

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Διπλωματική Εργασία

**ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΑΠΟ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ
ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ**

υπό

ΓΕΩΡΓΙΟΥ Π. ΠΟΛΥΜΕΡΟΥ

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των

απαιτήσεων για την απόκτηση του

Διπλώματος Μηχανολόγου Μηχανικού

2013



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

Αριθ. Εισ.: 11810/1
Ημερ. Εισ.: 08-07-2013
Δωρεά: Συγγραφέα
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΜΜ
2013
ΠΟΛ

© 2013 Πολύμερος Γεώργιος

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών 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 Δρ. Παναγιώτης Τσιακάρας

(Επιβλέπων) Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο
Θεσσαλίας

Δεύτερος Εξεταστής Δρ. Νικόλαος Πελεκάσης

Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο
Θεσσαλίας

Τρίτος Εξεταστής Δρ. Νικόλαος Ανδρίτσος

Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο
Θεσσαλίας

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων Μετατροπής Ενέργειας του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Δρ. Παναγιώτη Τσιακάρα, τον οποίο θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τόσο για τις πολύτιμες συμβουλές του σε επιστημονικό και όχι μόνο επίπεδο, όσο και για την ευκαιρία που μου έδωσε να ενταχθώ στην ερευνητική του ομάδα και στον εργαστηριακό – πειραματικό τρόπο σκέψης και λειτουργίας.

Ευχαριστώ επίσης και τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής αξιολόγησης, τους Καθηγητές Δρ. Νίκο Πελεκάση και Δρ. Νίκο Ανδρίτσο για τη μελέτη και τον έλεγχο της εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης θερμά όλα τα μέλη του Εργαστηρίου για την εξαιρετικά ενδιαφέρουσα συνεργασία που είχαμε αυτά τα σχεδόν 2 χρόνια. Πιο συγκεκριμένα τη Σίσσυ για την προσεκτική διόρθωση της εργασίας αλλά και ιδιαίτερα τους Αγγελική, Φωτεινή, Κυριάκο και Αντώνη για τις πολύωρες συζητήσεις που είχαμε και τις ανταλλαγές απόψεων σε επιστημονικά κυρίως θέματα. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους Γιώργο, Αποστόλη, Ανδρέα, Βαγγέλη και Αλέξανδρο για τη βοήθεια και στήριξη τους.

Τέλος αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την δεδομένη ενθάρρυνση και συμπαράσταση τους σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας.

Γ. Πολύμερος

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Με δεδομένη την εξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα, την πληθώρα των επιπτώσεων που συνδέονται με αυτά (εκπομπές CO₂ – φαινόμενο του θερμοκηπίου), αλλά και τη συνεχή αύξηση των ενεργειακών αναγκών της ανθρωπότητας τις τελευταίες δεκαετίες, εμφανίζεται όσο ποτέ επιτακτική η ανάγκη εύρεσης εναλλακτικής οδού κάλυψης των ενεργειακών αναγκών. Μία εξαιρετικά ελπιδοφόρα λύση έρχεται να προτείνει η ηλεκτροχημεία. Παραδείγματα εφαρμογών της είναι τα κελιά καυσίμου, τα κελιά ηλεκτρόλυσης και οι μπαταρίες. Αυτές οι εφαρμογές προσφέρουν πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους μετατροπής ενέργειας, όπως για παράδειγμα οι μηχανές εσωτερικής καύσης, που έχουν να κάνουν τόσο με περιβαλλοντικά οφέλη, όσο και με αυξημένη απόδοση στην μετατροπή της ενέργειας σε χρήσιμη μορφή.

Η συγκεκριμένη εργασία παρουσιάζει έναν εναλλακτικό τρόπο παραγωγής καυσίμων από διοξείδιο του άνθρακα και νερό ή υδρογόνο. Χρησιμοποιείται δηλαδή ως πρώτη ύλη ένα από τα βασικά αέρια που συμβάλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, για την παραγωγή χρήσιμων καυσίμων.

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται παρουσίαση των προβλημάτων που συνδέονται με την χρησιμοποίηση ορυκτών καυσίμων, τα δεδομένα κατανάλωσης τους, οι εκπομπές που προκαλούν αλλά και οι επιστημονικές προβλέψεις που καταγράφονται για το μέλλον, με δεδομένο το τωρινό ρυθμό χρήσης τους. Στη συνέχεια ορίζονται τα συνθετικά καύσιμα, ενώ γίνεται περιγραφή των εναλλακτικής τεχνολογίας για την παραγωγή τους από το διοξείδιο του άνθρακα μέσω της Στερεάς Ηλεκτροχημείας. Επίσης γίνεται μία παρουσίαση των διαφορετικών τύπων των ηλεκτροχημικών κελιών που χρησιμοποιούνται σε πειραματικό στάδιο για αυτό το σκοπό.

Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζεται διεξοδικά η θεωρία της Στερεάς Ηλεκτροχημείας, η ταξινόμηση των Στερεών Ηλεκτρολυτών, ποια υλικά χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρολύτες και καταλύτες, ποιες είναι οι κατηγορίες εφαρμογών τους. Στη συνέχεια παρουσιάζονται αρχές της ηλεκτροχημικής

θερμοδυναμικής, κινητικής και με ποιο τρόπο γίνονται οι υπολογισμοί και η εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων από τα πειραματικά αποτελέσματα προερχόμενα από ηλεκτροχημικές μετρήσεις.

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται η θερμοδυναμική ανάλυση της αντίδρασης της υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα ($\text{CO}_2 + \text{H}_2$). Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (Gibbs minimization method) γίνεται μία προσπάθεια πρόβλεψης των πιθανών προϊόντων αυτής της αντίδρασης, μέσα από μία ευρέως διαδεδομένη μέθοδο θερμοδυναμικής ανάλυσης χημικών αντιδράσεων. Επίσης γίνεται μία σύγκριση αυτής της μεθόδου με την 'κλασική' μέθοδο προσδιορισμού των συστάσεων ισορροπίας, μέσω των σταθερών ισορροπίας της αντίδρασης (K).

Στο πλαίσιο της διπλωματικής πραγματοποιήθηκαν πειραματικές μετρήσεις για την αντίδραση υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα σε ηλεκτροχημικό κελί στερεού οξειδίου υψηλών θερμοκρασιών. Στο πέμπτο κεφάλαιο γίνεται αναλυτική παρουσίαση της πειραματικής συσκευής που χρησιμοποιήθηκε, των πειραματικών τεχνικών, και των πειραματικών αποτελεσμάτων. Έγινε μία προσπάθεια δημιουργίας ενός πειραματικού πρωτοκόλλου για μετέπειτα συνέχιση των πειραμάτων με διαφορετικούς ηλεκτρολύτες και καταλύτες. Σαν ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε η ζirkονία σταθεροποιημένη σε ύττρια (yttria stabilized zirconia, YSZ) και για καταλύτης οργανομεταλλική πάστα αργύρου. Τα υλικά αυτά είναι ευρέως διαδεδομένα, βολικά ως προς τη χρήση τους και ιδανικά για το σκοπό που χρησιμοποιήθηκαν (δημιουργία πρωτοκόλλου).

Τέλος καταγράφονται τα συμπεράσματα όλης της εργασίας και οι εκτιμήσεις σχετικά με την κατεύθυνση που θα κινηθεί η έρευνα τα επόμενα χρόνια, καθώς και τις προοπτικές εφαρμογής αυτής της τεχνολογίας σε ευρεία κλίμακα.

ABSTRACT

The high dependence on fossil fuels, the various negative effects that are linked to them (CO₂ emissions - greenhouse effect) and the constant increase of the energy demands of humanity over the last decades have led to the need of finding alternative ways for covering the energy needs. A highly promising solution is proposed by Applied Electrochemistry. Examples of Electrochemistry's applications are fuel cells, electrolysis cells and batteries. These applications offer advantages compared to conventional ways for energy conversion (e.g. internal combustion engines), that have to do both with environmental benefits and higher efficiencies in converting energy to useful form.

This Thesis presents an alternative way of producing useful fuels by using carbon dioxide and water or hydrogen. One of the gases that contribute to a great extent to greenhouse effect, namely CO₂, is used as raw material for fuel production.

In the first chapter the main problems that are linked to fossil fuels' consumption are presented, the greenhouse effect is analyzed and sources of the recent CO₂ emissions data are listed combined with scientific predictions for the future given the current trends of fossil fuels' consumption. Continuously, the meaning of synthetic fuels is defined and is given a description of all the technologies that convert CO₂ to synthetic fuels through Solid State Electrochemistry. In addition, the different types of Solid Oxide Electrolysis Cells (SOECs) that are currently used in experimental level are presented and also their operating principles.

The second chapter deepens in the theory of Solid State Electrochemistry; the Solid Electrolytes are categorized depending on their properties and are presented the main applications of a Solid Electrolyte using Electrolysis Cell. Furthermore, the basic thermodynamic and kinetic principles of electrochemistry are presented with a description of how important electrochemical values are derived from experimental procedures.

The third chapter discusses the thermodynamic analysis of the reaction of hydrