιτήσεις του επόμενου αιώνα μπορούν να καλυφθούν από αυτό ακριβώς το μοντέλο. Χρησιμοποιώντας την ηλιακή ενέργεια για την ηλεκτρόλυση του νερού και παράγοντας

ενέργεια με τη χρήση του υδρογόνου, όπου το μόνο προϊόν είναι το νερό, μπορεί να επιτευχθεί ένας κύκλος παραγωγής ενέργειας μεγάλης απόδοσης με ελάχιστες εκπομπές ρύπων. Παρόλο που η παραπάνω εικόνα φαίνεται ιδιαίτερη ελκυστική, η εφαρμογή της απαιτεί την άμεση επίλυση διάφορων επιστημονικών και τεχνικών θεμάτων. Κάθε τομέας της οικονομίας υδρογόνου, όπως η παραγωγή υδρογόνου, η αποθήκευση και η εκμετάλλευση του έχει ιδιαίτερες απαιτήσεις. Μόνο όταν δοθούν ικανοποιητικές λύσεις, μπορεί το συνολικό κόστος να συγκριθεί με αυτό των σύγχρονων πηγών ενέργειας, με τελικό στόχο την πλήρη αντικατάσταση της υπάρχουσας υποδομής με μία νέα, που θα στηρίζεται στο υδρογόνο.

1.7 Συμβατικά και μη συμβατικά συστήματα μετατροπής ενέργειας

Τα συμβατικά συστήματα μετατροπής ενέργειας περιλαμβάνουν τις μηχανές εσωτερικής και εξωτερικής καύσης και έχουν επικρατήσει ως σήμερα, κυρίως λόγω της οικονομικής λειτουργίας τους. Οι μηχανές εξωτερικής καύσης λειτουργούν με ορυκτά καύσιμα και παρά την υψηλή θερμική τους απόδοση, προκαλούν έντονη ατμοσφαιρική ρύπανση. Οι μηχανές εσωτερικής καύσης από την άλλη μεριά, μετατρέπουν την χημική ενέργεια των ορυκτών καυσίμων σε μηχανικό έργο, έχουν χαμηλές αποδόσεις, είναι αρκετά θορυβώδεις και οι εκπομπές τους επιβαρύνουν έντονα το περιβάλλον. Αντίθετα, τα μη συμβατικά συστήματα, όπως είναι οι ανεμογεννήτριες και τα φωτοβολταϊκά συστήματα, εμφανίζουν αρκετά υψηλές αποδόσεις και έχουν αμελητέες εκπομπές ρύπων, όμως το βασικό μειονέκτημά τους έγκειται στο υψηλό κόστος κατασκευής και τοποθέτησης τους. Τα τελευταία χρόνια γίνεται μεγάλη προσπάθεια ανάπτυξης συστημάτων φιλικών προς το περιβάλλον και με υψηλές αποδόσεις. Σε αυτό το πλαίσιο κινείται η ανάπτυξη των κυψελίδων καυσίμου, που μετατρέπουν την χημική ενέργεια του καυσίμου απευθείας σε ηλεκτρική και τα οποία παρουσιάζουν υψηλές αποδόσεις και είναι φιλικά προς το περιβάλλον. Στόχος, λοιπόν, της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC), με τροφοδοσία υδρογόνου ως καύσιμο και η επίδραση του CO₂ στην απόδοσή τους, καθώς εξαιτίας της καύσης των ορυκτών καυσίμων ενισχύεται η συγκέντρωσή του στην ατμόσφαιρα.

Βιβλιογραφία

- [1] A. W. Culp, 'Principles of Energy Conversion', Second Edition, 1991.
- [2] E. S. Cassedy and P. Z. Grossman, 'Introduction to Energy', Second Edition, 1998.
- [3] Πράσινη Βίβλος, 2000.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Θεωρητικό Υπόβαθρο

2.1 Εισαγωγή

Στο πρώτο μέρος του 2^{ου} κεφαλαίου παρουσιάζεται μια γενική ανασκόπηση του απαιτούμενου θεωρητικού υπόβαθρου, η γνώση του οποίου θα επιτρέψει την καλύτερη κατανόηση τόσο των στόχων όσο και των αποτελεσμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Αναλυτικότερα, λοιπόν, στο τμήμα αυτό παρουσιάζονται στοιχεία από την επιστήμη των κυψελών (ή κυψελίδων) καυσίμου που αφορούν:

- α) στην εξέλιξη τους στο χρόνο,
- β) στην ανατομία και στη φυσιολογία τους,
- γ) στους ηλεκτρολύτες με έμφαση στους στερεούς
- δ) στην ανάλυση τους από τη σκοπιά της θερμοδυναμικής και της ηλεκτροχημικής κινητικής και
- ε) στον τομέα των εφαρμογών τους.

Τέλος, στο δεύτερο μέρος γίνεται μία πιο εκτενής αναφορά στις κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) με έμφαση στην αρχή λειτουργίας και στα υλικά κατασκευής τους, όπως για παράδειγμα στους διάφορους τύπους ανόδων και καθόδων που έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι σήμερα, καθώς επίσης και στις σύγχρονες τάσεις που επικρατούν. Ιδιαίτερη αναφορά γίνεται σε νέα υλικά στερεού ηλεκτρολύτη και σε υλικά διασύνδεσης.

ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ

2.2 Ιστορική αναδρομή

Παρόλο που οι κυψελίδες καυσίμου θεωρείται ότι ανήκουν στα επιτεύγματα της σύγχρονης τεχνολογίας, στην πραγματικότητα η ιστορία τους αριθμεί πάνω από 160 χρόνια, φτάνοντας στην εποχή που ο J.W Ritter έθεσε τις βάσεις για τον ηλεκτρισμό [1]. Η πρώτη ονομασία των συγκεκριμένων συσκευών ήταν «βολταϊκή μπαταρία αερίων» (Grove, 1842) ενώ η ονομασία «κυψελίδα καυσίμου» υιοθετήθηκε πολύ αργότερα (1922). Η βολταϊκή μπαταρία αερίων του Grove αποτελούταν από ηλεκτρόδια λευκόχρυσου (Pt) και ηλεκτρολύτη θεικού οξέος και τροφοδοτούταν με οξυγόνο και υδρογόνο. Την περίοδο εκείνη, ο λευκόχρυσος ήταν ήδη γνωστός ως καταλύτης για την αντίδραση μεταξύ οξυγόνου και υδρογόνου, ενώ τα πρώτα δημοσιευμένα πειραματικά αποτελέσματα του Grove αποτέλεσαν μία σημαντική απόδειξη της αρχής λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου [1].

Ο Schoenbein είχε αναφερθεί στην αρχή της «βολταϊκής μπαταρίας αερίων» το 1838, με σκοπό να εξηγήσει το ηλεκτρικό ρεύμα που είχε μετρήσει σε πειράματα με ηλεκτρόδια λευκόχρυσου. Μόλις το 1839, ο William Grove ανακάλυψε την βασική αρχή λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου, μέσω της αντίστροφης ηλεκτρόλυσης του νερού, με κύριο στόχο να παράγει ηλεκτρική ενέργεια από υδρογόνο και οξυγόνο. Το 1845 ο Grove παρουσίασε στο Royal Society του Λονδίνου τα αποτελέσματα από ορισμένα επιπρόσθετα πειράματα, ενώ το 1854, σχολιάζοντας μία δημοσίευση (Matteucci, 1854), πρότεινε τη χρήση των μπαταριών αερίων ως πηγή ηλεκτρισμού με τη χρήση συμβατικών καυσίμων. Τα χρόνια που ακολούθησαν, έγιναν πολλές προσπάθειες ανάπτυξης και βελτίωσης της «βολταϊκής μπαταρίας αερίων» (Mond και Langer, 1889, Alder Wright και Thompson 1889).

Ο ορισμός της κυψέλης καυσίμου, που δόθηκε από τον Grove και ισχύει μέχρι και σήμερα, είναι ο εξής:

«Μία κυψέλη καυσίμου είναι μία ηλεκτροχημική συσκευή, η οποία μετατρέπει διαρκώς την χημική ενέργεια σε ηλεκτρική (και μερικώς σε θερμότητα) για όλο το χρονικό διάστημα κατά το οποίο τροφοδοτείται με καύσιμο και οξειδωτικό» [1].

Πολλές φορές γίνεται σύγχυση των κυψελίδων καυσίμου με τις μπαταρίες, εξαιτίας ορισμένων ομοιοτήτων, όμως υπάρχουν και ουσιώδεις διαφορές. Προκειμένου λοιπόν, να αποφευχθεί η σύγχυση τους με τις μπαταρίες, αξίζει να αναφερθούν ορισμένες από τις σημαντικότερες διαφορές τους. Η κυψελίδα καυσίμου είναι μία συσκευή συνεχούς μετατροπής ενέργειας (εφόσον φυσικά τροφοδοτείται συνεχώς με καύσιμο), ενώ η μπαταρία είναι μία συσκευή αποθήκευσης ενέργειας και κατά συνέπεια περιορισμένης χρήσης [2]. Επιπλέον μία κυψελίδα καυσίμου -σε αντίθεση με

τις μηχανές ή τις μπαταρίες, δε χρειάζεται επαναφόρτιση, λειτουργεί αθόρυβα και αποδοτικά, και όταν χρησιμοποιείται το υδρογόνο ως καύσιμο το μοναδικό προϊόν είναι το νερό. Αποτελεί λοιπόν, τη λεγόμενη *μηχανή μηδενικών εκπομπών*. Από θερμοδυναμικής άποψης, η μεγαλύτερη διαφορά εντοπίζεται στο γεγονός ότι οι μηχανές εσωτερικής καύσης περιορίζονται από την απόδοση του Carnot, σε αντίθεση με τις κυψελίδες καυσίμου που μετατρέπουν άμεσα την χημική ενέργεια σε ηλεκτρική, χωρίς να παρεμβάλλεται το ενεργοβόρο στάδιο της μετατροπής της χημικής ενέργειας σε θερμότητα με αποτέλεσμα να μην υπόκεινται στους περιορισμούς του κύκλου του Carnot.

Οι κυψελίδες καυσίμου χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά στα διαστημικά προγράμματα Gemini και Apollo, για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και νερού στο διάστημα [3]. Εκείνη την περίοδο πραγματοποιήθηκαν εκτεταμένες έρευνες και μερικά από τα αποτελέσματα εκείνης της προσπάθειας, χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη των σημερινών συστημάτων των κυψελίδων καυσίμου. Αναμφίβολα, οι κυψελίδες καυσίμου αποτελούν μία πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για κινητές και ακίνητες (σταθερές) εφαρμογές.

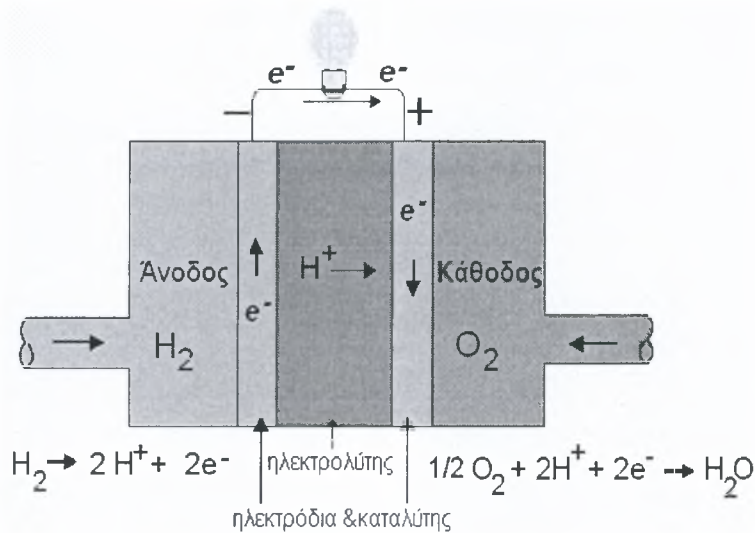
2.3 Ανατομία μιας κυψέλης καυσίμου

Μια κυψέλη καυσίμου αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κάθοδο, και έναν ηλεκτρολύτη που άγει ιόντα (ανιόντα και κατιόντα) (Σχ. 2.1). Το οξειδωτικό (οξυγόνο ή αέρας) τροφοδοτείται στο ένα ηλεκτρόδιο (κάθοδος), όπου πραγματοποιείται η ημιαντίδραση της αναγωγής του οξυγόνου (πρόσληψη ηλεκτρονίων από το οξυγόνο) και το καύσιμο - συνήθως υδρογόνο - που οξειδώνεται (χάνει τα ηλεκτρόνια του) στο άλλο ηλεκτρόδιο (άνοδος), όπου πραγματοποιείται η ημιαντίδραση της οξείδωσης. Το συνολικό αποτέλεσμα είναι η παραγωγή νερού, ηλεκτρικής ενέργειας (από την κυκλοφορία των παραγόμενων ηλεκτρονίων από την άνοδο στην κάθοδο) και θερμότητας.

Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2.1, τα δύο ηλεκτρόδια συνδέονται με ένα εξωτερικό κύκλωμα. Στην περίπτωση κυψελίδας καυσίμου στην οποία χρησιμοποιείται ως καύσιμο το υδρογόνο, το τελευταίο χάνει τα ηλεκτρόνια του (οξειδώνεται) στην άνοδο παράγοντας ιόντα υδρογόνου. Τόσο τα παραγόμενα ηλεκτρόνια όσο και τα παραγόμενα πρωτόνια (ιόντα υδρογόνου) φθάνουν στην κάθοδο από διαφορετικές όμως διαδρομές: τα ιόντα υδρογόνου περνούν διαμέσου του ηλεκτρολύτη και τα ηλεκτρόνια διαμέσου του εξωτερικού κυκλώματος. Πιο αναλυτικά, ο ηλεκτρολύτης επιτρέπει την ιοντική ροή, ενώ αντιστέκεται στην ηλεκτρονιακή. Με αυτόν τον τρόπο τα ηλεκτρόνια κινούνται από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, ενώ τα ιόντα υδρογόνου ρέουν δια μέσου του ηλεκτρολύτη στην κάθοδο. Η ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη εξαρτάται άμεσα από την θερμοκρασία και είναι διαφορετική για κάθε υλικό [4]. Τέλος, στην κάθοδο το οξυγόνο

αντιδρά με τα ηλεκτρόνια και τα ιόντα υδρογόνου σχηματίζοντας νερό. Η συνολική αντίδραση είναι το άθροισμα των ανοδικών και καθοδικών ημι-αντιδράσεων.

Το υδρογόνο που τροφοδοτείται στην κυψέλη καυσίμου, το οποίο δεν βρίσκεται ως γνωστόν ελεύθερο στη φύση, μπορεί να παραχθεί από την αναμόρφωση (οξυγονόλυση με νερό) υδρογονανθράκων και αλκοολών όπως: φυσικό αέριο, προπάνιο, βενζίνη μεθανόλη, αιθανόλη κ.λ.π. Οι αποδόσεις των συστημάτων αυτών, όπως θα φανεί στη συνέχεια είναι υψηλότερες, πάντα σε σχέση με τις μηχανές εσωτερικής καύσης.



Σχήμα 2.1 Κυψελίδα καυσίμου τροφοδοτούμενη με καύσιμο H₂ και οξειδωτικό O₂.

Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις της ανόδου και της καθόδου παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.1 ενώ η συνολική αντίδραση είναι η ακόλουθη [5]:



2.3.1 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα των Κυψελίδων Καυσίμου

Τα βασικά πλεονεκτήματα των κυψελίδων καυσίμου μπορούν να συνοψιστούν στα:

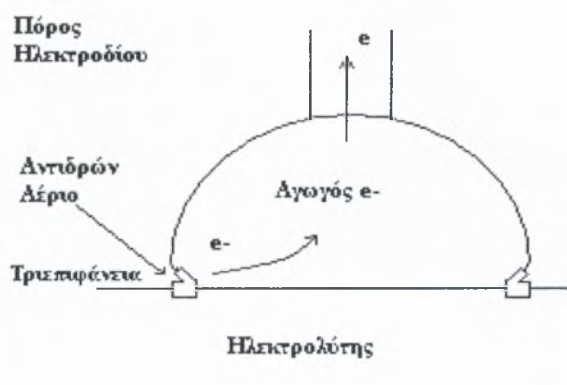
- Υψηλή απόδοση σε σχέση με τις μηχανές εσωτερικής καύσης
- Ευελιξία στην επιλογή του καυσίμου
- Περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα εξαιτίας μηδενικών σχεδόν εκπομπών.

Τα σοβαρότερα μειονεκτήματά τους, που εμποδίζουν και την άμεση εμπορευματοποίησή τους είναι:

- ✗ το υψηλό κόστος και
- ✗ η υποβάθμιση των ηλεκτροδίων από παράγωγα μονοξειδίου του άνθρακα (CO), καθώς και η ανάγκη απομάκρυνσης του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) από τις κυψελίδες υδρογόνου.

2.3.2 Βασικές λειτουργίες των συστατικών των κυψελίδων

Ένα από τα σημαντικότερα τμήματα των κυψελίδων είναι η αποκαλούμενη τριεπιφάνεια μεταξύ καταλύτη (ηλεκτροδίου), αέριας φάσης και ηλεκτρολύτη (Σχήμα 2.2), δηλαδή, οι μικροσκοπικές περιοχές όπου το κάθε ηλεκτρόδιο έρχεται σε επαφή (συναντιέται) με τον ηλεκτρολύτη και την αέρια φάση και στις οποίες πραγματοποιούνται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Για να είναι μία περιοχή ενεργή, πρέπει να είναι εκτεθειμένη στα αντιδρώντα, να βρίσκεται σε ηλεκτρική επαφή με το ηλεκτρόδιο, σε ιοντική επαφή με τον ηλεκτρολύτη και να περιέχει επαρκή ποσότητα ηλεκτροκαταλύτη, ώστε να επιτευχθεί ο επιθυμητός ρυθμός της αντίδρασης. Κατά συνέπεια, οι ιδιότητες της τριεπιφάνειας διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ηλεκτροχημική απόδοση των κυψελίδων καυσίμου [6]. Ο ηλεκτρολύτης στις κυψέλες καυσίμου είναι δυνατό να είναι υγρός ή στερεός. Στις κυψέλες υγρών ηλεκτρολυτών, τα αντιδρώντα αέρια διαχέονται μέσω ενός λεπτού ηλεκτρολυτικού υμένα, ο οποίος διαβρέχει ορισμένα τμήματα του πορώδους ηλεκτροδίου και αντιδρούν ηλεκτροχημικά στην επιφάνεια αυτών των τμημάτων. Εάν το πορώδες ηλεκτρόδιο (ηλεκτροκαταλύτης) περιέχει ένα σημαντικό ποσοστό ηλεκτρολύτη, μπορεί να 'πλημμυρίσει', παρεμποδίζοντας με αυτόν τον τρόπο τη μεταφορά της αέριας φάσης (μάζας) στα ενεργά κέντρα του ηλεκτροκαταλύτη, όπου επιτελείται η αντίδραση. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ηλεκτροχημικής απόδοσης του πορώδους ηλεκτροκαταλύτη και κατά συνέπεια και της κυψέλης καυσίμου. Για το λόγο αυτό, πρέπει να υπάρχει μία ισορροπία μεταξύ του ηλεκτροδίου, του ηλεκτρολύτη και των αερίων φάσεων στη δομή του πορώδους ηλεκτροδίου [6].



Σχήμα 2.2 Χαρακτηριστική απεικόνιση τριεπιφάνειας.

Στις κυψελίδες στερεών ηλεκτρολυτών, αποτελεί πρόκληση ο σχεδιασμός ενός μεγάλου αριθμού ενεργών καταλυτικών κέντρων στην διεπιφάνεια, που να είναι ηλεκτρικά και ιοντικά συνδεδεμένα στο ηλεκτρόδιο και στον ηλεκτρολύτη αντίστοιχα, και να εκτίθενται επαρκώς στα αντιδρώντα, τα οποία βρίσκονται σε αέρια κατάσταση. Στις περισσότερες κυψελίδες στερεών ηλεκτρολυτών, μία διεπιφάνεια υψηλής απόδοσης απαιτεί την χρήση ενός ηλεκτροδίου, το οποίο στην περιοχή κοντά στον καταλύτη θα έχει μικτή αγωγιμότητα, (θα άγει και ηλεκτρόνια και ιόντα).

Τα τελευταία χρόνια η απόδοση των κυψελίδων έχει βελτιωθεί σημαντικά και το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στην βελτίωση της τριεπιφάνειας, στην μείωση του πάχους του ηλεκτρολύτη και στα αναπτυγμένα υλικά τόσο των ηλεκτροδίων όσο και του ηλεκτρολύτη.

Ο ηλεκτρολύτης αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα μέρη μιας κυψελίδας καυσίμου, επηρεάζοντας σχεδόν κάθε σχεδιαστική παράμετρο, όπως είναι: α) η μεταφορά διαλυμένων αντιδρώντων στα ηλεκτρόδια, β) η αγωγή ιοντικών φορτίων μεταξύ των ηλεκτροδίων και γ) η λειτουργία του ως φυσικού εμποδίου για την αποφυγή διάχυσης μεταξύ καυσίμου και οξειδωτικού [6]. Οι βασικές λειτουργίες των ηλεκτροδίων, από την άλλη μεριά, εκτός από την επιφάνεια που προσφέρουν με σκοπό να πραγματοποιούνται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, είναι και οι παρακάτω:

- Η αγωγή των ηλεκτρονίων διαμέσου της τριεπιφάνειας, (κατά συνέπεια, ένα ηλεκτρόδιο πρέπει να κατασκευάζεται από υλικά με ικανοποιητική ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα) και
- Η διασφάλιση της ισοκατανομής των αντιδρώντων αερίων στην κυψελίδα.

2.3.3 Στερεοί ηλεκτρολύτες

Η τεχνολογική ανάπτυξη των στερεών ηλεκτρολυτών οδήγησε στη μετάβαση της έρευνας από την υγρή στη στερεά φάση. Ως στερεοί ηλεκτρολύτες χαρακτηρίζονται τα στερεά υλικά η αγωγιμότητα των οποίων, οφείλεται ολικώς ή μερικώς σε μεταπηδήσεις ιόντων μεταξύ των ατελειών που είναι δυνατόν να εμφανιστούν στο πλέγμα της στερεάς δομής των υλικών. Είναι επίσης γνωστοί και ως υπεριονικοί αγωγοί. (superionic conductors) [2]. Εμφανίζουν ικανοποιητική αγωγιμότητα σε υψηλές θερμοκρασίες και αυτό τους παρέχει το πλεονέκτημα της ευρείας χρήσης τους στον τομέα της κατάλυσης, η οποία ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες (200-600°C), εκεί δηλαδή που η ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων είναι μεγάλη. Το 1834 ο Michael Faraday παρατήρησε πως ο στερεός ηλεκτρολύτης PdF₂ εμφανίζει έντονη αγωγιμότητα, όταν θερμανθεί σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 500°C. Αν και πέρασαν 100 περίπου χρόνια μέχρι να ανακαλυφθεί πως η αγωγιμότητα του PdF₂ οφειλόταν σε ιόντα F⁻, στο μεσοδιάστημα ανακαλύφθηκαν πολλά υλικά με παρόμοιες ιδιότητες. Σπουδαίοι επιστήμονες όπως οι Frenkel, Wagner και Schottky μελέτησαν τα υλικά αυτά και τα φαινόμενα που τα συνοδεύουν. Οι βασικότεροι μηχανισμοί αγωγιμότητας των συγκεκριμένων υλικών είναι [2]:

- Μηχανισμός Frenkel: η αγωγιμότητα οφείλεται σε μεταπηδήσεις ιόντων μεταξύ ενδοπλεγματικών θέσεων. Τα υλικά αυτής της κατηγορίας ονομάζονται αγωγοί τύπου Frenkel.
- Μηχανισμός Schottky: η αγωγιμότητα οφείλεται σε μεταπηδήσεις οπών (ελεύθερες πλεγματικές θέσεις) μεταξύ κανονικών πλεγματικών θέσεων. Οι στερεοί ηλεκτρολύτες που ακολουθούν αυτόν τον μηχανισμό αγωγιμότητας ονομάζονται αγωγοί τύπου Schottky.

Υπάρχει και μία επιπλέον ταξινόμηση των στερεών ηλεκτρολυτών που βασίζεται στην αιτία που προκαλεί την αγωγιμότητα, δηλαδή στο ιόν που μεταφέρεται. Τυπικά παραδείγματα αυτής είναι [2]:

- *Αγωγοί ιόντων O^{2-}* : π.χ. ZrO_2 , CeO_2 , σταθεροποιημένες με οξειδία μετάλλων διαφορετικού σθένους όπως Y_2O_3 , CaO κ.τ.λ.
- *Αγωγοί ιόντων $Na^+ K^+$* : π.χ. β''- Al_2O_3 , δηλαδή αλουμίνες υποκατεστημένες με Na ή K.
- *Αγωγοί ιόντων Ag^+* : π.χ. α- AgI Ag_2HgI_4 , κ.τ.λ.
- *Αγωγοί ιόντων H^+ και Li* : π.χ. οξειδία βασισμένα στο $SrCeO_3$, κ.τ.λ.
- *Αγωγοί ιόντων F^-* : π.χ. CaF_2 , BaF_2 , κ.τ.λ.

Οι βασικές απαιτήσεις για τους στερεούς ηλεκτρολύτες συνοψίζονται στο ότι πρέπει κατ' αρχήν να είναι χημικά αδρανείς, να εμφανίζουν μηχανική σταθερότητα και επιπλέον να παρουσιάζουν χαμηλό κόστος, μεγάλη διάρκεια ζωής και τέλος αμελητέα αγωγιμότητα προς αποφυγή βραχυκυκλώματος.

2.4 Ταξινόμηση Κυψελίδων καυσίμου

Η ταξινόμηση των κυψελίδων καυσίμου γίνεται ανάλογα με τον τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν. Σύμφωνα με αυτό τον διαχωρισμό, οι κυψελίδες καυσίμου χωρίζονται ως εξής:

- Αλκαλικές κυψελίδες καυσίμου (*Alkaline Fuel Cells-AFCs*).
- Κυψελίδες καυσίμου φωσφορικού οξέος (*Phosphoric Acid Fuel Cells -PAFCs*).
- Κυψελίδες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (*Molten Carbonate Fuel Cells -MCFCs*).
- Κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (*Polymer Electrolyte Fuel Cells -PEFCs*).
- Κυψελίδες καυσίμου στερεών οξειδίων (*Solid Oxide Fuel Cells -SOFCs*).

2.4.1 Αλκαλικές κυψελίδες καυσίμου (*Alkaline Fuel Cells-AFCs*)

Ο ηλεκτρολύτης στις αλκαλικές κυψελίδες καυσίμου είναι υδατικό διάλυμα καυστικού καλίου. Η συγκέντρωσή του είναι συνήθως 85% κ.β. σε κυψελίδες καυσίμου που λειτουργούν σε υψηλή θερμοκρασία ($250^\circ C$), ενώ για χαμηλότερες θερμοκρασίες ($\sim 120^\circ C$) είναι 35-50% κ.β. Ως ηλεκτροκαταλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν το νικέλιο (Ni), ο άργυρος (Ag), μεταλλικά οξειδία, και ευγενή μέταλλα [6]. Οι αλκαλικές κυψελίδες καυσίμου παρουσιάζουν μεγάλη ευαισθησία τόσο στο μονοξείδιο όσο και στο διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). Το τελευταίο αντιδρά με το KOH προς σχηματισμό K_2CO_3 , απενεργοποιώντας (δηλητηριάζοντας) τον ηλεκτρολύτη, ενώ ακόμα και μικρές ποσότητες του CO_2 στον αέρα μπορούν να θεωρηθούν ικανές για τον «δηλητηριασμό» του. Κατά συνέπεια, το υδρογόνο θεωρείται το κατάλληλο καύσιμο για τις αλκαλικές κυψελίδες καυσίμου. Τα AFCs ήταν από τα πρώτα που αναπτύχθηκαν το 1960 και

γενικότερα, η χρήση τους ήταν επιτυχής στις διαστημικές εφαρμογές, καθώς χρησιμοποιήθηκαν στο διαστημικό αεροσκάφος Apollo. Σε άλλες όμως εφαρμογές, η επίδραση του CO₂ αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα για την χρήση τους. Το κύριο πλεονέκτημα των κυψελίδων αυτού του τύπου είναι η ταχεία αναγωγή του οξυγόνου, καθώς εμφανίζουν χαμηλή υπέρταση ενεργοποίησης (βλέπε 2.5.3.) στην κάθοδο. Τα μειονεκτήματα από την άλλη μεριά επικεντρώνονται, κυρίως, στην ευαισθησία του ηλεκτρολύτη ως προς το CO₂ και το CO, όπως προαναφέρθηκε, και γι' αυτό τον λόγο δεν συνίσταται η χρήση ατμοσφαιρικού αέρα σαν οξειδωτικό. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στις αλκαλικές κυψελίδες είναι οι εξής:

- **Άνοδος:** $H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$
- **Κάθοδος:** $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$
- **Συνολική:** $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$

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

Ο τύπος αυτός αναπτύχθηκε κυρίως για ακίνητες (σταθερές) εφαρμογές. Τόσο στις Η.Π.Α όσο και στην Ιαπωνία, παράχθηκαν εκατοντάδες συστήματα, τα οποία πουλήθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν για διάφορες εφαρμογές. Η ανάπτυξη των *κυψελίδων καυσίμου φωσφορικού οξέος* έχει μειωθεί τα τελευταία δέκα χρόνια, λόγω της μεγάλης ανάπτυξης των *κυψελίδων καυσίμου πολυμερικού ηλεκτρολύτη (PEFCs)*.

Οι *κυψελίδες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFCs)* χρησιμοποιούν ως ηλεκτρολύτη πυκνό φωσφορικό οξύ και λειτουργούν στο θερμοκρασιακό διάστημα 150 με 220°C. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, το φωσφορικό οξύ δεν παρέχει επαρκή ιοντική αγωγιμότητα, ενώ η παρουσία του CO δηλητηριάζει τον ηλεκτροκαταλύτη της ανόδου. Η σταθερότητα του φωσφορικού οξέος είναι αρκετά μεγαλύτερη σε σχέση με άλλα παρόμοια οξέα, με αποτέλεσμα η κυψελίδα PAFC να λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες (100-220°C). Επιπρόσθετα, η χρήση του πυκνού οξέος (100%) ελαχιστοποιεί την πίεση του ατμού του νερού και κατά συνέπεια καθίσταται εύκολη η διαχείριση του νερού στην κυψελίδα [6]. Τα πλεονεκτήματα των PAFCs επικεντρώνονται στο γεγονός ότι είναι λιγότερο ευαίσθητα στο CO σε σχέση με τις αλκαλικές κυψελίδες και με τις κυψελίδες πολυμερικού ηλεκτρολύτη. Η θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι αρκετά χαμηλή, ώστε να επιτρέπεται η χρήση κοινών υλικών παρέχοντας με αυτόν τον τρόπο μεγαλύτερη σχεδιαστική ευελιξία. Οι αποδόσεις τους κυμαίνονται από 37 έως 42%, οι οποίες είναι μεγαλύτερες σε σχέση με αυτές των *κυψελίδων πολυμερικού ηλεκτρολύτη* αλλά μικρότερες από αυτές των *κυψελίδων τηγμένων ανθρακικών αλάτων* και των *κυψελίδων στερεού οξειδίου*. Τέλος, η παραγόμενη θερμότητα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εμπορικές και βιομηχανικές εφαρμογές

συμπαραγωγής ισχύος. Τα μειονεκτήματά τους είναι ότι στην κάθοδο η αναγωγή του οξυγόνου γίνεται με πιο αργούς ρυθμούς σε σχέση με τις αλκαλικές κυψελίδες, ενώ απαιτείται η χρήση λευκόχρυσου ως καταλύτη. Αν και είναι λιγότερο πολύπλοκες σε σχέση με τις PEFCs και PAFCs, απαιτείται εκτεταμένη επεξεργασία καυσίμου. Τέλος η υψηλή διαβρωτική φύση του φωσφορικού οξέος απαιτεί την χρήση ακριβών υλικών στην συστοιχία. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε κυψελίδες καυσίμου φωσφορικού οξέος είναι:

- **Άνοδος:** $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
- **Κάθοδος:** $2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- **Συνολική:** $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

2.4.3 Κυψελίδες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (*Molten Carbonate Fuel Cells MCFCs*)

Ο ηλεκτρολύτης στις κυψελίδες αυτού του είδους είναι ένας συνδυασμός ανθρακικών αλκαλίων, τα οποία τοποθετούνται σε κεραμικές μήτρες LiAlO_2 . Η θερμοκρασία λειτουργίας τους κυμαίνεται από 600 έως 700°C, θερμοκρασιακό διάστημα στο οποίο τα ανθρακικά αλκάλια σχηματίζουν ένα υψηλά αγωγίμο ανθρακικό άλας, με τα ανθρακικά ιόντα να παρέχουν ιοντική αγωγιμότητα. Στις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας τους, το Ni (άνοδος) και το οξείδιο του νικελίου (κάθοδος) είναι επαρκή, ώστε να πραγματοποιήσουν αντίδραση, ενώ δεν απαιτείται η χρήση ευγενών μετάλλων για την λειτουργία τους. Ο στόχος της ανάπτυξης των MCFCs αφορά κυρίως κινητές και ναυτικές εφαρμογές, όπου το μεγάλο μέγεθος και βάρος τους δεν δημιουργούν προβλήματα [6].

Αποτέλεσμα της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας τους είναι το γεγονός ότι δεν απαιτούνται ακριβοί ηλεκτροκαταλύτες, δεδομένου ότι τα ηλεκτρόδια του νικελίου παρέχουν επαρκή ενεργότητα. Τόσο το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) όσο και άλλοι υδρογονάνθρακες αποτελούν καύσιμα των MCFCs, αφού μετατρέπονται εύκολα σε υδρογόνο (μέσω της συστοιχίας) παρέχοντας αποδόσεις της τάξης του 40-50%. Επιπρόσθετα, η υψηλής θερμοκρασίας απώλεια θερμότητας επιτρέπει την χρήση συνδυαστικού κύκλου για περαιτέρω αύξηση της απόδοσης σε ποσοστά 50-60%. Το κύριο πρόβλημα για τους κατασκευαστές των MCFCs είναι ο ιδιαίτερα διαβρωτικός και κινητός ηλεκτρολύτης, ο οποίος απαιτεί χρήση νικελίου και υψηλής ποιότητας ανοξείδωτο χάλυβα για τα εξαρτήματα της κυψελίδας. Οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας δημιουργούν προβλήματα στα υλικά, επηρεάζοντας τη μηχανική σταθερότητα και τον χρόνο ζωής της συστοιχίας, ενώ είναι απαραίτητη η τροφοδοσία CO_2 στην κάθοδο με σκοπό το σχηματισμό ιόντων άνθρακα. Τέλος, οι υψηλές αντιστάσεις επαφής καθώς και οι αντιστάσεις της καθόδου περιορίζουν την πυκνότητα ρεύματος στα 100-200 mW/cm² για θετική τάση λειτουργίας. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε κυψελίδες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων είναι οι εξής:

- **Άνοδος:** $\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$
- **Κάθοδος:** $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$
- **Συνολική:** $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

2.4.4 Κυψελίδες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (Polymer Electrolyte Fuel Cell PEFCs)

Ηλεκτρολύτης σε αυτήν την κυψελίδα καυσίμου είναι μία μεμβράνη από πολυμερικό υλικό η οποία και αποτελεί έναν εξαιρετικό πρωτονιακό αγωγό (αγωγό ιόντων υδρογόνου – H^+). Το μοναδικό προϊόν είναι το νερό, με αποτέλεσμα να ελαχιστοποιούνται τα προβλήματα διάβρωσης, ενώ συνήθως χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια από λευκόχρυσο σε φορέα άνθρακα, (τόσο για την άνοδο όσο και για την κάθοδο) και ανθρακούχα ή μεταλλικά υλικά διασύνδεσης.

Η διαχείριση του νερού στην μεμβράνη παίζει σημαντικό ρόλο για την αποδοτικότητά της. Η κυψελίδα πρέπει να λειτουργεί σε τέτοιες συνθήκες, ώστε το παραγόμενο νερό να μην εξατμίζεται γρηγορότερα από ότι παράγεται, καθώς η μεμβράνη πρέπει να παραμένει ενυδατωμένη. Το υδρογόνο χρησιμοποιείται ευρέως σαν καύσιμο στα PEFC προκειμένου να αποφεύγεται η δηλητηρίαση του καταλύτη.

Οι κυψελίδες τύπου PEFC είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν σε αρκετές εφαρμογές και ειδικότερα για την παραγωγή ισχύος σε οχήματα που λειτουργούν με κυψελίδες καυσίμου. Η έρευνα όσον αφορά τις κινητές εφαρμογές κατά την διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας, δίνει στον τύπο αυτό κυψελίδων καυσίμου σαφές προβάδισμα έναντι των υπολοίπων [6]. Μεταξύ των πλεονεκτημάτων τους είναι η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας τους η οποία επιτρέπει την άμεση εκκίνηση τους και η απουσία διαβρωτικών παραγόντων. Έρευνες για τις κυψελίδες PEFCs έχουν δείξει πως μπορούν να δώσουν υψηλές πυκνότητες ισχύος, πάνω από 2 W/cm^2 [6]. Παρόλα αυτά, η χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας των κυψελίδων PEFC δημιουργεί και προβλήματα, όπως η διαχείριση της παραγόμενης θερμότητας. Αυτό είναι εμφανές ιδιαίτερα σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος, καθιστώντας δύσκολη τη χρήση της θερμότητας που απορρίπτεται, για συμπαραγωγή. Η διαχείριση του νερού αποτελεί επίσης μία πρόκληση για τον σχεδιασμό των PEFC, καθώς οι μηχανικοί θα πρέπει να εξισορροπήσουν την σχετική ενυδάτωση του ηλεκτρολύτη (ο οποίος δεν λειτουργεί απουσία νερού – δεν άγει πρωτόνια) έναντι της ύπαρξης μεγάλων ποσοτήτων νερού (προβλήματα πλημμύρας – flooding). Επιπρόσθετα, τα PEFCs παρουσιάζουν ιδιαίτερη ευαισθησία στη «δηλητηρίαση» από ίχνη συστατικών που περιλαμβάνουν μονοξείδιο του άνθρακα (CO), θείο και αμμωνία. Κάποια από αυτά τα μειονεκτήματα θα μπορούσαν να αποφευχθούν σε μικρότερες πυκνότητες ρεύματος και στην περίπτωση αυξημένης φόρτισης του καταλύτη των ηλεκτροδίων, αυξάνοντας όμως ταυτόχρονα και

το κόστος του συστήματος. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε κυψελίδες καυσίμου ηλεκτρολύτη πολυμερικής μεμβράνης (PEFC) είναι οι εξής:

- **Ανοδος:** $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
- **Κάθοδος:** $2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O$
- **Συνολική:** $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$

Στον Πίνακα 1, παρουσιάζεται μία συνοπτική ταξινόμηση των κυψελίδων καυσίμου, που περιγράφηκαν παραπάνω: α) ως προς τον τύπο του ηλεκτρολύτη και του ιόντος που άγεται μέσα από αυτόν, β) ως προς τη θερμοκρασία λειτουργίας και γ) ως προς τον τύπο του καυσίμου με το οποίο η κυψελίδα καυσίμου τροφοδοτείται. Στο ίδιο πίνακα παρουσιάζονται επίσης αναλυτικά οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε κάθε ηλεκτρόδιο και οι αποδόσεις που έχουν μέχρι σήμερα επιτευχθεί σε κάθε μία από τις εν λόγω κυψέλες.

Πίνακας 1: Ταξινόμηση κυψελίδων καυσίμου [6]

Τύπος	PAFC	AFC	PEMFC	MCFC	SOFC
Ηλεκτρολύτης	100% H_3PO_4	35- 45% KOH	Nafion	62%LiCO ₃ 38%K ₂ CO ₃	Yttria-stabilized ZrO ₂
Μεταφερόμενα Ιόντα	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Θερμοκρασία λειτουργίας	190-200°C	80-90°C	25-80°C	650°C	600-1000°C
Καύσιμο	H ₂ , αντέχει σε ποσότητα CO ₂	Καθαρό H ₂	Καθαρό H ₂ , αντέχει σε ποσότητα CO ₂	H ₂ , CO, CH ₄ , αντέχει ποσότητα CO ₂	H ₂ , CO, CH ₄ , αλκοόλες
Αντίδραση Ανόδου	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
Αντίδραση Καθόδου	$O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	$O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow 2CO_3^{2-}$	$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$
Απόδοση	40%	35-55%	35-45%	>50%	>50%

2.5 Θερμοδυναμική Ανάλυση μιας κυψελίδας καυσίμου

Στην μηχανική, οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί είναι χρήσιμοι, καθώς παρέχουν πληροφορίες όσον αφορά στις καταστάσεις ισορροπίας, όμως αδυνατούν να πληροφορήσουν σχετικά με τον ρυθμό με τον οποίο επιτυγχάνεται η ισορροπία.

2.5.1 Απόδοση 1^{ov} Θερμοδυναμικού Νόμου

Σε μία θερμική μηχανή, το καθαρό έργο που παράγεται είναι πάντοτε μικρότερο από την θερμότητα που εισάγεται σε αυτήν. Αυτό σημαίνει ότι μόνο ένα μέρος της παραγόμενης θερμότητας μετατρέπεται σε έργο, ενώ το κλάσμα της θερμότητας που μετατρέπεται σε έργο, αποτελεί το μέτρο της απόδοσης της και ονομάζεται θερμική απόδοση η_{th} . Γενικά, η απόδοση (ή αλλιώς η επάρκεια) εκφράζεται από την επιθυμητή έξοδο και την απαιτούμενη είσοδο. Για τις θερμικές μηχανές, το καθαρό έργο εξόδου αποτελεί την επιθυμητή έξοδο, ενώ η απαιτούμενη είσοδος δίνεται από την ποσότητα της θερμότητας που προσδίδεται στο ρευστό λειτουργίας. Έτσι η θερμική απόδοση μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη σχέση [8]:

$$\eta_{th} = \frac{W_{net}}{Q_{in}} \quad (2.2)$$

Η μέγιστη θερμική απόδοση που μπορεί να επιτευχθεί σε μία θερμική μηχανή δίνεται από το θεωρητικό κύκλο του Carnot, ο οποίος είναι θερμοδυναμικά αντιστρεπτός και εξαρτάται από τον λόγο της χαμηλής (T_L) προς την υψηλή (T_H) θερμοκρασία του θερμοδυναμικού κύκλου. Καθώς η χαμηλή θερμοκρασία προσαρμόζεται στις συνθήκες περιβάλλοντος, η απόδοση καθορίζεται από την υψηλότερη θερμοκρασία του κύκλου και μάλιστα όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο μεγαλύτερη είναι και η απόδοση [8]:

$$\eta_{th,Carnot} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (2.3)$$

Παρόλα αυτά, για να επιτευχθεί η υψηλότερη θερμοκρασία, το καύσιμο χάνει ένα κομμάτι της χημικής του ενέργειας σε αντιστρεπτές διαδικασίες, οι οποίες πραγματοποιούνται κατά την διάρκεια της καύσης.

Οι ηλεκτροχημικές κυψελίδες, όπως είναι οι μπαταρίες και οι κυψελίδες καυσίμου λειτουργούν σε σταθερές θερμοκρασίες με τα προϊόντα της αντίδρασης να απομακρύνονται στην ίδια θερμοκρασία με τα αντιδρώντα. Εξαιτίας της ισοθερμικής αντίδρασης, το μεγαλύτερο μέρος της χημικής ενέργειας των αντιδρώντων μετατρέπεται σε ηλεκτρική αντί να καταναλωθεί, με σκοπό την αύξηση της θερμοκρασίας των προϊόντων. Στις κυψελίδες καυσίμου, δεν

ικανοποιείται κανένα από τα κριτήρια που καθορίζουν τις θερμικές μηχανές, επομένως η απόδοση του κύκλου Carnot, η οποία και περιορίζει το μέγιστο έργο στις υψηλές θερμοκρασίες του κύκλου, δεν σχετίζεται με αυτές. Αντίθετα το μέγιστο έργο της, W_{rev} , είναι ίσο με την μεταβολή της ενέργειας Gibbs, ΔG , μεταξύ προϊόντων και αντιδρώντων [9]:

$$W_{rev} = -\Delta G \quad (2.4)$$

όπου W_{rev} είναι το συνολικό έργο που παράγεται από την αντίδραση οξειδοαναγωγής. Όπως είδαμε παραπάνω, η συνολική αντίδραση σε μια κυψελίδα αποτελείται από δυο επιμέρους ημι-αντιδράσεις, κατά τις οποίες λαμβάνει χώρα μετακίνηση ηλεκτρικών φορτίων σε ένα πεδίο δυναμικού V_{rev} . Το V_{rev} είναι το αντιστρεπτό δυναμικό ή δυναμικό ισορροπίας και αντιστοιχεί στην ολική αντίδραση οξειδοαναγωγής που αναπτύσσεται σε μια κυψελίδα σε συνθήκες αντιστρεπτότητας. Επομένως, το ηλεκτρικό έργο που παράγεται κατά την κίνηση των ηλεκτρονίων λόγω της αναπτυσσόμενης διαφοράς δυναμικού V_{rev} στα ηλεκτρόδια, εκφράζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$-W_{el} = n_e F V_{rev} \quad (2.5)$$

όπου, n_e είναι ο αριθμός των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων ανά mole καυσίμου και F η σταθερά του Faraday (= 96484.6 Cb/mol)

Θεωρώντας ότι το συνολικό έργο που παράγεται είναι το παραπάνω, θα ισχύει:

$$W_{rev} = W_{el} \Rightarrow -\Delta G = n_e F V_{rev} \quad (2.6)$$

όπου E^0 είναι το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος.

2.5.2 Θερμοδυναμική απόδοση και δυναμικό κυψελίδας καυσίμου

Αποδεικνύεται πως υπάρχει σχέση μεταξύ της μέγιστης απόδοσης και του μέγιστου δυναμικού. Για μία κυψελίδα υδρογόνου, η θερμική ενέργεια της αντίδρασης (ΔH) είναι 285.8 kJ/mole και η ελεύθερη ενέργεια Gibbs (ΔG) είναι 237.1 kJ/mole. Επομένως από την σχέση της μέγιστης απόδοσης προκύπτει ότι η θερμική απόδοση σε κανονικές συνθήκες είναι [7]:

$$\eta_{max} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237.1}{285.8} = 0.83 \quad (2.7)$$

Χρησιμοποιώντας την κατώτερη θερμογόνο δύναμη (LHV), το ιδανικό δυναμικό για κυψελίδα που λειτουργεί με καύσιμο υδρογόνο είναι 1.229 V (σε κανονικές συνθήκες). Η πραγματική

απόδοση υπολογίζεται από το λόγο του πραγματικού δυναμικού της κυψελίδας προς το ιδανικό σύμφωνα με την σχέση [7]:

$$\eta = \frac{\text{Χρήσιμη Ενέργεια}}{\Delta H} \quad (2.8)$$

2.5.3 Απώλειες κυψελίδας καυσίμου

Μία πραγματική κυψελίδα έχει μικρότερη απόδοση από την αντίστοιχη ιδανική εξαιτίας των αναντιστρεπτοτήτων που αναπτύσσονται στις αντιδράσεις της κυψελίδας. Το τελικό δυναμικό μειώνεται σε σχέση με αυτό του ανοιχτού κυκλώματος, φαινόμενο που είναι γνωστό και ως υπέρταση. Υπάρχουν τρία κύρια είδη υπέρτασης: η υπέρταση ενεργοποίησης, η ωμική υπέρταση και η υπέρταση συγκέντρωσης [9].

• Υπέρταση ενεργοποίησης: Αφορά στην αργή κινητική των αντιδράσεων που λαμβάνουν μέρος στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Ένα μέρος του δυναμικού των ηλεκτροδίων απαιτείται για τη μεταφορά των ηλεκτρονίων, με σκοπό να καλυφθεί η ηλεκτροδιακή απαίτηση και έτσι το τελικό δυναμικό στην κυψελίδα μειώνεται. Η υπέρταση ενεργοποίησης εξαρτάται από τη φύση των ηλεκτροδίων, την αλληλεπίδραση των ιόντων και την διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη. Αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει μείωση της υπέρτασης ενεργοποίησης, εξαιτίας της βελτιωμένης κινητικής των αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια. Επιπλέον, χρησιμοποιείται καταλύτης με σκοπό να επιταχυνθεί η μεταφορά φορτίου ενώ, αυξάνοντας την ενεργή επιφάνεια του ηλεκτροδίου βελτιώνεται η απόδοση της κυψελίδας. Στην περίπτωση μίας ηλεκτροχημικής αντίδρασης με $\eta_{act} \geq 50-100\text{mV}$, η πτώση του δυναμικού εξαιτίας της υπέρτασης ενεργοποίησης εκφράζεται από την εξίσωση Tafel [6]:

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_0} \quad (2.9)$$

όπου α είναι η σταθερά της μεταφοράς των ηλεκτρονίων και i_0 η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής.

• Ωμική Υπέρταση: Προκαλείται εξαιτίας της αντίστασης στην αγωγή των ιόντων μέσω του ηλεκτρολύτη καθώς και της αντίστασης στην αγωγή των ηλεκτρονίων, δια μέσου των ηλεκτροδίων και των συλλεκτών ρεύματος αλλά και από την αντίσταση επαφής μεταξύ των εξαρτημάτων της κυψελίδας. Οι ωμικές απώλειες μπορούν να ελαχιστοποιηθούν χρησιμοποιώντας ηλεκτρολύτες υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας, ηλεκτρόδια υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας καθώς και με μείωση της απόστασης μεταξύ των ηλεκτροδίων, (πετυχαίνοντας

ταυτόχρονα την ελαχιστοποίηση της αντίστασης του ηλεκτρολύτη). Δεδομένου ότι τόσο ο ηλεκτρολύτης όσο και τα ηλεκτρόδια της κυψελίδας υπακούν στον νόμο του Ohm, οι ωμικές απώλειες μπορούν να εκφραστούν με την σχέση [6]:

$$\eta_{\text{ohm}} = iR \quad (2.10)$$

όπου R είναι η ολική αντίσταση της κυψελίδας και περιλαμβάνει ηλεκτρονιακή, ιοντική και αντίσταση επαφής ενώ i είναι το ολικό ρεύμα που διαπερνά την κυψελίδα.

• Υπέρταση συγκέντρωσης: Οφείλεται στην μείωση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων στην διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη και γι' αυτόν το λόγο απαιτείται σταθερή τροφοδοσία των αντιδρώντων, ώστε να διατηρηθεί η ροή του ηλεκτρικού ρεύματος. Εξαιτίας των φαινομένων διάχυσης και της μετάδοσης θερμότητας που πραγματοποιούνται στον ηλεκτρολύτη, η συγκέντρωση των αντιδρώντων δεν παραμένει στα αρχικά επίπεδα. Ο ρυθμός της μεταφοράς μάζας στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μπορεί να περιγραφεί από τον πρώτο νόμο του Fick για τη διάχυση [6]:

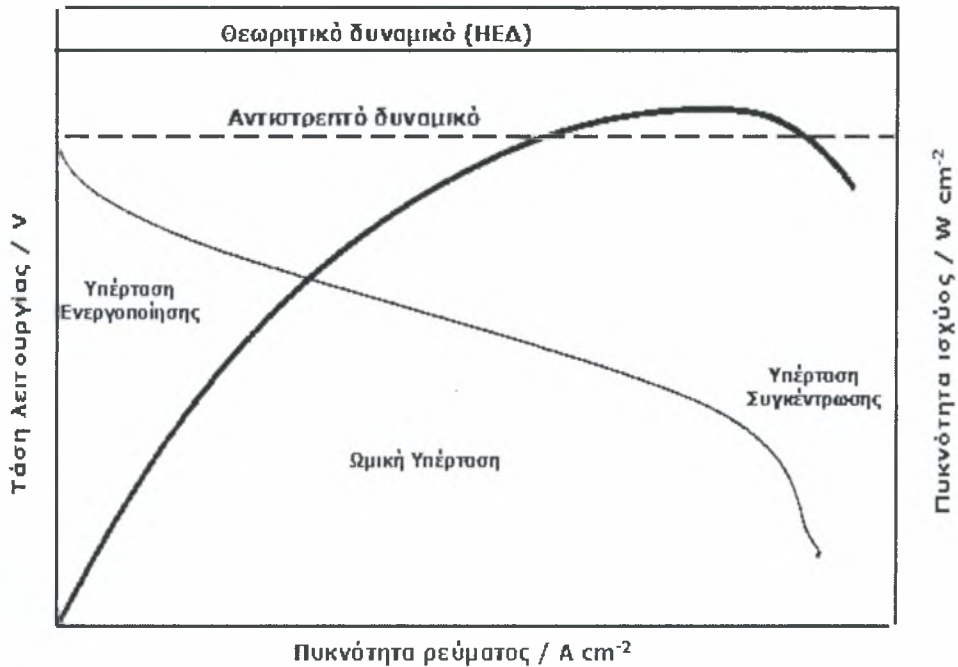
$$i = \frac{nFD(C_B - C_C)}{\delta} \quad (2.11)$$

όπου D είναι η σταθερά της διάχυσης, C_B είναι η συγκέντρωση του όγκου, C_C είναι η σταθερά της επιφάνειας και δ είναι το πάχος του επιπέδου διάχυσης.

Οι χαρακτηριστικές καμπύλες λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου τόσο από θεωρητικής όσο και από πρακτικής πλευράς παρουσιάζονται στο Σχ. 2.3. Στις χαμηλές πυκνότητες ρεύματος επικρατεί η υπέρταση ενεργοποίησης ενώ στις αντίστοιχες υψηλές η υπέρταση συγκέντρωσης αποτελεί την κύρια αιτία των απωλειών. Η ωμική υπέρταση είναι αντίσταση της κυψελίδας και γι' αυτόν τον λόγο όσο αυξάνονται οι απαιτήσεις για παραγωγή ρεύματος τόσο αυξάνεται και η δυσκολία μετακίνησης των ιόντων. Αυτό μεταφράζεται σε ανάλογη πτώση του δυναμικού. Από την άλλη μεριά, οι κυψελίδες υψηλών θερμοκρασιών παρουσιάζουν μικρές απώλειες υπέρτασης ενεργοποίησης (υπέρταση ενεργοποίησης = δυσκολία διεξαγωγής των αντιδράσεων ηλεκτρονίωσης και αποηλεκτρονίωσης), ενώ η ωμική υπέρταση αποτελεί την σημαντικότερη αιτία των απωλειών.

2.5.4 Παράμετροι απόδοσης κυψελίδας καυσίμου

Η συνολική απόδοση της κυψελίδας επηρεάζεται τόσο από σχεδιαστικές παραμέτρους, όπως είναι το μέγεθος και το κόστος κατασκευής, όσο από λειτουργικές, όπως είναι η θερμοκρασία και η πίεση.



Σχήμα 2.3 Ηλεκτρικά χαρακτηριστικά κυψελίδων καυσίμου [10].

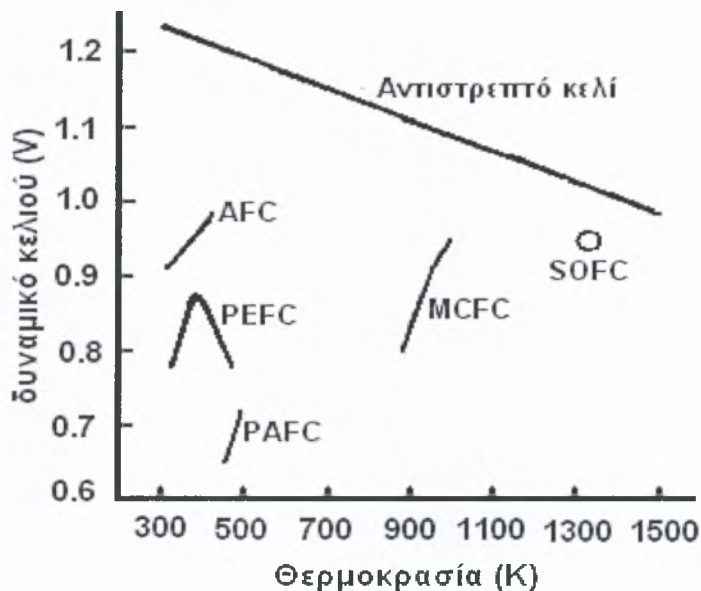
Αυξάνοντας την θερμοκρασία παρατηρείται ότι το αντιστρεπτό δυναμικό της κυψελίδας υδρογόνου μειώνεται. Όμως, για μία πραγματική κυψελίδα η επίδραση της θερμοκρασίας είναι διαφορετική και φαίνεται στο Σχ. 2.4. Τα δυναμικά των κυψελίδων πολυμερικής μεμβράνης, φωσφορικού οξέος και τηγμένων ανθρακικών αλάτων παρουσιάζουν δυναμική, θετική εξάρτηση από την θερμοκρασία. Στις κυψελίδες τύπου PEFC το δυναμικό παρουσιάζει αύξηση μέχρι κάποιο όριο και ξαφνικά πέφτει με την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό οφείλεται, κυρίως, στα προβλήματα διαχείρισης του νερού σε θερμοκρασίες άνω των 100°C. Οι κυψελίδες τύπου SOFC λειτουργούν κοντά στους 1000°C, καθώς η ωμική αντίσταση του ηλεκτρολύτη αυξάνεται σημαντικά με την μείωση της θερμοκρασίας.

Η βελτίωση της απόδοσης σε υψηλότερες θερμοκρασίες πραγματοποιείται εξαιτίας της μείωσης των απωλειών της υπέρτασης. Αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης, σε μεγαλύτερη μεταφορά μάζας και χαμηλή αντίσταση της κυψελίδας, εξαιτίας της βελτίωσης της ιοντικής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη. Για κυψελίδες χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας η ανθεκτικότητα του ηλεκτρολύτη στο CO αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, όμως ορισμένα προβλήματα των υλικών εντείνονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Τέτοια προβλήματα είναι: α) η διάβρωση, β) η ηλεκτροδιακή υποβάθμιση, γ) η συμπύκνωση και η επανακρυστάλλωση του ηλεκτροκαταλύτη και δ) σφάλματα στον ηλεκτρολύτη εξαιτίας εξάτμισης.

Η μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια του Gibbs εξαιτίας της πίεσης δίνεται στη ηλεκτροχημεία από την εξίσωση του Nernst:

$$E = E_o - \frac{RT}{Fn_e} \ln \frac{P^m P^n}{P^a P^b} \quad (2.12)$$

όπου E^o είναι το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος (EMF) σε σταθερή πίεση (100 kPa), F είναι η σταθερά του Faraday (96485 Cb), P^m και P^n είναι οι μερικές πιέσεις των προϊόντων, P^a και P^b είναι οι μερικές πιέσεις των αντιδρώντων και n_e είναι ο αριθμός των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων. Όταν το καύσιμο αποτελείται από μίγμα ουσιών και όχι από καθαρά στοιχεία, ο παρονομαστής του κλάσματος του λογαρίθμου μειώνεται, με αποτέλεσμα τη μείωση της μέγιστης διαφοράς δυναμικού και συνεπώς τη σημαντική πτώση της απόδοσης της κυψελίδας



Σχήμα 2.4 Επίδραση της θερμοκρασίας στο αρχικό δυναμικό λειτουργίας των τυπικών κυψελίδων καυσίμου [9].

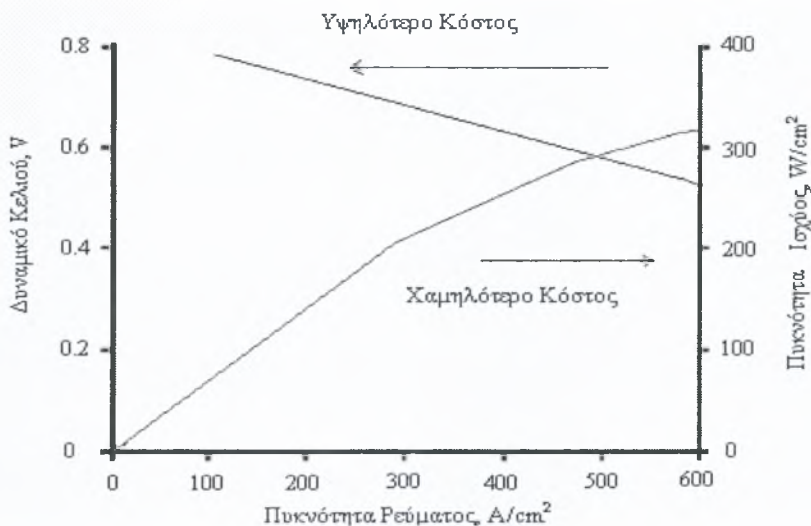
2.6 Τροφοδοσία καυσίμου και κατανομή του δυναμικού της κυψέλης καυσίμου

Καθώς το καύσιμο και το οξειδωτικό τροφοδοτούνται στην κυψελίδα και αντιδρούν στα ηλεκτρόδια, οι μερικές πιέσεις τους μειώνονται, ενώ οι αντιδράσεις των προϊόντων αυξάνονται, προκαλώντας μείωση του δυναμικού της κυψελίδας. Το δυναμικό ποικίλλει κατά μήκος της κυψελίδας, ενώ το ελάχιστο παρουσιάζεται κοντά στην έξοδο του καυσίμου, εκεί όπου η συγκέντρωση του καυσίμου είναι η μικρότερη. Στην περίπτωση της συστοιχίας με διπολικά ηλεκτρόδια, το δυναμικό δεν μπορεί να αλλάξει κατά μήκος του ηλεκτροδίου και γι' αυτόν το λόγο η πυκνότητα του ρεύματος μειώνεται στην έξοδο, όπου η συγκέντρωση είναι η μικρότερη.

Η αύξηση της μερικής πίεσης του καυσίμου οδηγεί στην αύξηση του δυναμικού. Μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση των αερίων από 100% H₂ σε 50% συνδυασμένο με διοξείδιο του άνθρακα σε μία κυψελίδα τύπου PAFC μειώνουμε το δυναμικό κατά 0.015 V ανά κυψελίδα.

2.7 Πυκνότητα ρεύματος

Η λειτουργία της κυψελίδας σε υψηλές τιμές δυναμικού από την μια βελτιώνει την απόδοσή της από την άλλη όμως, οδηγεί σε χαμηλότερη πυκνότητα ρεύματος και ισχύος. Προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση, πρέπει να αυξηθεί το μέγεθος της κυψελίδας, αυξάνοντας κατά συνέπεια και το κόστος κατασκευής και λειτουργίας της. Το Σχ. 2.5 παρουσιάζει τη σχέση μεταξύ δυναμικού-πυκνότητας ρεύματος και πυκνότητας ισχύος. Η απόδοση έρχεται σε αντίθεση με το μέγεθος και το κόστος της κυψελίδας και πρέπει να επιλέγεται ένα βέλτιστο σημείο λειτουργίας (βάσει των απαιτήσεων) για τις εκάστοτε εφαρμογές.



Σχ. 2.5 Σημείο λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου - Απόδοση συναρτήσει Κόστους [9].

2.8 Ηλεκτροχημική κινητική

Στην ηλεκτροχημεία, μία χημική αντίδραση περιλαμβάνει τόσο τη μεταφορά του ηλεκτρικού φορτίου όσο και τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs. Οι χημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται στην διεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη. Στη διαδρομή από τον ηλεκτρολύτη στο ηλεκτρόδιο, το φορτίο πρέπει να υπερνικήσει το όριο της ενέργειας ενεργοποίησης το οποίο καθορίζει τον ρυθμό της αντίδρασης. Η εξίσωση Butler-Volmer, η οποία αναφέρεται στις κυψελίδες καυσίμου, βασίζεται στη θεωρία μεταβατικής κατάστασης [Transition State Theory (or Absolute Rate theory)].

2.8.1 Κινητική ηλεκτροδίων

Η γενική ημι-αντίδραση που περιγράφει την οξείδωση ενός αντιδρώντος είναι [1]:



όπου το αντιδρών R_{ed} χάνει ηλεκτρόνια και γίνεται « O_x », το προϊόν της αντίδρασης, και n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που μεταφέρονται στην αντίδραση. Από την άλλη μεριά, το « O_x » κερδίζει ηλεκτρόνια για να σχηματίσει το R_{ed} σύμφωνα με την αντίστροφη ημι-αντίδραση [1]:



2.8.2 Εξίσωση Butler-Volmer

Η πυκνότητα ρεύματος μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει της υπέρτασης, μέσω της εξίσωσης Butler-Volmer, η οποία αποτελεί τη θεμελιώδη σχέση της ηλεκτροχημικής κινητικής, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$I = I_o \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_{act}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_{act}\right) \right] \quad (2.15)$$

όπου I είναι η πυκνότητα ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρόδιο, I_o είναι η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής, F η σταθερά του Faraday, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία σε K, η_{act} η υπέρταση ενεργοποίησης, α_a και α_c ο ανοδικός και καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου, αντίστοιχα [11].

Οι όροι ανοδικός και καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου αναφέρονται στην αντίδραση ηλεκτρονίωσης και αποηλεκτρονίωσης, αντίστοιχα, για το συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο και είναι ανεξάρτητοι της συγκέντρωσης των αντιδρώντων και της θερμοκρασίας. Οι τιμές τους καθορίζουν το συνολικό μηχανισμό μεταφοράς φορτίου στο ηλεκτρόδιο, συμπεριλαμβανομένων και των καθαρά χημικών βημάτων. Ο προσδιορισμός τους γίνεται από τις εξής σχέσεις:

$$\alpha_a = (\gamma_a / \nu) + r - r\beta \quad (2.16)$$

$$\alpha_c = (\gamma_c / \nu) + r\beta \quad (2.17)$$

όπου γ_c είναι ο αριθμός των φορτίων που μεταφέρονται πριν το ρυθμο-ρυθμιστικό βήμα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης, γ_a ο αριθμός των φορτίων που μεταφέρονται μετά το ρυθμο-ρυθμιστικό βήμα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης, β ο συντελεστής μεταφοράς φορτίων, r ο αριθμός των φορτίων που μεταφέρονται στο ρυθμο-ρυθμιστικό βήμα της ηλεκτροχημικής

αντίδρασης και n ο αριθμός των επαναλήψεων του ρυθμο-ρυθμιστικού βήματος προκειμένου να συμπληρωθεί ένας κύκλος αντίδρασης.

Η παράμετρος I_0 στην εξίσωση Butler-Volmer είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς αποτελεί μέτρο της ηλεκτροχημικής ενεργότητας της τριεπιφάνειας καταλύτη-ηλεκτροδίου-αέριας φάσης για μια ηλεκτρο-καταλυτική αντίδραση. Η τιμή της κυμαίνεται από πολύ μικρές έως πολύ μεγάλες τιμές, όπου μεγάλη τιμή της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής συνεπάγεται μικρή αντίσταση στη μεταφορά φορτίου. Εάν για παράδειγμα έχουμε παραγωγή υδρογόνου σε μια μεταλλική επιφάνεια η τιμή του I_0 λαμβάνει τιμές από $10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$ για έναν καλό ηλεκτρολύτη (π.χ. λευκόχρυσο) έως $10^{-13} \text{ A cm}^{-2}$ για ένα ηλεκτρόδιο που περιέχει μόλυβδο. Η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής εξαρτάται από τις εξής παραμέτρους [11]:

- τη φύση του ηλεκτροδίου (πορώδες, μέγεθος κόκκων κ.λ.π.)
- την κάλυψη του ηλεκτροδίου από τα ροφημένα είδη
- τη σύσταση της αέριας φάσης που περιβάλλει το ηλεκτρόδιο
- τη θερμοκρασία λειτουργίας και την αέρια σύσταση που περιβάλλει το ηλεκτρόδιο και τέλος
- την αντίδραση που λαμβάνει χώρα.

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

2.9 Εφαρμογές κυψελίδων καυσίμου

Οι κυψελίδες καυσίμου εφαρμόστηκαν αρχικά στις διαστημικές αποστολές, με σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος (και νερού) των προγραμμάτων Apollo και Gemini. Εκτενείς προσπάθειες έρευνας πραγματοποιήθηκαν εκείνη την εποχή και μερικά από τα συμπεράσματα που εξήχθησαν παραμένουν έγκυρα ακόμα και στις μέρες μας και βοηθούν στην ανάπτυξη των μοντέρνων συστημάτων των κυψελίδων καυσίμου. Ένας μεγάλος αριθμός εταιριών εργάζεται πάνω σε συστήματα κυψελίδων καυσίμου που επιτρέπουν την παραγωγή μικρότερης ποσότητας ηλεκτρισμού (1-20 kW) για εμπορική χρήση. Η δομή των καταναλωτών του δυναμικού διαφέρει μεταξύ της πυκνοκατοικημένης Ευρώπης και των Η.Π.Α, όπου υπάρχουν και ορισμένες αραιοκατοικημένες περιοχές.

2.9.1 Κινητές εφαρμογές

Στον τομέα των κινητών εφαρμογών, οι κυψελίδες καυσίμου είναι ίσως οι πιο άξιοι ανταγωνιστές των μηχανών εσωτερικής καύσης, καθώς παρουσιάζουν υψηλές αποδόσεις και ταυτόχρονα μειώνουν την συγκέντρωση της παραγόμενης ενέργειας και την εκπομπή του CO₂.

Οι μηδενικές ή ελάχιστες εκπομπές των κυψελίδων καυσίμου όπως και το μικρό τους βάρος ώθησε τις αυτοκινητοβιομηχανίες, το 1980 και 1990, στην παραγωγή αυτοκινήτων και λεωφορείων που λειτουργούν με αυτές. Αφότου πέρασε η νομοθεσία όπως είναι η 'Εντολή Μηδενικών Εκπομπών' στην Καλιφόρνια, η ανθρωπότητα αντιμετώπισε τα οχήματα που κινούνται με μπαταρία σαν την μοναδική λύση για το πρόβλημα. Όμως η δυνατότητα αποθήκευσης μπαταριών αποδείχθηκε αδύνατη για πρακτική χρήση, καθώς οι καταναλωτές ζητούν την απόδοση που παρέχεται από τις μηχανές εσωτερικής καύσης.

Η General Motors έχει μια μακρά ιστορία στην έρευνα των κυψελίδων καυσίμου και την ανάπτυξή τους. Το 1964, ξεκίνησε ένα πρόγραμμα για την ανάπτυξη ηλεκτρικών οχημάτων για να καθορίσει τους στόχους της έρευνας και την ανάπτυξη του ηλεκτρικού συστήματος οδήγησης, όπως είναι οι μηχανές, οι έλεγχοί τους και η πηγή ισχύος. Μία από τις πηγές ηλεκτρικής ισχύος που επιλέχθηκε για την αποτίμηση ήταν η κυψελίδα καυσίμου. Το 1966 κατασκεύασε το πρώτο όχημα που λειτουργούσε με κυψελίδα καυσίμου, το Electrovan. Τροφοδοτούταν με υγρό υδρογόνο και οξυγόνο, και παρουσίαζε ένα εύρος 150 μιλίων (240km) και μέγιστη ταχύτητα 70μίλια/hr (110km/hr). Το πρόγραμμα για το Electrovan δημιούργησε το πρώτο ενδιαφέρον στην ανάπτυξη οχημάτων που λειτουργούν με κυψελίδες καυσίμου με στόχο την εμπορευματοποίηση. Το 1998 παρουσιάστηκε ένα Opel Zafira με κυψελίδα καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας μεθανόλης στο Motor Show στο Παρίσι. Η κυψελίδα των 50kW μπορούσε να δώσει στο αυτοκίνητο μία μέγιστη ταχύτητα 120km/hr.

Την τελευταία δεκαετία, κυκλοφορούν αρκετά λεωφορεία που χρησιμοποιούν κυψελίδες καυσίμου. Ειδικότερα η εταιρία Daimler Chrysler σε συνεργασία με την Mercedes-Benz ετοιμάζει την διάθεση τριάντα (30) περίπου λεωφορείων για να κυκλοφορήσουν σε διάφορες Ευρωπαϊκές χώρες. Σημαντικές προσπάθειες γίνονται και σε άλλες χώρες όπως είναι οι Η.Π.Α, η Γερμανία, η Αγγλία καθώς και η Ιαπωνία.



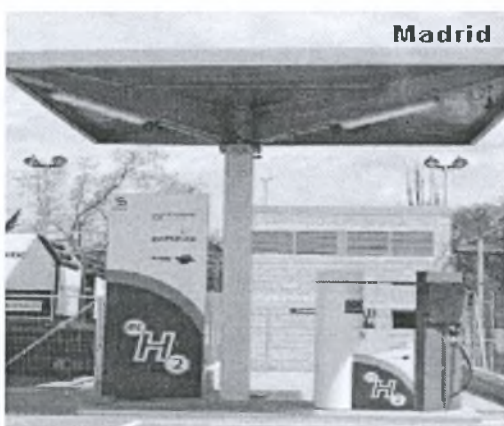
Σχήμα 2.6 Volkswagen Bora Hy-Power [12].



Σχήμα 2.7 Mercedes-Benz's new F 600 HYGENIUS FCV a more compact fuel cell stack and boasts a driving range in excess of 248 miles [12].



Σχήμα 2.8 Λεωφορείο που χρησιμοποιεί H_2 [13].



Σχήμα 2.9 Σταθμός ανεφοδιασμού H_2 [13].

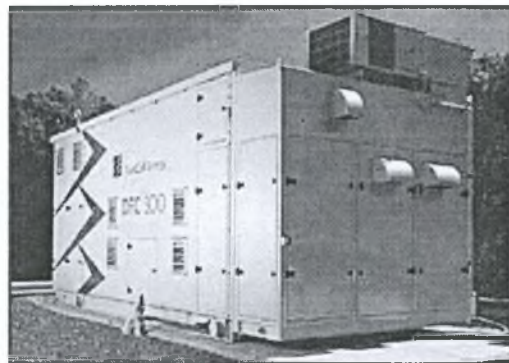
2.9.2 Κυψελίδες Καυσίμου για Ακίνητες εφαρμογές

Υπάρχουν δύο κατηγορίες στις οποίες διαχωρίζονται οι ακίνητες εφαρμογές των κυψελίδων καυσίμου. Η πρώτη κατηγορία αναφέρεται στις κυψελίδες καυσίμου μικρής κατανάλωσης ενέργειας, όπου η παραγωγή ισχύος είναι της τάξης των kW και η δεύτερη είναι για μεγάλης κλίμακας κατανάλωση ενέργειας που είναι της τάξης των MW. Στις κυψελίδες αυτές συγκαταλέγονται οι κυψελίδες φωσφορικού οξέως (PAFCs), απευθείας τροφοδοσίας μεθανόλης (DMFCs), οι κυψελίδες άμεσης τροφοδοσίας αιθανόλης (DAFCs) και πολυμερικής μεμβράνης (PEFCs), ενώ οι αποδόσεις τους είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες των συμβατικών συστημάτων. Τα κυριότερα καύσιμα που χρησιμοποιούνται είναι το υδρογόνο, το φυσικό αέριο, το πετρέλαιο, η βενζίνη και η μεθανόλη και βρίσκουν εφαρμογή κυρίως σε σπίτια, δημόσια κτίρια και νοσοκομεία. Στις μεγάλης κλίμακας κατανάλωση ενέργειας περιλαμβάνονται οι κυψελίδες στερεού οξειδίου (SOFCs) και τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFCs). Σαν καύσιμα χρησιμοποιούνται το φυσικό αέριο, τα αέρια σύνθεσης που παράγονται είτε από ορυκτά είτε από

ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, ο άνθρακας και η μεθανόλη. Βρίσκουν εφαρμογή σε βιομηχανίες, και σε μονάδες παραγωγής ισχύος.



Σχήμα 2.10 Στατική εφαρμογή Siemens-Westinghouse [14].

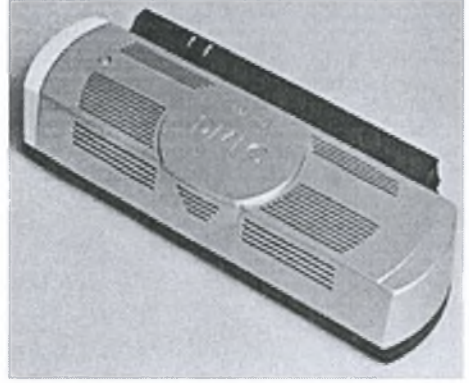
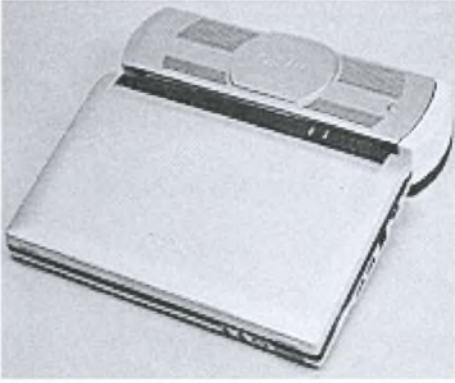


Σχήμα 2.11 Παραγωγή ισχύος 300kW [14].

2.9.3 Κυψελίδες Καυσίμου για φορητές εφαρμογές

Τα τελευταία χρόνια παρουσιάζεται αυξημένη τάση ανάπτυξης μικρών φορητών ηλεκτρονικών συσκευών με ολοκληρωμένες ενεργειακές μονάδες, όπως είναι οι φορητοί υπολογιστές, τα σημειωματάρια, τα κινητά και ασύρματα τηλέφωνα, οι τηλεοράσεις κ.τ.λ. Η αύξηση του χρόνου λειτουργίας των συσκευών, η εξοικονόμηση χώρου καθώς και η λειτουργία σε χαμηλές θερμοκρασίες αποτελούν ορισμένα από τα πλεονεκτήματα των συστημάτων αυτών έναντι των συμβατικών.

Οι κυψελίδες καυσίμου που θεωρούνται καταλληλότερες για εφαρμογή σε φορητές ενεργειακές μονάδες είναι αυτές που λειτουργούν σε χαμηλή θερμοκρασία και απαιτούν για τη λειτουργία τους μικρή κατανάλωση ενέργειας. Η επιλογή αυτή γίνεται λόγω του περιορισμένου χώρου στις μικρές ηλεκτρονικές συσκευές και της ανάγκης για χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας (επίτευξη θερμοκρασίας περιβάλλοντος) για λόγους ασφάλειας. Έτσι, χρησιμοποιείται η κυψελίδα καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEMFC) καθώς και η κυψελίδα άμεσης τροφοδοσίας μεθανόλης (DMFC) και αιθανόλης (DAFC), με την πρώτη να υπερτερεί λόγω της ευέλικτης δυνατότητας σχεδιασμού. Τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται είναι το καθαρό υδρογόνο αλλά και καύσιμα που έχουν ως βασικό στοιχείο τον άνθρακα (H/C, αλκούλες), εφόσον υποστούν κατάλληλη αναμόρφωση. Χρησιμοποιώντας μεθανόλη σαν καύσιμο παράγεται λιγότερη ενέργεια και αυτός είναι ο λόγος που χρησιμοποιείται σε συσκευές οι οποίες δεν απαιτούν υψηλό ποσοστό ενέργειας. Πολλές εταιρίες όπως είναι η Antig Technology, η Millennium Cell και η IBM παρουσίασαν διάφορα φορητά συστήματα όπως CD-ROM και φορητούς υπολογιστές με χρήση μοντέλων κυψελίδων καυσίμου.



Σχήμα 2.12 Κυψελίδα καυσίμου με καύσιμη μεθανόλη, κατευθείαν συνδεδεμένο στον υπολογιστή. Δίνει μέγιστη ισχύ 20W και διαρκεί περίπου 5 ώρες με 50cc και 10ώρες με 100cc καύσιμο μεθανόλη υψηλής συγκέντρωσης.

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ

2.10 Κυψελίδες καυσίμου ηλεκτρολύτη στερεών οξειδίων (Solid Oxide Fuel Cell-SOFC)

Οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη αποτελούν, μέχρι σήμερα, τα πιο αποδοτικά συστήματα απευθείας μετατροπής της χημικής ενέργειας των καυσίμων σε ηλεκτρική ενέργεια. Τα SOFCs αποτελούν την πρώτη από τις περιβαλλοντικά φιλικές τεχνολογίες που αναπτύχθηκαν με σκοπό την βελτίωση των ενεργειακών συστημάτων [15]. Τα κυριότερα πλεονεκτήματά τους είναι τα εξής [16]:

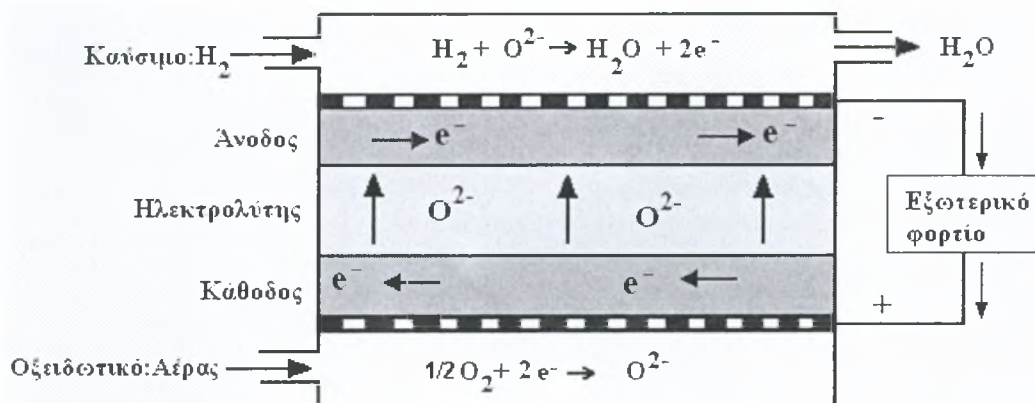
- Παρουσιάζουν υψηλή απόδοση κατά την χρήση υδρογονανθράκων ως καύσιμα. Εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας τους, οι κυψελίδες SOFCs μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνδυασμένο κύκλο παραγωγής ισχύος (για παράδειγμα SOFC-GT).
- Κατασκευάζονται από απλά κεραμικά υλικά τα οποία δεν περιλαμβάνουν κινητά μέρη ή υγρούς ηλεκτρολύτες, οι οποίοι είναι επιρρεπείς στην διάβρωση.
- Η διαδικασία κατασκευής τους βασίζεται σε γνωστό εξοπλισμό που είναι ευρέως διαθέσιμος και αποδεδειγμένος στην παρασκευή ηλεκτρονιακών κεραμικών συστατικών. Δεν απαιτείται η χρήση ακριβών καταλυτών για την λειτουργία τους και ενδείκνυται η απευθείας λειτουργία τους με μεθάνιο και φυσικό αέριο, με τα οποία αποτρέπεται η χρήση ακριβής και δύσκολης αναμόρφωσης καυσίμου, που ως σκοπό έχει τον σχηματισμό καθαρού υδρογόνου.
- Παρουσιάζουν χαμηλές εκπομπές αερίων και θορύβου. Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας τους, οδηγεί σε μεγάλη απόρριψη θερμότητας, γεγονός που επιτρέπει πληθώρα εφαρμογών .

Οι εταιρίες που ασχολούνται κυρίως με την εμπορευματοποίηση των κυψελίδων SOFC είναι οι Siemens-Westinghouse, Sulzer (Ελβετία), Global Thermoelectric (Καναδάς) κ.α. Στην Ελβετία η πρώτη μονάδα 100 kWe SOFC τέθηκε σε λειτουργία στο τέλος του 1997.

2.10.1 Αρχή λειτουργίας των SOFCs

Η αρχή λειτουργίας των SOFCs φαίνεται στο Σχ. 2.13. Μια τυπική κυψελίδα τύπου SOFC αποτελείται κυρίως από δύο πορώδη ηλεκτρόδια, τα οποία χωρίζονται από έναν ιοντικά αγωγίμο ηλεκτρολύτη. Το οξειδωτικό ανάγεται στην κάθοδο και το καύσιμο οξειδώνεται στην άνοδο. Η διαφορά του ηλεκτροχημικού δυναμικού του O^{2-} στα δύο ηλεκτρόδια αποτελεί την ωθούσα δύναμη για κίνηση των ιόντων του οξυγόνου μέσω του ηλεκτρολύτη. Τα ιόντα του οξυγόνου που σχηματίζονται από την αναγωγή του οξυγόνου στην κάθοδο, μετακινούνται μέσω του ηλεκτρολύτη προς την άνοδο, όπου και αντιδρούν με το υδρογόνο προς σχηματισμό νερού και ηλεκτρονίων [15]. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται στα ηλεκτρόδια, σε μία

απόσταση μικρότερη των 10-20 μm από την επιφάνεια του ηλεκτρολύτη ενώ η περιοχή αυτή είναι γνωστή σαν ζώνη δράσης. Το τμήμα του ηλεκτροδίου που υπερβαίνει αυτό το πάχος, αποτελεί τον συλλέκτη ρεύματος και πρέπει να είναι πορώδες, ώστε να επιτρέπεται η είσοδος του αερίου στην ζώνη δράσης. Ο ηλεκτρολύτης, από την άλλη μεριά, πρέπει να είναι μη περατός ώστε να αποφεύγεται η απευθείας ανάμιξη και η καύση των αερίων, ενώ κατά κύριο λόγο είναι κεραμικός όπως επίσης και τα ηλεκτρόδια.



Σχήμα 2.13 Κυψελίδα καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη SOFC [16].

Κάτω από συνθήκες λειτουργίας, η κυψελίδα παράγει ρεύμα για όσο διάστημα τα αντιδρώντα τροφοδοτούνται στα ηλεκτρόδια. Σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος το δυναμικό δίνεται από την εξίσωση του Nernst, η οποία συσχετίζει την μερική πίεση του οξυγόνου στα δύο ηλεκτρόδια [16]:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{O_2}(\text{κάθοδος})}{P_{O_2}(\text{άνοδος})} \right) \quad (2.18)$$

Επομένως, οι κυψελίδες πρέπει να συνδέονται σε συστοιχίες, ώστε να επιτυγχάνονται υψηλότερες τιμές δυναμικού, ενώ ο αριθμός των απαιτούμενων κυψελίδων για μία συστοιχία εξαρτάται από την επιθυμητή ισχύ.

2.10.2 Υλικά των SOFCs

Τα βασικά συστατικά μιας κυψελίδας στερεού ηλεκτρολύτη, όπως αναφέρθηκε και στο 2^ο Κεφάλαιο, είναι ο ηλεκτρολύτης, η άνοδος, η κάθοδος και τα υλικά διασύνδεσης, τα οποία θα πρέπει να χαρακτηρίζονται από τις ακόλουθες ιδιότητες [16]:

- Κατάλληλη ηλεκτρική αγωγιμότητα που απαιτείται για τα διάφορα συστατικά των κυψελίδων, προκειμένου να επιτελούν τις επιμέρους λειτουργίες τους

- Επαρκή χημική και δομική σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες κατά την διάρκεια της λειτουργίας της κυψελίδας
- Ελάχιστη δραστηριότητα και διάχυση μεταξύ των διάφορων συστατικών της κυψελίδας
- Περίπου ίσους συντελεστές θερμικής διαστολής μεταξύ των διάφορων συστατικών της κυψελίδας

Επιπρόσθετα, κατά την κατασκευή της κυψελίδας, η αλληλουχία των διεργασιών είναι τέτοια, ώστε να αποφεύγεται η αλληλεπίδραση μεταξύ των συστατικών και να ελαχιστοποιείται το κόστος.

2.10.3 Κάθοδος

Η κάθοδος λειτουργεί σε οξειδωτικό περιβάλλον αέρα ή οξυγόνου σε θερμοκρασία περίπου 1000° C, όπου και συμμετέχει η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου [16]:



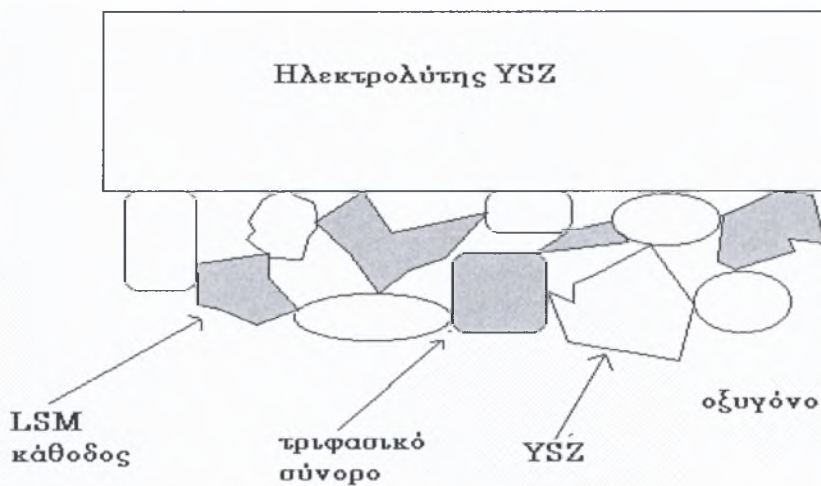
Το οξυγόνο στην αέρια φάση ανάγεται σε ιόντα οξυγόνου, καταναλώνοντας δύο ηλεκτρόνια. Η κάθοδος σε μία κυψελίδα στερεών οξειδίων πρέπει να πληρεί τις ακόλουθες προϋποθέσεις [16]:

- Υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα
- Επαρκή χημική και δομική σταθερότητα σε συνθήκες παρασκευής και λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου.
- Συμβατότητα θερμικής διαστολής μεταξύ των συστατικών της κυψελίδας.
- Συμβατότητα και ελάχιστη αντιδραστικότητα με τον ηλεκτρολύτη και τα υλικά της διασύνδεσης, με την οποία η κάθοδος έρχεται σε επαφή.
- Επαρκές πορώδες, ώστε να επιτυγχάνεται η μεταφορά των μορίων οξυγόνου από την αέρια φάση στην διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ ηλεκτρολύτη και
- Χαμηλό κόστος.

Στα αρχικά στάδια της ανάπτυξης των SOFCs χρησιμοποιήθηκε η πλατίνα σαν υλικό της καθόδου. Το κόστος της όμως είναι αρκετά υψηλό με αποτέλεσμα να μην ενδείκνυται η χρήση της για πρακτικές εφαρμογές. Το ενδιαφέρον αργότερα επικεντρώθηκε σε φτηνότερους περοβσκίτες, οι οποίοι πληρούσαν τις επιθυμητές ιδιότητες. Το 1969, ο Tedmon και οι συνεργάτες του μελέτησαν τον περοβσκίτη LaCoO_3 και βρήκαν ότι η αρχική του απόδοση ήταν αρκετά ικανοποιητική. Με την πάροδο του χρόνου όμως, παρατηρήθηκε υποβάθμιση της λειτουργίας του, λόγω αλληλεπίδρασης με τον ηλεκτρολύτη YSZ [15]. Αργότερα, χρησιμοποιήθηκε

ο περοβσκίτης LaMnO_3 , κατάλληλα εμπλουτισμένος με στοιχεία των αλκαλικών γαιών. Η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του οφείλεται στην μεταπήδηση μεταξύ σθένους +3 και +4 του Mn και αυξάνεται ύστερα από τον εμπλουτισμό του με ένα δισθενές ιόν (π.χ. ασβέστιο ή στρόντιο) και μάλιστα ο περοβσκίτης LaMnO_3 έχει αποδειχθεί πως ικανοποιεί τις απαιτήσεις για μια κάθοδο υψηλής απόδοσης. Επιπλέον, οι έρευνες που αφορούν στην αντιδραστικότητα και στη διάχυση μεταξύ του LaMnO_3 και του ηλεκτρολύτη ζirkονίας σταθεροποιημένης σε ύττρια, έχουν δείξει ότι υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ αυτών των δύο υλικών στους 1000°C [17, 18].

Για κυψελίδες SOFC ενδιάμεσων θερμοκρασιών (IT-SOFCs), μία σύνθετη κάθοδος αποτελούμενη από LaMnO_3 εμπλουτισμένο με στρόντιο (LSM) και η ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια (YSZ) παρουσιάζουν αρκετά καλή απόδοση.



Σχήμα 2.14 Τριφασικό σύνορο στην διεπιφάνεια καθόδου/ ηλεκτρολύτη [15].

2.10.4 Φυσικές και φυσικοχημικές ιδιότητες των καθόδων από περοβσκίτη

➤ Κρυσταλλική δομή, στοιχειομετρία οξυγόνου και σταθερότητα σθένους

Η δομή του περοβσκίτη έχει την στοιχειομετρία ABO_3 . Πιο συγκεκριμένα αποτελείται από μεγάλα κατιόντα, A^{n+} , μικρά κατιόντα, $\text{B}^{(6-n)+}$, και ιόντα οξυγόνου, O^{2-} , όπου το n είναι το θετικό φορτίο στα ιόντα του A. Τα κατιόντα $\text{B}^{(6-n)+}$ περικυκλώνονται από έξι ιόντα οξυγόνου, ενώ τα κατιόντα A^{n+} από δώδεκα. Η γεωμετρία των κατιόντων και των ανιόντων μετρείται με το συντελεστή ανοχής Goldschmidt που δίνεται από την παρακάτω σχέση [15]:

$$t = \frac{(r_A + r_o)}{\left[\frac{1}{2^2} (r_B + r_o) \right]} \quad (2.20)$$

όπου r_A , r_O και r_B είναι οι ενεργές ιοντικές ακτίνες των ιόντων A, B και O αντίστοιχα. Ο συντελεστής αυτός συνήθως υπολογίζεται από τις ενεργές ακτίνες του Shannon. Όταν η τιμή του συντελεστή είναι κοντά στην μονάδα, η δομή είναι η ιδανική κυβική. Σε άλλες περιπτώσεις έχουμε ορθορομβικές και ρομβοεδρικές δομές. Ο μη ντοπαρισμένος στοιχειομετρικός περοβσκίτης LaMnO_3 παρουσιάζει ορθορομβική δομή στους 25°C και ρομβοεδρική στους 600°C . Η θερμοκρασία της κρυσταλλογραφικής μετατροπής εξαρτάται έντονα από την στοιχειομετρία του οξυγόνου και φυσικά από το μέσο σθένος του μαγγανίου, ενώ με την αύξηση της συγκέντρωσης του οξυγόνου, μειώνεται απότομα η θερμοκρασία της μετατροπής.

➤ Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Οι περοβσκίτες τύπου LaMnO_3 παρουσιάζουν εγγενή αγωγιμότητα τύπου p εξαιτίας των μεταβολών στο σθένος του Mn. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα σε αυτά τα υλικά είναι μεγαλύτερη από 10S cm^{-1} στους 700°C και αυξάνεται αντικαθιστώντας το La^{3+} με άλλα κατιόντα μικρότερου σθένους, όπως $(\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+})$. Γενικότερα, έχει αποδειχθεί πως το ασβέστιο και το στρόντιο ντοπαρισμένα σε LaMnO_3 , βελτιώνουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα σε σχέση με άλλα υλικά που χρησιμοποιούνται. Όταν ένα ιόν La^{3+} αντικαθίσταται από ένα ιόν Sr^{2+} , δημιουργείται μία ηλεκτρονιακή οπή στην περιοχή του Mn^{3+} για να διατηρηθεί η ηλεκτροουδετερότητα, με αποτέλεσμα την αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας [15].



Η εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από την θερμοκρασία εκφράζεται από την παρακάτω σχέση [16]:

$$\sigma T = (\sigma T)^0 \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right] = A \left(\frac{h\nu}{k}\right)^0 c(1-c) \exp\left[-\frac{E_a}{kT}\right] \quad (2.22)$$

όπου $(\sigma T)^0$ και E_a είναι η προεκθετική σταθερά και η ενέργεια ενεργοποίησης αντίστοιχα. Η σταθερά c είναι η κατάληψη του φορέα στις πλευρές και ο όρος $c(1-c)$ δηλώνει την πιθανότητα της μεταπήδησης από την θέση που καταλαμβάνει ο φορέας στις ελεύθερες θέσεις.

➤ Θερμική διαστολή

Για να ελαχιστοποιηθούν οι τάσεις κατά την διάρκεια της κατασκευής και της λειτουργίας της κυψελίδας, η θερμική διαστολή της καθόδου θα πρέπει να είναι συμβατή με τα υπόλοιπα συστατικά της κυψελίδας, και ειδικότερα με τον ηλεκτρολύτη και την διασύνδεση. Ο συντελεστής της θερμικής διαστολής (TEC) του μη ντοπαρισμένου LaMnO_3 είναι

$11.2 \pm 0.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ σε ένα εύρος θερμοκρασιών 35-1000°C [19]. Ο Πίνακας 2.2 συνοψίζει τους συντελεστές του ντοπαρισμένου και μη LaMnO_3 [19, 20].

Πρόσφατα, οι Mori et.al [20] παρατήρησαν, μετά από σειρά πειραμάτων, μία περίεργη συμπεριφορά της θερμικής διαστολής, η οποία παρουσιάζει μία ανώμαλη εξάρτηση από τη συγκέντρωση. Επιπλέον παρατηρήθηκε μία υστέρηση στις καμπύλες της θερμικής διαστολής που οφείλεται στον θερμικό κύκλο

Πίνακας 2.2: Συντελεστές θερμικής διαστολής για διάφορους περοβσκίτες βασισμένους σε LaMnO_3 [19, 20].

Σύνθεση	Συντελεστής θερμικής διαστολής (10^{-6} K^{-1})
$\text{La}_{0.99}\text{MnO}_3$	11.2
$\text{La}_{0.94}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$	11.7
$\text{La}_{0.89}\text{Sr}_{0.10}\text{MnO}_3$	12
$\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_3$	12.4
$\text{La}_{0.69}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$	12.8
LaMnO_3	12.5
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$	11.2
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	11.3
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	11.8, 12.0
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	12.6
$\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$	10.6
$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$	10
$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	10.5
$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$	11.7

➤ Κάθοδοι για ενδιάμεσες θερμοκρασίας SOFC

Σε χαμηλές θερμοκρασίες, μειώνεται η ενεργότητα του καταλύτη για την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου στην κάθοδο. Υπάρχουν διάφοροι μέθοδοι για τη βελτίωση της κατάστασης αυτής στις ενδιάμεσες θερμοκρασίες (600-800°C). Μία λύση είναι η χρήση ίδιων υλικών με αυτά που χρησιμοποιούνται στους 1000°C, ώστε να εξασφαλίζεται μικρή θερμοκρασιακή εξάρτηση. Επιπλέον, έχουν γίνει προσπάθειες για χρήση μίας σύνθετης καθόδου (LSM+YSZ) με σχετική επιτυχία. Γενικότερα παρατηρείται εξάρτηση από την θερμοκρασία και μάλιστα μειώνοντας την θερμοκρασία, οι καταλύτες χάνουν την δράση τους. Αν και είναι αρκετά δύσκολη η επίτευξη καλής απόδοσης με σύνθετες καθόδους, γενικότερα ισχύει ότι:

- Κάποιες σύνθετες κάθοδοι παρουσιάζουν ικανοποιητική απόδοση ακόμα και σε θερμοκρασίες κάτω των 800 °C.
- Οι κύριες ηλεκτροχημικές ενεργές περιοχές εντοπίζονται στη διασύνδεση μεταξύ του ηλεκτρολύτη και της καθόδου, αν και τα τριφασικά όρια διασκορπίζονται κατά μήκος της καθόδου. Η παρουσία σωματιδίων YSZ στην κάθοδο διευκολύνει την εμφάνισή τριφασικών ορίων στην διασύνδεση.
- Η παρουσία YSZ στην κάθοδο αυξάνει το χρόνο παραμονής του οξυγόνου στην κάθοδο, χωρίς όμως να συνεισφέρει στην μετακίνηση του αζώτου από τις ηλεκτροχημικά ενεργές περιοχές όταν χρησιμοποιούμε αέρα για οξειδωτικό.

Στόχος είναι να βρεθούν εναλλακτικά υλικά, τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως κάθοδοι με υψηλή καταλυτική δράση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και ειδικά κάθοδοι σταθεροποιημένες με κοβάλτιο. Η υψηλή ενεργότητα καθώς και η μεγάλη ιοντική αγωγιμότητα του κοβαλτίου το καθιστούν καταλληλότερο από το υπερμαγγανικό λανθάνιο. Επιπλέον, για να μειωθεί η θερμική διαστολή χρησιμοποιούμε αλκαλικά υποκατάστατα.

2.10.5 Ηλεκτρολύτες

Οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη βασίζονται στην αρχή ενός ηλεκτρολύτη αγωγού ιόντων, μέσω του οποίου μεταφέρονται τα ιόντα του οξυγόνου (O^{2-}) από την κάθοδο (αέριο ηλεκτρόδιο) στην άνοδο (ηλεκτρόδιο καυσίμου). Εκεί αντιδρούν με το καύσιμο (H_2 , CO) και παράγουν ηλεκτρικό ρεύμα. Οι ηλεκτρολύτες οφείλουν να παρουσιάζουν ορισμένα χαρακτηριστικά όπως είναι:

- Υψηλή ιοντική αγωγιμότητα.
- Μηδαμινή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα.
- Χημική σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες και σε αναγωγικό ή οξειδωτικό περιβάλλον.
- Χρήση κατάλληλων υλικών με σκοπό την ελαχιστοποίηση του κόστους.
- Συμβατότητα θερμικής διαστολής με τα ηλεκτρόδια και τα άλλα στοιχεία της κυψελίδας για την αποφυγή αστοχιών και ρωγμών κατά τη λειτουργία.

➤ Αγωγοί ιόντων βασισμένοι σε οξείδια ζιρκονίας-δημήτριας

Η ζιρκονία παρουσιάζει πολυμορφική δομή. Έχει μονοκλινική μορφή σε θερμοκρασία δωματίου, αλλάζει σε τετραγωνική στους 1170°C και σε κυβική φθοριτική δομή στους 2370°C. Η προσθήκη ύττριας, σταθεροποιεί την φθοριτική και τετραγωνική φάση σε θερμοκρασία δωματίου, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την συγκέντρωση των οξειδίων.

Η ζirkονία σταθεροποιημένη σε ύττρια (YSZ), που χρησιμοποιείται ευρέως στα SOFCs, παρουσιάζει αγωγιμότητα της τάξης του 0.14S cm^{-1} στους 1000°C . Η ζirkονία σταθεροποιημένη με σκάνδια (SSZ) έχει μεγαλύτερη αγωγιμότητα και μάλιστα η τιμή της στους 780°C αντιστοιχεί στους 1000°C για την YSZ. Στις ενδιάμεσες θερμοκρασίας κυψελίδες τύπου SOFC χρησιμοποιείται ιδιαίτερα ο ηλεκτρολύτης SSZ. Η ντοπαρισμένη δημήτρια, από την άλλη μεριά, έχει προταθεί σαν εναλλακτικός ηλεκτρολύτης για χαμηλής θερμοκρασίας SOFCs [21, 23]. Εμφανίζει την ίδια φθοριτική δομή με την σταθεροποιημένη ζirkονία, ενώ η αγωγιμότητα της εξαρτάται από το μέσο του ντοπαρίσματος και την συγκέντρωσή του. Οι αγωγοί ιόντων οξειδίου βασισμένοι σε δημήτρια παρουσιάζουν φτωχή ιοντική αγωγιμότητα σε υψηλές μερικές πιέσεις του οξυγόνου.

Έτσι, κατά την διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών πολλά οξείδια έχουν εξεταστεί για ηλεκτρολυτικά υλικά των SOFCs. Τα συστατικά της ζirkονίας αποτελούν τους καλύτερους ηλεκτρολύτες εξαιτίας της καλής τους σταθερότητας σε αναγωγικό περιβάλλον, καθώς και της ιοντικής και ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας που εμφανίζουν κάτω από τους 800°C . Η χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας, χρησιμοποιώντας λεπτούς YSZ ηλεκτρολύτες, είναι οι 700°C . Η ζirkονία ντοπαρισμένη με σκάνδια παρουσιάζει μεγαλύτερη αγωγιμότητα από την YSZ και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες εφόσον η τιμή της το επέτρεπε. Οι ηλεκτρολύτες βασισμένοι σε δημήτρια μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε θερμοκρασίες μικρότερες των 550°C . Για λειτουργία σε υψηλότερες θερμοκρασίες, έχει προταθεί ένα διπλό στρώμα ηλεκτρολύτη με ένα λεπτό στρώμα YSZ σε GCO, με σκοπό να αποφευχθούν οι απώλειες ηλεκτρονιακού ρεύματος.

➤ *Ηλεκτρολύτες δομημένοι με περοβσκίτες*

Εκτός από τους ηλεκτρολύτες που είναι δομημένοι με φθόριο (ζirkονία, δημήτρια) υπάρχουν και τα οξείδια με μη-φθοριτική δομή, τα οποία χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές για SOFC. Αυτοί περιλαμβάνουν περοβσκίτες όπως είναι το γαλλικό λανθάνιο (LaGaO_3) και σε μικρότερο βαθμό το τιτανικό ασβέστιο (CaTiO_3).

Οι περοβσκίτες περιγράφονται από το γενικό τύπο ABO_3 που συνιστά μία πληθώρα συστατικών με σημαντικές εφαρμογές στις κυψελίδες τύπου SOFC. Εξαιτίας της μεγάλης σταθερότητας της κρυσταλλικής δομής και της ποικιλίας των κατιόντων, έχουν πολλές εφαρμογές. Αρκετοί εμφανίζουν ιοντική και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα και χρησιμοποιούνται σαν ηλεκτρόδια στα SOFC [24]. Μερικοί ιοντικά αγωγοί περοβσκίτες είναι οι εξής:

- LaAlO_3
- LaGaO_3 ντοπαρισμένο με Ca, Sr και Mg
- LaGaO_3 ντοπαρισμένο με μεταβατικά συστατικά

Όσον αφορά στους περοβσκίτες, ο πιο διαδεδομένος είναι ο LaGaO_3 ντοπαρισμένος με Sr και Mg. Άλλοι πιθανοί ανταγωνιστές είναι ο BaIn_2O_5 ντοπαρισμένος με Ce και La και ο $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{26}$.

2.10.6 Άνοδος

Το ηλεκτρόδιο του καυσίμου (άνοδος) πρέπει να τηρεί ορισμένες προϋποθέσεις:

- Σταθερότητα στο αναγωγικό περιβάλλον του καυσίμου
- Υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα
- Κατάλληλη διαπερατότητα, ώστε να επιτρέπεται η μεταφορά των προϊόντων οξείδωσης του καυσίμου μακριά από την διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη / ανόδου

Οι αναγωγικές συνθήκες που εμφανίζονται στη μεριά του καυσίμου (άνοδος) επιτρέπουν τη χρήση μετάλλων, όπως είναι το νικέλιο. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της εξαιρετικής καταλυτικής ιδιότητας του νικελίου να σπάει τους δεσμούς του υδρογόνου, της χαμηλής του δράσης με άλλα στοιχεία και του χαμηλού του κόστους [25]. Όμως εμφανίζονται αρκετά προβλήματα όταν το νικέλιο χρησιμοποιείται σαν υλικό της ανόδου. Για παράδειγμα η θερμική διαστολή του νικελίου είναι πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της YSZ. Επιπλέον, μπορεί να οξειδωθεί κατά την διάρκεια της λειτουργίας της κυψελίδας, προκαλώντας τη μείωση της διαπερατότητας της ανόδου. Η μήτρα της YSZ προστατεύει τα σωματίδια του νικελίου από την σκουριά και μειώνει την σταθερά της θερμικής διαστολής της ανόδου, φέρνοντάς τη πλησιέστερα στον ηλεκτρολύτη. Ένα ακόμα μειονέκτημα του νικελίου είναι η δραστηκότητα του κάτω από υψηλές μερικές πιέσεις του νερού. Το $\text{Ni}(\text{OH})_2$ σχηματίζεται και ασκεί μερική πίεση περίπου 10^{-6} atm στους 950°C [25]. Αυτό από μόνο του δεν αποτελεί μειονέκτημα, όμως εξαιτίας του συνεχούς περάσματος του αέριου καυσίμου, το σχηματιζόμενο $\text{Ni}(\text{OH})_2$ εξαλείφεται, μειώνοντας την μακροχρόνια σταθερότητα της ανόδου.

Το νικέλιο αποτελεί επίσης έναν αποδοτικό καταλύτη διάσπασης των υδρογονανθράκων κάτω από την επίδραση του άνθρακα. Ο σχηματισμός του άνθρακα μπορεί να επιφέρει επιβάρυνση με κανάλια αερίων, φυσική αποσύνθεση στη δομή του νικελίου και θρυμματισμό του πορώδους της ανόδου. Για όλους αυτούς τους λόγους, οι άνοδοι βασισμένοι σε νικέλιο δεν είναι κατάλληλοι για απευθείας λειτουργία σε φυσικό αέριο χωρίς τροποποίηση των καταλυτικών τους ιδιοτήτων. Παρόλα αυτά, σε μία κυψελίδα στερεών οξειδίων ένα κεραμικό μίγμα βασισμένο σε νικέλιο με ηλεκτρολύτη YSZ αποτελεί την πλέον διαδεδομένη άνοδο [26-31].

2.10.7 Εναλλακτικά υλικά ανόδου

Κατά την διάρκεια των τελευταίων χρόνων έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες να ανακαλυφθούν εναλλακτικά υλικά ανόδου και ειδικά μικτά αγώγιμα κεραμικά, όπως είναι η δημήτρια. Όσο το CeO_2 παρουσιάζει και ιοντική και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα σε αναγωγικό περιβάλλον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ανόδους χωρίς να σχηματίζει συστατικά [32]. Παρόλα αυτά, παρουσιάζει ένα μειονέκτημα που αφορά μία οξειδοαναγωγική αλλαγή του όγκου της δημήτριας, εξαιτίας μείωσης μέρους του Ce^{4+} σε Ce^{3+} κάτω από απελευθέρωση οξυγόνου από την κρυσταλλική δομή. Με μερικό ντοπάρισμα 10 mol% Gd η αλλαγή του όγκου της δημήτριας μειώνεται αλλά δεν εξαλείφεται [33].

Πρόσφατες έρευνες σε κυψελίδες SOFC, οι οποίες τροφοδοτούνται απευθείας με υδρογονάνθρακες, δείχνουν ότι χρησιμοποιούνται εναλλακτικά κεραμικά στοιχεία της ανόδου, όπως είναι η Ni-δημήτρια [34, 35] ή η Cu-δημήτρια [36, 38], όμως εμφανίζονται σημαντικοί περιορισμοί. Η NiCe δεν παρουσιάζει καλή εφαρμογή με τα καύσιμα των υδρογονανθράκων, καθώς η υψηλή περιεκτικότητα σε Ni (50%) δημιουργεί κόκκους. Παρόλα αυτά η απόδοσή της, με καύσιμο μεθάνιο και σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας (500°C), ήταν επιτυχής. Η CuCe παρουσιάζει καλή εφαρμογή με τα καύσιμα των υδρογονανθράκων καθώς ο χαλκός (Cu) δεν δημιουργεί κόκκους. Όμως ο χαλκός δεν είναι τόσο καλός ηλεκτροκαταλύτης όσο το νικέλιο. Επιπλέον ο χαλκός παρουσιάζει σχετικά χαμηλό σημείο τήξης και για αυτόν το λόγο δεν είναι συγκρίσιμος με άλλες λειτουργικές τεχνικές των SOFCs. Οι Liu et.al.[39] παρουσίασαν μία σύνθεση που περιέχει ένα μίγμα $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, που είναι ένας ηλεκτρονιακός αγωγός, και το $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ που είναι ένα ιοντικά αγώγιμο οξείδιο με περιεκτικότητα 4% σε νικέλιο. Σε αυτήν την σύνθεση της ανόδου, τα μεταλλικά στοιχεία αντικαθίστανται από ένα κεραμικό ηλεκτρονιακό αγωγό που δεν δημιουργεί κόκκους.

Με ένα οξείδιο να παίζει τον ρόλο του ηλεκτρονιακού αγωγού, το πλήθος των μεταλλικών καταλυτών μπορεί να μειωθεί αρκετά ώστε τελικά να εξαλειφθεί η δημιουργία κόκκων. Αυτή η σύνθεση εμφανίζει αποδόσεις συγκρινόμενες με αυτές των Ni-GDC με τροφοδοσία υδρογόνου και μεθανίου, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί το προπάνιο και το βουτάνιο σε αντίθεση με το Ni-GDC [39]. Επιπρόσθετα, η YSZ ντοπαρισμένη με Ti έχει ερευνηθεί διεξοδικά σαν υλικό ανόδου για τις κυψελίδες στερεού οξειδίου [40, 46]. Σε συνδυασμό με το νικέλιο, το υλικό αυτό δείχνει βελτιωμένη συμπεριφορά στην άνοδο σε σχέση με την σταθερά της θερμικής διαστολής και καλύτερη ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα από την YSZ, καθώς εμφανίζει μικρότερο ρυθμό υποβάθμισης στους 1000°C. Αυτή η υποβάθμιση αποδίδεται στην μικρότερη συσσώρευση των σωματιδίων του νικελίου από τα κεραμικά του νικελίου σε σύγκριση με τα κανονικά Ni/YSZ

κεραμικά [46]. Αρκετά υλικά περοβσκήτη που βασίζονται στον χρωμικό λανθάνιο και στο τιτανικό στρόντιο έχουν ερευνηθεί, με αφορμή το δυναμικό τους, σαν υλικά ανόδου στις κυψελίδες τύπου SOFC.

2.10.8 Υλικά διασύνδεσης

Το υλικό διασύνδεσης είναι τεράστιας σημασίας τόσο στην ηλεκτρική επαφή των κυψελίδων και όσο και στον διαχωρισμό των αντιδρώντων. Το γεγονός ότι πρέπει η διασύνδεση να είναι συμβατή με όλα τα στοιχεία της κυψελίδας, όπως και να είναι σταθερή σε σχέση με τα οξειδωτικά και τα αναγωγικά αέρια, θέτει αυστηρά κριτήρια για τα υλικά που πρέπει να χρησιμοποιηθούν. Οι απαιτήσεις αυτές σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος που πρέπει να επιτευχθεί περιορίζουν τις επιλογές για τα υλικά. Προέρχονται είτε από κεραμικά οξείδια τύπου περοβσκήτη βασισμένα σε σπάνιους χρωμίτες για θερμοκρασίες 900-1000°C ή από μεταλλικά κράματα για χαμηλότερες θερμοκρασίες. Οι προϋποθέσεις που πρέπει να τηρούν τα υλικά είναι:

- Υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα σε συνδυασμό με χαμηλή ιοντική αγωγιμότητα
- Χημική σταθερότητα του καυσίμου και των αερίων
- Θερμική διαστολή συμβατή με τα άλλα στοιχεία της κυψελίδας
- Υψηλή μηχανική αντοχή
- Υψηλή θερμική αγωγιμότητα
- Χημική σταθερότητα με τα υπόλοιπα στοιχεία της κυψελίδας
- Σταθερότητα σε οξειδωτικό και αναγωγικό περιβάλλον

Για λειτουργία σε θερμοκρασίες κάτω από 800°C, τα μόνα οξείδια που είναι συμβατά με αυτά τα κριτήρια είναι οι ντοπαρισμένοι χρωμίτες. Γενικότερα, η σύνθεση των συστημάτων (La, Sr, Ca) (Cr, Mg)O₃ αποτελεί την πιο διαδεδομένη επιλογή για υλικά διασύνδεσης. Αλλά και η σύνθεση του συστήματος (Y, Ca)CrO₃ παρουσιάζει ικανοποιητικές ιδιότητες. Αυτοί οι σπάνιοι χρωμίτες ικανοποιούν αρκετά από τα κριτήρια αλλά έχουν μεγάλο κόστος και παρουσιάζουν προβλήματα στην κατασκευή. Τα μεταλλικά υλικά είναι ευκολότερα στην κατασκευή και φτηνότερα από τα κεραμικά οξείδια όμως η διάρκεια ζωής τους, υπό συνθήκες λειτουργίας των SOFCs, δεν είναι ικανοποιητική.

➤ Κεραμικές διασυνδέσεις

Η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα για μία διασύνδεση πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 1 Scm⁻¹ στους 1000°C. Για να διατηρήσει το LaCrO₃ ή το YCrO₃ αυτό το επίπεδο της αγωγιμότητας, επιβάλλεται η χρήση ενός αποδεκτού ντοπαριστή. Κατά την έκθεση σε αναγωγικό περιβάλλον, όλα τα οξείδια

έχουν την τάση να σχηματίζουν κενές θέσεις οξυγόνων. Στην περίπτωση των οξειδίων τύπου - p, όπως είναι οι χρωμίτες Y και La, η απώλεια του οξυγόνου έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας. Αυτό που καθιστά τους χρωμίτες αξιόπιστα υλικά στις διασυνδέσεις είναι ότι σε θερμοκρασία 1000°C και πίεση 10^{-16} bar, παραμένουν σε απλή φάση και δε διαχωρίζονται. Το LaCrO_3 ντοπαρισμένο με Ca ή με Sr παρουσιάζει καλύτερη αγωγιμότητα και προτιμάται έναντι του LaCrO_3 ντοπαρισμένου με Mg.

Οι θερμικές αγωγιμότητες των στοιχείων των SOFCs είναι όλες της τάξης του 1.5-2 W/(mK) [47]. Αυτές είναι χαμηλές σε σύγκριση με τα 20 W/(mK) του ανοξειδωτού χάλυβα και τα 400 W/(mK) του χαλκού. Επιπλέον, η έκλυση θερμότητας αποτελεί ένα πρόβλημα που θα μπορούσε να δημιουργηθεί στον σχεδιασμό των SOFC και πραγματοποιείται κυρίως για υψηλές πυκνότητες ισχύος σε μονολιθικές και επίπεδες κυψελίδες SOFC.

Από την άλλη μεριά, η μηχανική αντοχή πολλών συστατικών του LaCrO_3 είναι μικρή σε σχέση με την YSZ. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως σε ατέλειες της δομής του, εξαιτίας ανομοιογενειών στην σύνθεση, όμως μπορούν να γίνουν κάποιες βελτιώσεις για να επιλυθεί το πρόβλημα.

Τέλος, υπάρχουν και οι μεταλλικές διασυνδέσεις, η χρήση των οποίων οφείλεται στην πτώση της θερμοκρασίας λειτουργίας από τους 900-1000°C στους 600-850°C. Τα πλεονεκτήματα τους έναντι στις αντίστοιχες κεραμικές είναι το χαμηλότερο κόστος, πλήθος επιλογών μεγέθους, καλύτερη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα και μηδενική σχεδόν αποτυχία εξαιτίας διαφορετικών συνθηκών κατά μήκος της διασύνδεσης. Τα περισσότερο γνωστά μεταλλικά υλικά διασύνδεσης είναι:

- Κράματα χρωμίου
- Σιδηρικά υλικά

Βιβλιογραφία

- [1] G. Hoogers, "Fuel Cell Technology Handbook", 2003.
- [2] Π. Τσιακάρας, Σημειώσεις στο μάθημα Προηγμένα Συστήματα Μετατροπής Ενέργειας, ΤΜΜΒ-ΠΘ, 2000.
- [3] M. Cifrain and K. V. Kordesch, Volume 127, Issues 1-2, 2004, p.234-242.
- [4] W. Vielstich, A. Lamm, H. U. Gasteiger, "Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications", Wiley Interscience, 2003.
- [5] A. Denim, P. Tsiakaras, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 26, Issue 10, October 2001, p.1103-1108.
- [6] Fuel Cell Handbook, EG&G services Parsons, Inc. Science Applications International Corporation, U.S. Department of Energy, Seven Edition, 2004.

- [7] Fuel Cell Handbook, EG&G Technical services, Inc. Science Applications International Corporation, Sixth Edition, 2002.
- [8] Y.A. Cengel, M.A. Boles, “Θερμοδυναμική για Μηχανικούς”, Τόμοι Α και Β, 3^η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, 1998.
- [9] P. R. Acharya, PHD Thesis, Office of Graduate Studies of Texas A&M University, August 2004.
- [10] D. Kammen, ER100-Energy & Society, Fuel Cells, Energy Storage and Hydrogen, 2001.
- [11] Π. Τσιακάρας, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 1993.
- [12] www.fuelcelltoday.com/FuelCellToday/IndustryInformationExternal//IndustryInformationDisplayArticle/0,1588,434,00.html.
- [13] www.fuel-cell-bus-club.com.
- [14] www.fuelcell.no
- [15] S.C. Singhal and K. Kendall, “High Temperature Solid Oxide Fuel Cells”, 2003.
- [16] M.M. Gonzalez Cuenca, PHD Thesis, Twente University Press, Netherlands, 2002.
- [17] S.K. Lau, and S.C. Singahl, Corrosion, Volume 85, 1985, p. 345.
- [18] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno and T. Kojima, Proceedings of the First International Symposium on SOFC, S.C. Singhal Ed., PV 89-11, The Electrochem. Soc, Pennington, Volume 242, 1989.
- [19] S. Srilomsak, D.P.Schilling and H.U. Anderson, in Solid Oxide Fuel Cell I, ed.S.C Singhal, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV 89-11,1989, p.129.
- [20] M. Mori και Y. Hiei, Solid Oxide Fuel Cell VI, eds. S.C Singhal και M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV 99-19,1999, p.347-354.
- [21] B.C.H. Steele, High Conductivity Solid Ionic Conductors, ed. T. Takahashi, World Scientific, Singapore, 1989.
- [22] T. Kudo, Y. Obayashi, J. Electrochem. Soc., Volume 123, 1976, p. 419.
- [23] H.L. Tuller, A. S. Nowick, J. Electrochem. Soc., Volume 122, 1975, p.255.
- [24] R.A. De Souza, J. A. Kilner, Solid State Ionics, Volume 106, 1998, p.175.
- [25] Gubner, H. Landes, J. Metzger, H. Seeg and R. Stübner, SOFC V, U. Stimming, S.C. Singahl, H. Tagawa and W. Lehnert Eds., PV97-40, The Electrochem. Soc, Pennington, Volume 540, 1997.
- [26] B.C.H. Steele, Nature, Volume 414, 2001, p. 345-352.
- [27] B. de Boer, PhD Thesis, University of Twente, The Netherlands, 1998.
- [28] S.C. Singhal, Solid State Ionics, Volume 135, 2000, p.305-313.
- [29] S. Primdahl, J.R. Hansen, L. Grahl-Madsen and P.H. Larsen, J. Electrochem. Soc., Volume 148 2001, p.74- 81.
- [30] A.L. Sauvet, J. Guindet and J. Fouletier, Ionics, Volume 5, 1999, p.150-155.
- [31] B.C.H. Steele, J. Materials Science, Volume 36, 2001, p.1053-1068.

- [32] O.A. Marina, C. Bagger, S. Primdahl and M. Mogensen, *Solid Oxide Fuel Cell*, Volume 123, 1999, p.199-208.
- [33] S. Primdahl, PhD Thesis, University of Twente, the Netherlands, 1999.
- [34] E.P. Murray, T. Tsai and S.A. Barnett, *Nature*, Volume 400, 1999, p.649.
- [35] E.P. Murray and S.A. Barnett, in *Solid Oxide Fuel Cells VI*, S.C. Singhal and M. Dokiya Eds, PV.
- [36] S.D. Park, J.M. Vohs and R.J. Gorte, *Nature*, Volume 404, 2000, p.625.
- [37] R.J. Gorte, S.D. Park, J.M. Vohs and C.H. Wang, *Adv. Mater.*, Volume 12, 2000, p.1465.
- [38] S.D. Park, R.J. Gorte and J.M. Vohs, *Appl. Catal. A*, Volume 200, 2000, p.55.
- [39] J. Liu, B.D. Madsen, Z. Ji and S.A. Barnett, *Electrochem. and Solid State Letters* 5, Volume 6, 2002, p.122-124.
- [40] P. Holtapples, J. Bradley, J.T.S. Irvine, A. Kaiser and M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.*, Volume 148, 2001, p.923-929.
- [41] M.T. Colomer, L.S.M. Traqueira, J.R. Jurado and F.M.B. Marques, *Materials Research Bulletin*, Volume 30, 1995, p.515-522.
- [42] J.T.S. Irvine, A.J. Feighery, D.P. Fagg and S. Garcia-Martin, *Solid State Ionics*, Volume 136-137, 2000, p.879-885.
- [43] A. Tsoga, A. Naoumidis and P. Nikolopoulos, *Acta Mater.*, Volume 444, Issue 9, 1996, p.3679-3692.
- [44] A. Kaiser, A.J. Feighery, D.P. Fagg and J.T.S. Irvine, *Ionics*, Volume 4, 1998, p.215-219.
- [45] K. Kobayashi, S. Yamaguchi, T. Higuchi, S. Shin and Y. Iguchi, *Solid State Ionics*, Volume 135, 2000, p.643-651.
- [46] D. Skarmoutsos, A. Tsoga, A. Naoumidis and P. Nikolopoulos, *Solid State Ionics*, Volume 135, 2000, p.439-444.
- [47] B.F. Flandermeyer, M. M. Nasrallah, D. M. Sparlin, H. U. Anderson, *High Temperature Sci.*, Volume 20, 1985, p.259.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Πειραματική Διάταξη

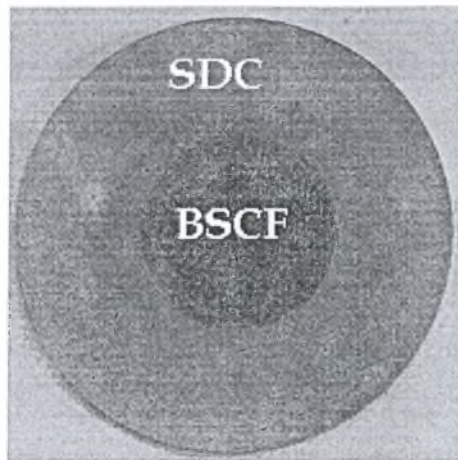
3.1 Εισαγωγή

Το συγκεκριμένο κεφάλαιο αναφέρεται στην πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας, οι οποίες αφορούν στην μελέτη κυψελίδας καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC) τύπου NiO/SDC/BSCF κατά την τροφοδοσία της με υδρογόνο. Αναλυτικότερα, περιγράφεται η πειραματική διαδικασία, η οποία περιλαμβάνει την παρασκευή της καθόδου BSCF και την κατασκευή της κυψελίδας καυσίμου. Στην συνέχεια γίνεται αναφορά στο σύστημα ροής των αερίων, στην ηλεκτρική εγκατάσταση, στον αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε και στο σύστημα ανάλυσης των προϊόντων. Τέλος περιγράφεται η διαδικασία αναγωγής του καταλύτη της ανόδου.

3.2 Περιγραφή Πειραματικής Διαδικασίας

3.2.1 Παρασκευή της σκόνης $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF)

Η σκόνη $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ παρασκευάστηκε με την συνδυασμένη μέθοδο κιτρικού άλατος και EDTA [1]. Τα άλατα $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, σε επιθυμητή αναλογία μορίων, διαλύθηκαν σε νερό, και έπειτα αναμείχθηκαν με EDTA-NH₃ και κιτρικό οξύ προκειμένου να δημιουργηθεί ένα διάλυμα με pH περίπου 5-6. Το διάλυμα στην συνέχεια θερμάνθηκε και εξατμίστηκε στους 70°C, μέχρι την δημιουργία ενός gel. Μετά από περαιτέρω εξάτμιση στους 110°C για 12 ώρες, το προαναφερθέν διάλυμα θερμάνθηκε αρχικά στους 500°C για 5 ώρες και έπειτα στους 950°C επίσης για 5 ώρες παρουσία αέρα, ώστε να σχηματιστεί η σκόνη $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$. Η σκόνη $Sm_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ (SDC) παράχθηκε με τον παρακάτω τρόπο [2]. Αρχικά παρασκευάστηκε ένα εύφλεκτο διάλυμα, το οποίο περιείχε νιτρικά μέταλλα (Sm, Ce) και κατά την καύση του παράγαγε μία κίτρινη στάχτη. Η τελευταία θερμάνθηκε παρουσία αέρα στους 700°C για 2 ώρες, ώστε να σχηματιστεί η σκόνη $Sm_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ (Σχ. 3.1).



Σχήμα 3.1 Κυψελίδα καυσίμου τύπου NiO/SDC/BSCF.

3.2.2 Κατασκευή της Κυψελίδας Καυσίμου

Το εμπορικό NiO και η παραγόμενη σκόνη SDC, αναμίχθηκαν με αναλογία βάρους 60:40 και στερεοποιήθηκαν με αλκοόλη και κατάλληλη ποσότητα από PVB για 2 ώρες. Μετά την ξήρανση και το κοσκίνισμα με τη χρήση ενός κοσκίνου 200 πλεγμάτων, το μίγμα πιέστηκε σε μία πρέσα με διάμετρο 25 mm και σε πίεση 80 MPa, για να κατασκευαστεί η άνοδος. Η σκόνη SDC τοποθετήθηκε στην επιφάνεια της ανόδου, συμπιέστηκε στα 100MPa και στη συνέχεια πυροσυσσωματώθηκε στους 1450°C για 5 ώρες σε περιβάλλον αέρα. Η κάθοδος αποτυπώθηκε στην άλλη πλευρά του λεπτού στρώματος SDC και μετά το σύστημα άνοδος - ηλεκτρολύτης - κάθοδος θερμάνθηκε στους 950°C για 2 ώρες. Η τελική κυψελίδα είχε τις εξής διαστάσεις: διάμετρος 21 mm, ολικό πάχος 0.8 mm, πάχος ηλεκτρολύτη 20 μm και επιφάνεια καθόδου 0.5 cm² [3].

3.3 Σύστημα ροής των αερίων

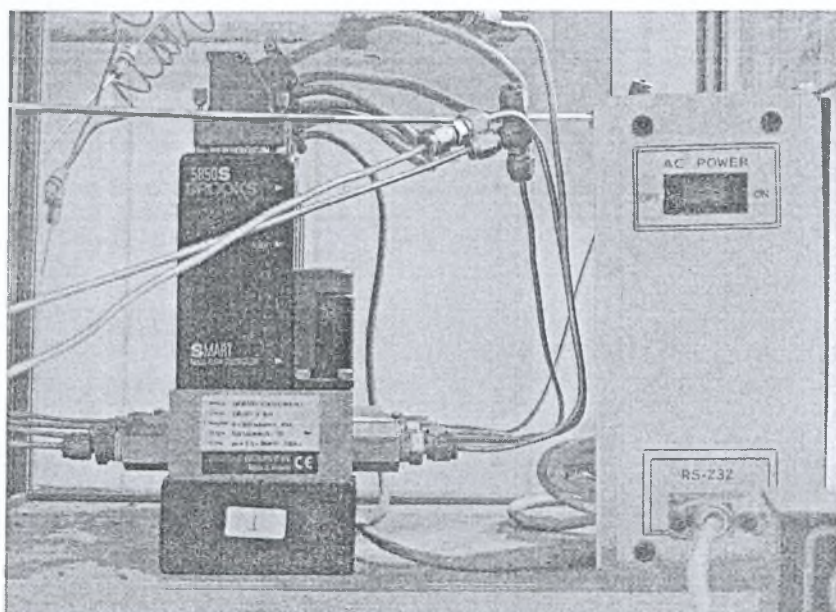
Το σύστημα ροής των αερίων που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα αποτελείται από τις παρακάτω συσκευές :

- Φιάλες αερίων, που χρησιμοποιήθηκαν για την παροχή των αντιδρώντων αερίων (υπό πίεση 200 atm).
- Χαλύβδινες σωληνώσεις 1/8", για την μεταφορά των αερίων αντιδρώντων.
- Ψηφιακά ροόμετρα μάζας, για τον έλεγχο της παροχής τροφοδοσίας της κυψελίδας καυσίμου.
- Κορεστής, για τον κορεσμό του αερίου H₂ με υδρατμούς (3% H₂O).
- Ροόμετρο φυσαλίδας, για τον χειροκίνητο έλεγχο της παροχής τροφοδοσίας

- Συμπυκνωτής, για τη συγκράτηση των υδρατμών του ρεύματος εξόδου πριν την είσοδο τους στους αναλυτές αερίων.

3.3.1 Ψηφιακά ροόμετρα μάζας

Κατά τη διάρκεια του πειράματος έγινε χρήση ψηφιακών ροόμετρων μάζας Brooks 5850S Smart Mass Flow Controllers, (Σχ. 3.2). Η επιλογή των ψηφιακών ροόμετρων έναντι των αναλογικών έγινε με γνώμονα την υψηλότερη ακρίβεια που παρέχουν στον έλεγχο ροής των αερίων και την δυνατότητα άμεσης σύνδεσής τους με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται ευκολία στη χρήση, αυτοματοποίηση της λειτουργίας και αποθήκευση των αποτελεσμάτων με χρήση κατάλληλου λογισμικού.



Σχήμα 3.2 Ψηφιακά ροόμετρα μάζας Brooks 5850S Smart Mass Flow Controllers.

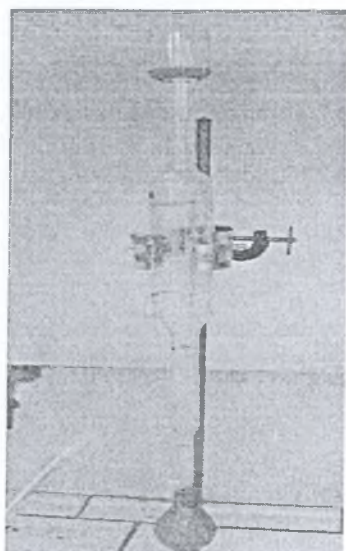
Το σύστημα του ψηφιακού ροόμετρου αποτελείται από έναν μετρητή ροής μάζας και έναν αναλογικό ρυθμιστή. Ο μετρητής της ροής μάζας χωρίζει τη ροή του αερίου μεταξύ ενός θερμικού αισθητήρα και ενός παρακαμπτήριου αγωγού, στον οποίο ρέει η κύρια μάζα του αερίου. Το ηλεκτρονικό σύστημα του μετρητή μάζας ενισχύει το σήμα του αισθητήρα και ρυθμίζει την έξοδο του. Ο αναλογικός ρυθμιστής αποτελείται από μία ηλεκτρομαγνητική βαλβίδα, η οποία περιλαμβάνει ηλεκτρονικό σύστημα για τη ρύθμιση της. Ο ρυθμιστής μετατοπίζει τη βαλβίδα για να επιτευχθεί η επιθυμητή ροή.

3.3.2 Συμπυκνωτής

Ο συμπυκνωτής είναι μια συσκευή η οποία χρησιμοποιείται για τη συγκράτηση των υδρατμών του ρεύματος εξόδου πριν την είσοδο του στους αναλυτές αερίων. Το ενδεχόμενο εισόδου των υδρατμών στους αναλυτές αερίων θα είχε ως αποτέλεσμα τη λήψη λανθασμένων αποτελεσμάτων, καθώς και την πιθανή βλάβη των συσκευών. Ο συμπυκνωτής είναι τοποθετημένος μέσα σε καταψύκτη, ώστε να διατηρείται σε θερμοκρασία -10°C περίπου.

3.3.3 Ροόμετρο φυσαλίδας

Το ροόμετρο φυσαλίδας είναι η συσκευή που χρησιμοποιείται για τον χειροκίνητο υπολογισμό της



ογκομετρικής παροχής του αντιδρώντος μίγματος. Τοποθετείται στο τέλος των σωληνώσεων ροής των αερίων, πριν την εξαγωγή τους στην ατμόσφαιρα από τον απαγωγό. Στα τοιχώματα, στο κάτω μέρος της γυάλινης αυτής κυλινδρικής συσκευής, έχει τοποθετηθεί μια λαστιχένια 'φούσκα', η οποία γεμίζεται με σαπουνόνερο (Σχ. 3.3). Καθώς το αέριο μίγμα εισέρχεται στη συσκευή, δημιουργείται φυσαλίδα η οποία παρασύρεται προς την έξοδο. Η διαδρομή της φυσαλίδας μεταξύ των διαγραμμίσεων που υπάρχουν στα τοιχώματα του δοχείου (η οποία αντιστοιχεί σε όγκο 9 cm^3) χρονομετρείται και με αυτόν τον τρόπο υπολογίζεται η ογκομετρική παροχή.

Σχήμα 3.3 Ροόμετρο φυσαλίδας.

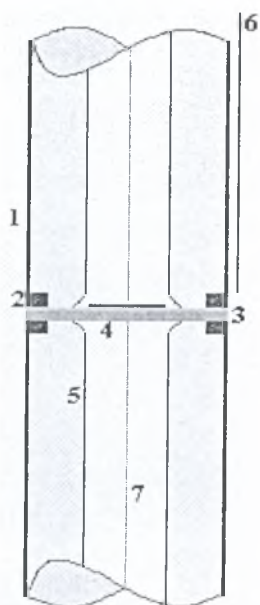
3.4 Σύστημα αντιδραστήρα

Το σύστημα του αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα αποτελούταν από τις παρακάτω συσκευές:

- Αντιδραστήρα.
- Ηλεκτρικό φούρνο μέγιστης θερμοκρασίας λειτουργίας 1000°C .
- Ρυθμιστή ηλεκτρικής τάσης (Variac Regulating Transformer), για την τροφοδοσία του φούρνου.
- Ρυθμιστή θερμοκρασίας (PID Controller, JUMO dTRON 04.1) για την ρύθμιση της θερμοκρασίας στον ηλεκτρικό φούρνο.
- Θερμοστοιχεία τύπου K, για συνεχή έλεγχο της θερμοκρασίας.

3.4.1 Αντιδραστήρας

Η κυψελίδα καυσίμου που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων είχε ως βάση την άνοδο, η οποία αποτελούταν από οξείδιο του νικελίου (NiO) και δημήτρια ντοπαρισμένη με σαμάρια (SDC). Πάνω στην άνοδο κατασκευάστηκε ο ηλεκτρολύτης από δημήτρια ντοπαρισμένη με σαμάρια (SDC) και πάνω στον ηλεκτρολύτη η κάθοδος $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF). Το κελί ήταν κυκλικής διατομής, με τις παρακάτω διαστάσεις: η διάμετρος του ήταν 21.0 mm, το ολικό του πάχος 0.8 mm, το πάχος του ηλεκτρολύτη 20 μm και η επιφάνεια της καθόδου ήταν 0.5 cm^2

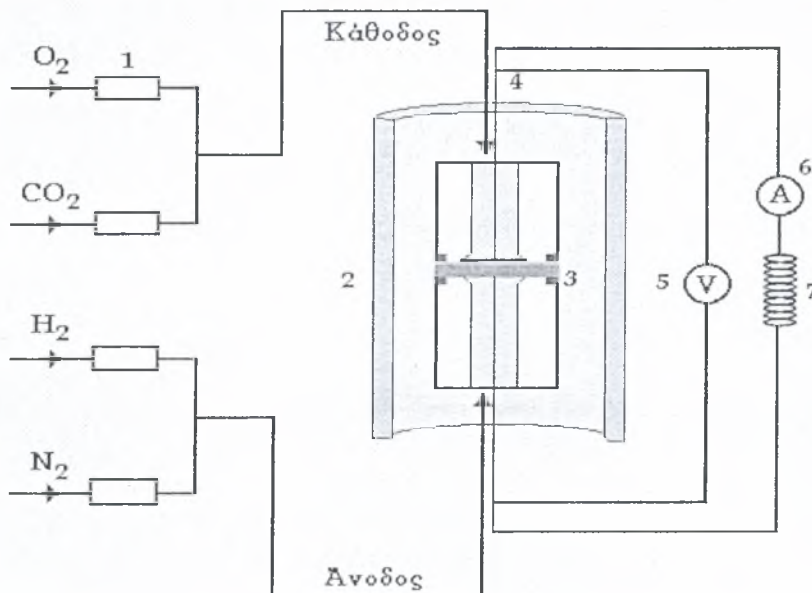


1. Σωλήνας αλουμίνιας
2. Υλικό ασφαλείας για στεγανότητα
3. Κελί (single cell)
4. Μεταλλικό πλέγμα Ag για συλλογή ηλεκτρονίων
5. Σωλήνας quartz
6. Θερμοστοιχείο
7. Μεταλλικό σύρμα Ag

Σχήμα 3.4 Σύστημα αντίδρασης διπλού θαλάμου(double chamber) του κελιού.

Η άνοδος και η κάθοδος της κυψελίδας βρισκόταν σε επαφή με μεταλλικά πλέγματα αργύρου τα οποία ήταν τυλιγμένα πάνω σε δύο κυλινδρικούς σωλήνες τύπου quartz. Τα πλέγματα του αργύρου χρησιμοποιήθηκαν ως συλλέκτες ηλεκτρονίων. Μέσα από τους σωλήνες quartz, υλικό το οποίο έχει επιλεχθεί λόγω της αντοχής του σε υψηλές θερμοκρασίες, περνούσαν τρία μεταλλικά σύρματα αργύρου. Αυτά ερχόταν σε επαφή με το μεταλλικό πλέγμα και έκλειναν το εξωτερικό κύκλωμα (Σχ. 3.4). Οι σωλήνες quartz χρησιμοποιήθηκαν και για την τροφοδοσία του κελιού. Στην άνοδο του κελιού τροφοδοτούταν καύσιμο (H_2), ενώ στην κάθοδο καθαρό οξυγόνο ή μίγμα οξυγόνου/διοξειδίου του άνθρακα (O_2 / CO_2).

Το συνολικό σύστημα που αποτελούταν από το ηλεκτροχημικό κελί και τους δύο σωλήνες αλουμίνας, τοποθετήθηκε μέσα σε ηλεκτρικό φούρνο όπως φαίνεται στο Σχ. 3.5.



Σχήμα 3.5 Σχηματική μορφή του συστήματος λειτουργίας του κελιού SOFC: (1) ψηφιακά ροόμετρα μάζας, (2) φούρνος (3) αντιδρών σύστημα (4) σύρματα από άργυρο (5) βολτόμετρο (6) αμπερόμετρο (7) αντίσταση.

3.5 Σύστημα ανάλυσης

Η ποσοτική και ποιοτική ανάλυση των αντιδρώντων και προϊόντων της ηλεκτροχημικής αντίδρασης πραγματοποιήθηκε με την χρήση των παρακάτω οργάνων:

- Φασματογράφος μάζας
- Αναλυτές αερίων
- Ηλεκτροχημικός σταθμός

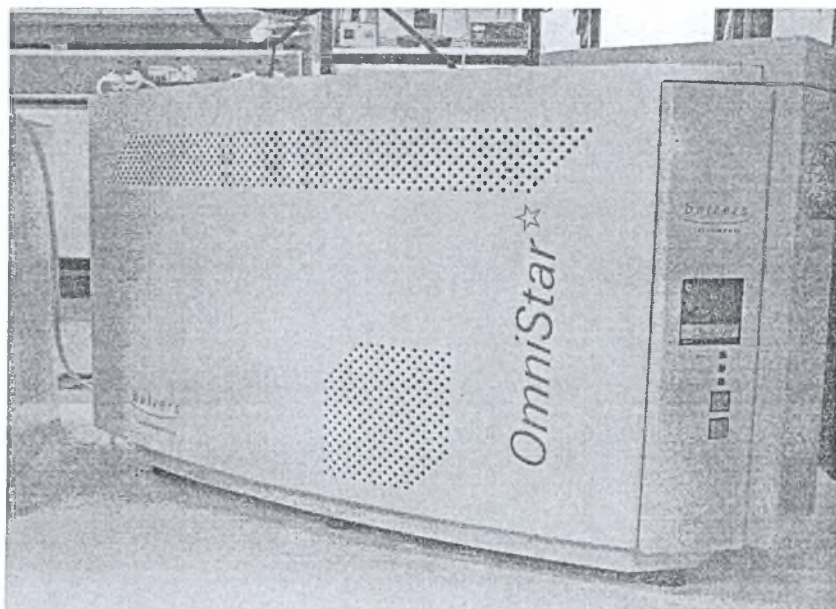
3.5.1 Φασματογράφος μάζας

Η φασματογραφία μάζας βασίζεται στην τεχνική του ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού των χημικών ενώσεων. Στηρίζεται στον διαχωρισμό των μαζών φορτισμένων σωματιδίων με τη χρήση κατάλληλης διάταξης. Ο ιονισμός των μορίων γίνεται με τρεις τεχνικές:

- Ηλεκτρονιακή πρόσκρουση με ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια σε ηλεκτρικό πεδίο.
- Φωτοϊονισμό με την βοήθεια φωτός στην υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.
- Χημικό ιονισμό μέσω κρούσεως με άλλα ιόντα.

Η μοριακή μάζα προσδιορίζεται με μεγαλύτερη ευκολία με τη λήψη του κατιόντος της χημικής ένωσης, γεγονός που προϋποθέτει την επιβιωσιμότητα του συγκεκριμένου κατιόντος. Επιπρόσθετα, όταν υφίσταται ανάλυση χημικών ενώσεων με ίδιο μοριακό βάρος ή ισομερών, οι πληροφορίες για την δομή των χημικών ενώσεων λαμβάνονται από την διάσπαση του αρχικού ιόντος σε ιόντα μικρότερης μάζας. Ο φασματογράφος μάζας (Σχ. 3.6) αποτελείται από τρία βασικά τμήματα:

- Περιοχή ιονισμού, η οποία είναι η περιοχή στην οποία ένα μέρος του δείγματος ιονίζεται και τα παραγόμενα ιόντα οδηγούνται στο φίλτρο μαζών.
- Φίλτρο μαζών, όπου γίνεται ο διαχωρισμός των ιόντων σύμφωνα με την μοριακή τους μάζα και την επιλογή των ιόντων με μάζα σε συγκεκριμένη περιοχή (με εύρος συνήθως 1 amu), τα οποία συνεχίζουν την πορεία τους στον ανιχνευτή ιόντων.
- Ανιχνευτής ιόντων, ο οποίος συλλαμβάνει τα προσπίπτοντα ιόντα, ενισχύει το λαμβανόμενο ασθενές σήμα και το οδηγεί στην κεντρική συσκευή ελέγχου και μέτρησης.



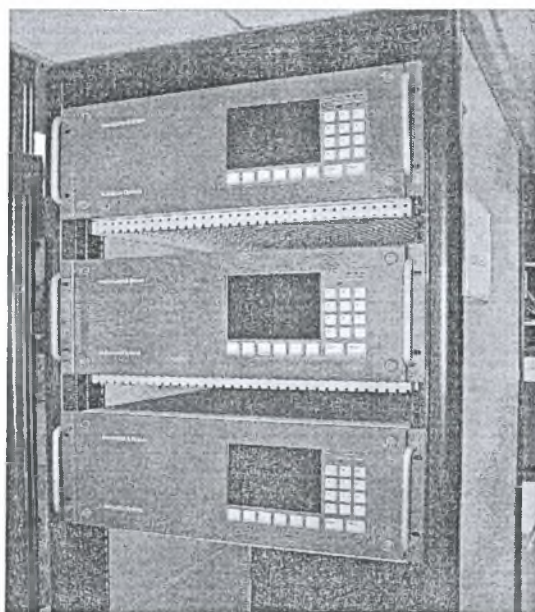
Σχήμα 3.6 Λέριος φασματογράφος Omnistar, Balzers.

3.5.2 Αναλυτές αερίων

Το σύστημα των αναλυτών αερίων αποτελεί εξαιρετικό εργαλείο για την παρακολούθηση μεταβολών σε συγκεντρώσεις αερίων που παίρνουν μέρος σε ηλεκτροχημικές αντιδράσεις (Σχ. 3.7). Παρέχουν υψηλή ακρίβεια και γρήγορη απόκριση σε μεταβολές συστάσεων. Για τη βαθμονόμηση τους τροφοδοτείται πρότυπο μίγμα αερίων γνωστής σύστασης στην

είσοδο του αναλυτή και έτσι εισάγεται στη συσκευή το πρότυπο ποσοστό, βάσει του οποίου υπολογίζονται στη συνέχεια όλα τα ποσοστά του συγκεκριμένου στοιχείου. Το σύστημα ανάλυσης αποτελείται από τρεις αναλυτές τύπου Hartman & Braun, Advance Optima:

- Ανάλυση H_2 Type: Caldos-17
- Ανάλυση CO_2 , CO , CH_4 Type: Uras -14
- Ανάλυση O_2 Type: Magnos -16



Σχήμα 3.7 Αναλυτές αερίων.

3.5.3 Ηλεκτροχημικός σταθμός

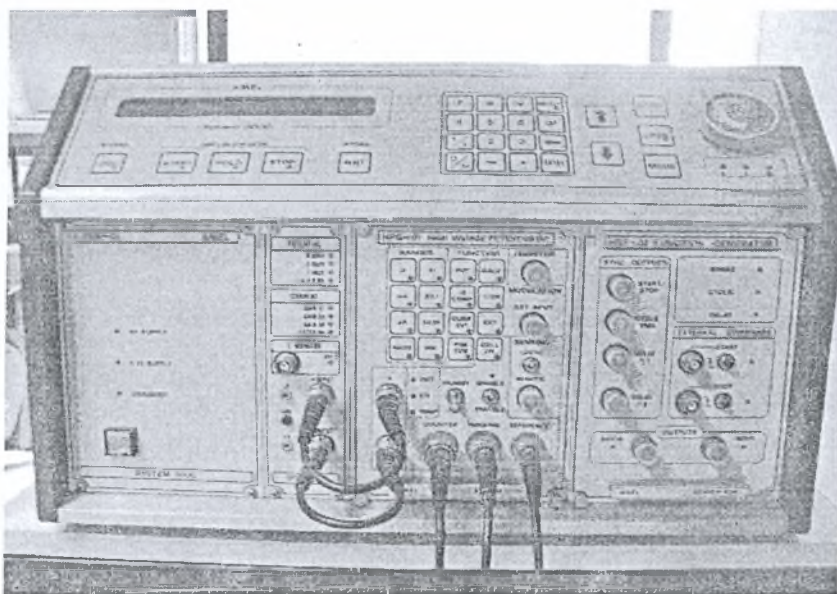
Ο ηλεκτροχημικός σταθμός τύπου AMEL της σειράς 5000 (Σχ. 3.8), αποτελεί ένα ολοκληρωμένο ηλεκτροχημικό μετρητικό σύστημα που χρησιμοποιείται στη διάβρωση, στη μέτρηση του δυναμικού, στην πολαρογραφία, στη χημική ποσοτική ανάλυση, σε μετρήσεις αντίστασης κλπ. Συνδέεται με Η/Υ και είναι σε θέση να επιτελέσει πλήθος λειτουργιών όπως:

- Ποτενσιοστατική λειτουργία: Κατά την ποτενσιοστατική λειτουργία διατηρείται σταθερή διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, μεταβάλλοντας τις συνθήκες στο τρίτο ηλεκτρόδιο. Κατά την διάρκεια της ποτενσιοστατικής λειτουργίας εμπλέκονται τρία ηλεκτρόδια. Το ηλεκτρόδιο εργασίας (Working electrode), πάνω στο οποίο λαμβάνει χώρα η υπό μελέτη αντίδραση, το ηλεκτρόδιο αναφοράς (Reference electrode), σκοπός του οποίου είναι η μέτρηση του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας και το ηλεκτρόδιο μέτρησης (Counter electrode), το οποίο παρέχει το ρεύμα στην κυψέλη. Το δυναμικό του

ηλεκτροδίου μέτρησης προσαρμόζεται έτσι ώστε να διατηρείται σταθερή η διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου αναφοράς και εργασίας. Το ηλεκτρόδιο μέτρησης έχει την ικανότητα να παρέχει υψηλά ρεύματα ή υψηλές τάσεις προκειμένου να αντισταθμίζεται κάθε πιθανή μεταβολή στην αντίσταση της κυψέλης. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς έχει σταθερό δυναμικό και πρέπει να εμφανίζει πολύ καλή σταθερότητα σε σχέση με το χρόνο και τη θερμοκρασία [4].

- Γαλβανοστατική λειτουργία: Όταν χρησιμοποιείται ο ποτενσιοστάτης ως γεννήτρια παροχής σταθερού ρεύματος, τότε ονομάζεται γαλβανοστάτης. Κατά τη γαλβανοστατική λειτουργία το σύστημα λειτουργεί με δύο ηλεκτρόδια, το ηλεκτρόδιο μέτρησης και εργασίας. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς δεν αποτελεί ενεργό στοιχείο του συστήματος και ο ρόλος του είναι κυρίως παθητικός [4]. Η ηλεκτροχημική διάταξη, τόσο στην λειτουργία του σταθερού ρεύματος όσο και του σταθερού δυναμικού, οφείλει να είναι σε θέση να μεταβάλει το δυναμικό του ηλεκτροδίου μέτρησης όσο πιο γρήγορα γίνεται, έτσι ώστε να αντισταθμίζεται κάθε μεταβολή που εμφανίζεται στο σύστημα. Η ικανότητα αυτή υπολογίζεται με το χρόνο απόκρισης του οργάνου (response time).

- Μέθοδος διακοπής ρεύματος: Η τεχνική αυτή επιτρέπει τη μέτρηση της πραγματικής τιμής της αντίστασης του κελιού. Όταν διακόπτεται το ρεύμα, ο ποτενσιοστάτης δεν ελέγχει το ηλεκτρόδιο εργασίας με αποτέλεσμα αυτό να αποκτά το φυσικό του δυναμικό. Όταν δεν διακόπτεται το ρεύμα ($I=0$), η πτώση του δυναμικού αρχικά είναι σχεδόν ακαριαία παράγοντας ένα απότομο βήμα, ενώ στη συνέχεια το δυναμικό μειώνεται αργά μέχρι να φτάσει στο φυσικό δυναμικό του ηλεκτροδίου.



Σχήμα 3.8 Ηλεκτροχημικός σταθμός AMEL της σειράς 5000.

3.6 Διαδικασία Αναγωγής

Σε κάθε φρέσκο δείγμα (κελί), αρχικά πραγματοποιούνταν η διεργασία της αναγωγής με στόχο την μεταβολή της οξειδωτικής κατάστασης της ανόδου που αποτελούνταν από οξείδιο του νικελίου (NiO) προκειμένου να εξαχθεί καθαρό νικέλιο (Ni). Ξεκινώντας από θερμοκρασία δωματίου, η άνοδος τροφοδοτούταν με 20 ml/min υδρογόνο κορεσμένο με υδρατμούς (3% H₂O) και 40 ml/min άζωτο. Κατά την διαδικασία της αναγωγής συνηθίζεται να τροφοδοτείται η κάθοδος με οξυγόνο για να αποκλειστεί η περίπτωση αναγωγής της. Η άνοδος της θερμοκρασίας του φούρνου, πραγματοποιούνταν σταδιακά με σταθερό ρυθμό 5°C/min, επειδή τα υλικά κατασκευής του αντιδραστήρα είναι ψαθυρά, επομένως πολύ ευαίσθητα σε απότομες θερμικές καταπονήσεις. Όταν η θερμοκρασία έφτανε τους 750°C, αυξανόταν σταδιακά η ροή του H₂ μέχρι τα 100 ml/min και του O₂, μέχρι τα 120 ml/min ενώ ταυτόχρονα μειωνόταν η ροή του N₂ έως τον μηδενισμό της. Το σύστημα παρέμενε στις συνθήκες αυτές για περίπου μισή ώρα.

Μετά το πέρας της διαδικασίας αναγωγής το σύστημα ήταν έτοιμο για τα τεστ σε συνθήκες λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου. Ο βασικός στόχος των μετρήσεων αυτών ήταν η μελέτη της λειτουργίας της εν λόγω κυψελίδας σε χαμηλές και ενδιάμεσες θερμοκρασίες λειτουργίας, καθώς επίσης και η μελέτη της επίδρασης του διοξειδίου του άνθρακα στην επιφάνεια της καθόδου BSCF της κυψελίδας. Ο σχολιασμός των πειραματικών αποτελεσμάτων παρατίθεται αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο (4^ο Κεφάλαιο).

Βιβλιογραφία

- [1] Z. Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. Tong, G. Xiong, J. Membr. Sci., Volume 172, 2000, p.177.
- [2] H. Chen, Y. Chen, A. Aleksandrov, J. Dong, M. Liu and T.M. Orlando, Appl. Surf. Sci., Volume 243, 2005, p.166.
- [3] A. Yan, M. Cheng, Y. Dong, W. Yang, V. Maragou, S. Song, P. Tsiakaras, Appl. Catal. B, Volume 66, 2006, p.64.
- [4] *Electrochemical Computerized System*. Technical and Programming Manual of SYSTEM 5000, Milano, IT: Amel Instruments.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

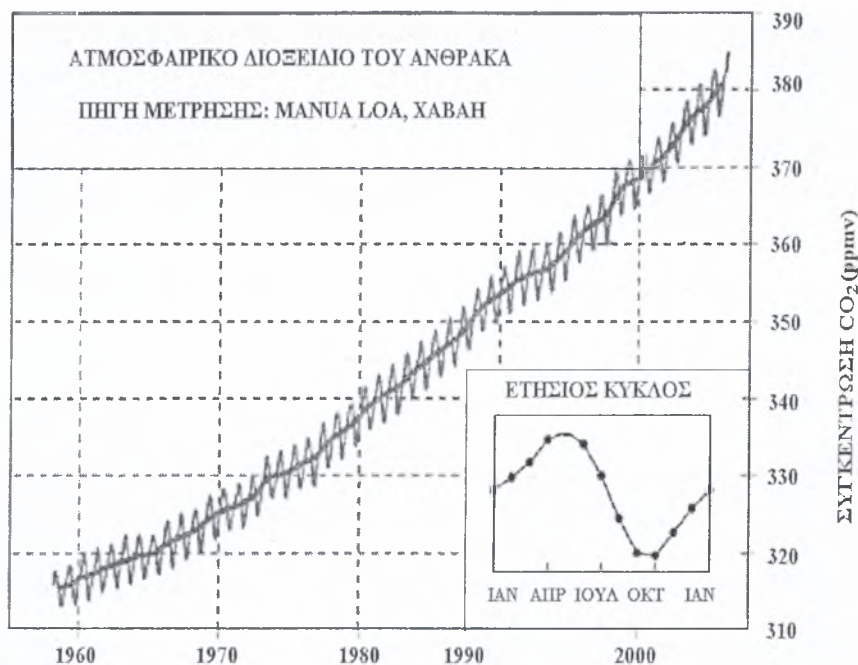
Κυψέλες καυσίμου τύπου SOFC χαμηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών λειτουργίας με τροφοδοσία υδρογόνου

4.1 Περίληψη

Στο παρόν κεφάλαιο μελετάται η λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου στερεού οξειδίου, ενδιάμεσου (600-750°C) και χαμηλού (400-550°C) θερμοκρασιακού εύρους (Low & Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell), με τροφοδοσία υδρογόνου. Για τις ανάγκες της μελέτης αυτής χρησιμοποιήθηκε μια ηλεκτροχημική διάταξη της μορφής NiO/SDC/BSCF όπου: η άνοδος ήταν οξείδιο του νικελίου (NiO), ηλεκτρολύτης $\text{Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ (SDC) και κάθοδος ο περοβσκίτης τύπου $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF). Στη συνέχεια, εξετάστηκε η επίδραση της παρουσίας πολύ μικρών συγκεντρώσεων διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) στο αέριο ρεύμα της καθόδου και κατ' επέκταση οι επιπτώσεις τους στην απόδοση της κυψελίδας. Η αναγκαιότητα αυτής της μελέτης έγκειται στο γεγονός ότι κατά την τροφοδοσία των κυψελίδων καυσίμου με αέρα περιβάλλοντος, το σύστημα είναι αναπόφευκτα εκτεθειμένο σε ποσοστά διοξειδίου του άνθρακα. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι το 2006, η ατμόσφαιρα της γης περιείχε 0.038% κατ' όγκο (381μL/L ή ppmv) ή 0.057% κατά βάρος CO_2 . Η ποσότητα αυτή αντιστοιχεί σε 2.97×10^{12} τόνους CO_2 . Στο Σχ. 4.1 παρουσιάζεται η αύξηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα, τα τελευταία 40 έτη.

Εκτός από τις κυψέλες καυσίμου διπλού θαλάμου (όπως αυτή στην οποία έγινε η παρούσα μελέτη) έχουν αρχίσει να προκαλούν το ερευνητικό ενδιαφέρον και οι κυψελίδες καυσίμου απλού θαλάμου (Single Chamber Solid Oxide Fuel Cells – SC-SOFCs). Οι κυψέλες αυτές έχουν τα δύο τους ηλεκτρόδια (άνοδο και κάθοδο) εκτεθειμένα σε ομοιόμορφο μίγμα καυσίμου-οξειδωτικού και θεωρούνται ως μια εναλλακτική λύση για τα προβλήματα

στεγανοποίησης και τη μείωση του κόστους κατασκευής.



Σχήμα 4.1 Συγκέντρωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα κατά τις τελευταίες δεκαετίες.[1].

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν αναφέρεται ενδεικτικά ότι στους 700°C, κατά την τροφοδοσία της καθόδου με καθαρό οξυγόνο ($P_{O_2}=101.3$ kPa) και της ανόδου με υδρογόνο κορεσμένο με υδρατμούς (3% H₂O), η μέγιστη πυκνότητα ισχύος που ελήφθη ήταν 1.06 W·cm⁻² σε πυκνότητα ρεύματος 2.22 A·cm⁻², ενώ στην ίδια θερμοκρασία, η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος που καταγράφηκε ήταν 3.27 A·cm⁻² σε αντίστοιχη τιμή δυναμικού 0.20 V. Κατά την τροφοδοσία της καθόδου με αέρα ($P_{O_2}=22$ kPa) στους 700°C οι μέγιστες τιμές της πυκνότητας ισχύος, της πυκνότητας ρεύματος και του δυναμικού της κυψελίδας ήταν 0.19 W·cm⁻², 0.97 A·cm⁻² και 0.708 V, αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η προσθήκη ακόμα και μικρών συγκεντρώσεων διοξειδίου του άνθρακα στη γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού (κάθοδος) επέφερε σημαντική πτώση στην ισχύ της κυψελίδας. Για παράδειγμα, η εισαγωγή 0.85% CO₂ στην κάθοδο, σε θερμοκρασία λειτουργίας 700°C προκάλεσε την πτώση της πυκνότητας ισχύος στα 1.01 W·cm⁻² (μείωση 15%) και της πυκνότητας ρεύματος στα 3.16 A·cm⁻² (πτώση κατά 9%). Παρατηρήθηκε ακόμη ότι η επίδραση του CO₂ γίνεται δραστικότερη καθώς μειώνεται η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας.

4.2 Εισαγωγή

Οι κυψελίδες καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC) αποτελούν τα πλέον υποσχόμενα συστήματα μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική. Παρουσιάζουν υψηλές αποδόσεις και μειωμένη εκπομπή ρύπων στην ατμόσφαιρα, συγκριτικά πάντα με τα συμβατικά συστήματα μετατροπής ενέργειας [2-7]. Όπως ήδη αναφέρθηκε στο Κεφ. 2, τα κύρια μέρη μιας κυψελίδας καυσίμου τύπου SOFC είναι: (α) ο στερεός ηλεκτρολύτης, συνήθως ζirkονία σταθεροποιημένη με ύττρια (YSZ), (β) η άνοδος, συνήθως από Ni-YSZ, και (γ) η κάθοδος. Σε ρόλο καθόδου χρησιμοποιούνται τα τελευταία χρόνια φθηνά υλικά με δομή περοβσκίτη (ABO_3), τα οποία εμφανίζουν ικανοποιητική ιοντική αγωγιμότητα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 800°C [3-4]. Μεγάλη έμφαση δόθηκε, την περασμένη δεκαετία, σε περοβσκίτες τύπου $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, οι οποίοι παρουσιάζουν υψηλή αγωγιμότητα σε $T > 800^\circ\text{C}$, ενισχύοντας σε μεγάλο βαθμό την ταχύτητα αναγωγής του οξυγόνου [13]. Αξίζει βέβαια να σημειωθεί ότι σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας αφενός τα συστατικά της κυψελίδας αντιδρούν μεταξύ τους με αποτέλεσμα η απόδοση των ηλεκτροδίων να μειώνεται με τον χρόνο λειτουργίας [8] και αφετέρου τίθενται αυστηρές απαιτήσεις στην αντοχή των υλικών.

Πρόσφατα, έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες για την ανάπτυξη κυψελίδων καυσίμου στερεού οξειδίου που να λειτουργούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ακριβώς για να ξεπεραστούν τα παραπάνω προβλήματα και να βελτιστοποιηθεί η αξιοπιστία και η διάρκεια ζωής τους [9-12]. Βέβαια, με την μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας, προκαλείται σημαντική μείωση της ταχύτητας αναγωγής του οξυγόνου στην επιφάνεια της καθόδου και αύξηση τόσο της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας όσο και της ωμικής υπέρτασης, με αποτέλεσμα την πτώση της απόδοσης της κυψελής. Πειραματικές μελέτες [14-20] αποδεικνύουν ότι τα υλικά που εμφανίζουν μικτή ιοντική και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα είναι δυνατόν να αυξήσουν την απόδοση της καθόδου σε χαμηλές θερμοκρασίες. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι μπορούν να προσφέρουν αφενός υψηλή ηλεκτρονιακή και ιοντική αγωγιμότητα και αφετέρου υψηλή ενεργότητα ως προς την ηλεκτροχημική αναγωγή του οξυγόνου. Μεταξύ αυτών, τα υλικά $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ (LSC) και $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ (LSCF) παρέχουν περισσότερα ενεργά κέντρα οξυγόνου διασφαλίζοντας έτσι υψηλή ιοντική αγωγιμότητα [21-24]. Επιπρόσθετα, εμφανίζουν ικανοποιητική συμβατότητα με ηλεκτρολύτες, όπως είναι η δημήτρια (CeO_2) ντοπαρισμένη με σαμάρεια (Sm_2O_3) και το $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_3$ (LSGM), υλικά που επίσης παρουσιάζουν επιθυμητή ιοντική αγωγιμότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες [25-27]. Το $Sm_{1-x}Sr_xCoO_3$ αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο υλικό

καθόδου, ικανό να λειτουργεί σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του φτάνει στα $1000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, όταν η τιμή του x ισούται με 0.5 [28].

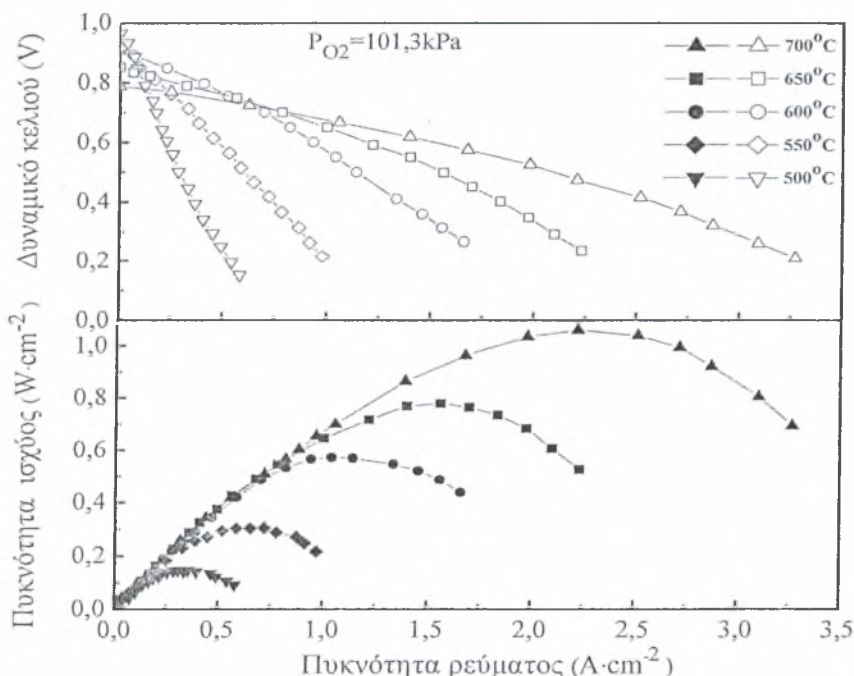
ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ

Παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος σε κυψέλες καυσίμου τύπου NiO/SDC/BSCF με τροφοδοσία υδρογόνου στο θερμοκρασιακό διάστημα 400-750°C

Στο πρώτο μέρος των πειραματικών αποτελεσμάτων εξετάζεται η λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη τύπου NiO/SDC/BSCF στο θερμοκρασιακό διάστημα 450-750°C με τροφοδοσία ανόδου $100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ υδρογόνου κορεσμένου με υδρατμούς (3% H_2O) και τροφοδοσία καθόδου $120 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ καθαρού O_2 ή αέρα. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων.

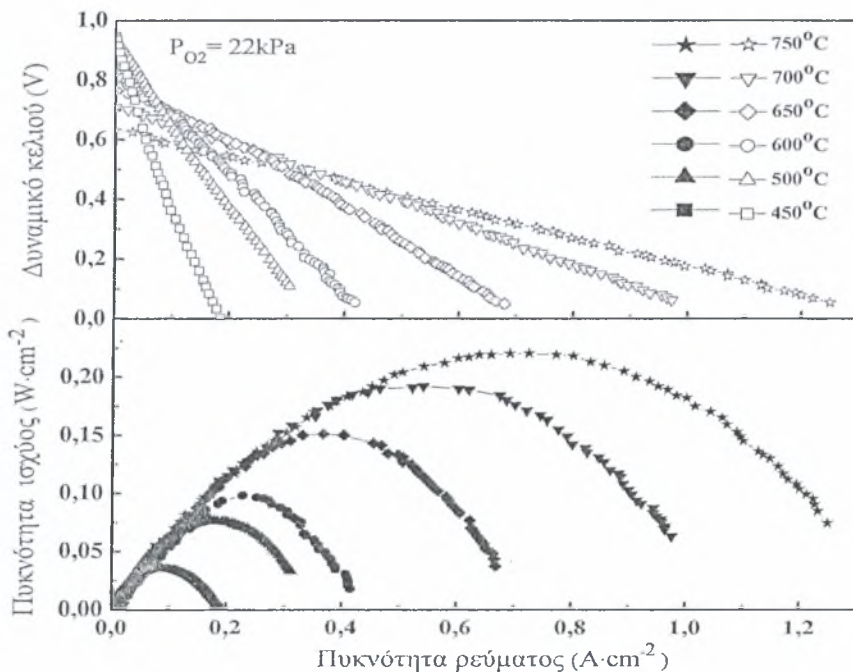
4.3 Απόδοση κυψελίδας καυσίμου στο θερμοκρασιακό διάστημα 500-700°C

Η θερμοκρασία είναι ένας από τους παράγοντες που επηρεάζουν δραστικά την λειτουργία των κυψελίδων καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFC). Στα Σχ. 4.2 και 4.3 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση της κυψέλης, όταν στην κάθοδο τροφοδοτείται καθαρό O_2 ($P_{\text{O}_2} = 101.3 \text{ kPa}$) ή ατμοσφαιρικός αέρας ($P_{\text{O}_2} = 22 \text{ kPa}$), αντίστοιχα. Στο Σχ. 4.2 απεικονίζονται οι καμπύλες τάσεως και πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος κατά τη λειτουργία της κυψέλης, στο θερμοκρασιακό διάστημα 500-700°C.



Σχήμα 4.2 Πυκνότητα ισχύος και δυναμικό κυψελίδας συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος για $P_{\text{O}_2} = 101.3 \text{ kPa}$ για το θερμοκρασιακό εύρος 500-700°C.

Η κάθοδος τροφοδοτείται με καθαρό οξυγόνο ($P_{O_2}=101.3$ kPa), ενώ η άνοδος με υδρογόνο κορεσμένο με υδρατμούς (3% H_2O). Με την σύνδεση ενός ροοστάτη (Electrochemic station-Amel 5000) στα ηλεκτρόδια, εφαρμόζεται αρχικά άπειρη αντίσταση στην κυψελίδα και με αυτό τον τρόπο καταγράφεται η τιμή του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος. Στη συνέχεια μειώνοντας την επιβαλλόμενη αντίσταση το ρεύμα αυξάνεται μέχρι μια μέγιστη τιμή, ενώ το δυναμικό μειώνεται (αύξηση του ρεύματος εις βάρος του δυναμικού). Τα δυναμικά ανοιχτού κυκλώματος που καταγράφονται είναι 0.97, 0.92, 0.91, 0.85 και 0.79 V, σε θερμοκρασίες λειτουργίας 500, 550, 600, 650 και 700°C, αντίστοιχα. Στους 700°C η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος είναι ίση με $3.27 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ και η μέγιστη πυκνότητα ισχύος $1.06 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, η μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας συνεπάγεται μείωση της απόδοσης της κυψελίδας. Πιο συγκεκριμένα, οι μέγιστες τιμές της πυκνότητας ρεύματος λαμβάνουν τις τιμές 2.22, 1.66, 0.97 και $0.6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ και οι μέγιστες πυκνότητες ισχύος είναι 0.78, 0.57, 0.3 και $0.15 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, στους 650, 600, 550 και 500°C, αντίστοιχα.



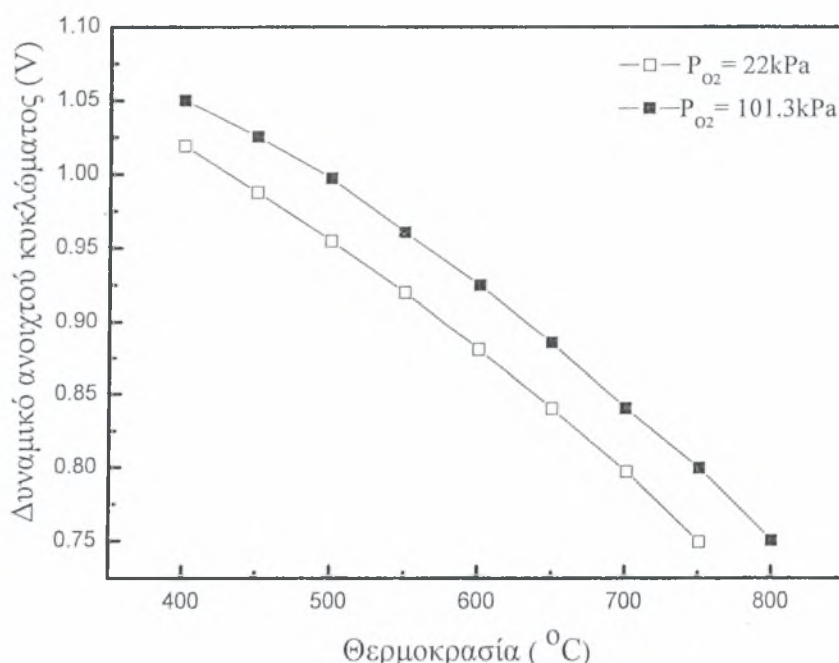
Σχήμα 4.3 Πυκνότητα ισχύος και δυναμικό κελιού συναρτήσεις της πυκνότητας ρεύματος για $P_{O_2}=22$ kPa στο θερμοκρασιακό εύρος 450-750°C.

Τροφοδοτώντας την κάθοδο με αέρα ($P_{O_2} = 22$ kPa) οι τιμές του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος στο θερμοκρασιακό εύρος 450-750°C είναι 0.95, 0.94, 0.82, 0.77, 0.71 και 0.63 V, αντίστοιχα, όπως φαίνεται στο Σχ. 4.3. Στους 750°C καταγράφεται η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος, ίση με $1.25 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ η οποία μειώνεται στα 0.98, 0.68, 0.42, 0.30 και $0.19 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, καθώς η θερμοκρασία πέφτει έως τους 450°C. Οι μέγιστες πυκνότητες ισχύος για τις αντίστοιχες θερμοκρασίες είναι 0.22, 0.19, 0.15, 0.098, 0.076 και $0.036 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Το γεγονός ότι όταν η πίεση (συγκέντρωση) του οξυγόνου (που τροφοδοτείται στην κάθοδο)

υποτετραπλασιάζεται, το παραγόμενο ρεύμα ακολουθεί ανάλογη συμπεριφορά καταδεικνύει την πολύ καλή αναγωγική ικανότητα της καθόδου.

Από τα παραπάνω σχήματα (4.2, 4.3) μπορεί να συμπεράνει κανείς ότι η άνοδος της θερμοκρασίας συνεπάγεται μείωση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στο γεγονός ότι ο χρησιμοποιούμενος ηλεκτρολύτης, δημήτρια ντοπαρισμένη με σαμάρεια (SDC), συμπεριφέρεται ως μικτός αγωγός (ηλεκτρονιακός και ιοντικός). Σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος, παρατηρείται γραμμική μείωση του δυναμικού της κυψελίδας, η οποία οφείλεται στο φαινόμενο της ωμικής υπέρτασης. Τέλος, με την αύξηση της θερμοκρασίας η πυκνότητα ισχύος λαμβάνει μεγαλύτερες τιμές, κάτι που είναι αναμενόμενο, καθώς η άνοδος της θερμοκρασίας ευνοεί την κινητική των αντιδράσεων.

Στο Σχ. 4.4 απεικονίζεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος της κυψέλης όταν στην κάθοδο εισάγεται οξυγόνο ή ατμοσφαιρικός αέρας, ώστε να γίνει εμφανής η επίδραση της μερικής πίεσης του O_2 στην απόδοση της κυψέλης. Εισάγοντας καθαρό οξυγόνο στη γραμμή του οξειδωτικού και αυξάνοντας τη θερμοκρασία από τους 400 στους 800°C παρατηρείται μια σχεδόν γραμμική πτώση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος από 1.05 σε 0.75 V. Στην περίπτωση του αέρα ως οξειδωτικού ($P_{O_2}=22$ kPa), το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος από 1.02 V στους 400°C μειώνεται σχεδόν γραμμικά στα 0.75 V με αύξηση της θερμοκρασίας στους 750°C.



Σχήμα 4.4 Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος συναρτήσει της θερμοκρασίας για $P_{O_2}=101.3$ kPa και $P_{O_2}=22$ kPa.

Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, οι τιμές του OCV (Open Circuit Voltage) για το καθαρό οξυγόνο είναι αυξημένες σε σχέση με αυτές του αέρα στις αντίστοιχες θερμοκρασίες,

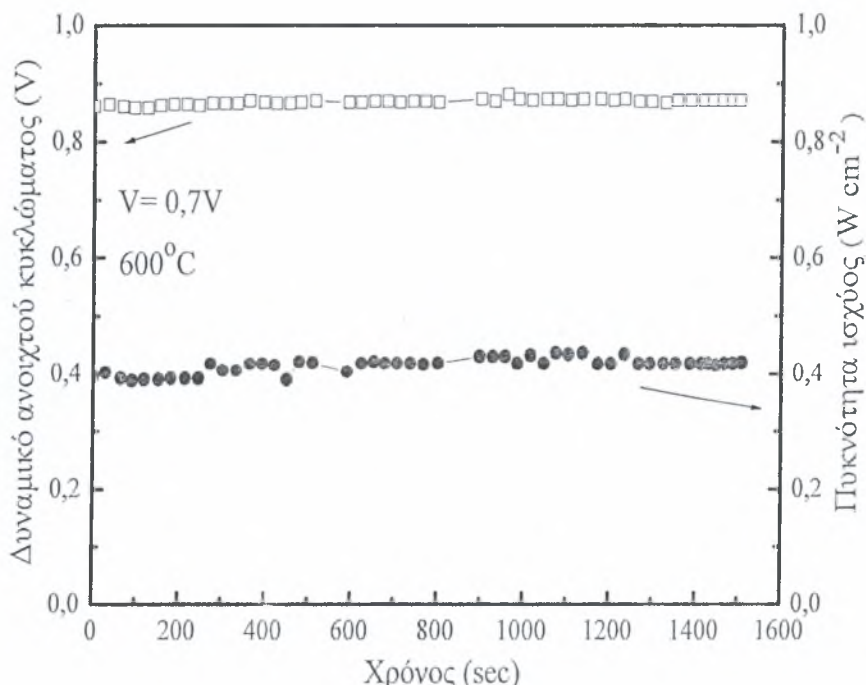
κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο εξαιτίας της υψηλότερης συγκέντρωσης του οξυγόνου στην κάθοδο. Όσον αφορά στην ελάχιστη τελική τιμή του OCV και στις δύο περιπτώσεις είναι ίση με 0.75 V, τιμή η οποία καταγράφεται, ωστόσο, σε υψηλότερη θερμοκρασία για τροφοδοσία καθαρού οξυγόνου (800°C) σε σχέση με την αντίστοιχη για τροφοδοσία αέρα (750°C). Η συμπεριφορά αυτή του OCV βρίσκεται σε συμφωνία με το νόμο του Nernst σύμφωνα με τον οποίο για μερική πίεση οξυγόνου 101.3 kPa ισχύει:

$$E - E_o = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{10^{-15}}{1}\right) \quad (4.1)$$

ενώ για την περίπτωση που η μερική πίεση οξυγόνου είναι 22 kPa η εξίσωση γίνεται:

$$E - E_o = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{10^{-15}}{0.22}\right). \quad (4.2)$$

Για παράδειγμα, στους 700°C (973 K) για $R=8.314 \text{ kJ/mol K}^{-1}$, $F=96484 \text{ Cb/mol}$ και $n=2$, υπολογίζεται η διαφορά δυναμικού στα άκρα της κυψελίδας ίση με $E-E_o = -1.44 \text{ V}$, στην πρώτη περίπτωση και $E-E_o = -1.38 \text{ V}$ στην δεύτερη. Επομένως, το OCV στην περίπτωση τροφοδοσίας καθαρού οξυγόνου στην κάθοδο είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο με τροφοδοσία αέρα ($P=22 \text{ kPa}$), για δεδομένη θερμοκρασία.



Σχήμα 4.5 Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος και πυκνότητα ισχύος συναρτήσει του χρόνου.

Στο Σχ. 4.5 παρουσιάζονται οι καμπύλες OCV και πυκνότητας ισχύος συναρτήσει του χρόνου, διατηρώντας σταθερή την τιμή του δυναμικού της κυψέλης στα 0.7 V, σε θερμοκρασία λειτουργίας

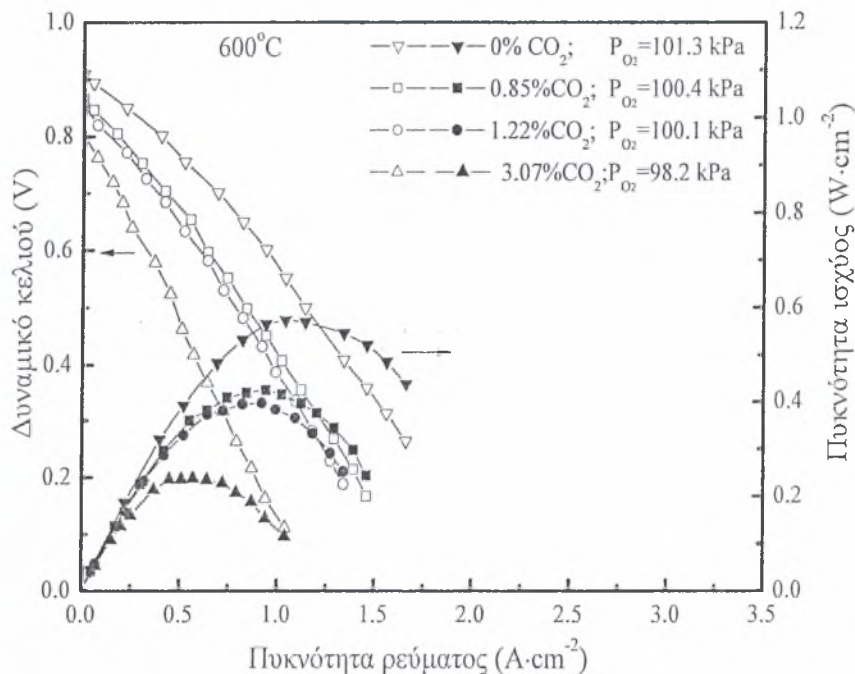
600°C. Η άνοδος τροφοδοτείται με υδρογόνο κορεσμένο με υδρατμούς (3% H₂O). Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος είναι 0.86 V και παραμένει σταθερό για όλο το εξεταζόμενο χρονικό διάστημα. Η πυκνότητα ισχύος έχοντας αρχική τιμή 0.4 W·cm⁻² παρουσιάζει μια ανεπαίσθητη αύξηση φτάνοντας τελικά τα 0.41 W·cm⁻² έπειτα από 1550 sec λειτουργίας της κυψέλης. Είναι επομένως προφανής η σταθερότητα της λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου τύπου SOFC, όταν χρησιμοποιείται ως καύσιμο καθαρό υδρογόνο στην άνοδο.

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ

Επίδραση του CO₂ στην λειτουργία της καθόδου της κυψέλης καυσίμου

Στο δεύτερο μέρος των πειραματικών αποτελεσμάτων εξετάζεται η επίδραση της παρουσίας διοξειδίου του άνθρακα στην κάθοδο της κυψελίδας καυσίμου τύπου NiO/SDC/BSCF, και κατ' επέκταση στη λειτουργία της, σε ενδιάμεσο εύρος θερμοκρασιών (IT-SOFC). Η άνοδος τροφοδοτείται με υδρογόνο κορεσμένο με υδρατμούς (3% H₂O) παροχής 100 ml·min⁻¹ και η κάθοδος με αέριο μίγμα CO₂/O₂ παροχής 120 ml·min⁻¹.

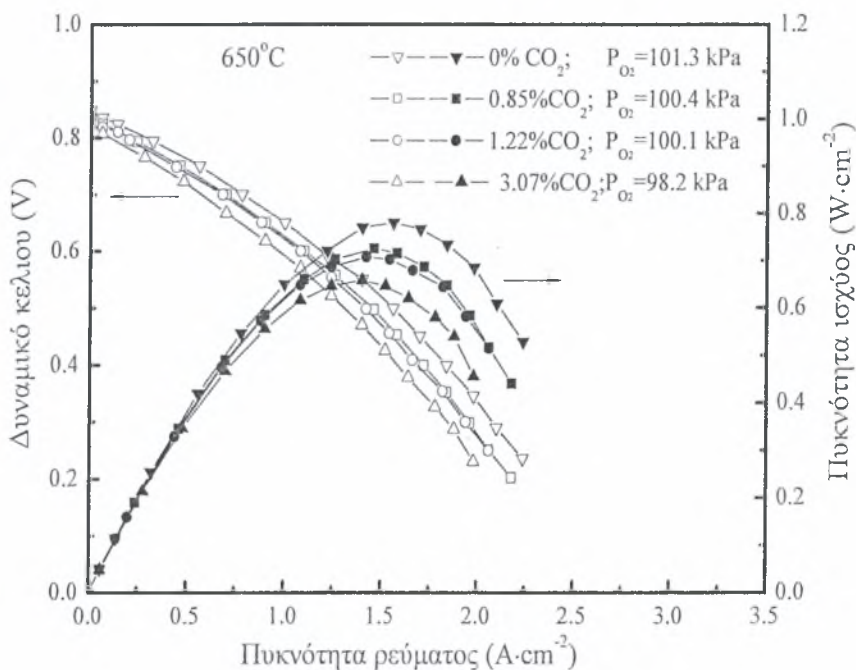
4.4 Επίδραση της συγκέντρωσης του CO₂ στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου σε ενδιάμεσο εύρος θερμοκρασιών.



Σχήμα 4.6 Γαλβανική λειτουργία της κυψέλης (single SOFC performance) στους 600°C κατά την απουσία και την παρουσία διαφορετικών ποσοστών CO₂.

Στο Σχ. 4.6 παρουσιάζονται οι καμπύλες τάσεως και πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος για διαφορετικές συγκεντρώσεις διοξειδίου του άνθρακα, στους 600°C.

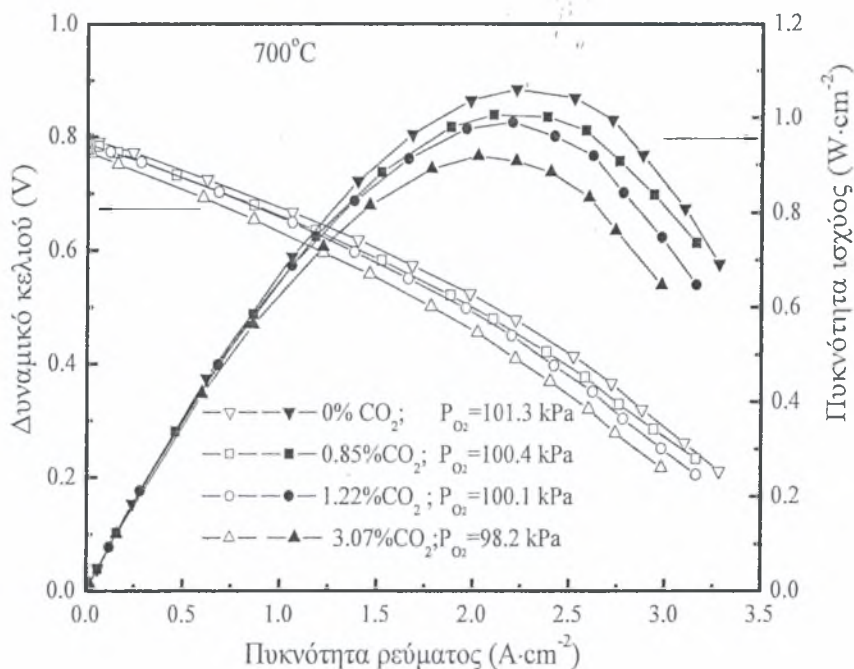
Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος απουσία διοξειδίου του άνθρακα, (όπως φαίνεται και στο Σχ. 4.2 κατά την τροφοδοσία στην κάθοδο καθαρού οξυγόνου) είναι 0.909 V. Όταν το οξυγόνο συντροφοδοτείται με 0.85%, 1.22% και 3.07% διοξειδίου του άνθρακα στην κάθοδο, το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος μειώνεται στα 0.865, 0.855 και 0.803 V, αντίστοιχα. Παράλληλα, η μέγιστη τιμή της πυκνότητας ισχύος μειώνεται από $0.57 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, στην περίπτωση καθαρού οξυγόνου, σε 0.42, 0.40 και $0.24 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ όταν το ποσοστό του CO_2 είναι 0.85%, 1.22% και 3.07%, αντίστοιχα.



Σχήμα 4.7 Γαλβανική λειτουργία της κυψέλης (single SOFC performance) στους 650°C παρουσία διαφορετικών ποσοστών CO_2 .

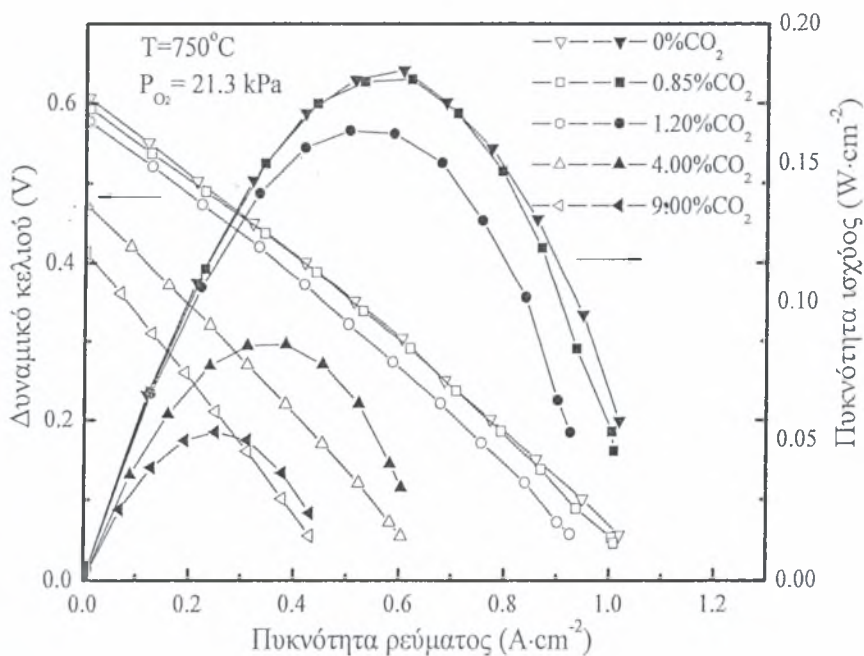
Ομοίως, στο Σχ. 4.7 παρουσιάζεται η επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων διοξειδίου του άνθρακα στη θερμοκρασία των 650°C . Τροφοδοτώντας καθαρό οξυγόνο στην κάθοδο το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος είναι 0.85 V και η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος καταγράφεται ίση με $2.24 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Όταν εισάγεται διοξείδιο του άνθρακα σε ποσοστά 0.85%, 1.22% και 3.07% μειώνεται τόσο το OCV στα 0.84, 0.83 και 0.82 V, όσο και το ρεύμα στα 2.17 , 2.05 και $2.0 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, αντίστοιχα. Η μέγιστη τιμή της πυκνότητας ισχύος της κυψελίδας από $0.78 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, απουσία CO_2 , πέφτει στα 0.73 , 0.71 και $0.65 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, για ποσοστά CO_2 0.85%, 1.22% και 3.07%, αντίστοιχα.

Στο Σχ. 4.8 εξετάζεται η ίδια επίδραση στους 700°C . Η παρουσία του CO_2 οδηγεί σε μείωση τόσο του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος, το οποίο από 0.80 V πέφτει στα 0.791, 0.788 και 0.77 V, όσο και της μέγιστης πυκνότητας ισχύος που από $1.06 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ μειώνεται στα 1.01, 0.99 και $0.92 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ για ποσοστά CO_2 0.85%, 1.22% και 3.07%, αντίστοιχα. Τροφοδοτώντας την κάθοδο με καθαρό O_2 , λαμβάνεται η μέγιστη τιμή της πυκνότητας ρεύματος, ίση με $3.28 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, ενώ εισάγοντας τα παραπάνω ποσοστά CO_2 , μειώνεται στα 3.16, 3.16 και $2.98 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$.



Σχήμα 4.8 Γαλβανική λειτουργία της κυψέλης(single SOFC performance) στους 700°C παρουσία διαφορετικών ποσοστών CO₂.

Τέλος, στο Σχ. 4.9 εισάγονται στην κάθοδο 0.85-9.00% CO₂ με μερική πίεση οξυγόνου 21.3 kPa σε θερμοκρασία λειτουργίας 750°C. Η μέγιστη τιμή της πυκνότητας ισχύος της κυψελίδας από 0.65 W·cm⁻², κατά την τροφοδοσία καθαρού οξυγόνου, μειώνεται σε 0.64, 0.57, 0.3 και 0.18 W·cm⁻² για ποσοστά CO₂ 0.85, 1.20, 4.00 και 9.00%, αντίστοιχα. Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος για τα αντίστοιχα ποσοστά του διοξειδίου του άνθρακα είναι 0.61, 0.6, 0.59, 0.47 και 0.41 V.



Σχήμα 4.9 Γαλβανική λειτουργία της κυψέλης(single SOFC performance) στους 750°C παρουσία διαφορετικών ποσοστών CO₂.

Από τη μελέτη των παραπάνω γραφημάτων (4.6–4.9) είναι εμφανές ότι η παρουσία ακόμα και μικρών ποσοστών CO₂ στην γραμμή τροφοδοσίας του οξειδωτικού, επηρεάζει αρνητικά τη λειτουργία της κυψελίδας.

Η ιοντική και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα που εμφανίζει ο SDC οφείλεται στην μερική αναγωγή του Ce⁴⁺ σε Ce³⁺. Γι' αυτόν τον λόγο, μια κυψελίδα που χρησιμοποιεί τον εν λόγω ηλεκτρολύτη παρουσιάζει συνήθως χαμηλότερο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος από την θεωρητική ηλεκτρεγερτική δύναμη, ακόμα και όταν χρησιμοποιείται καθαρό οξυγόνο ως οξειδωτικό. Λαμβάνοντας υπόψη την μικτή αγωγιμότητα του ντοπαρισμένου με δημήτρια ηλεκτρολύτη, το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος των κυψελίδων καυσίμου που βασίζονται στον ηλεκτρολύτη SDC μπορεί να περιγραφεί από τη σχέση [31] :

$$E = \frac{RT}{4F} \int_{\ln P_{(O_2)(0)}}^{\ln P_{(O_2)(L)}} \frac{\sigma_{O^{2-}}}{\sigma_{O^{2-}} + \sigma_e^0 P_{(O_2)}^{-1/4}} d \ln P_{(O_2)} \quad (4.3)$$

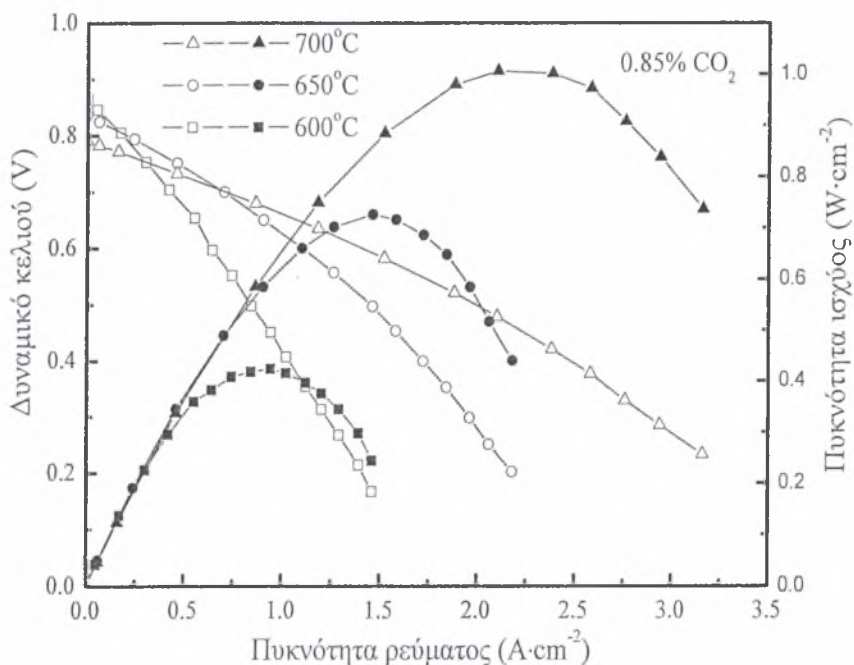
,όπου P_{(O₂)(0)} και P_{(O₂)(L)} είναι οι μερικές πιέσεις του οξυγόνου στο καύσιμο και το οξειδωτικό, αντίστοιχα, F η σταθερά του Faraday, και σ_{O²⁻} και σ_e, η ιοντική και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του SDC, αντίστοιχα.

Ωστόσο, έχει αναφερθεί ότι το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος των κυψελίδων SOFC που είναι βασισμένες στο SDC είναι πολύ χαμηλότερο από την υπολογισμένη τιμή, όταν το ηλεκτρόδιο παρουσιάζει χαμηλή ενεργότητα ως προς την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου [31]. Η πτώση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος αλλά και της πυκνότητας ισχύος δείχνει πως η κάθοδος BSCF «δηλητηριάζεται» σοβαρά από τα μόρια του διοξειδίου του άνθρακα, ακόμα και σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος.

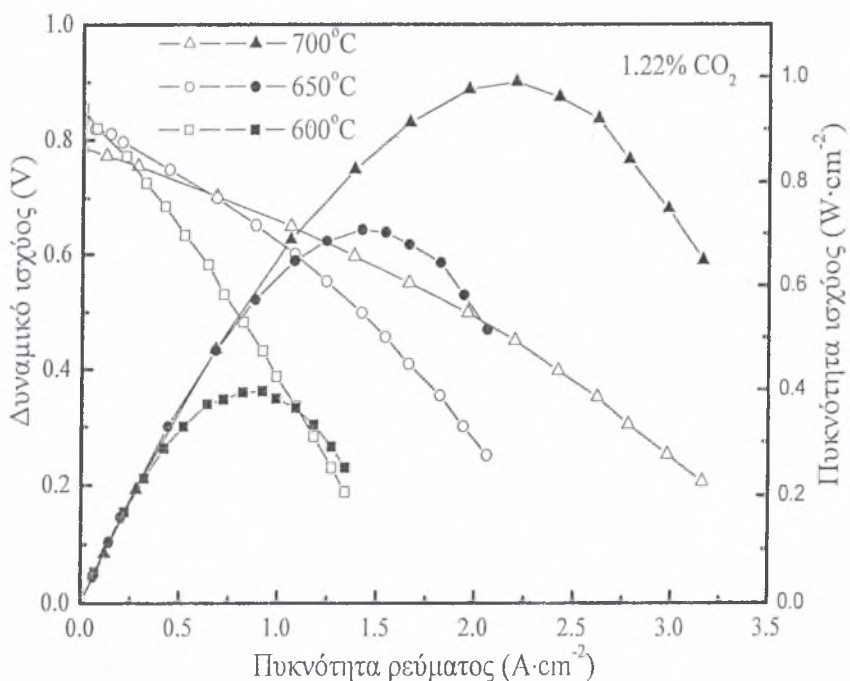
Από την άλλη μεριά η απόδοση της κυψελίδας επηρεάζεται με έναν αντιστρεπτό τρόπο σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, στους 700°C σε σχέση με τους 600°C οι αποκλίσεις των καμπύλων τόσο στο δυναμικό όσο και στην ισχύ μειώνονται. Αυτό δείχνει πως όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο λιγότερο επενεργεί το διοξείδιο του άνθρακα στην λειτουργία της κυψελίδας. Γίνεται, τέλος, αντιληπτό ότι για ποσοστά τροφοδοσίας διοξειδίου του άνθρακα μικρότερα από 1% δεν υπάρχει σοβαρή επίδραση. Παρόλα αυτά σε περιπτώσεις άνω του 1%, οι επιπτώσεις είναι δραματικές.

Στο Σχ. 4.10 απεικονίζονται οι καμπύλες δυναμικού και πυκνότητας ισχύος παρουσία 0.85% CO₂ στο θερμοκρασιακό διάστημα 600–700°C, συναρτήσεως της πυκνότητας ρεύματος. Στους 700°C το δυναμικό από αρχική τιμή 0.79 V μειώνεται σχεδόν γραμμικά στα 0.23 V, σε πυκνότητα ρεύματος 3.16 A·cm⁻², η οποία είναι η μέγιστη που καταγράφεται. Η αντίστοιχη μέγιστη παραγόμενη ισχύς είναι 1 W·cm⁻². Στους 650°C το δυναμικό από 0.84V μειώνεται

στα 0.2 V φτάνοντας σε πυκνότητα ρεύματος $2.18 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, ενώ η μέγιστη παραγόμενη ισχύς ισούται με $0.73 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, σε πυκνότητα ρεύματος $1.5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Τέλος, στους 600°C το δυναμικό από αρχική τιμή 0.87 V μειώνεται στα 0.17 V , με μέγιστη πυκνότητα ρεύματος $1.46 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, ενώ η μέγιστη τιμή της παραγόμενης ισχύος είναι $0.42 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Μπορεί να παρατηρήσει κανείς ότι σε σύγκριση με το Σχ. 4.2, όπου η κάθοδος τροφοδοτείται με καθαρό οξυγόνο, παρατηρείται μείωση τόσο της αρχικής τιμής του δυναμικού όσο και της μέγιστης τιμής της πυκνότητας ισχύος.

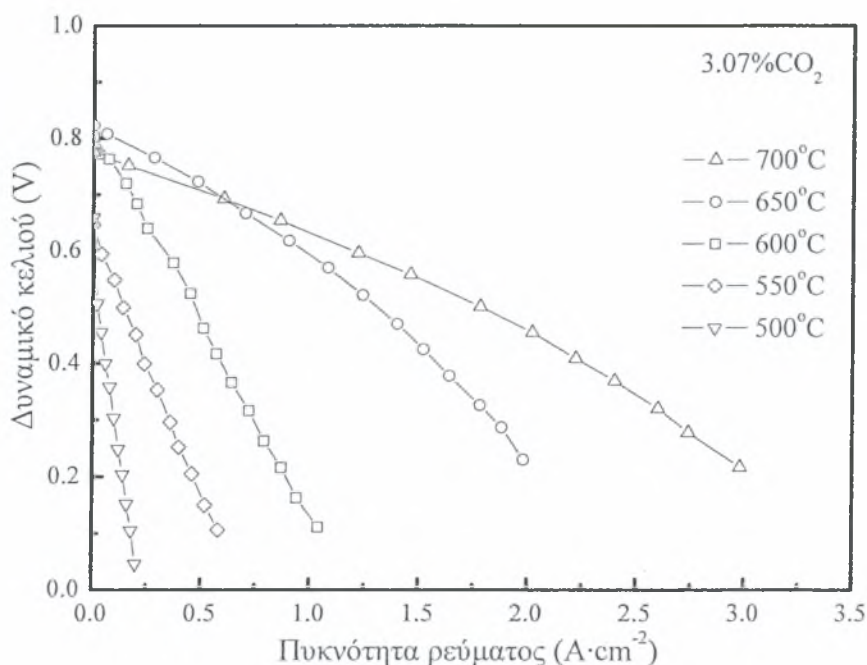


Σχήμα 4.10 Γαλβανική λειτουργία της κυψέλης (single SOFC performance) στο θερμοκρασιακό εύρος $600\text{--}700^\circ\text{C}$, παρουσία $0.85\% \text{ CO}_2$.



Σχήμα 4.11 Γαλβανική λειτουργία της κυψέλης (single SOFC performance) στο θερμοκρασιακό εύρος $600\text{--}700^\circ\text{C}$, παρουσία $1.22\% \text{ CO}_2$.

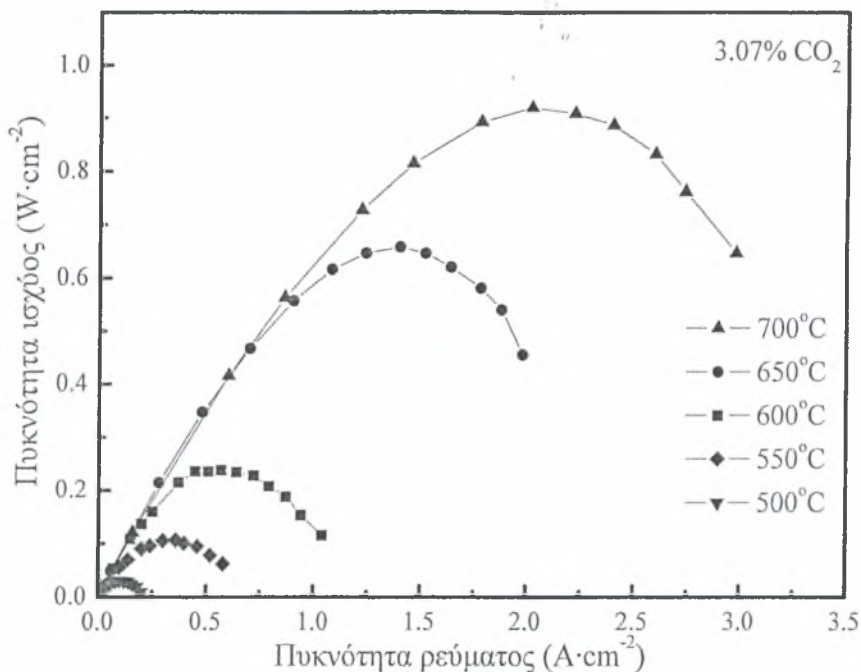
Ομοίως, στο Σχ. 4.11 απεικονίζονται οι γραφικές παραστάσεις πυκνότητας ισχύος και τάσεως συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος στο θερμοκρασιακό διάστημα μεταξύ 600–700°C παρουσία 1.22% διοξειδίου του άνθρακα στην κάθοδο. Στους 700°C το OCV καταγράφεται 0.79 V και κλείνοντας το κύκλωμα το δυναμικό μειώνεται στα 0.21 V. Η μέγιστη παραγόμενη ισχύς είναι $0.99 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, ενώ η μέγιστη πυκνότητα ρεύματος είναι $3.16 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Στους 650°C το δυναμικό από 0.84 V μειώνεται σχεδόν γραμμικά έως τα 0.25 V όπου αντιστοιχεί σε πυκνότητα ρεύματος $2.06 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Η αντίστοιχη μέγιστη παραγόμενη ισχύς είναι $0.70 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Τέλος, στους 600°C το δυναμικό από 0.86 V φτάνει τελικά τα 0.19 V, ενώ η μέγιστη παραγόμενη ισχύς είναι $0.40 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$.



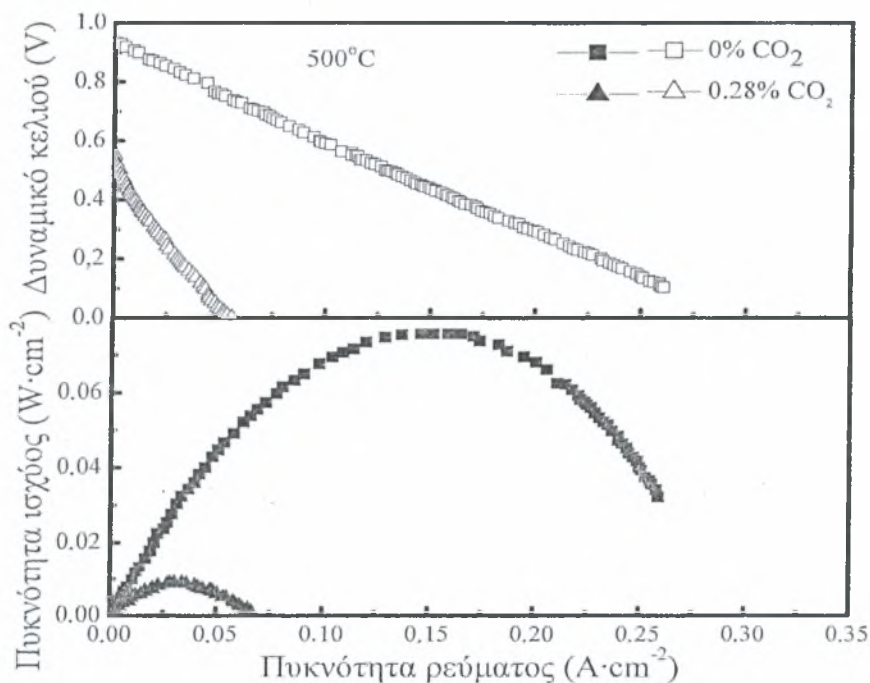
Σχήμα 4.12 Δυναμικό κελιού συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος στο θερμοκρασιακό εύρος 500–700°C, παρουσία 3.07% CO₂.

Στη συνέχεια (Σχ.4.12) παρουσιάζεται η επίδραση της εισαγωγής 3.07% CO₂ στην απόδοση του κελιού σε ένα διάγραμμα τάσεως συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος, στο θερμοκρασιακό διάστημα 500–700°C. Σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος καταγράφεται στα 0.776, 0.823, 0.803, 0.647 και 0.66 V στις θερμοκρασίες 700, 650, 600, 550 και 500°C, αντίστοιχα. Όταν κλείσει το κύκλωμα, το δυναμικό μειώνεται μέχρι να ελαχιστοποιηθεί σε πυκνότητα ρεύματος 2.98, 1.98, 1.04, 0.58 και $0.2 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ στις αντίστοιχες θερμοκρασίες.

Το Σχ. 4.13 παρουσιάζει τις αντίστοιχες, με το Σχ. 4.12, καμπύλες πυκνότητας ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος που καταγράφονται. Στους 700°C λαμβάνεται η μέγιστη παραγόμενη ισχύς ίση με $0.91 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Μειώνοντας τη θερμοκρασία από τους 650 έως τους 500°C οι μέγιστες τιμές της πυκνότητας ισχύος είναι 0.66, 0.24, 0.11 και $0.03 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$.



Σχήμα 4.13 Πυκνότητα ισχύος συναρτήσει πυκνότητας ρεύματος, στο θερμοκρασιακό εύρος 500-700°C, παρουσία 3.07% CO₂.

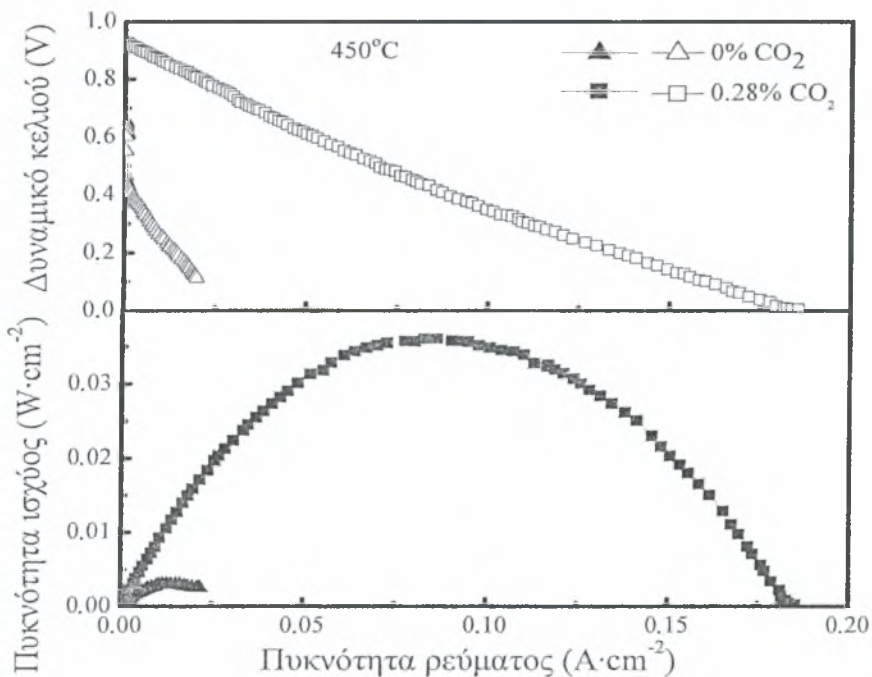


Σχήμα 4.14 Δυναμικό κυψελίδας και πυκνότητα ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος i)παρουσία 0.28% CO₂ και ii)απουσία CO₂ στους 500°C.

Στο Σχ. 4.14 παρουσιάζονται οι καμπύλες δυναμικού και πυκνότητας ισχύος, απουσία και παρουσία (0.28%) διοξειδίου του άνθρακα στους 500°C, συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος. Το OCV της κυψελίδας είναι 0.93 και 0.55 V για ποσοστά 0% και 0.28% CO₂, ενώ οι μέγιστες πυκνότητες ρεύματος που λαμβάνονται είναι 0.26 και 0.06 A·cm⁻² για τα αντίστοιχα ποσοστά. Η μέγιστη τιμή της παραγόμενης ισχύος είναι 0.076 W·cm⁻² στην

περίπτωση καθαρού οξυγόνου, ενώ παρουσία 0.28% CO₂ στη γραμμή οξειδωτικού πέφτει στα 0.01 W·cm⁻².

Μειώνοντας τη θερμοκρασία στους 450°C (Σχ. 4.15) μπορεί να παρατηρήσει κανείς ότι το δυναμικό της κυψελίδας στην περίπτωση τροφοδοσίας καθαρού οξυγόνου στην κάθοδο από 0.93 V μειώνεται σχεδόν γραμμικά μέχρι να μηδενιστεί σε πυκνότητα ρεύματος ίση με 0.185 A·cm⁻² και η αντίστοιχη μέγιστη παραγόμενη ισχύς είναι 0.037 W·cm⁻². Παρουσία 0.28% CO₂ το δυναμικό από 0.66 V μειώνεται απότομα μέχρι τα 0.11 V, τιμή που λαμβάνει όταν η πυκνότητα ρεύματος είναι 0.02 A·cm⁻². Η αντίστοιχη ισχύς έχει μέγιστη τιμή 0.002 W·cm⁻², για πυκνότητα ρεύματος 0.03 A·cm⁻².

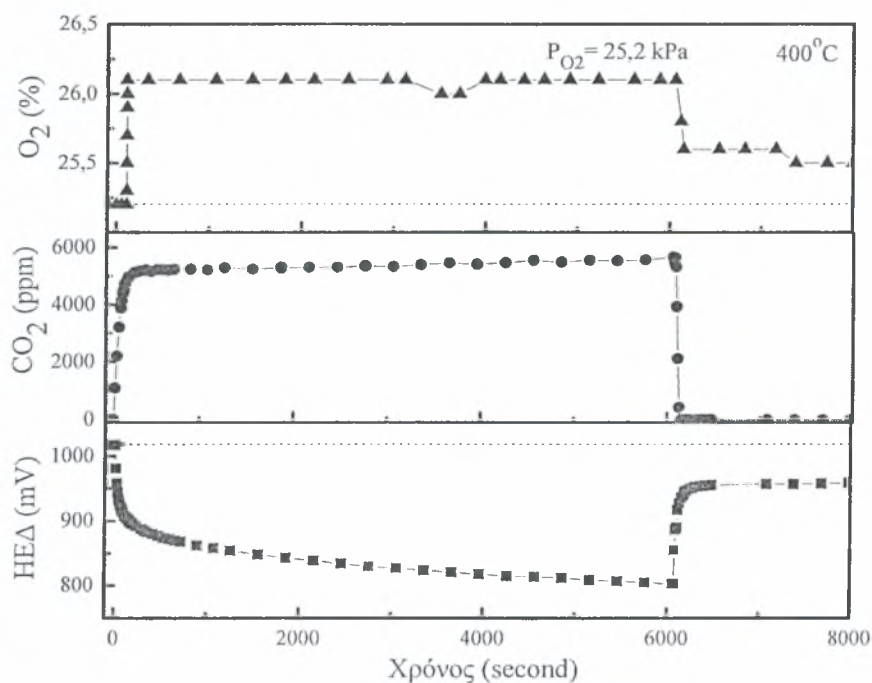


Σχήμα 4.15 Δυναμικό κυψελίδας και πυκνότητα ισχύος συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος παρουσία και απουσία CO₂ στους 450°C.

Μελετώντας τα παραπάνω διαγράμματα (Σχ. 4.10–4.15) συμπεραίνει κανείς ότι στις υψηλές θερμοκρασίες η ισχύς δεν παρουσιάζει μεγάλες αποκλίσεις, σε αντίθεση με τις χαμηλότερες, όπου η ισχύς μειώνεται δραματικά. Επιπλέον ισχύει, όπως έχει προαναφερθεί, ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση τόσο της πυκνότητας ισχύος όσο και της πυκνότητας ρεύματος, με ταυτόχρονη μείωση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος. Τέλος, όσο μειώνεται η θερμοκρασία λειτουργίας είναι πιο εμφανής η επίδραση του ποσοστού του CO₂ στην λειτουργία της κυψέλης.

4.5 Μετρήσεις δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου κατά την παρουσία CO₂ στην κάθοδο.

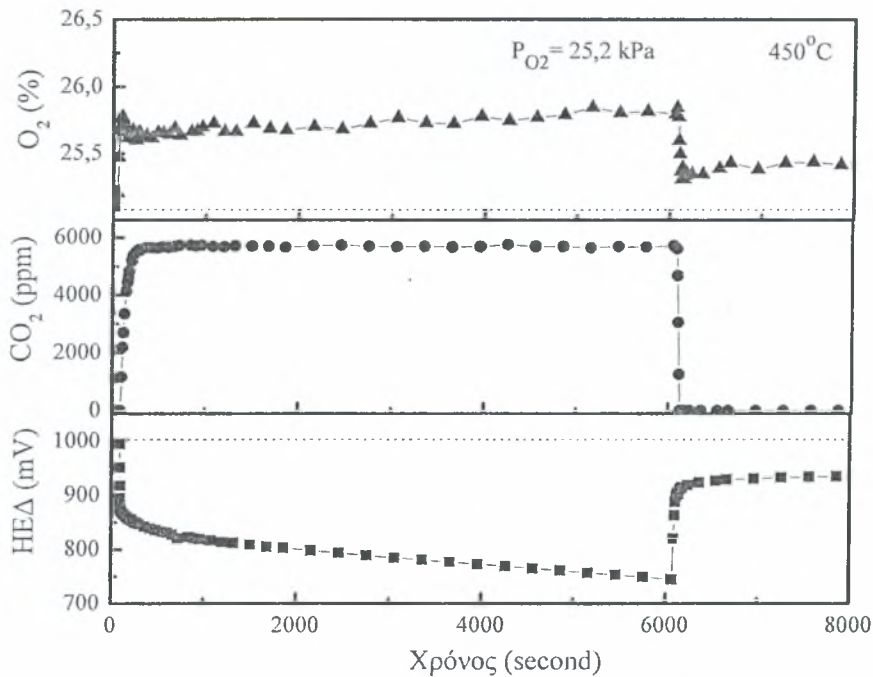
Προκειμένου να γίνει περισσότερο κατανοητή η επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα στις χαμηλότερες θερμοκρασίες πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος σε συνάρτηση με το χρόνο κατά την εισαγωγή 6000 ppm CO₂ στο αέριο ρεύμα της καθόδου στο θερμοκρασιακό διάστημα μεταξύ 400-550°C. Οι συγκεντρώσεις του CO₂ και του O₂ έχουν καταγραφεί από το φασματογράφο μάζας, όπως έχει αναφερθεί στο τρίτο κεφάλαιο. Οι αρχικές συνθήκες σε όλες τις περιπτώσεις είναι $P_{H_2} = 98.3$ kPa και $P_{H_2O} = 3$ kPa στην άνοδο, ενώ στο ρεύμα της καθόδου είναι $P_{O_2} = 25.2$ kPa και $P_{N_2} = 76.1$ kPa.



Σχήμα 4.16 Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου κατά την εισαγωγή 6% CO₂ στην γραμμή του οξειδωτικού (κάθοδος) στους 400°C.

Το Σχ. 4.16 απεικονίζει τη συμπεριφορά του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος (OCV) σε συνάρτηση με το χρόνο, απουσία και παρουσία CO₂. Το OCV έχει αρχική τιμή, όπως φαίνεται στο διάγραμμα, 1017 mV. Τη χρονική στιγμή $t=0$ sec εισάγονται περίπου 6000 ppm στο αέριο ρεύμα της καθόδου. Η εισαγωγή του CO₂ προκαλεί την απότομη πτώση του δυναμικού στα 900 mV η οποία συνοδεύεται από ταυτόχρονη αύξηση της μερικής πίεσης του O₂ στα 26.1 kPa. Χρειάζονται περίπου 200 sec για την προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα στην επιφάνεια της καθόδου BSCF και την εκρόφηση των προσροφηθέντων μορίων του οξυγόνου από αυτή, χρονικό διάστημα μετά το πέρας του οποίου οι τιμές της συγκέντρωσης του O₂ διατηρούνται σταθερές. Το OCV παρουσιάζει έπειτα μια σταθερή πτώση φτάνοντας τελικά έως τα 803 mV. Όταν η τροφοδοσία του CO₂ διακόπτεται, μετά από περίπου 6000 sec και μόνο μίγμα O₂/N₂ εισάγεται στην κάθοδο, παρατηρείται μια απότομη

αύξηση του OCV, το οποίο φτάνει μέχρι τα 9180 mV. Ταυτόχρονα, η μερική πίεση του O_2 μειώνεται μέχρι τα 25.5 kPa.

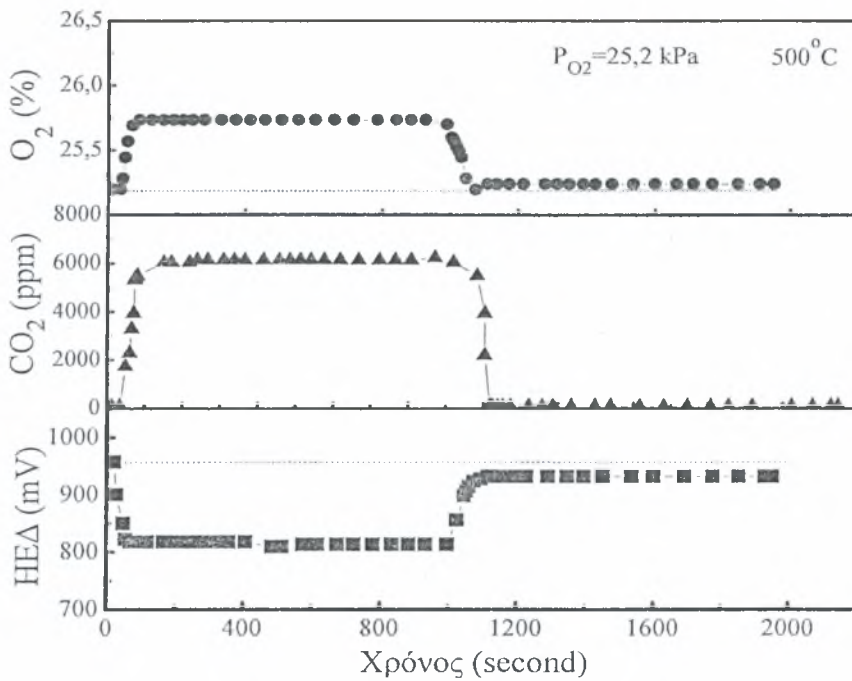


Σχήμα 4.17 Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου κατά την εισαγωγή 6% CO_2 στην γραμμή του οξειδωτικού (κάθοδος) στους $450^\circ C$.

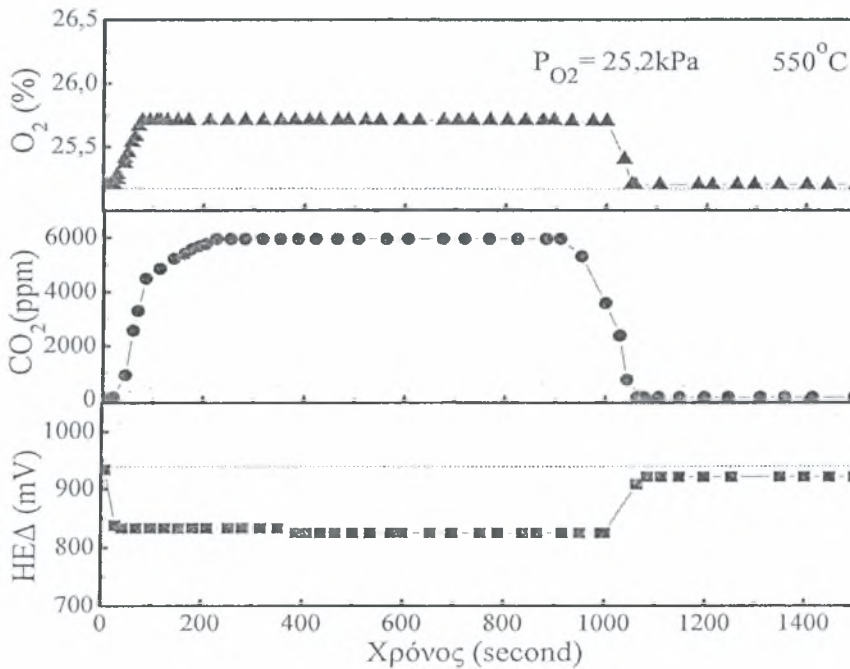
Στους $450^\circ C$ η συμπεριφορά του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος είναι παρόμοια. Όπως προκύπτει από το Σχ. 4.17, τη χρονική στιγμή $t=0$ sec εισάγονται 6000 ppm διοξειδίου του άνθρακα στην κάθοδο. Η παρουσία του CO_2 προκαλεί την απότομη μείωση του OCV από αρχική τιμή 995 mV σε 870 mV. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται μια σταδιακή μείωση του δυναμικού και η ελάχιστη τιμή που φτάνει είναι 744 mV. Παράλληλα, η μερική πίεση του O_2 παρουσιάζει απότομη αύξηση μέχρι τα 25.7 kPa, όπου και σταθεροποιείται. Η διακοπή της τροφοδοσίας του CO_2 , τη χρονική στιγμή $t=6060$ sec, οδηγεί σε απότομη αύξηση του OCV έως τα 876 mV όπου πιάνει πλατώ και σε ταυτόχρονη μείωση της μερικής πίεσης του O_2 μέχρι 25.52 kPa.

Στο Σχ. 4.18 μπορεί να παρατηρήσει κανείς την ίδια επίδραση στους $500^\circ C$. Το OCV παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά κατά την εισαγωγή 6000 ppm στο αέριο ρεύμα της καθόδου και από 957 mV πέφτει απότομα στα 817 mV. Συγχρόνως η μερική πίεση του οξυγόνου αυξάνεται μέχρι τα 25.73 kPa, όπου σταθεροποιείται. Χρειάζονται περίπου 50 sec για την προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα στην BSCF επιφάνεια και την αποβολή των προσροφηθέντων μορίων οξυγόνου από αυτή. Όταν η τροφοδοσία του CO_2 διακόπτεται, έπειτα από περίπου 1000 sec και μόνο μίγμα O_2/N_2 εισάγεται στην κάθοδο, παρατηρείται μια

απότομη αύξηση του OCV, το οποίο φτάνει μέχρι τα 931.7 mV. Ταυτόχρονα, η μερική πίεση του O_2 μειώνεται μέχρι τα 25.24 kPa.



Σχήμα 4.18 Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος συναρτήσεως του χρόνου κατά την εισαγωγή 6% CO_2 στην γραμμή του οξειδωτικού (κάθοδος) στους $500^\circ C$.

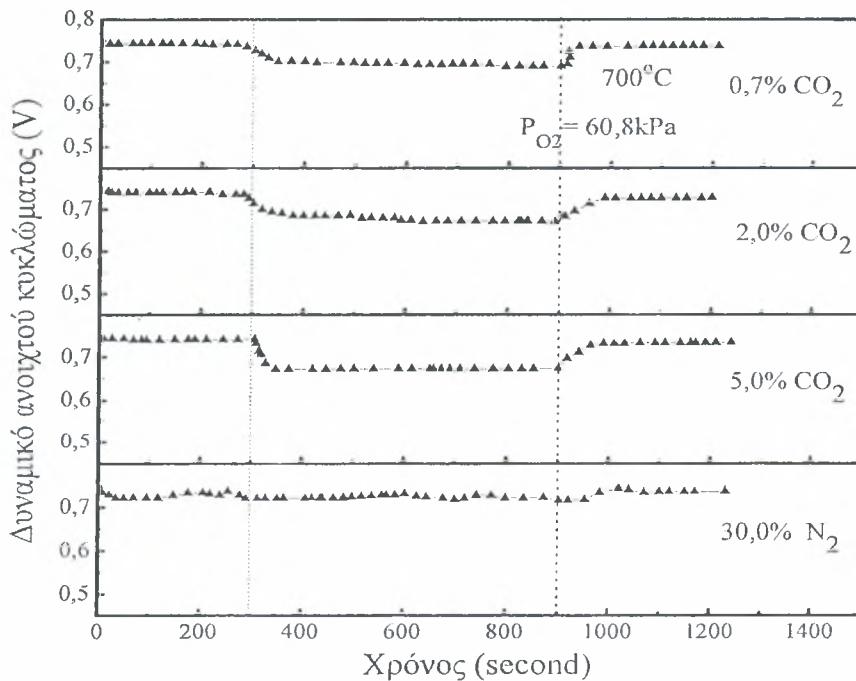


Σχήμα 4.19 Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος συναρτήσεως του χρόνου κατά την εισαγωγή 6% CO_2 στην γραμμή του οξειδωτικού (κάθοδος) στους $550^\circ C$.

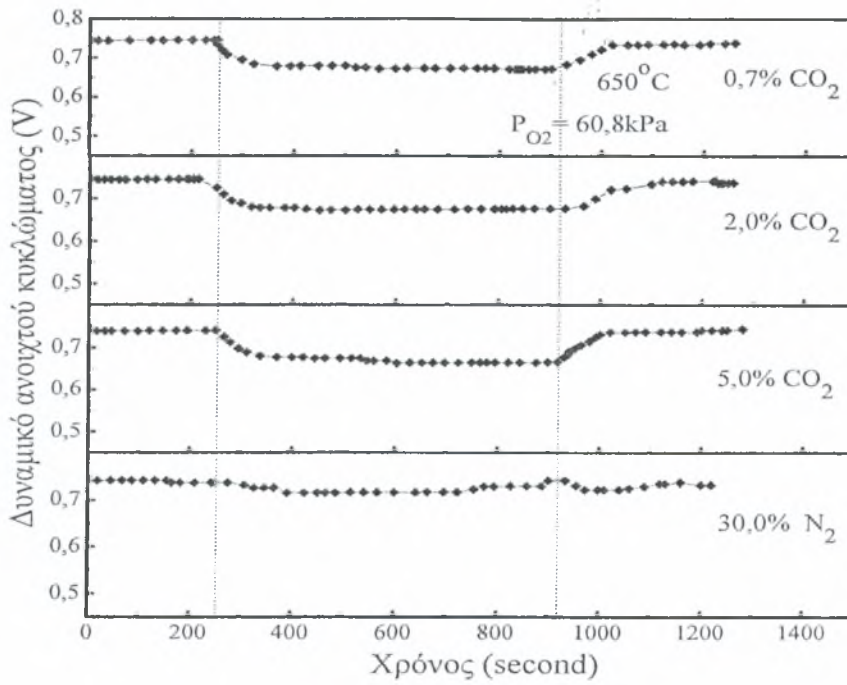
Τέλος, μελετάται η επίδραση του CO_2 στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος σε θερμοκρασία $550^\circ C$ (Σχ. 4.19). Η αρχική τιμή του OCV είναι 933 mV. Η εισαγωγή του CO_2 , τη χρονική στιγμή $t=0$ sec, προκαλεί απότομη πτώση του στα 825 mV που συνοδεύεται από ταυτόχρονη

αύξηση της μερικής πίεσης του O_2 στα 25.7 kPa. Για όσο χρονικό διάστημα συνεχίζεται η τροφοδοσία του CO_2 οι τιμές του OCV και της μερικής πίεσης του O_2 σταθεροποιούνται. Όταν διακόπτεται η εισαγωγή του διοξειδίου του άνθρακα, έπειτα από περίπου 1000 sec και μόνο O_2/N_2 εισάγεται στην κάθοδο, παρατηρείται απότομη αύξηση του OCV στα 921 mV, ενώ το O_2 προσεγγίζει την αρχική του μερική πίεση 25.2 kPa.

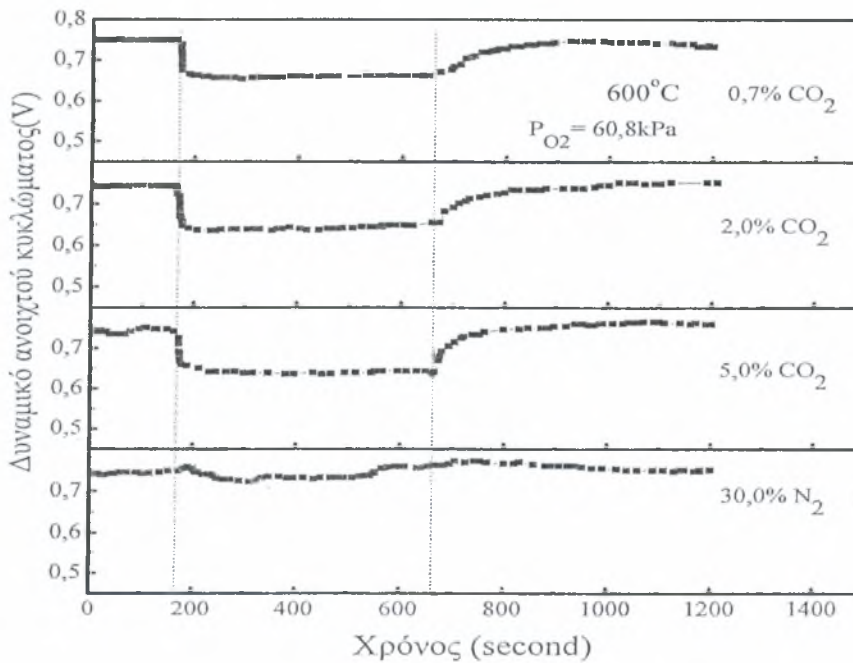
Συγκρίνοντας τα παραπάνω διαγράμματα (4.16–4.19) μπορεί να παρατηρήσει κανείς ότι το CO_2 παρουσιάζει μια ανταγωνιστική συμπεριφορά σε σχέση με το O_2 για τα ίδια ενεργά κέντρα και η προσρόφησή του σε αυτά είναι ισχυρότερη. Επίσης, διακρίνεται ότι η αύξηση της μερικής πίεσης του O_2 αντιστοιχεί περίπου στην ποσότητα του CO_2 η οποία εισάγεται. Αυτό αποδεικνύει ότι το ποσό των μορίων του οξυγόνου που δεν αντέδρασαν στην κάθοδο είναι ανάλογο των μορίων του διοξειδίου του άνθρακα που τροφοδοτήθηκαν στη γραμμή του οξειδωτικού και κατέλαβαν τα συγκεκριμένα ενεργά κέντρα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την απενεργοποίηση των ενεργών κέντρων της καθόδου BSCF και την μείωση της ικανότητάς τους να ανάγουν το οξυγόνο. Αν και η συμπεριφορά του OCV είναι παρόμοια στο θερμοκρασιακό εύρος 400-550°C, αξιοσημείωτο είναι ότι στους 500 και 550°C το OCV επανέρχεται σχεδόν αμέσως στην αρχική του τιμή, σε αντίθεση με τις χαμηλότερες θερμοκρασίες.



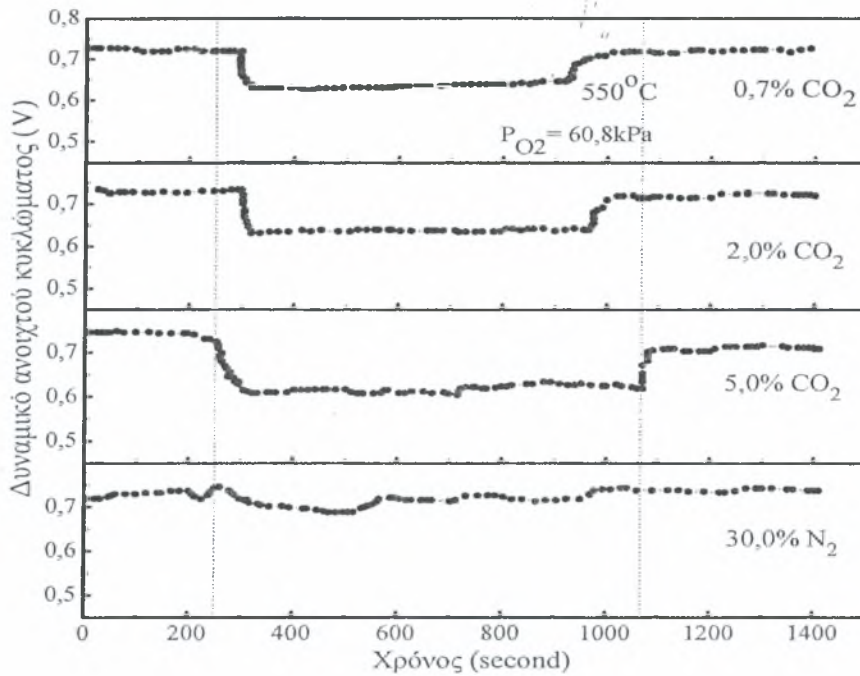
Σχήμα 4.20 Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος συναρτήσεως του χρόνου στους 700°C κατά την εισαγωγή διαφόρων ποσοστών CO_2 .



Σχήμα 4.21 Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου στους 650°C κατά την εισαγωγή διαφόρων ποσοστών CO₂.

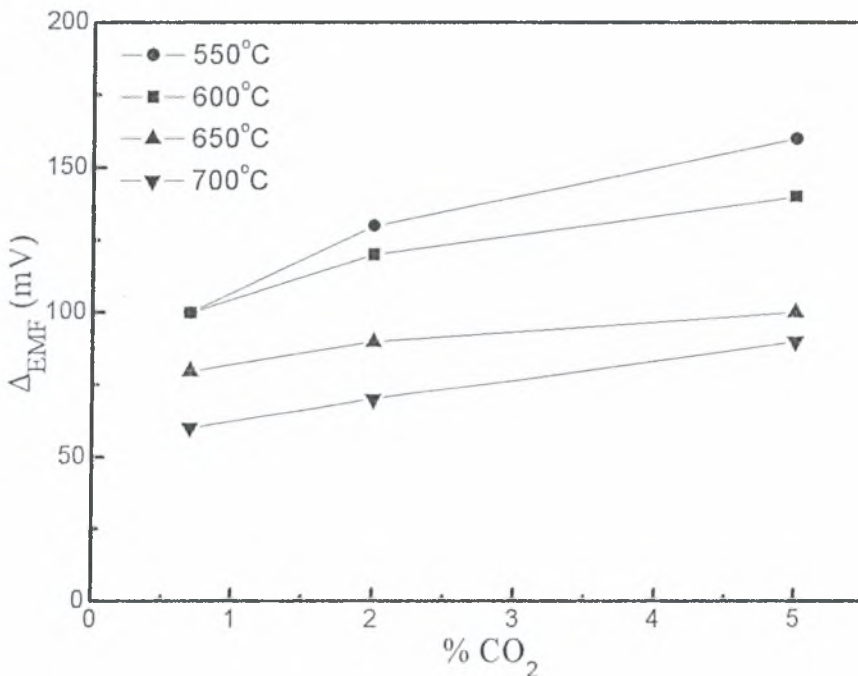


Σχήμα 4.22 Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου στους 600°C κατά την εισαγωγή διαφόρων ποσοστών CO₂.



Σχήμα 4.23 Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου στους 550°C κατά την εισαγωγή διαφόρων ποσοστών CO₂.

Το Σχ. 4.24 αποτελεί ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα των Σχ. 4.20–4.23. Παρουσιάζει την μέγιστη διαφορά που παρατηρείται μεταξύ των δυναμικών ανοιχτού κυκλώματος που καταγράφονται απουσία και παρουσία CO₂ για το θερμοκρασιακό εύρος 550–700°C.



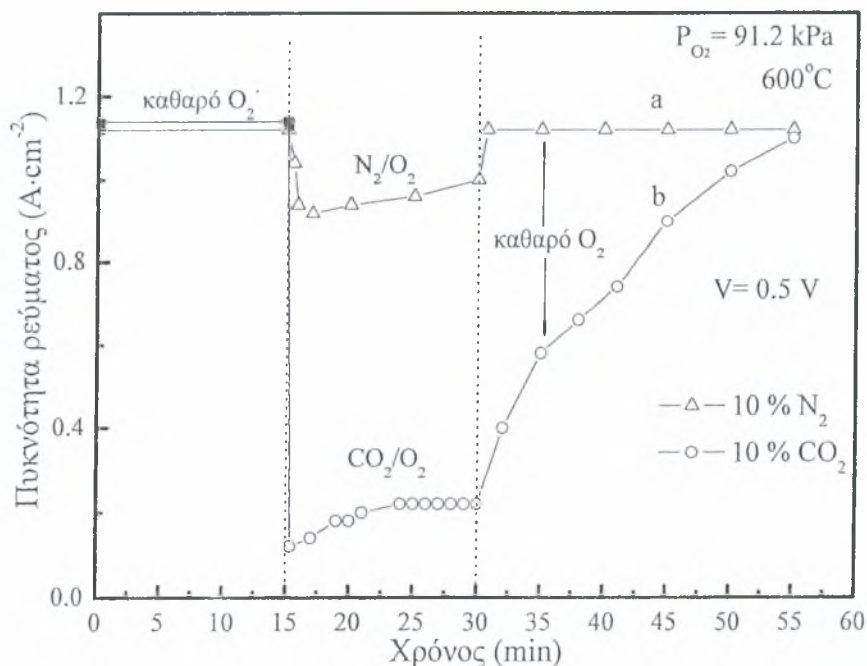
Σχήμα 4.24 Πτώση δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος εξαιτίας της εισαγωγής CO₂, συναρτήσει του ποσοστού CO₂ που εισάγεται.

Είναι εμφανές ότι η διαφορά αυτή αυξάνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας, αποδεικνύοντας ότι η επίδραση του CO₂ στην λειτουργία της κυψέλης ενισχύεται στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Θα μπορούσε κανείς να ισχυριστεί ότι αιτία της παρατηρηθείσας

συμπεριφοράς είναι η μείωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου στην επιφάνεια της καθόδου (εξαιτίας της αύξησης της συγκέντρωσης του CO₂). Για το λόγο αυτό αντικαταστάθηκε το CO₂ με N₂ σε υψηλές συγκεντρώσεις (30%) και τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρατηρούνται στα Σχ. 4.20-4.23. Το αποτέλεσμα είναι προφανές. Το γεγονός, λοιπόν, αυτό αποδεικνύει ότι το διοξείδιο του άνθρακα είναι αυτό που προκαλεί τα προβλήματα στην λειτουργία της καθόδου και κατ' επέκταση στην απόδοση της κυψέλης καυσίμου.

4.6 Καταγραφή της πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει του χρόνου σε συνθήκες σταθερού δυναμικού

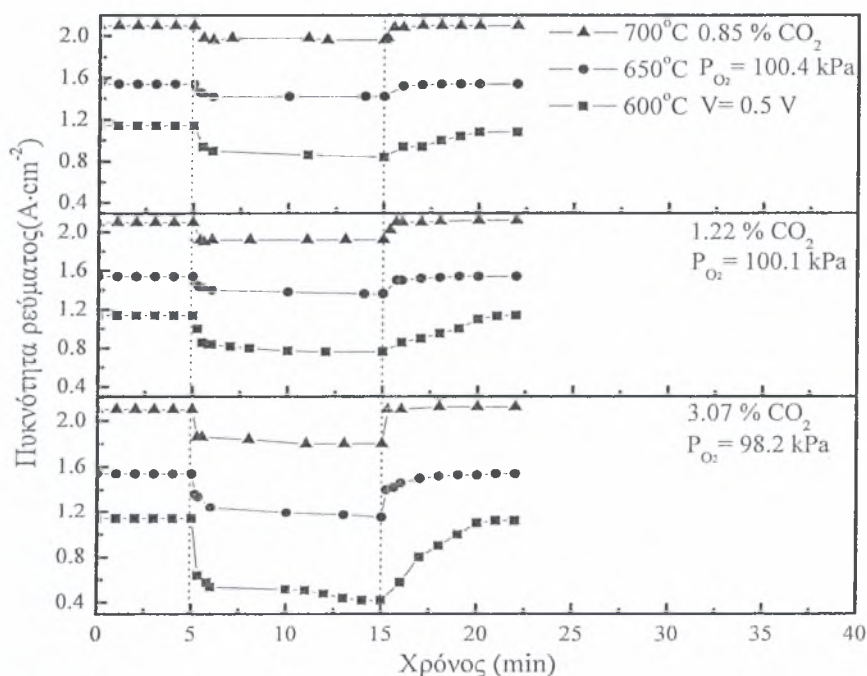
Στη συνέχεια το CO₂ αντικαθίσταται με N₂ σε ένα διάγραμμα πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει του χρόνου, διατηρώντας το δυναμικό σταθερό στα 0.5 V, για να επαληθευτεί ότι η παρατηρούμενη συμπεριφορά οφείλεται στην προσρόφηση του διοξειδίου του άνθρακα στο υλικό της καθόδου και όχι στη μείωση της μερικής πίεσης του O₂ (Σχ. 4.25). Αρχικά, η κάθοδος τροφοδοτείται με καθαρό οξυγόνο, ενώ έπειτα από 15 min εισάγονται 10% N₂ ή 10% CO₂ για χρονικό διάστημα, επίσης, 15 min μετά το πέρας του οποίου καθαρό οξυγόνο ανατροφοδοτείται. Με την εισαγωγή 10% N₂ στην κάθοδο, η πυκνότητα του ρεύματος μειώνεται από 1.12 A·cm⁻² σε 0.92 A·cm⁻² σε χρονικό διάστημα δύο λεπτών και επανέρχεται στην αρχική της τιμή σχεδόν ακαριαία όταν το μίγμα N₂/O₂ αντικαθίσταται από καθαρό οξυγόνο. Από την άλλη μεριά, όταν η κάθοδος τροφοδοτείται με 10% CO₂ η πυκνότητα του ρεύματος από 1.14 A·cm⁻² πέφτει ακαριαία στα 0.12 A·cm⁻² και στη συνέχεια παρουσιάζει μια ανεπαίσθητη αύξηση μέχρι τα 0.22 A·cm⁻² όπου πιάνει πλατώ για 7 min.



Σχήμα 4.25 Ποτενσιοστατική λειτουργία της κυψέλης στους 600°C κατά την εισαγωγή α) 10% N₂ και β) 10% CO₂.

Για να επανακτήσει η πυκνότητα ρεύματος την αρχική της τιμή, αφού αντικαταστάθηκε το μίγμα CO₂/O₂, χρειάζεται να περάσουν 25 min. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι το άζωτο ως ευγενές αέριο δεν προσροφάται στην επιφάνεια της καθόδου. Η εισαγωγή του N₂ απλά εμποδίζει μερικώς τη διάχυση του αερίου οξυγόνου στην επιφάνεια της καθόδου. Η πυκνότητα ρεύματος κατάφερε να φτάσει έως 1.1 A·cm⁻², που είναι μικρότερη της αρχικής εξαιτίας της μειωμένης μερικής πίεσης του οξυγόνου και της παρουσίας του αζώτου. Εν τούτοις, το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να προσροφηθεί στην επιφάνεια και πιθανώς να ενσωματωθεί στην κύρια μάζα του περοβσκίτη [32-38].

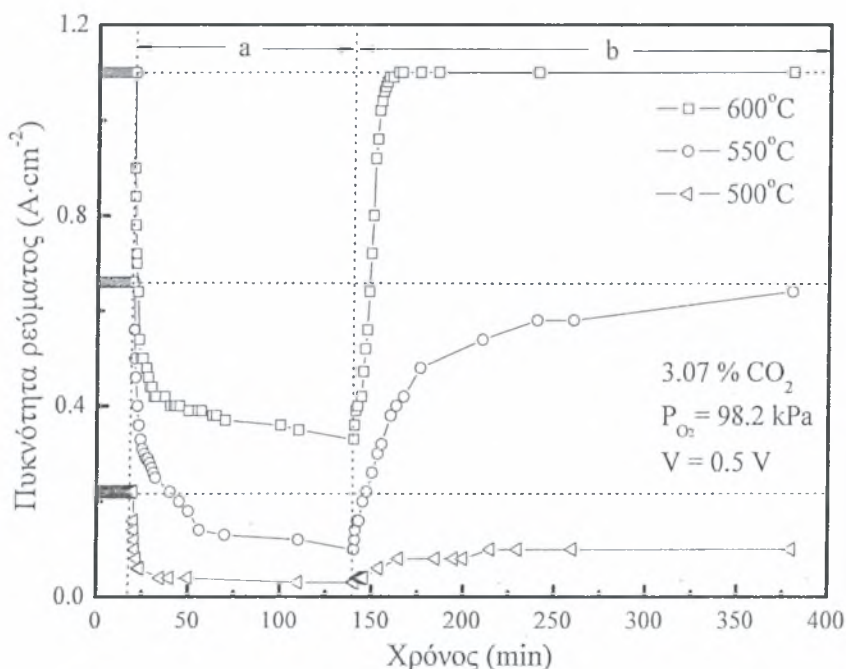
Έχει επίσης αναφερθεί ότι οι καταλύτες που συντίθενται από αμμωνία και περιέχουν Fe₃O₄ και οξειδία αλκαλικών γαιών δηλητηριάζονται με αντιστρεπτό τρόπο από την παρουσία συστατικών που εμπεριέχουν οξυγόνο, όπως το διοξείδιο του άνθρακα, το μονοξείδιο του άνθρακα και το νερό [39]. Στην παρούσα περίπτωση, το πιθανότερο είναι το διοξείδιο του άνθρακα να ανταγωνίζεται με το οξυγόνο για τα ίδια ενεργά κέντρα. Το προσροφημένο στην επιφάνεια του BSCF διοξείδιο του άνθρακα, μειώνει τον αριθμό των ενεργών κέντρων για την προσρόφηση του οξυγόνου παρεμποδίζοντας την αναγωγή του τελευταίου στην κάθοδο.



Σχήμα 4.26 Ποτενσιοστατική λειτουργία της κυψέλης στο θερμοκρασιακό εύρος 600-700°C κατά την εισαγωγή i) 0.85%, ii) 1.22%, iii) 3.07% CO₂.

Η επίδραση διαφορετικών ποσοστών CO₂ στην πυκνότητα ρεύματος όταν το δυναμικό διατηρείται σταθερό στα 0.5 V δίνεται στο Σχ. 4.26. Στο θερμοκρασιακό διάστημα μεταξύ 600-700°C η πυκνότητα του ρεύματος μειώνεται εξαιτίας της εισαγωγής CO₂ τη χρονική στιγμή t=5 min, και έπειτα από κάποιο χρονικό διάστημα σταθεροποιείται. Είναι προφανές

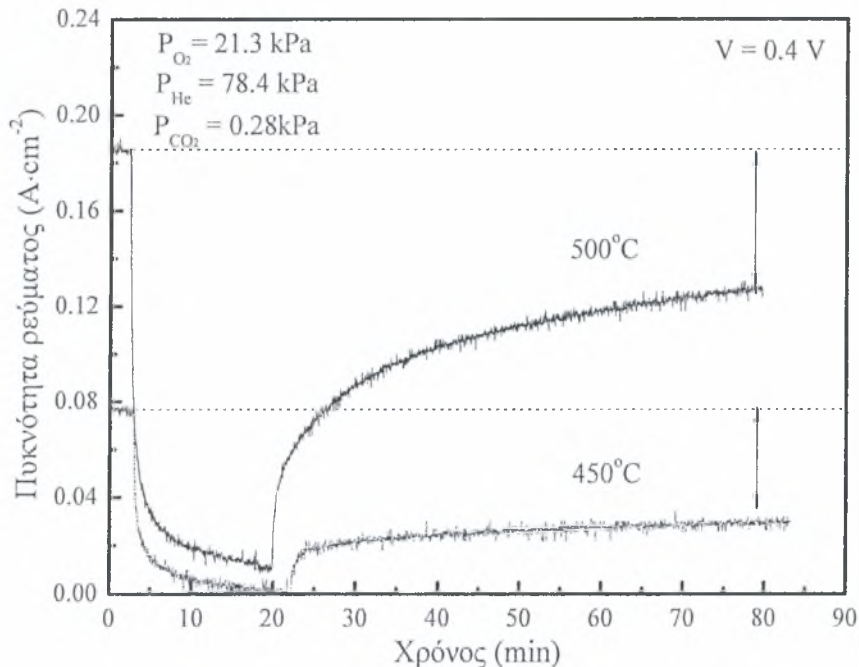
πως υψηλότερα ποσοστά CO₂ προκαλούν πιο απότομη μείωση της πυκνότητας του ρεύματος. Για παράδειγμα, στους 700°C η πυκνότητα του ρεύματος από 2.10 A·cm⁻² μειώνεται σε 1.96, 1.92 και 1.86 A·cm⁻² κατά την εισαγωγή 0.85%, 1.22% και 3.07% CO₂, αντίστοιχα. Επιπρόσθετα, η μείωση της πυκνότητας του ρεύματος στους 600°C είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με αυτή στους 650 και 700°C για το ίδιο ποσοστό του διοξειδίου του άνθρακα. Η εισαγωγή 3.07% CO₂ στο αέριο ρεύμα της καθόδου οδηγεί σε μείωση της πυκνότητας του ρεύματος κατά 0.7 A·cm⁻² στους 600°C και κατά 0.30 A·cm⁻² στους 700°C. Όταν διακόπτεται η τροφοδοσία του CO₂ και μόνο καθαρό οξυγόνο τροφοδοτείται στην κάθοδο, η πυκνότητα του ρεύματος επανέρχεται βαθμιαία καταδεικνύοντας ότι η επίδραση του CO₂, σε αυτές τις θερμοκρασίες, είναι αντιστρεπτή. Τέλος, μπορεί να παρατηρήσει κανείς ότι ο χρόνος που απαιτείται για να επανέλθει η πυκνότητα ρεύματος στην αρχική της τιμή μεγαλώνει όσο μειώνεται η θερμοκρασία λειτουργίας και όσο αυξάνεται το ποσοστό του διοξειδίου του άνθρακα.



Σχήμα 4.27 Ποτενσιοστατική λειτουργία της κυψέλης στο θερμοκρασιακό εύρος 500-600°C κατά την εισαγωγή α) 3.07%CO₂ και β) καθαρού οξυγόνου στην κάθοδο, αντίστοιχα.

Ομοίως με τα παραπάνω αποτελέσματα του Σχ. 4.26, παρατηρεί κανείς στο Σχ. 4.27 ότι με την εισαγωγή CO₂ στους 600 και 550°C η πυκνότητα του ρεύματος πέφτει απότομα από 1.1 A·cm⁻² και 0.66 A·cm⁻² στα 0.5 A·cm⁻² και 0.31 A·cm⁻², ενώ οι τελικές τιμές του είναι 0.42 και 0.16 A·cm⁻², αντίστοιχα. Όταν καθαρό οξυγόνο αντικαθιστά το μίγμα CO₂/O₂ η πυκνότητα του ρεύματος επανέρχεται σε χρόνο 25 και 240 min αντίστοιχα. Ωστόσο, στους 500°C η πυκνότητα του ρεύματος σταθεροποιείται σε μία τιμή αρκετά χαμηλότερη της αρχικής, δείχνοντας ότι το διοξείδιο του άνθρακα ασκεί μία μη αντιστρεπτή δηλητηρίαση της καθόδου

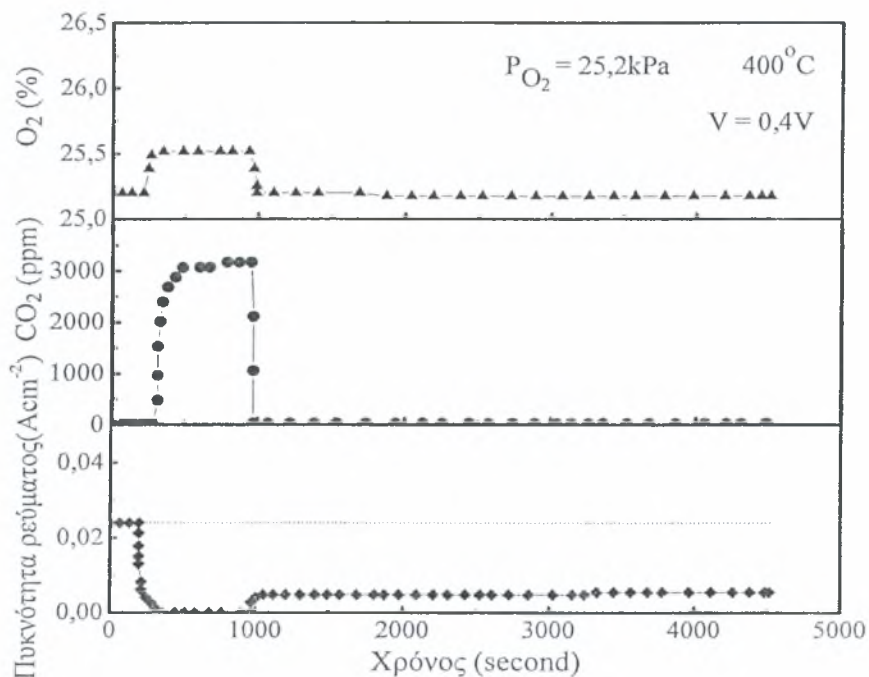
BSCF (πιθανώς λόγω σχηματισμού ανθρακικών ενώσεων) στους 500°C. Η αρχική τιμή της πυκνότητας του ρεύματος μπορεί να ανακτηθεί εάν η κάθοδος εκτεθεί για μία ώρα περίπου σε καθαρό οξυγόνο στους 800°C (εξαιτίας της διάσπασης των εν λόγω ανθρακικών ενώσεων). Η συμπεριφορά της πυκνότητας ρεύματος παρουσία CO₂ σε θερμοκρασίες λειτουργίας από 500-600°C υποδηλώνει ότι η BSCF κάθοδος παρουσιάζει μεγαλύτερη ευαισθησία στο CO₂ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.



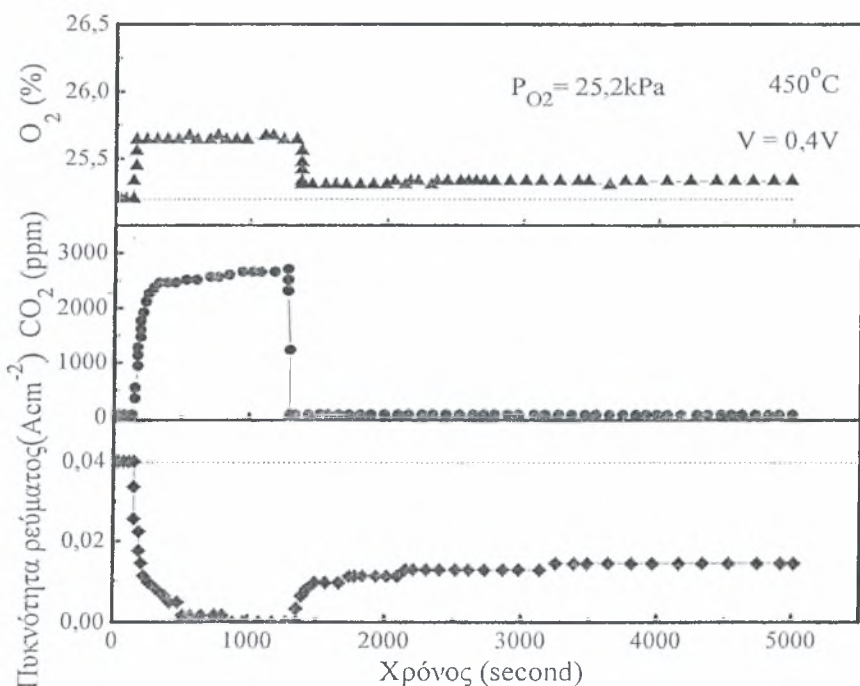
Σχήμα 4.28 Ποτενσιοστατική λειτουργία της κυψέλης κατά την εισαγωγή 0.28% CO₂ στους 500°C και 450°C.

Η επίδραση του CO₂ ερευνήθηκε περαιτέρω στους 450 και 500°C (Σχ. 4.28). Η μερική πίεση του οξυγόνου είναι 21.3 kPa και το ποσοστό του CO₂ στην κάθοδο είναι 0.28%. Παρατηρείται ότι η πυκνότητα του ρεύματος πέφτει απότομα, ακόμα και παρουσία μόλις 0.28% CO₂, ενώ είναι αρκετά δύσκολο για την κυψελίδα να επανέλθει, σε αυτή την θερμοκρασία, δείχνοντας ότι ακόμη και σχετικά μικρές ποσότητες CO₂ μπορούν να επηρεάσουν μη αντιστρεπτά την κάθοδο BSCF. Όπως ήδη έχει αναφερθεί, το CO₂ μπορεί να προσροφηθεί σε περοβσκιτικά υλικά εύκολα και ειδικά σε εκείνα που περιέχουν Ba ή/και Co [38]. Επιπρόσθετα, μπορεί κανείς να συμπεράνει από τα θερμοδυναμικά δεδομένα που αναφέρονται στους Scholten et al. [40] ότι το ανθρακικό βάριο μπορεί να σχηματιστεί κάτω από τις εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες και αυτή η τάση ευνοείται περισσότερο στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Από την άλλη μεριά, οι ανθρακικές ενώσεις μπορούν να διασπαστούν στους 800°C, απουσία CO₂. Στην παρούσα περίπτωση, η προσρόφηση του CO₂ στην επιφάνεια της καθόδου είναι ανταγωνιστική ως προς αυτή του O₂. Όταν το CO₂ προσροφάται στην επιφάνεια της καθόδου και καταλαμβάνει τις ενεργές θέσεις, η

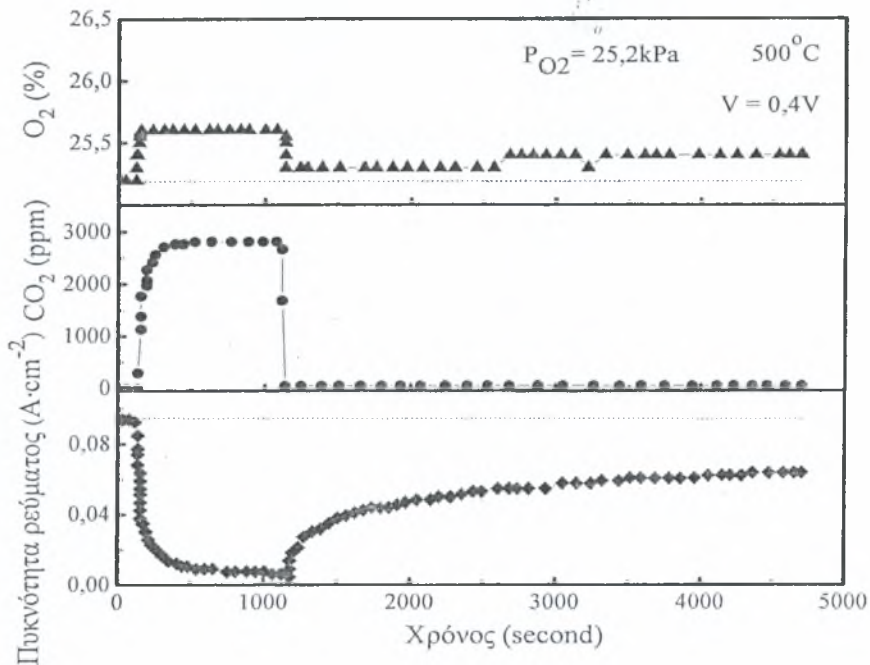
προσρόφηση, η διάσπαση των μορίων οξυγόνου και η αναγωγή των προσροφημένων ατόμων οξυγόνου στην επιφάνεια της καθόδου αναστέλλονται σημαντικά, μειώνοντας έτσι την απόδοση της κυψέλης. Από την άλλη μεριά, σε υψηλότερες θερμοκρασίες ενοείται η προσρόφηση του οξυγόνου και γι' αυτό τον λόγο η κάθοδος είναι λιγότερο ευάλωτη στο CO₂.



Σχήμα 4.29 Ποτενσιοστατική λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου SOFC στους 400°C, κατά την εισαγωγή περίπου 3000 ppm CO₂.



Σχήμα 4.30 Ποτενσιοστατική λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου SOFC στους 450°C, κατά την εισαγωγή περίπου 3000 ppm CO₂.

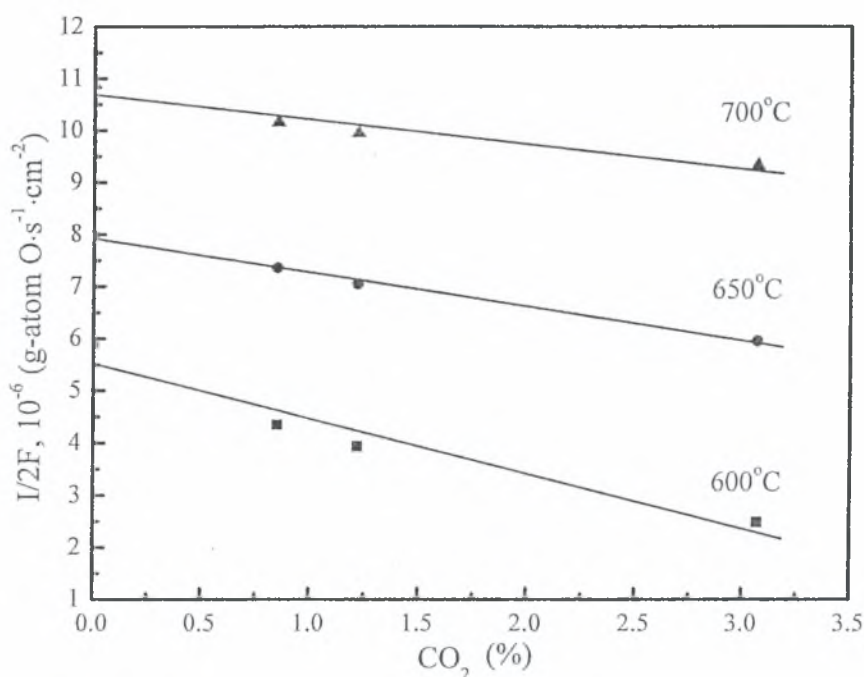


Σχήμα 4.31 Ποτενσιοστατική λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου SOFC στους 500°C, κατά την εισαγωγή περίπου 3000 ppm CO₂

Στα Σχ. 4.29, 4.30 και 4.31 απεικονίζονται οι καμπύλες της πυκνότητας ρεύματος σε συνάρτηση με το χρόνο υπό σταθερό δυναμικό 0.4 V στις θερμοκρασίες 400, 450 και 500°C. Οι αρχικές συνθήκες είναι $P_{H_2} = 98.3$ kPa και $P_{H_2O} = 3$ kPa στην άνοδο, ενώ στην κάθοδο είναι $P_{O_2} = 25.2$ kPa και $P_{N_2} = 76.1$ kPa. Τη χρονική στιγμή $t=0$ sec εισάγονται περίπου 3000 ppm CO₂ στο αέριο ρεύμα της καθόδου. Στους 400°C η πυκνότητα ρεύματος του κελιού από 0.024 A·cm⁻² μειώνεται απότομα σε χρονικό διάστημα 200 sec στα 0.18 A·cm⁻² και στη συνέχεια μηδενίζεται. Την ίδια στιγμή η μερική πίεση του οξυγόνου αυξάνεται έως τα 25.52 kPa όπου σταθεροποιείται. Η μεταβολή της πίεσης του οξυγόνου αναλογεί σχεδόν στην ίδια ποσότητα με αυτή του διοξειδίου του άνθρακα που εισήχθη. Ως εκ τούτου, επιβεβαιώνεται το συμπέρασμα που προέκυψε από τις μετρήσεις του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος στα Σχ. 4.16–4.19. Όταν η τροφοδοσία του CO₂ διακόπτεται, η μερική πίεση του οξυγόνου τείνει στην αρχική της τιμή, ενώ η πυκνότητα ρεύματος σταδιακά αυξάνεται αλλά δεν επανέρχεται. Μετά από χρονικό διάστημα 4500 sec η πυκνότητα ρεύματος φτάνει τελικά έως τα 0.06 A·cm⁻², τιμή που είναι πολύ χαμηλότερη της αρχικής. Στους 450°C, με την εισαγωγή του CO₂ προκαλείται η πτώση της πυκνότητας του ρεύματος από 0.04 σε 0.014 A·cm⁻², σε χρόνο περίπου 200 sec και τελικά μηδενίζεται. Με την διακοπή της τροφοδοσίας του το ρεύμα αυξάνεται έως τα 0.014 A·cm⁻², αλλά δεν επανέρχεται στην αρχική του τιμή. Παράλληλα η μερική πίεση του O₂ αυξάνεται στα 25.64 kPa και με την απομάκρυνση του CO₂ από την κάθοδο πέφτει στα 25.3 kPa, τιμή λίγο μεγαλύτερη της αρχικής. Στους 500°C η πυκνότητα ρεύματος από 0.094 A·cm⁻² μειώνεται στα 0.026 A·cm⁻² σε χρονικό διάστημα 200 sec και

συνεχίζει να μειώνεται μέχρι τα $0.005 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Παράλληλα η πίεση του O_2 αυξάνεται έως τα 25.6 kPa όπου σταθεροποιείται. Όταν διακόπτεται η τροφοδοσία του CO_2 , έπειτα από περίπου 1150 sec , το οξυγόνο μειώνεται στα 25.3 kPa , ενώ η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται μέχρι τα $0.06 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Είναι εμφανές ότι η πυκνότητα ρεύματος δεν ανακτά την αρχική της τιμή ούτε καν στους 500°C σε αντίθεση με το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (Σχ. 4.19), υποδηλώνοντας ότι η κάθοδος BSCF είναι πιο ευαίσθητη στο CO_2 υπό συνθήκες κλειστού κυκλώματος.

4.7 Επίδραση της παρουσίας του διοξειδίου του άνθρακα στο ρυθμό αναγωγής του οξυγόνου



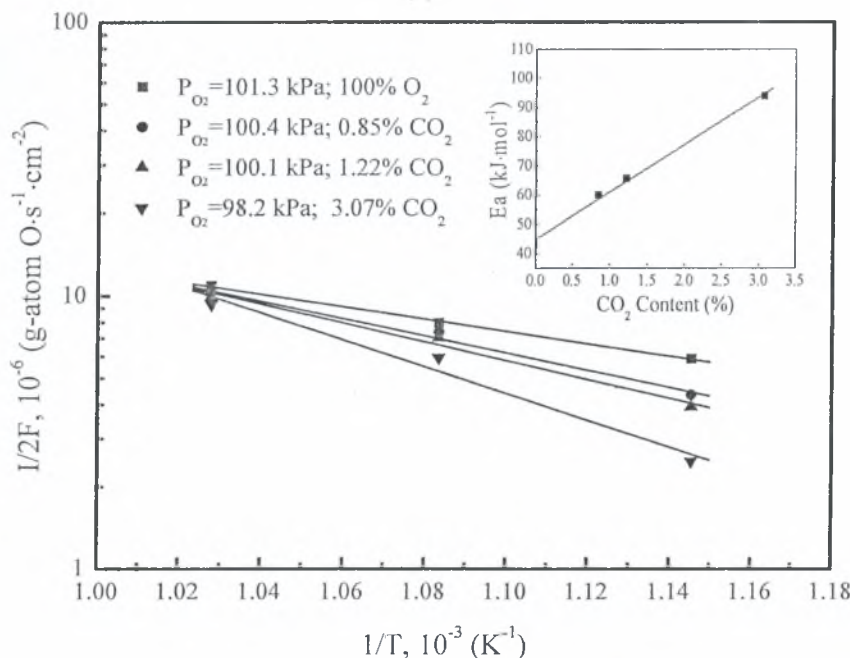
Σχήμα 4.32 I/2F συναρτήσει του ποσοστού CO_2 που εισάγεται στη γραμμή οξειδωτικού, στο θερμοκρασιακό εύρος $600\text{-}700^\circ\text{C}$.

Η ηλεκτροχημική αναγωγή του οξυγόνου που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια της καθόδου και σε μια κυψελίδα καυσίμου αποτελούμενη από ηλεκτρολύτη-αγωγό ιόντων οξυγόνου, μπορεί να περιγραφεί ως εξής:



Το πηλίκο I/2F αναπαριστά τον ηλεκτροχημικό ρυθμό αναγωγής του οξυγόνου στην πλευρά της καθόδου. Το Σχ. 4.32 συσχετίζει το λόγο I/2F με το ποσοστό του CO_2 στη γραμμή του οξειδωτικού στους 600°C , 650°C και τους 700°C . Είναι εμφανές ότι η μείωση του ρυθμού αναγωγής του οξυγόνου είναι ανάλογη με την αύξηση του ποσοστού του CO_2 στο αέριο ρεύμα της καθόδου. Στους 600°C , ο ρυθμός σχηματισμού των ανιόντων οξυγόνου είναι

$5.91 \cdot 10^{-6} \text{ g-atom O} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ με καθαρό οξυγόνο για οξειδωτικό και μειώνεται στα $4.35 \cdot 10^{-6} \text{ g-atom O} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, $3.94 \cdot 10^{-6} \text{ g-atom O} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ και $2.49 \text{ g-atom O} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, όταν προστίθενται στην γραμμή οξειδωτικού 0.85%, 1.22%, 3.07% CO_2 το οποίο αντιστοιχεί σε 26.10%, 33.22% και 57.97% μείωση του ρυθμού αναγωγής του οξυγόνου. Οι αντίστοιχες ποσοστιαίες τιμές ρυθμού σχηματισμού των ιόντων οξυγόνου είναι 7.77%, 11.78%, 22.06% στους 650°C και 6.80%, 8.64% και 14.34% στους 700°C .



Σχήμα 4.33 Διαγράμματα Arrhenius της ηλεκτροχημικής αναγωγής του οξυγόνου, παρουσία διαφορετικών συγκεντρώσεων CO_2 στην γραμμή οξειδωτικού, στην κάθοδο. Το ένθετο δείχνει την φαινομενική ενέργεια ενεργοποίησης συναρτήσει του ποσοστού CO_2 .

Στο Σχ. 4.33 παρατίθενται τα διαγράμματα Arrhenius του ρυθμού αναγωγής του οξυγόνου, παρουσία διαφορετικών ποσοστών CO_2 . Η τιμή του $I/2F$ μειώνεται σχεδόν γραμμικά με τη μείωση της θερμοκρασίας. Μπορεί επίσης να παρατηρήσει κανείς ότι η φαινομενική ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση του ποσοστού CO_2 στην κάθοδο. Όπως φαίνεται στο σχήμα, η τιμή του E_a αυξάνεται από $43.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ σε 60.05, 65.70 και $93.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, καθώς το ποσοστό του CO_2 στην κάθοδο αυξήθηκε σε 0.85%, 1.22% και 3.07%, αντίστοιχα. Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, το διοξείδιο του άνθρακα μπορεί να προσροφηθεί πάνω στην επιφάνεια του BSCF και να καταλάβει τις ενεργές θέσεις επηρεάζοντας την προσρόφηση του οξυγόνου στην επιφάνεια του καταλύτη [29-30].

4.8 Συμπεράσματα

Βρέθηκε ότι η κάθοδος BSCF είναι ευαίσθητη στο διοξείδιο του άνθρακα ακόμη και σε μικρές σχετικά ποσότητες, στο θερμοκρασιακό εύρος $450\text{-}750^\circ\text{C}$ και ειδικά στις

χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η “δηλητηριώδης” επίδραση του CO₂ στη λειτουργία της κυψέλης επιδεινώνεται όταν το ποσοστό του CO₂ αυξάνεται και η θερμοκρασία μειώνεται. Το διοξείδιο του άνθρακα επηρεάζει αρνητικά τη λειτουργία της BSCF καθόδου της κυψέλης καυσίμου SOFC με αντιστρεπτό τρόπο σε θερμοκρασίες άνω των 550°C. Επιπλέον, όμως, μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας υποβαθμίζει την λειτουργία της με μη αντιστρεπτό τρόπο. Βρέθηκε ότι η παρουσία του CO₂ αναστέλλει την επιτέλεση της ημιαντίδρασης της αναγωγής του οξυγόνου πάνω στην επιφάνεια της καθόδου BSCF και κατά συνέπεια μειώνει την απόδοση της κυψέλης. Λαμβάνοντας υπόψη την περίπτωση συστήματος απλού θαλάμου που τροφοδοτείται με υδρογονάνθρακες, θα παραχθεί μια μάλλον υψηλή ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα. Επομένως, η BSCF κάθοδος δεν είναι κατάλληλη για κυψελίδες καυσίμου απλού θαλάμου που χρησιμοποιούν υδρογονάνθρακες ως καύσιμο, ιδίως σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Βιβλιογραφία

- [1] http://en.wikipedia.org/wiki/CO2#Concentrations_of_CO2_in_atmosphere.
- [2] Z. Shao, S.M. Haile, Nature, Volume 431, 2004, p.170.
- [3] S.C. Singhal, K. Kendall, “High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications, Elsevier”, Kidlington Oxford, 2003.
- [4] K. Kordesch, G. Simader, “Fuel Cells and their Applications”, VCH, Weinheim, 1996, p.133.
- [5] S. Douvartzides, F. Coutelieris, P. Tsiakaras, J. Power Sources, Volume 114, 2003, p.203.
- [6] S. Douvartzides, F. Coutelieris, P. Tsiakaras, J. Power Sources, Volume 131, 2004, p.224.
- [7] S. Douvartzides, F. Coutelieris, A. Demin, P. Tsiakaras, Int. J. Hydrogen Energy, Volume 29, 2004, p.375.
- [8] S.M. Haile, Acta Mater, Volume 51, 2003, p.5981.
- [9] J.P.P. Huijsmans, F.R.P. van Berkel, G.M. Christie, J. Power Sources, Volume 71, 1998, p.107.
- [10] C. Xia, M. Liu, Solid State Ionics, Volume 152-153, 2002, p.5981.
- [11] Z. Wang, M. Cheng, Y. Dong, M. Zhang, J. Power Sources, in press, 2005.

- [12] Z. Wang, M. Cheng, Y. Dong, M. Zhang, *Solid State Ionics*, Volume 176, 2005, p.5555.
- [13] N.Q. Minh, T. Takahashi, "Science and Technology Of Ceramic Fuel Cells", Elsevier, Amsterdam, 1995, p.117.
- [14] M. Liu, J. Winnick, *Solid State Ionics*, Volume 1187, 1999, p.11.
- [15] S.B. Adler, J.A. Lane, B.C.H Steele, *J. Electrochem. Soc.*, Volume 143, 1996, p.3554.
- [16] J.W. Stevenson, T.R. Armstrong, R.D. Carnheim, L.R. Pederson, W.J. Weber, *J. Electrochem. Soc.*, Volume 143, 1996, p.2722.
- [17] M. Sahibzada, S.J. Benson, R.A. Rudkin, J.A. Kilner, *Solid State Ionics*, Volume 113-115, 1998, p.285.
- [18] M.J.L. Ostergard, C. Clausen, C. Bagger, M. Mogensen, *Electrochim. Acta*, Volume 40, 1995, p.1971.
- [19] S.J. Skinner, *Fuel Cells Bulletin*, Volume 4, 2001, p.6.
- [20] A. Hartley, M. Sahibzada, M. Weston, I.S. Metcalfe, D. Mantzavinos, *Catal. Today*, Volume 55, 2000, p.197.
- [21] R. Doshi, V.L. Richards, J.D. Carter, X. Wang, M. Krumpelt, *J. Electrochem. Soc.*, Volume 146, 1999 p. 1273.
- [22] E. Maguire, B. Gharbage, F.M.B. Marques, J.A. Labrincha, *Solid State Ionics*, Volume 127, 2000, p.329.
- [23] B.C.H Steele, *J. Power Sources*, Volume 49, 1994, p.1.
- [24] V. Dusastre, J.A Kilner, *Solid State Ionics*, Volume 126, 1999, p.163.
- [25] Z. Bi, B. Yi, Z. Wang, Y. Dong, H. Wu, Y. She, M. Cheng, *Electrochem., Solid- State Lett.*, Volume 7, 2004, p.105.
- [26] Z. Bi, M. Cheng, Y. Dong, H. Wu, Y. She, B. Yi, *Solid State Ionics*, Volume 176, 2005, p.655.
- [27] J. Zhang, Y. Ji, H. Gao, T. He, J. Liu, *J. Alloys Comp.*, Volume 395, 2005, p.322.
- [28] S. Carte, A. Selcuk, R.J. Chater, J. Kajda, J.A. Kilner, B.C.H Steele, *Solid State Ionics*, Volume 53-56, 1992, p.597.
- [29] C. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda, D. Tsiplakides, "Electrochemical Activation of Catalysis", Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York, 2001.
- [30] P. Tsiakaras, C. G. Vayenas, *J. Catal.*, Volume 140, 1993, p. 53.
- [31] T. Matsui, T. Kosaka, M. Inaba, A. Mineshige, Z. Ogumi, *Solid State Ionics*, Volume 176, 2005, p.663.
- [32] C. Tofan, D. Klvana, J. Kirchnerova, *Appl. Catal. B*, Volume 36, 2002, p.311.
- [33] I.V. Khromushin, T.I. Aksenova, Z.R. Zhotabaev, *Solid State Ionics*, Volume 162-163, 2003, p.37.
- [34] V.V. Kharton, A.A. Yaremchenko, A.V. Kovalevsky, A.P. Viskup, E.N Naumovich, P.F. Kerko, *J. Membr. Sci.*, Volume 163, 1999, p.307.
- [35] M.F. Carolan, P.N. Dyer, J.M. LaBar, R.M. Thorogood, *US Patent*, Volume 5, 240 ,1993, p.473.
- [36] K.S. Song, D. Klvana, J. Kirchnerova, *Appl. Catal*, Volume 113, 2001, p. 213

- [37] J. Rynkowski, P. Samulkiewicz, A.K. Ladavos, P.J. Pomonis, Appl. Catal, Volume 1, 2004, p.263.
- [38] K. Nomura, Y Ujihira, T. Hayakawa, K. Takehira, Appl. Catal., Volume 25, 1996, p.137.
- [39] M.V. Twigg (Ed.), "Catalysts Handbook", Manson, England, 1996, p. 392-404.
- [40] M.J. Scholten, J. Schoonman, J.C. van Miltenburg, H.A. Oonk, Solid State Ionics, Volume 61, 1993, p.83.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Ανάλυση της επιφάνειας και της κυρίως μάζας της καθόδου $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ μετά από έκθεσή της σε συγκεντρώσεις CO_2

5.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό πραγματοποιείται η ανάλυση της επιφάνειας και της κυρίως μάζας της καθόδου $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, προκειμένου να εξετασθεί η χημική της σταθερότητα κατά την έκθεση της σε μικρά ποσοστά διοξειδίου του άνθρακα. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές ανάλυσης SEM-EDX, XPS και XRD σε καθαρά δείγματα και σε δείγματα που εκτέθηκαν σε CO_2 στους 450 και 500°C. Αρχικά, περιγράφονται η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) με σύστημα μικροανάλυσης (EDX), η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες -X (XPS), η περίθλαση ακτίνων -X (XRD), και το πεδίο εφαρμογών τους, ενώ στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα τα οποία εξήχθησαν από τις αναλύσεις της καθόδου $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

5.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) με σύστημα μικροανάλυσης (EDX)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης είναι μια αρκετά διαδεδομένη τεχνική για τη μορφολογική μελέτη των υλικών, παρέχοντας αρκετά υψηλή ανάλυση (~6 nm). Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής στηρίζεται στην εκπομπή δευτερογενών ή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων από μια επιφάνεια, όταν αυτή βομβαρδίζεται από μια καλά εστιασμένη προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της μορφολογίας της επιφάνειας.

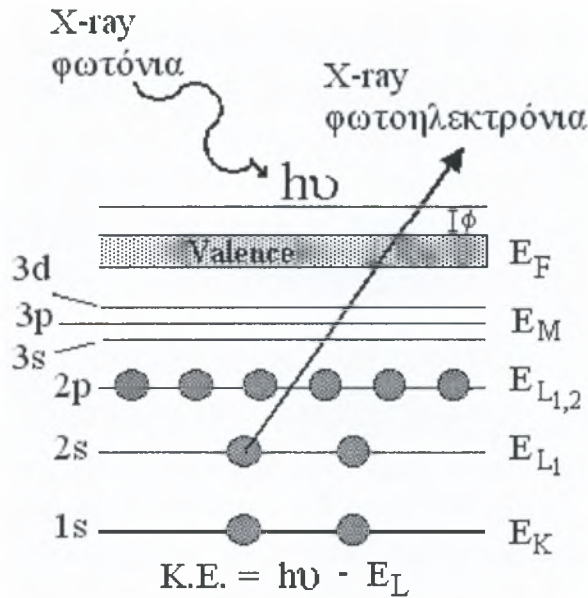
Η διακύμανση της έντασης των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζει τη φωτεινότητα ενός καθοδικού σωλήνα (CRT), ο οποίος σαρώνεται ταυτόχρονα με την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων. Με τον τρόπο αυτό αναπαράγεται η εικόνα της επιφάνειας στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα.

Η χημική μικροανάλυση της επιφάνειας μπορεί να επιτευχθεί σε ένα μικροσκόπιο σάρωσης ηλεκτρονίων, μετρώντας τη διασπορά των κυματαριθμών ή των ενεργειών των ακτινών -X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της ενεργειακής διασποράς των ακτινών -X σε ένα τέτοιο μικροσκόπιο είναι δυνατόν να αποδοθεί ημιποσοτική ή ακόμα και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού [1].

Για την τεχνική SEM-EDX χρησιμοποιήθηκε ένα μικροσκόπιο FEI XL30 εφοδιασμένο με σύστημα μικροανάλυσης EDX και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε δυναμικό 20 kV.

5.3 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες -X (XPS)

Η Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες -X (XPS) αποτελεί μια από τις βασικές, μη καταστρεπτικές τεχνικές επιφανειακής ανάλυσης στερεών σε περιβάλλον υπερέψηλου κενού [κάτω από 10^{-8} mbar]. Η τεχνική αυτή βασίζεται στην ενεργειακή ανάλυση των ηλεκτρονίων, που εξάγονται κυρίως από εσωτερικές ηλεκτρονιακές στάθμες των ατόμων του στερεού, όταν αυτό εκτίθεται σε ακτίνες -X συγκεκριμένης ενέργειας (XPS). Η ακριβής κινητική ενέργεια των κορυφών στο φάσμα των εξερχόμενων ηλεκτρονίων είναι χαρακτηριστική του είδους των ατόμων (ποιοτική ανάλυση), αλλά και του χημικού περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκονται τα άτομα αυτά (χημικές μετατοπίσεις). Ο αριθμός των ηλεκτρονίων σε κάθε χαρακτηριστική ενέργεια είναι ανάλογος της συγκέντρωσης των συγκεκριμένων ατόμων στην περιοχή ανάλυσης (ποσοτική ανάλυση). Στη φασματοσκοπία Auger ανιχνεύονται και καταγράφονται ανάλογα με την κινητική τους ενέργεια ηλεκτρόνια από μεταπτώσεις Auger, τα οποία δημιουργούνται όταν μία στερεή επιφάνεια ακτινοβοληθεί με δέσμη ηλεκτρονίων (ενέργειες $10^3 - 10^5$ eV). Όπως και στη φασματοσκοπία XPS, έτσι και η κινητική ενέργεια μιας μετάπτωσης Auger είναι δυνατόν να μεταβάλλεται με το χημικό περιβάλλον του στοιχείου. Οι χημικές μετατοπίσεις μας πληροφορούν για τον τύπο των χημικών δεσμών καθώς και για τη μεταφορά φορτίου. Η φασματοσκοπία αυτή, εξαιτίας του μικρού εύρους της δέσμης ηλεκτρονίων (~1 mm) και σε συνδυασμό με το κανόνη ιοντοβολής Ar^+ , παρέχει τη δυνατότητα ανάλυσης σε βάθος (depth profiling) [2].



Σχήμα 5.1 Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων [3].

Ως παράδειγμα φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας θεωρείται ένα δείγμα αερίου νέου (άτομα Ne). Το δείγμα ακτινοβολείται με ακτίνες -X ορισμένης συχνότητας, αρκετά υψηλής για την απόσπαση ενός ηλεκτρονίου 1s από το άτομο του νέου. Γι' αυτή την απόσπαση χρησιμοποιείται μόνο ένα μέρος της ενέργειας, $h\nu$, του φωτονίου των ακτινών -X (Το μέρος αυτό της ενέργειας είναι η ενέργεια ιοντισμού, E_L , για το ηλεκτρόνιο 1s). Η υπόλοιπη ενέργεια εμφανίζεται ως κινητική ($K.E.$), του αποσπασμένου ηλεκτρονίου. Βάσει του νόμου της διατήρησης της ενέργειας, μπορούμε να γράψουμε:

$$K.E. = h\nu - E_L \quad (5.1)$$

Επειδή το $h\nu$ είναι σταθερό, η $K.E.$ θα εξαρτάται γραμμικά από την ενέργεια ιοντισμού E_L . Εξετάζοντας τα ηλεκτρόνια που αποσπώνται από το νέο, υπολογίζεται ότι έχουν κινητικές ενέργειες οι οποίες σχετίζονται με τις ενέργειες ιοντισμού από όλα τα πιθανά τροχιακά (1s, 2s και 2p) του ατόμου Ne. Σαρώνοντας τις διάφορες κινητικές ενέργειες ηλεκτρονίων που έχουν αποσπαστεί, λαμβάνεται ένα φάσμα με κορυφές που αντιστοιχούν στα τρία κατειλημμένα τροχιακά 1s, 2s και 2p. Αυτές οι ενέργειες ιοντισμού είναι περίπου ίσες με τις θετικές τιμές των ενεργειών των τροχιακών και έτσι το φάσμα αυτό παρέχει άμεση πειραματική επαλήθευση των ξεχωριστών επιπέδων ενέργειας που συνδέονται με τα ηλεκτρόνια του ατόμου [4].

5.4 Περίθλαση ακτινών -X (XRD)

Η τεχνική XRD χρησιμοποιεί το φαινόμενο της περίθλασης των ακτινών -X στο προς ανάλυση υλικό, επιτυγχάνοντας την ταυτοποίηση του, τον προσδιορισμό των κρυσταλλογραφικών του χαρακτηριστικών και την εκτίμηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών του (στην περίπτωση

κρυσταλλογραφικού υλικού). Η ακρίβεια της μεθόδου εξαρτάται από την διάταξη στην οποία υλοποιείται και τις ρυθμίσεις του μετρητικού συστήματος. Αναλυτικότερα, είναι γνωστό ότι ο κρύσταλλος ο οποίος ενεργεί ως φυσικό φράγμα είναι μια τρισδιάστατη πλεγματοκή διάταξη ομοίων ατόμων και αποτελείται από άπειρες ομάδες παραλλήλων και ισαπεχόντων δικτυωτών επιπέδων (hkl). Τα ακτινογραφήματα περίθλασης των ακτινών -X είναι δυνατόν να ερμηνευτούν με τη βοήθεια του νόμου του Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta, \quad n = 1, 2, 3... \quad (5.2)$$

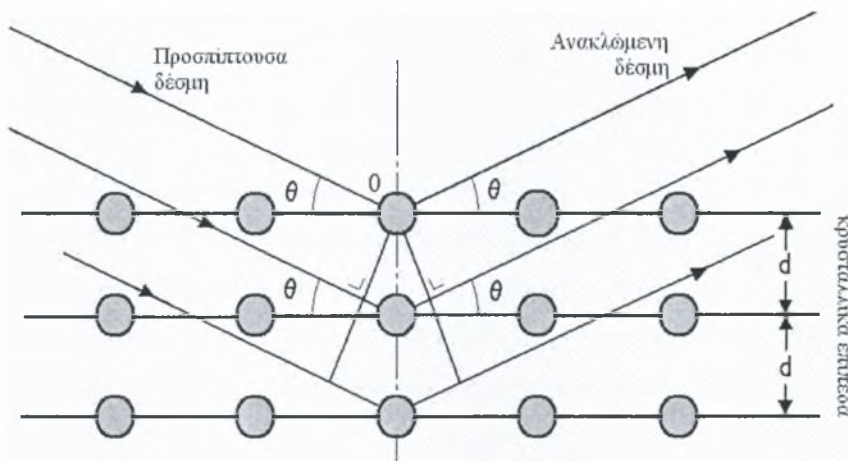
Η εξίσωση σχετίζει το μήκος κύματος λ των ακτινών -X με την απόσταση μεταξύ ατομικών επιπέδων, d , και τη γωνία ανάκλασης θ . Για την περιγραφή του νόμου, θεωρούνται τρία δικτυωτά επίπεδα της ομάδας (hkl) με χαρακτηριστική ισαπόσταση $d(A)$ και μια προσπίπτουσα μονοχρωματική δέσμη ακτινών X, μήκους κύματος $\lambda(A)$, η οποία σχηματίζει γωνία θ με αυτά. Καθώς η δέσμη προσπίπτει στην επιφάνεια του κρυστάλλου, σκεδάζεται κατά τη διεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης, σχηματίζοντας γωνία θ με το επίπεδο της ανακλώμενης δέσμης, η οποία σχηματίζει την ίδια γωνία θ . Εφόσον σε έναν κρύσταλλο υπάρχουν άπειρα παράλληλα ισαπέχοντα επίπεδα, η ύπαρξη της εξερχόμενης δέσμης από την πλεγματοκή διάταξη προϋποθέτει την ενισχυτική συμβολή όλων των ανακλώμενων δεσμών.

Συνεπώς, είναι αναγκαίο, οι ανακλώμενες από δύο γειτονικά επίπεδα, δέσμες να έχουν διαφορά πορείας ίση με ακέραιο αριθμό μήκων κύματος. Από τη συμβολή τους προκύπτει η εξίσωση Bragg. Η τάξη της ανάκλασης καθορίζεται από την παράμετρο n ($n=1,2,3...$), ενώ οι γωνίες 2θ μεταξύ ανακλώμενων και προσπίπτουσας δέσμης καθορίζονται από τις σταθερές της κυψελίδας. Οι εντάσεις των ανακλώμενων δεσμών καθορίζονται από τη σκεδαστική ικανότητα των ατόμων και τη θέση τους στην κυψελίδα. Έτσι, κάθε κρυσταλλική, πολυκρυσταλλική ή άμορφη φάση που περιέχεται σε ένα μίγμα χημικών ενώσεων, παράγει ένα διάγραμμα περίθλασης $I-2\theta$, που την χαρακτηρίζει μονοσήμαντα. Για την ταυτοποίηση φάσεων ενός δείγματος πολυκρυσταλλικού υλικού απαιτείται η χρησιμοποίηση διατάξεων που παρέχουν ακριβή και με μεγάλη διακριτική ικανότητα ακτινογραφήματα. Στην περίπτωση που το διάγραμμα περίθλασης είναι αρκετά περίπλοκο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της αντιπαραβολής, αφού με την βοήθεια διαγραμμάτων γνωστών ουσιών είναι δυνατή η ταυτοποίηση των στερεών φάσεων του δείγματος.

Αναφέρεται ότι οι χαρακτηριστικές κορυφές του υλικού είναι συνήθως διευρυμένες, γεγονός που οφείλεται στην απόκλιση της προσπίπτουσας δέσμης, στον μη τέλει μονοχρωματισμό της,

στο μικρό μέγεθος των κρυσταλλιτών και τέλος στις παραμορφωτικές τάσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των κρυσταλλιτών.

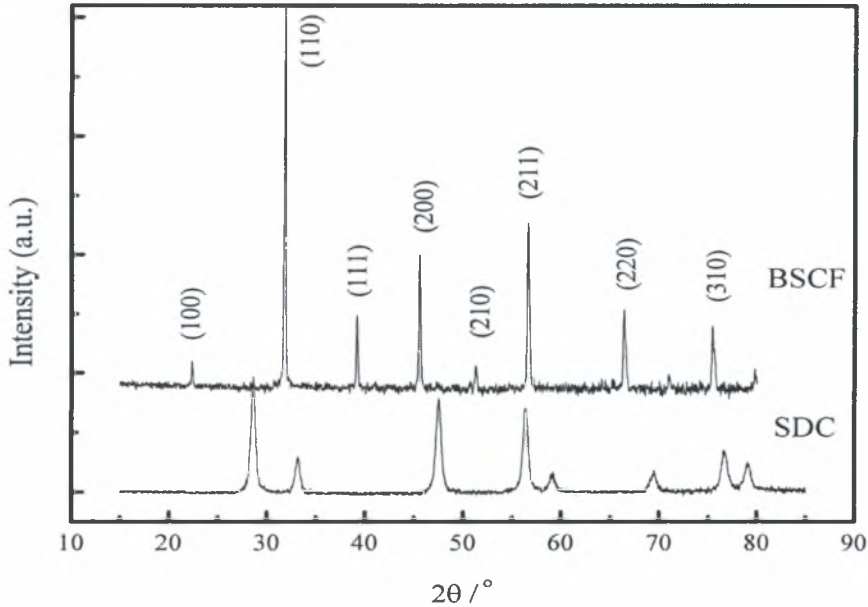
Η διάταξη που χρησιμοποιείται για τη μελέτη των κρυσταλλικών ουσιών σε μορφή σκόνης, λεπτών και υπέρλεπτων στρωμάτων είναι το περιθλασόμετρο. Η λήψη και η μέτρηση των ανακλάσεων της κρυσταλλικής ουσίας βασίζεται στις περιστροφικές κινήσεις γύρω από τον άξονα του οργάνου. Τα κύρια στοιχεία ενός τυπικού περιθλασίμετρου είναι το γωνιόμετρο, η λυχνία ακτινών -X, το κάτοπτρο, ο χώρος ανάρτησης των δειγμάτων, τα διαφράγματα και ο ανιχνευτής. Το δείγμα τοποθετείται στο χώρο ανάρτησης των δειγμάτων, ώστε ο άξονας του περιθλασίμετρου να εφάπτεται συνεχώς στην επιφάνεια του. Για τη λήψη των ανακλάσεων των διαφόρων κρυσταλλικών επιπέδων, το δείγμα στρέφεται γύρω από τον άξονα του περιθλασίμετρου κατά τις αντίστοιχες γωνίες Bragg γράφοντας κύκλο θ . Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται με τη γεωμετρία Bragg-Brentano, όπου με τη βοήθεια του ανιχνευτή, λαμβάνεται ένα ακτινογράφημα $I-2\theta$ το οποίο χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση της φάσης του κρυστάλλου. Από το νόμο του Bragg υπολογίζεται η ισαπόσταση των κρυσταλλογραφικών επιπέδων.



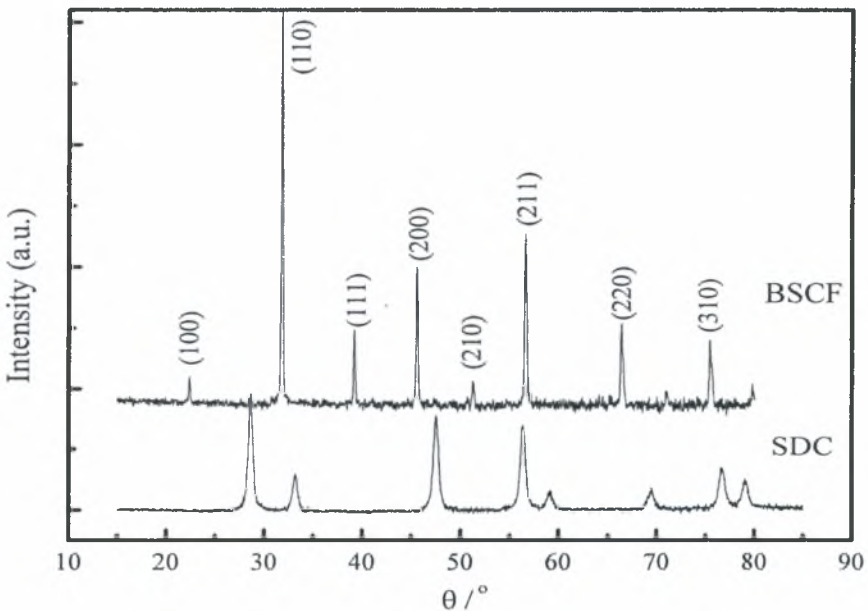
Σχήμα 5.2 Περίθλαση από σειρά παραλλήλων δικτυωτών επιπέδων [5].

Στο παρόν κεφάλαιο, πραγματοποιείται με τη βοήθεια της τεχνικής XRD, η ανάλυση της δομής και της σύστασης των καταλυτικών δειγμάτων. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με περιθλασίμετρο ακτινών -X (Rigaku D/max-γ), από το οποίο λαμβάνονται όλες οι κορυφές αντανάκλασης. Χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία $\text{Cu K}\alpha$ με $\lambda=1,54108\text{\AA}$ με εύρος ανίχνευσης 2θ από 15° έως 80° [6]. Το Σχ. 5.3 απεικονίζει το φάσμα XRD της σκόνης των BSCF και SDC. Κορυφές ισχυρής ανάκλασης με περίθλαση στις $2\theta=23, 40, 46, 54, 59^\circ$ για την τυπική δομή περοβσκίτη, παρουσιάζονται στο φάσμα XRD του BSCF υποδηλώνοντας ότι το υπό έρευνα υλικό εμφανίζει καλή κρυσταλλικότητα [7]. Επιπλέον, απεικονίζονται όλες οι

σημαντικές κορυφές μιας φθοριωμένης δομής, υποδεικνύοντας ότι το Sm_2O_3 έχει ενσωματωθεί στο CeO_2 , σχηματίζοντας ένα στερεό διάλυμα με φθοριωμένη δομή [8].

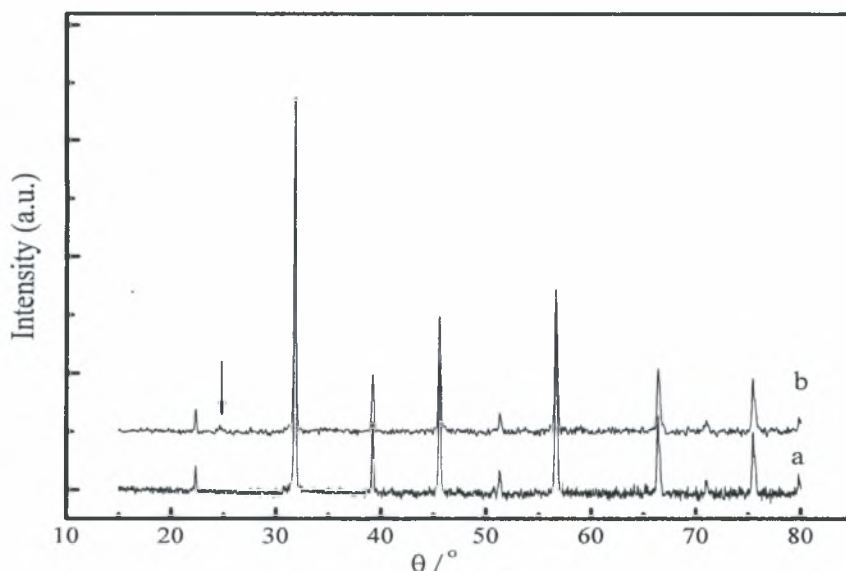


Σχήμα 5.3 XRD φάσμα της καθόδου $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ και του ηλεκτρολύτη $\text{Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$.



Σχήμα 5.4 XRD φάσμα της καθόδου $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ και του ηλεκτρολύτη $\text{Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$.

Παρόμοια, στο Σχ. 5.4 απεικονίζεται το φάσμα XRD της σκόνης των BSCF και SDC με περίθλαση στις $\theta=23, 40, 46, 54, 59^\circ$, ενώ στο Σχ. 5.5 απεικονίζεται το αντίστοιχο φάσμα ενός καθαρού (fresh) δείγματος της καθόδου $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ και ενός δείγματος εκτεθειμένου σε 20% CO_2/O_2 , για 1 ώρα στους 500°C .



Σχήμα 5.5 XRD φάσμα a) της καθόδου $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ και b) της καθόδου $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ έπειτα από έκθεσή της σε 20% CO_2/O_2 για 1 ώρα, στους 500°C .

5.5 Ανάλυση της επιφάνειας και της κυρίως μάζας της καθόδου BaSrCoFeO

5.5.1 Εισαγωγή

Όπως ήδη αναφέρθηκε, στο κεφάλαιο αυτό πραγματοποιείται η ανάλυση της επιφάνειας και της κυρίως μάζας της καθόδου $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, προκειμένου να εξετασθεί η χημική της σταθερότητα κατά την έκθεση της σε μικρά ποσοστά διοξειδίου του άνθρακα. Η προαναφερθείσα κάθοδος παρουσιάζει δομή περοβσκίτη (ABO_3) με το Ba και το Sr στη θέση A, ενώ το Co και ο Fe στη θέση B. Η κάθοδος της κυψελίδας εκτέθηκε σε μίγμα 1% CO_2/O_2 για 24 ώρες στους 450 και στους 500°C . Η ανάλυση της κύριας μάζας και της επιφάνειας πραγματοποιήθηκε, ώστε να γίνει κατανοητό σε ποιο επίπεδο λαμβάνει χώρα μεταβολή της χημικής σύστασης και κατά πόσο η τελευταία είναι υπεύθυνη για την απώλεια της καταλυτικής ενεργότητας με το χρόνο.

5.5.2 Πειραματική διαδικασία

Για την ανάλυση της επιφάνειας, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες -X (XPS). Οι συγκεκριμένες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εθνικό Κέντρο Ερευνών της Ιταλίας (CNR), με τη χρήση ενός φασματοφωτόμετρου Physical Electronics (PHI) 5800-01, ενώ χρησιμοποιήθηκε μία μονοχρωματική πηγή Al Ka ακτινών -X ισχύος 350 W. Η δημιουργία του φάσματος επιτεύχθηκε με ενέργεια 58.7 eV για τη στοιχειακή ανάλυση και με 11.75 eV για τον καθορισμό των καταστάσεων οξειδωσης, ενώ

κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, η πίεση στο θάλαμο ανάλυσης του μετρητή δείκτη διάθλασης ήταν $1 \cdot 10^{-9}$ Torr.

Η ποσοτική εκτίμηση κάθε κορυφής επιτεύχθηκε διαιρώντας την ολοκληρωμένη επιφάνεια των κορυφών με ατομικούς συντελεστές ευαισθησίας, οι οποίοι έχουν υπολογισθεί από τα μέτωπα ιονισμού (ionization cross sections), το μέσο βάθος διαφυγής των ελεύθερων ηλεκτρονίων (free electron escape depth) και τις μετρημένες συναρτήσεις μετάδοσης του φασματοφωτόμετρου (measured transmission functions). Κατά την διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ένας εξουδετερωτής (neutralizer) ηλεκτρονίων. Η βαθμονόμηση της κλίμακας της ενέργειας δέσμευσης (binding energy) πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας την κορυφή $3d_{5/2}$ του αργύρου. Σημειώνεται ότι στην επιφάνεια της καθόδου, για τη συλλογή των ηλεκτρονίων χρησιμοποιήθηκε λεπτό στρώμα αλοιφής αργύρου, το οποίο βρισκόταν σε επαφή με πλέγμα αργύρου κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της κυψελίδας. Για την επιβεβαίωση της βαθμονόμησης (cross-check), αναλύθηκε επίσης η κορυφή C1s διασπαρμένου άνθρακα (adventitious carbon), σε περιπτώσεις όπου δεν παρατηρήθηκε σημαντική επίδραση των επιπρόσθετων ειδών άνθρακα.

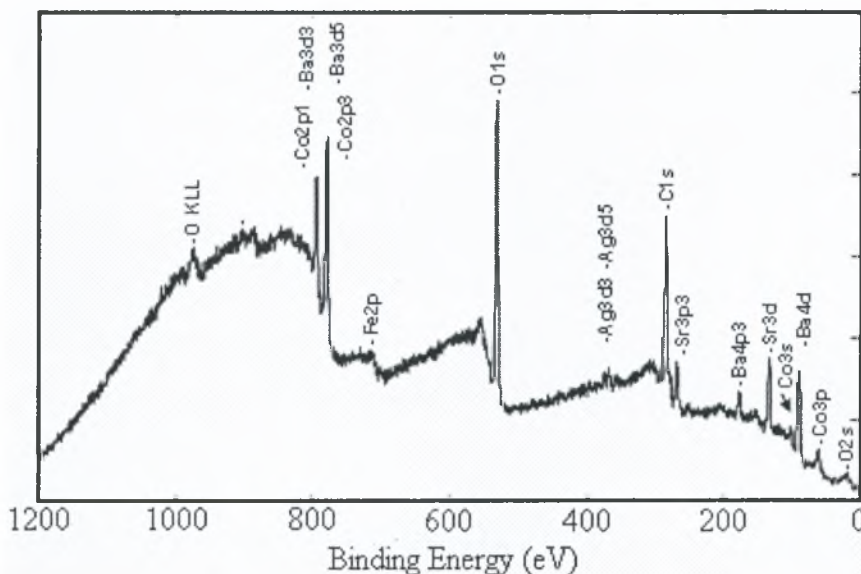
Για τις εις βάθος αναλύσεις των στρωμάτων της καθόδου, πραγματοποιήθηκε διαδικασία βομβαρδισμού με σωματίδια Ar^+ , χρησιμοποιώντας έναν “κανόνι” ιοντοβολής (ion gun). Τα στοιχεία που προέκυψαν από την φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ερμηνεύτηκαν με την βοήθεια της σχετικής (on line) βιβλιοθήκης για τα στάδια της οξείδωσης, η οποία βρίσκεται στο λογισμικό PHI MULTIPAK 6.1 και στο PHI Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy [9]. Για τις μετρήσεις XPS η κυψελίδα τοποθετήθηκε με το πάνω μέρος της καθόδου εκτεθειμένο στη δέσμη ακτινών -X. Εφόσον ήταν απαραίτητο, μέρος της αλοιφής Ag απομακρύνθηκε μερικώς από το στρώμα, για να εκτεθεί κυρίως το στρώμα του καταλύτη.

5.5.3 Αποτελέσματα

Το φάσμα της καθαρής (fresh) επιφάνειας καθόδου (Σχ. 5.6) απεικονίζει την παρουσία των στοιχείων Ba, Sr, Co και O, μαζί με διάσπαρτο άνθρακα. Παρατηρείται μόνο μια μικρή ένδειξη Fe σε χαμηλή συγκέντρωση. Στο φάσμα παρατηρούνται οι κύριες κορυφές XPS και Auger, ενώ σημειώνεται ότι οι κορυφές των O1s και C1s είναι εκτός κλίμακας. Τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια της ελεύθερης ρίζας έχουν τροχιακή κινητική στροφορμή, λόγω κίνησης και στροφορμής στο χώρο. Χάριν ευκολίας, οι κορυφές συζευγμένων τροχιακών spin π.χ. $3d_{5/2}$ και $3d_{3/2}$ περιγράφονται στο Σχ. 5.6 σαν $3d_5$ και $3d_3$. Επίσης, η παρουσία

των κορυφών 3d του Ag αιτιολογήθηκε παραπάνω. Παρατηρεί κανείς ότι οι κορυφές Co2p επικαλύπτονται με αυτές του Ba3d, παρεμποδίζοντας με αυτόν τον τρόπο την κατάλληλη ποσοτική τους ανάλυση. Επιπλέον, καθώς ο παράγοντας έντασης (intensity factor) του Ba3d είναι μεγαλύτερος από αυτόν του Co2p [9], η ποιοτική ανάλυση αυτής της περιοχής είναι παραπλανητική. Συνεπώς, επιλέχθηκαν οι περιοχές Ba4d και Co3p. Και οι δυο αυτές κορυφές απεικονίζουν το τυπικό ζεύγος καμπύλων, που αντιστοιχεί στη συγκεκριμένη σύζευξη τροχιακού-spin.

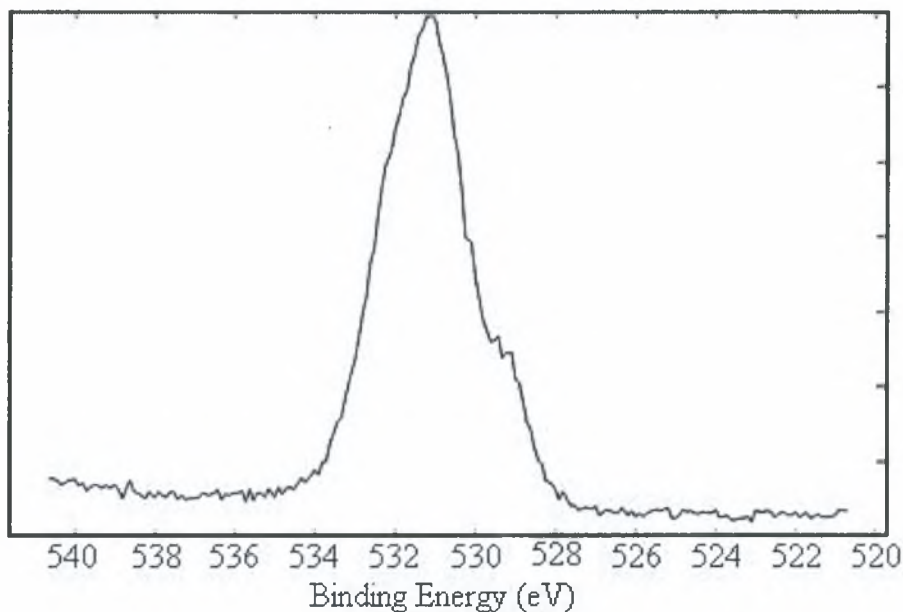
Μια λεπτομερής και υψηλής ακρίβειας XP μέτρηση των κορυφών (γραμμών) πραγματοποιήθηκε τόσο για την αξιολόγηση των οξειδωτικών καταστάσεων των συστατικών όσο και για την ποσοτική τους ανάλυση. Οι κορυφές που χρησιμοποιήθηκαν για τον ποσοτικό προσδιορισμό των στοιχείων είναι οι Ba4d, Co3p, Fe2p και Sr3d. Η σχετική συγκέντρωση ήταν Ba 30%, Co 29%, Sr 37%, Fe 4%.



Σχήμα 5.6 XPS φάσμα της καθαρής (fresh) επιφάνειας της καθόδου.

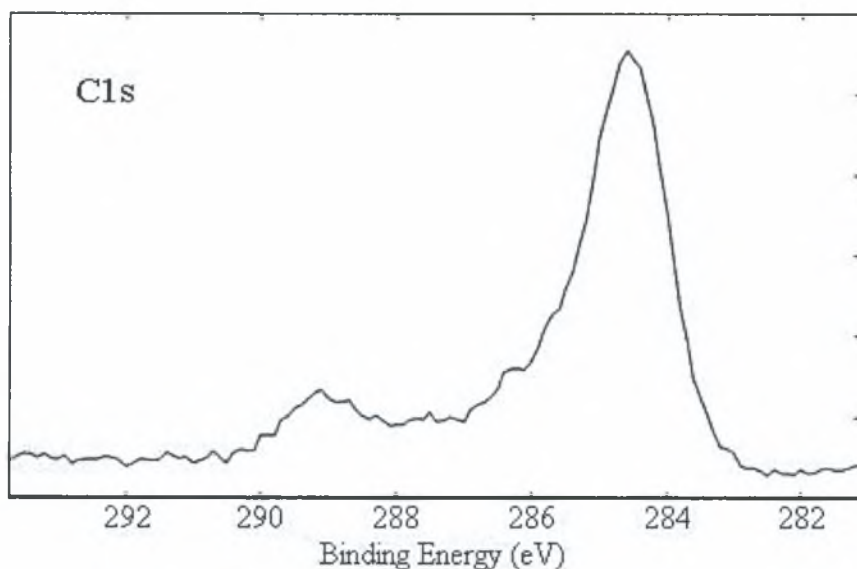
Το σήμα του οξυγόνου 1s (Σχ. 5.7) δείχνει την παρουσία μιας κύριας κορυφής, η οποία σχετίζεται με τις προσροφημένες ρίζες οξυγόνου ή με ανθρακικές ενώσεις και 2 κορυφές σχετικές με το συντονισμό του Ba και του Sr, στη θέση A (532.2 eV) και του Co και του Fe στην θέση B (529.4 eV), σε υψηλότερες και χαμηλότερες ενέργειες δέσμευσης, σύμφωνα με την ποσοτική ανάλυση των στοιχείων. Η κύρια κορυφή που βρίσκεται σε ενέργεια δέσμευσης (B.E.) 531.2 eV δεν αποκλείει την παρουσία ανθρακικών ενώσεων. Δεδομένου ότι η εμφάνιση της κορυφής C1s (Σχ. 5.8) υποδηλώνει την παρουσία διάσπαρτου (adventitious carbon) άνθρακα (284.6 eV), μια κορυφή σε μεγαλύτερη τιμή ενέργειας δέσμευσης (286 eV) οφείλεται ενδεχομένως στις ρίζες CO, ενώ μία καλώς προσδιορισμένη

κορυφή στα 289 eV οφείλεται στην παρουσία ανθρακικών ενώσεων. Διαπιστώνεται ότι ένα μικρό μέρος των ανθρακικών ενώσεων παρίσταται στην επιφάνεια, ως αποτέλεσμα της θερμικής επεξεργασίας του περοβσκίτη στον αέρα, η οποία γίνεται για να «συγκολληθεί» η κάθοδος στον ηλεκτρολύτη.

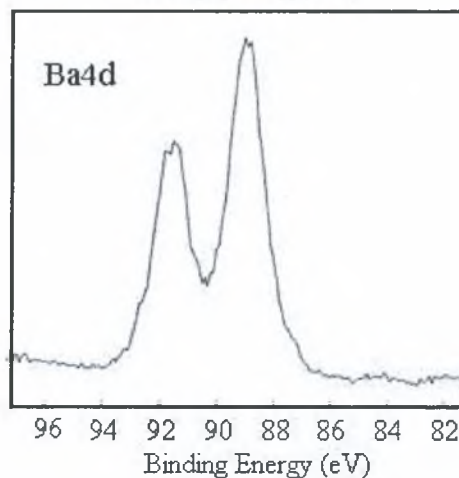
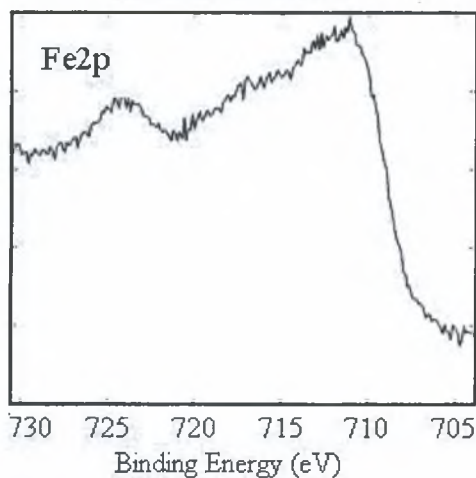
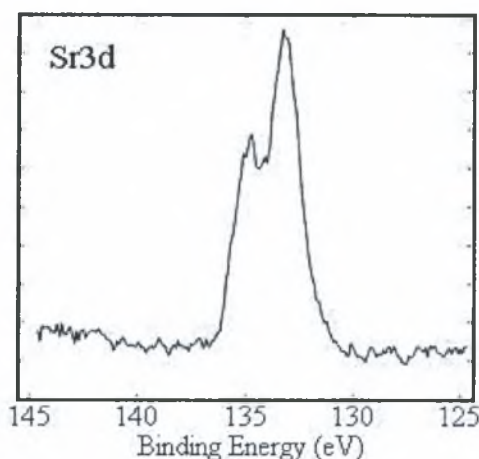
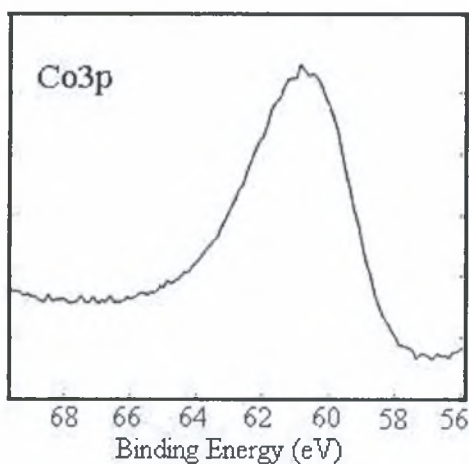


Σχήμα 5.7 Φάσμα XPS του O1s της καθαρής επιφάνειας της καθόδου.

Όπως προκύπτει από το Σχ. 5.10, η επιφάνεια του καθαρού στρώματος της καθόδου αποτελείται, κυρίως, από τα συστατικά Ba και Sr του περοβσκίτη στην θέση A. Το στοιχείο που συνεισφέρει, πρώτιστα, στη θέση B είναι το κοβάλτιο, καθώς ο σίδηρος παρουσιάζεται σε μικρές μόνο συγκεντρώσεις (Σχ. 5.9). Το γεγονός αυτό διαδραματίζει σημαντικό ρόλο, όσον αφορά στο ρυθμό αναγωγής του οξυγόνου καθώς ο εμπλουτισμός των περοβσκιτών με κοβάλτιο τους καθιστά πιο αποδοτικούς. Από την άλλη, η παρουσία σιδήρου στην κύρια μάζα βελτιώνει τη σταθερότητα και τη συμβατότητα του περοβσκίτη με τον ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 5.8 XPS φάσμα του C1s στο ακατέργαστο στρώμα της καθόδου

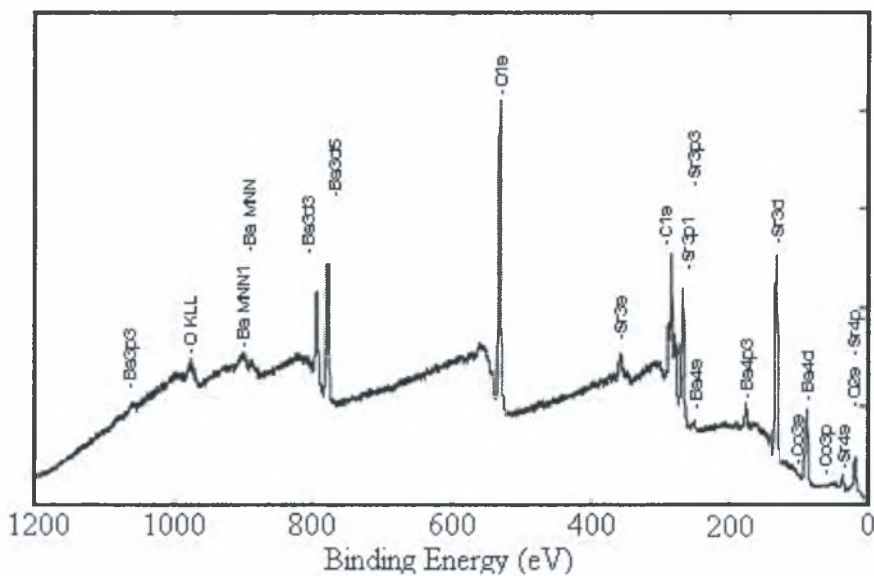


Σχήμα 5.9 XPS φάσμα των στοιχείων της κατάστασης B, στη δομή του περοβσκίτη.

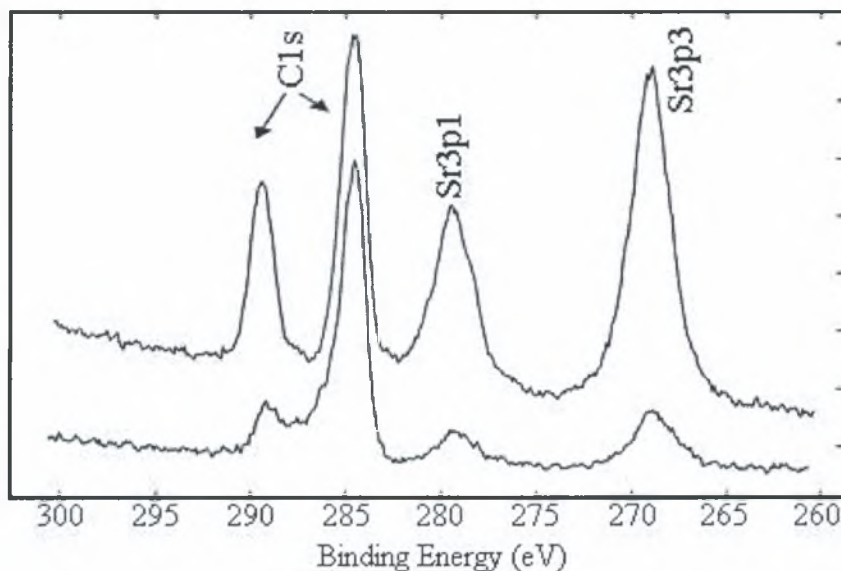
Σχήμα 5.10 XPS φάσμα των στοιχείων της κατάστασης A, στη δομή του περοβσκίτη.

Στο Σχ. 5.11 απεικονίζεται το φάσμα του στρώματος της καθόδου, που λειτούργησε για 24 ώρες με αέριο μίγμα CO_2/O_2 συγκέντρωσης 1% σε θερμοκρασία 450°C . Παρατηρεί κανείς ότι το Co και ο Fe σχεδόν εξαφανίζονται, ενώ εμφανίζεται μια σημαντική αύξηση των κορυφών

του Sr και των κορυφών O1s, συγκριτικά με αυτές του Ba3d. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό ενός ισχυρού στρώματος ανθρακικών ενώσεων, που περιέχει κυρίως Sr και πιθανώς Ba. Ο σχηματισμός των ανθρακικών ενώσεων του στροντίου (Sr) εξακριβώνεται, με σαφήνεια, από τη σύγκριση του ακατέργαστου στρώματος της καθόδου με αυτό έπειτα από λειτουργία στους 450°C (Σχ. 5.12). Η κορυφή στα 289.5 eV, που αποδίδεται στο SrCO₃, είναι σε αυτή την περίπτωση ευκρινώς διαχωρισμένη, ενώ αυξήθηκε σημαντικά σε ένταση όπως και η κορυφή του ζεύγους καμπυλών (doublet) του Sr3p. Οι κορυφές 3p_{1/2} και 3p_{3/2} του Sr που εμφανίζονται στα 279.6 eV και στα 268.7 eV ταυτίζονται με αυτές του SrCO₃ [10].

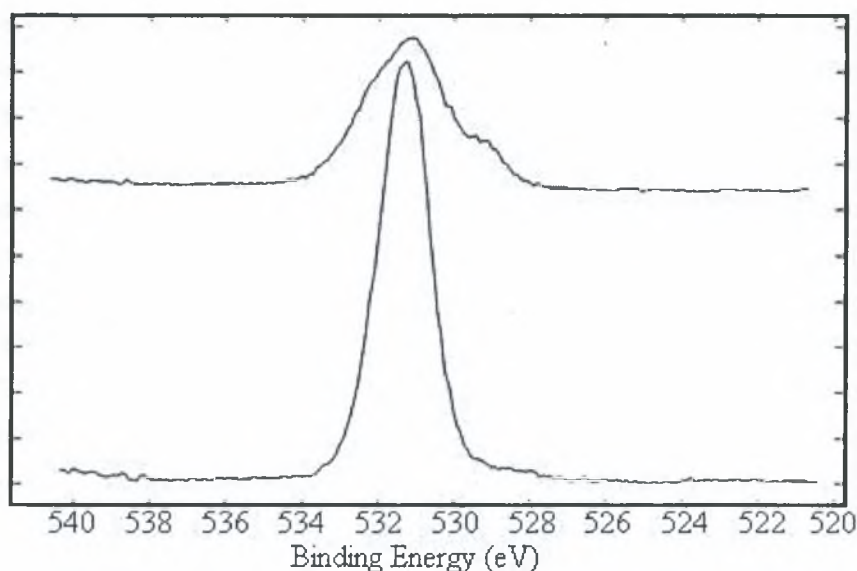


Σχήμα 5.11 XPS φάσμα του στρώματος της καθόδου που λειτουργήσε στους 450°C.

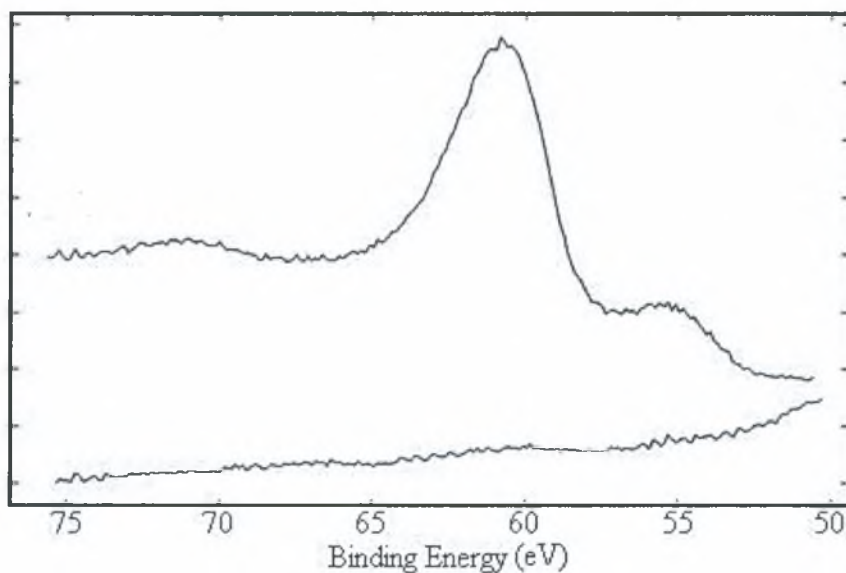


Σχήμα 5.12 XPS φάσμα των C1s και Sr3p του ακατέργαστου στρώματος της καθόδου (κάτω) και του στρώματος της καθόδου έπειτα από την έκθεση της σε μίγμα 1% CO₂/O₂ στους 450°C (πάνω).

Οι εκτιμήσεις αυτές επιβεβαιώνονται από τη σύγκριση του σήματος του O1s (Σχ. 5.13) για καθαρά στρώματα καθόδου και για αυτά που έχουν λειτουργήσει στους 450°C. Όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς, εξαφανίζονται τα σήματα οξυγόνου που παρουσιάζονται σαν κορυφές σε υψηλές και χαμηλές ενέργειες δέσμευσης (που σχετίζονται με τις καταστάσεις A και B του περοβσκίτη), ενώ εμφανίζεται μια καλά ορισμένη κορυφή κατανομής Gauss, η οποία σχετίζεται με το ανθρακικό στρόντιο [8].

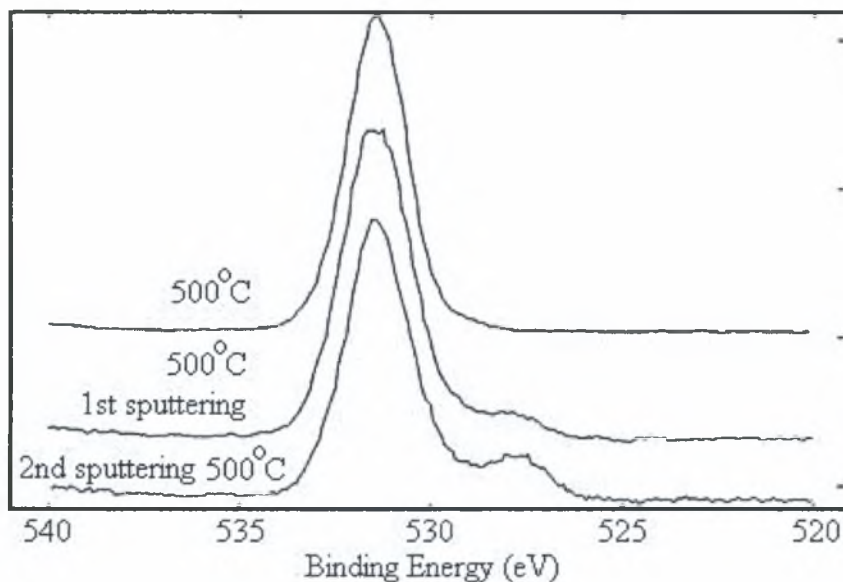


Σχήμα 5.13 XPS φάσμα του O1s του ακατέργαστου στρώματος της καθόδου (πάνω) και του στρώματος της καθόδου έπειτα από την έκθεσή της σε μίγμα 1% CO₂/O₂, στους 450°C (κάτω).



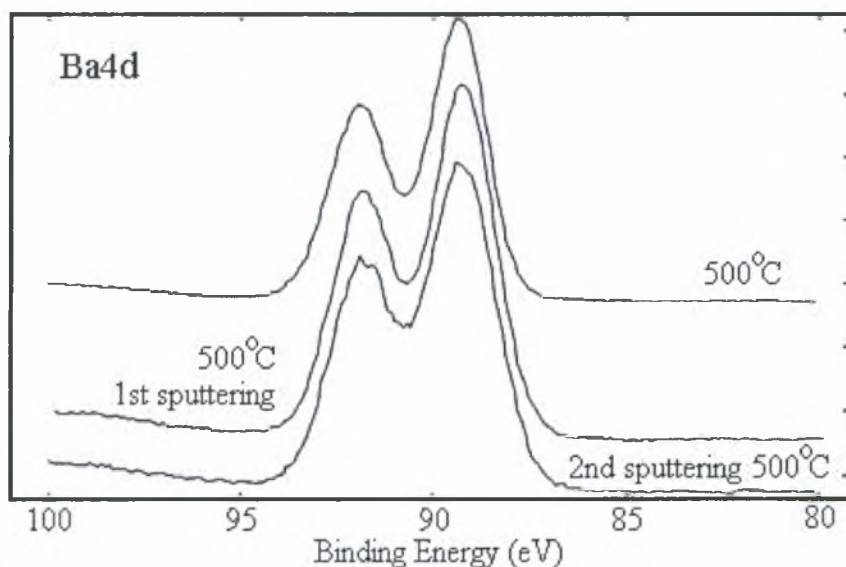
Σχήμα 5.14 XPS φάσμα του ακατέργαστου στρώματος της καθόδου (πάνω) και του στρώματος της καθόδου με επεξεργασία στους 450°C.

Κατά συνέπεια, απορρέει ότι στην επιφάνεια του δείγματος, το οποίο υπέστη επεξεργασία στους 450°C, παρατηρείται αύξηση των ανθρακικών ενώσεων του Sr, και πιθανώς και του Ba. Η αύξηση αυτή επιβεβαιώνεται και από την πλήρη εξαφάνιση του Fe και του Co, όπως φαίνεται

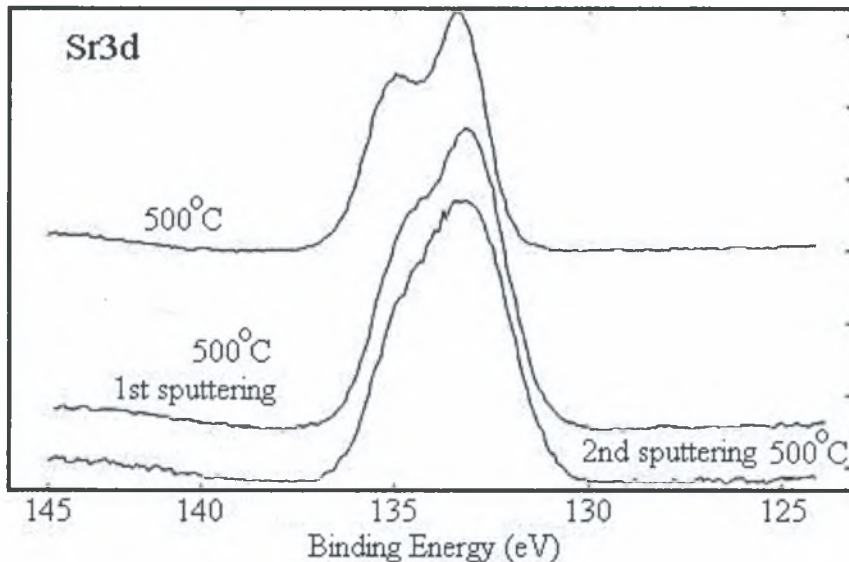


Σχήμα 5.17 XPS φάσμα του στρώματος της καθόδου σε θερμοκρασία λειτουργίας 500°C, πριν και μετά από διαδοχικές σαρώσεις.(5min, 5kV).

Από τα παραπάνω μπορεί να συμπεράνει κανείς ότι το στρώμα του ανθρακικού στροντίου είναι αρκετά παχύ και απλώνεται όχι μόνο στην επιφάνεια, αλλά και στη κυρίως μάζα της καθόδου. Αυτό επιβεβαιώνεται τόσο από το μηχανισμό υποβάθμισης, ο οποίος λαμβάνει χώρα σε αυτά τα στρώματα καθόδου κατά τη διάρκεια της λειτουργίας των κυψελίδων SOFC, όσο και από την ανάλυση του σήματος O1s (Σχ. 5.17), πριν και μετά τον «βομβαρδισμό». Η κορυφή του ανθρακικού στροντίου (πιθανόν και του ανθρακικού βαρίου) στα 531.4 eV παραμένει αμετάβλητη, ενώ μετά τη διαδικασία βομβαρδισμού, εμφανίζεται μια κορυφή στα 528.3 eV που οφείλεται στο BaO και αυξάνεται με τους διαδοχικούς βομβαρδισμούς (διείσδυση στα ενδότερα της κύριας μάζας της καθόδου).

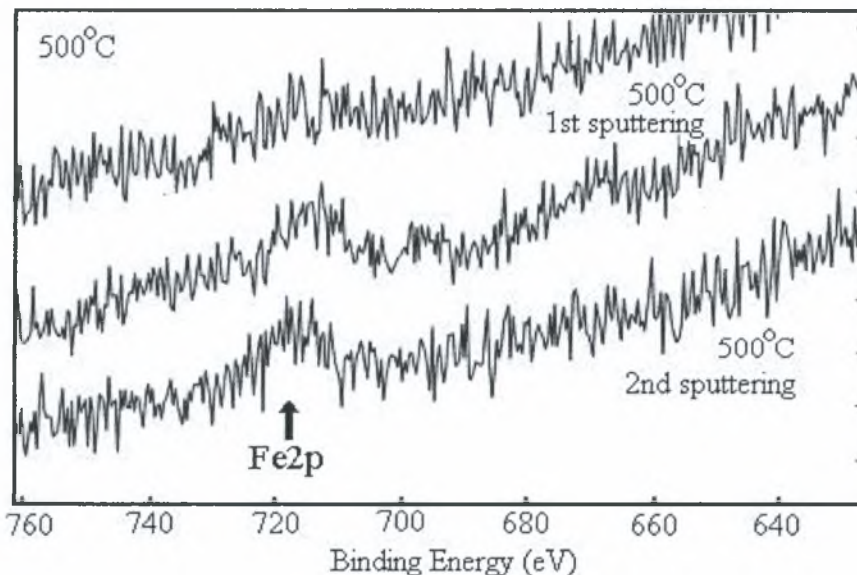


Σχήμα 5.18 XPS φάσμα του Ba4d στο στρώμα της καθόδου σε θερμοκρασία λειτουργίας 450°C πριν και μετά από διαδοχικές σαρώσεις. (5 min, 5kV).



Σχήμα 5.19 XPS φάσμα του Sr3d στο στρώμα της καθόδου, σε θερμοκρασία λειτουργίας 450°C, πριν και μετά από διαδοχικές σαρώσεις (5 min, 5kV).

Η ανάλυση του φάσματος Ba4d και του Sr3d (Σχ. 5.18 και 5.19) πριν και μετά τον «βομβαρδισμό» αποδεικνύει ότι οι κύριες τροποποιήσεις πραγματοποιούνται στο σήμα του Sr, αιτιολογώντας την παρουσία ανθρακικής ένωσης του Sr στο ανώτερο στρώμα. Το κοβάλτιο εμφανίζεται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις στην επιφάνεια του δείγματος, το οποίο εκτέθηκε σε CO₂ στους 500°C, ενώ ο σίδηρος σχεδόν εξαφανίζεται (Σχ. 5.20). Η μικρή συγκέντρωση του κοβαλτίου όμως προκαλεί ισχυρή μείωση της κινητικής της αναγωγής του οξυγόνου.



Σχήμα 5.20 Αποτύπωμα XPS φάσματος του στρώματος της καθόδου, σε θερμοκρασία λειτουργίας 500°C, πριν και μετά από διαδοχικές σαρώσεις (5 min, 5kV).

Από την συγκεκριμένη ανάλυση, αποδεικνύεται ότι η σύνθεση του περοβσκίτη δεν είναι σταθερή στο θερμοκρασιακό εύρος των 500°C, παρουσία διοξειδίου του άνθρακα στο

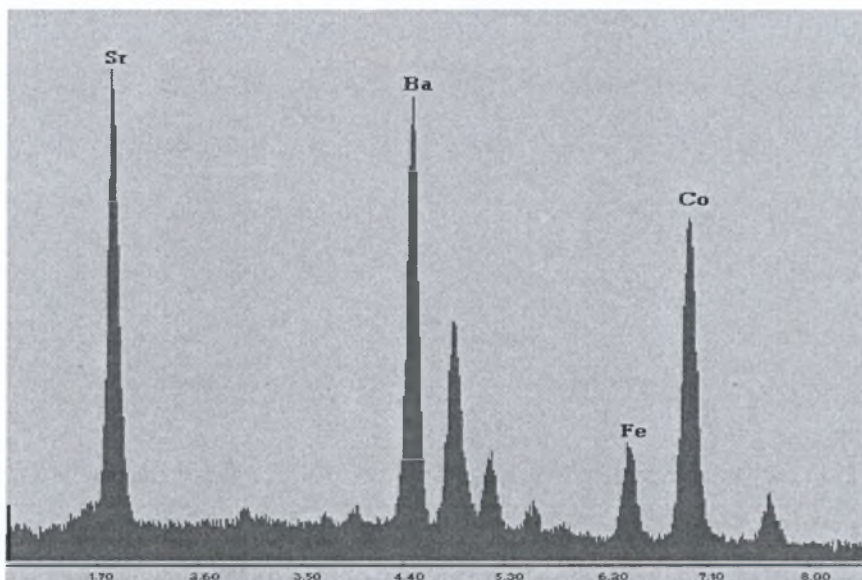
περιβάλλον που είναι εκτεθειμένη η κάθοδος, επομένως απαιτείται τροφοδοσία υψηλής καθαρότητας αέρα στην κάθοδο. Το γεγονός αυτό αποκλείει την πιθανότητα χρήσης του παρουσία διοξειδίου του άνθρακα στον τροφοδοτούμενο στην κάθοδο αέρα, παρά την εξαιρετική ηλεκτροχημική απόδοση της καθόδου.

5.6 Ανάλυση κύριας μάζας του στρώματος της καθόδου με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και ανάλυση σε electro-microprobe -EM .

Η ανάλυση της κύριας μάζας της ακατέργαστης επιφάνειας του περοβσκίτη με την ανάλυση σε EM κατέδειξε την ακόλουθη ατομική σύσταση:

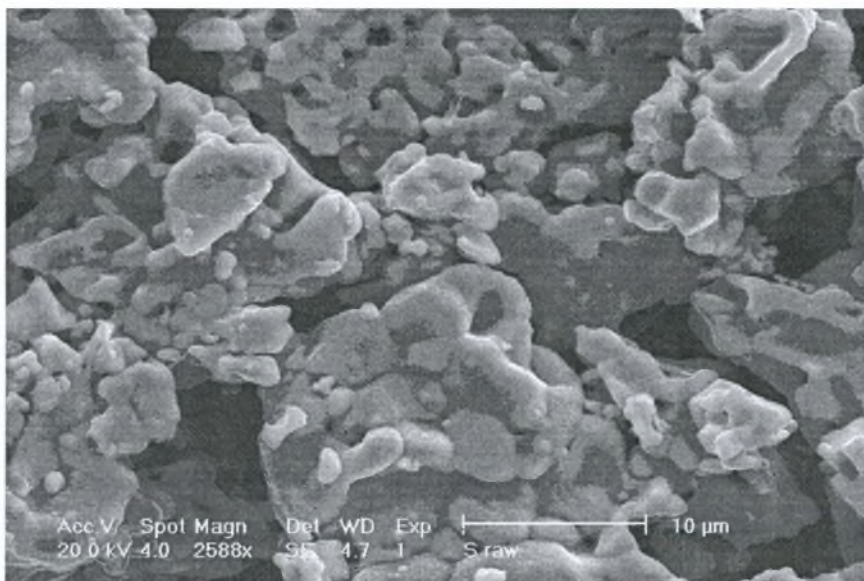
SrL 22.84 % at., BaL 26.03 % at ., FeK 10.43 % at., CoK 40.71 % at.

όπου *K* και *L* παριστάνουν τις κορυφές εκπομπής των ακτινών -*X* που προκαλούνται από τη δέσμη ηλεκτρονίων. Η σύνθεση αυτή ταιριάζει απόλυτα με την αντίστοιχη ονομαστική. Στο Σχ. 5.21 απεικονίζεται ένα EDX φάσμα του ακατέργαστου στρώματος της καθόδου, όπου τέσσερις κορυφές εκπομπής σχετίζονται με το Ba και δύο με το Co.



Σχήμα 5.21 Φάσμα EDX του ακατέργαστου στρώματος της καθόδου.

Η SEM απεικόνιση (Σχ. 5.22) της ακατέργαστης επιφάνειας της καθόδου δείχνει την παρουσία μεγάλων συσσωματωμάτων (>10 μικρά), αποτελούμενα από ενωμένα σωματίδια, μεγέθους μερικών μικρών, ενώ εμφανίζονται και μικρά μόρια (μέγεθος <1 μικρό) σε πολύ μικρές ποσότητες. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της ικανότητας συμπύκνωσης που παρουσιάζουν τα υλικά BSCF [11].

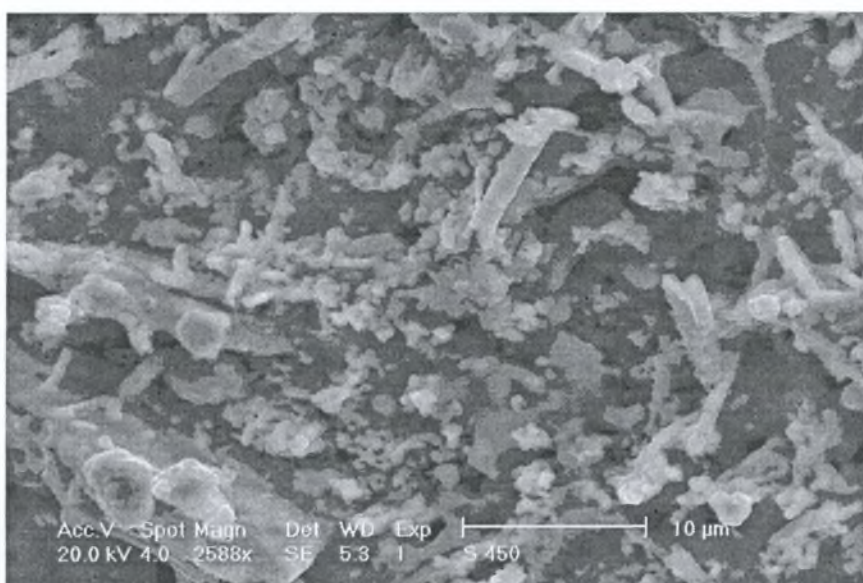


Σχήμα 5.22 Φάσμα EDX του ακατέργαστου στρώματος της καθόδου.

Μετά την έκθεση του δείγματος σε μίγμα 1% CO₂ / O₂ στους 450°C, παρατηρήθηκε ότι η ατομική συγκέντρωση των Ba+Sr (στην κατάσταση A) αυξάνεται ελαφρώς, σε σχέση με αυτή των Co+Fe (κατάσταση B) και μάλιστα παρόλο που το Co επικρατεί στην κατάσταση B, μειώνεται ελαφρώς σε σχέση με το Fe (συγκρινόμενο με το ακατέργαστο δείγμα).

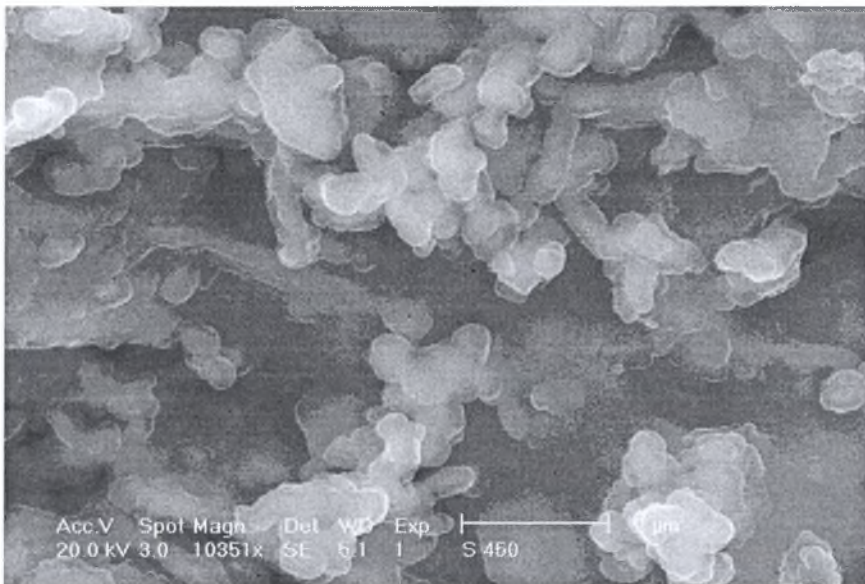
SrL 28.35 % at., BaL 29.25 % at., FeK 12.67 % at., CoK 29.73 % at.

Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την προηγούμενη παρατήρηση της ανάπτυξης ενός παχέους στρώματος ανθρακικών ενώσεων. Η ανάλυση με τη μέθοδο EPM (electron probe microanalysis) αποτελεί ισχυρό εργαλείο για τη διερεύνηση στρωμάτων σε βάθος μερικών μικρομέτρων.



Σχήμα 5.23 Φάσμα EDX του στρώματος της καθόδου έπειτα από έκθεση σε μίγμα 1% CO₂/O₂ στους 450°C.

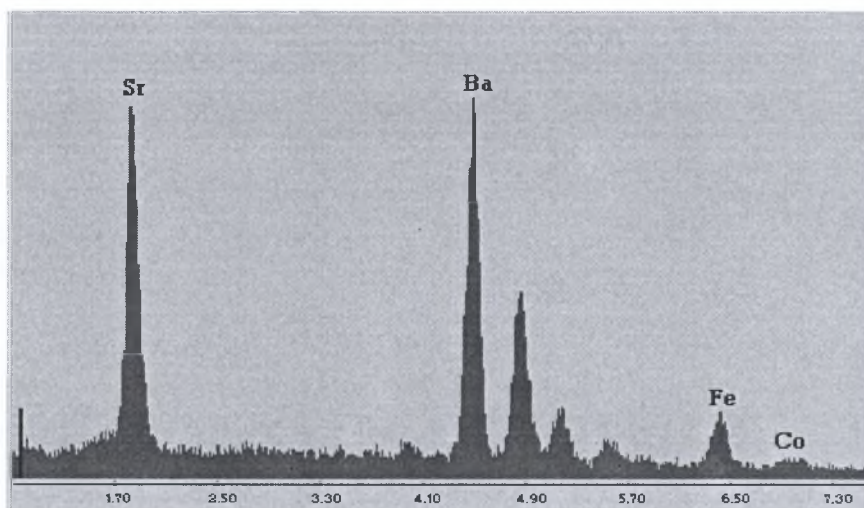
Η μορφολογία της επιφάνειας της καθόδου αλλάζει τελείως μετά την έκθεση στους 450°C (Σχ. 5.23). Η παρουσία μικρών σωματιδίων και whiskers στην κορυφή της επιφάνειας μεγάλων συσσωματωμάτων μορίων, ενώ δεν φαίνεται να είναι καλά προσκολλημένα στα συσσωματώματα του κάτω μέρους. Στο Σχ. 5.24 παρατίθεται μία μεγενθυμένη εικόνα που δείχνει αυτά τα μικρά σωματίδια, ενώ στο Σχ. 5.25 η EMP (electron microprobe analysis) ανάλυση παρουσιάζει σημαντικό εμπλουτισμό σε Sr και Ba. Σύμφωνα με την βάση δεδομένων της XPS (που αναφέρεται παραπάνω), καθίσταται πολύ πιθανό τα σωματίδια αυτά να συνδέονται με μια ανθρακική φάση.



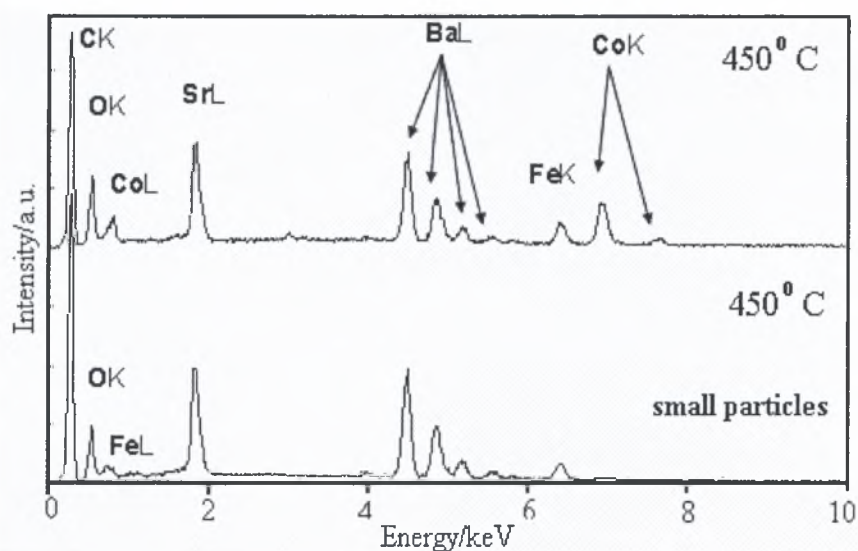
Σχήμα 5.24 SEM ανάλυση μικρών σωματιδίων του δείγματος έπειτα από έκθεση σε μίγμα 1% CO₂/O₂, στους 450°C.

SrL 39.27 % at., BaL 45.81 % at., FeK 12.97 % at., CoK 1.95 % at.

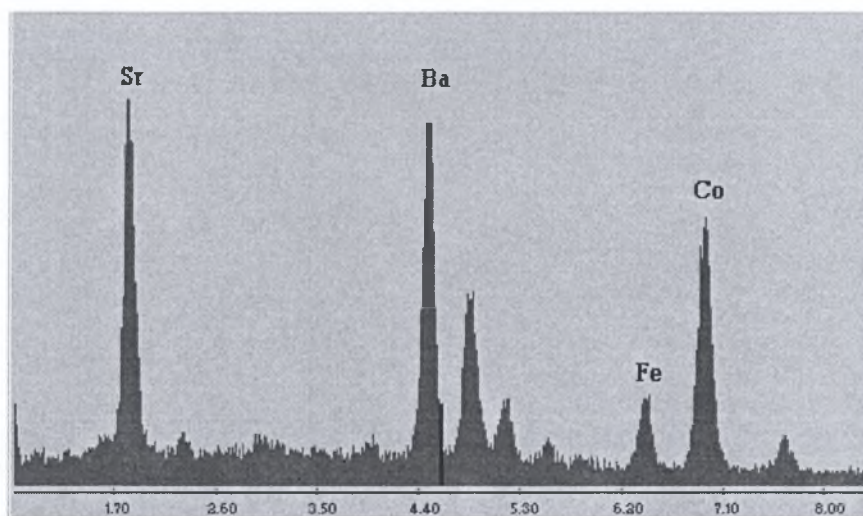
Από την σύγκριση μεταξύ του αέριου στρώματος και των μικρών σωματιδίων που εκτέθηκαν στους 450°C (Σχ. 5.26), παρατηρήθηκε μια αύξηση των σημάτων του C και του O, σε σχέση με τις κορυφές του Co, οι οποίες μετά την έκθεση σε CO₂ σχεδόν εξαφανίζονται (όπως αναφέρθηκε και παραπάνω).



Σχήμα 5.25 EDX ανάλυση μικρών σωματιδίων του δείγματος στους 450°C.



Σχήμα 5.26 Σύγκριση EDX φάσματος του αέρα του στρώματος με τα μικρά σωματίδια στους 450°C.

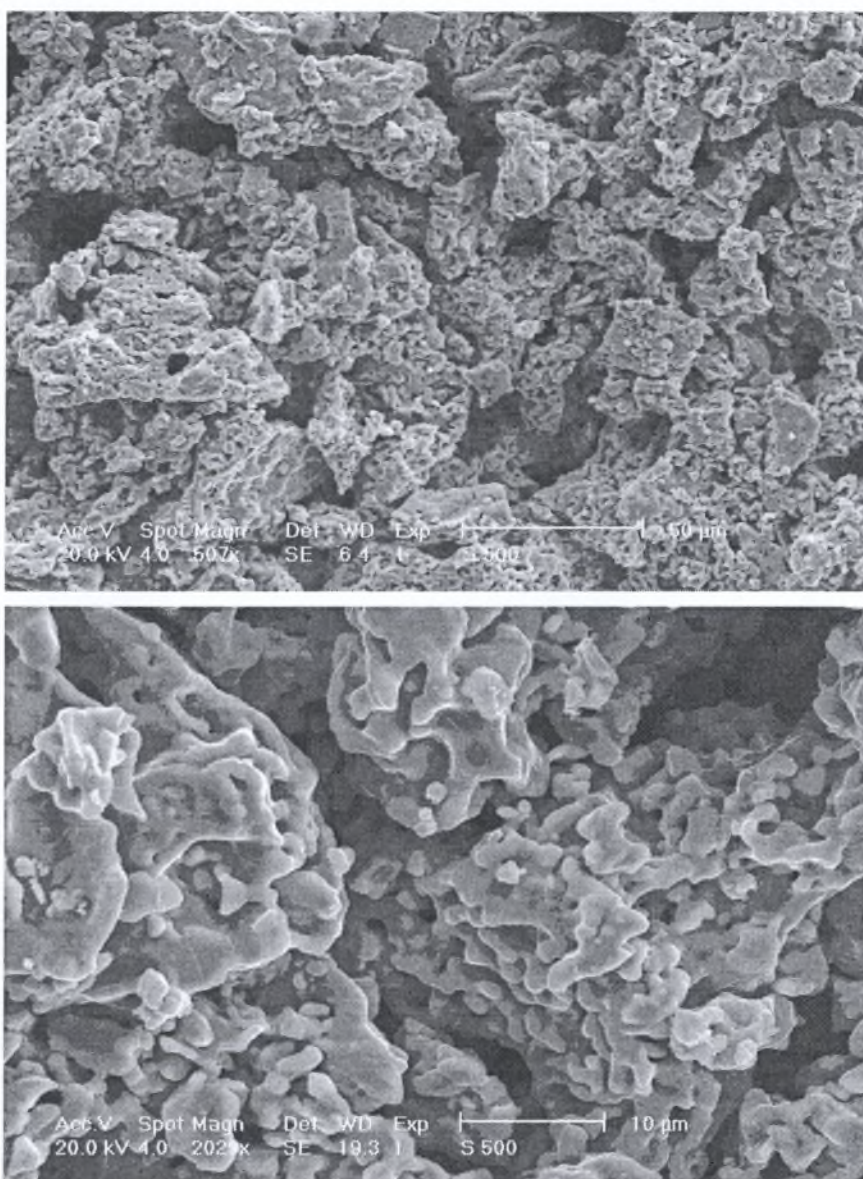


Σχήμα 5.27 EDX φάσμα του στρώματος της καθόδου για λειτουργία στους 500°C.

Στους 500°C η EDX ανάλυση αποδεικνύει ότι το στρώμα είναι λιγότερο εμπλουτισμένο με Ba και Sr σε σχέση με το αντίστοιχο δείγμα στους 450°C (Σχ. 5.27).

SrL 23.78 % at., BaL 27.23 % at., FeK 10.09 % at., CoK 38.90 % at.

Το δείγμα που εκτέθηκε σε διοξείδιο του άνθρακα στους 500°C, μορφολογικά, παρουσιάζει αναδιάρθρωση του πορώδους στρώματος των ανθρακικών ενώσεων, οι οποίες εμφανίζουν ικανοποιητική προσκόλληση στα μεγάλα συσσωματώματα του περοβσκίτη (Σχ. 5.28).

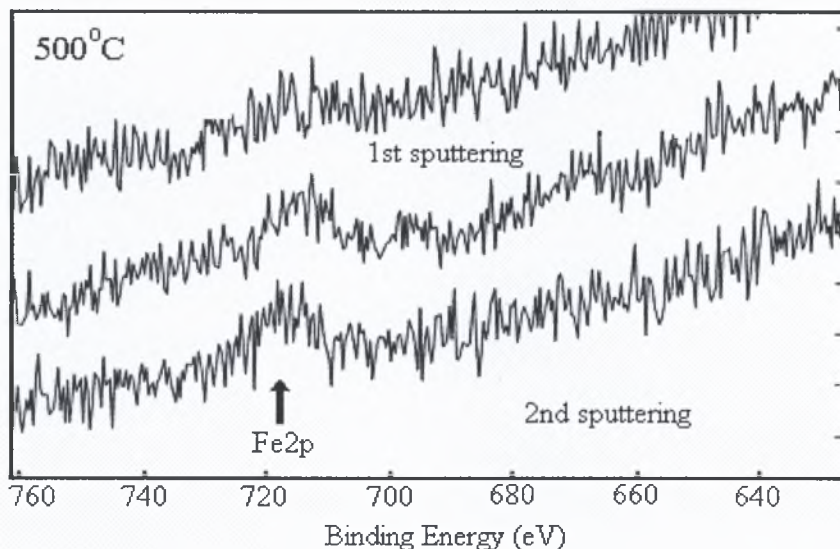


Σχήμα 5.28 Μικρογραφία SEM στρώματος της καθόδου που επεξεργάστηκε στους 500°C.

Συγκρίνοντας το φάσμα EDX του καθαρού στρώματος της καθόδου με εκείνο έπειτα από την έκθεσή του σε μίγμα 1% CO₂/O₂ στους 450 και 500°C, παρατηρήθηκε ότι η ένταση των κορυφών του άνθρακα και του οξυγόνου αυξήθηκαν ελαφρώς (Σχ. 5.29).

Η ανάλυση SEM-EDX επαβεβαιώνει τον σχηματισμό ενός παχέους, πορώδους στρώματος ανθρακικών ενώσεων στην επιφάνεια του περοβσκίτη, το οποίο υποβαθμίζει την αναγωγική

ικανότητα της καθόδου και κατ' επέκταση την απόδοση της κυψελίδας με την πάροδο του χρόνου. Επιπρόσθετα το στρώμα αυτό δεν είναι καταλυτικά ενεργό, εξαιτίας της μικρής συγκέντρωσης των Co και Fe, ενώ εισάγει και ωμικούς περιορισμούς.



Σχήμα 5.29 Σύγκριση για το EDX φάσμα, του στρώματος της καθόδου.

5.7 Συμπεράσματα

Όπως διαπιστώθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, η επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα επηρεάζει αρνητικά την λειτουργία της κυψελίδας τύπου SOFC. Αποδείχθηκε, επίσης, πειραματικά ότι η μείωση της απόδοσης δεν οφείλεται στην μείωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου στην επιφάνεια της καθόδου (εξαιτίας της αύξησης της συγκέντρωσης του CO₂), αλλά στην κατάληψη των ενεργών κέντρων από το διοξείδιο του άνθρακα, γεγονός που επιβεβαιώθηκε από μια σειρά αναλύσεων (XPS, SEM, EDX) της επιφάνειας και τις κυρίως μάζας της καθόδου. Οι τελευταίες κατέδειξαν τον σχηματισμό ενός χονδρού και πορώδους στρώματος ανθρακικών ενώσεων στην επιφάνεια του περοβσκίτη, το οποίο υποβαθμίζει την αναγωγική ικανότητα της καθόδου και κατ' επέκταση την απόδοση της κυψελίδας με την πάροδο του χρόνου.

Βιβλιογραφία

- [1] www.iceht.forth.gr/services/eq-xps-gr.html.
- [2] www.iceht.forth.gr/services/eq-sem-gr.html.
- [3] www.hkbu.edu.hk_csar_xps.
- [4] S. Gammon, D. Ebbing, “Γενική χημεία”, Έκτη Έκδοση, Π. Τράυλος, 1999.
- [5] www.iac.nitech.ac.jp/kiki/xrd/index.html.
- [6] Z. Shao, W, Yang, Y. Cong, H. Dong, M. Liu, T. M. Orlando, Appl. Surf. Sci, Volume 243, 2005, p.166.
- [7] A. Yan, M. Cheng, B. Liu, Y. Dong, V. Maragou, S. Song, P. Tsiakaras, Volume 66, 2006, p.64-71.
- [8] G. Vonk, X. Chen, C.A. Mims, J. Phys. Chem. B., Volume 109, 2005, p.2445-2454.
- [9] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, “Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy”, Physical Electronics, 554 Inc, Eden Prairie, MN, 1995.
- [10] V. Young, T. Otagawa, Application of Surface Science, Volume 20, 1985, p.228-248.
- [11] Q. Zhu, T. Jin, Y. Wang, Solid State Ionics, Volume 177, 2006, p.7



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000089111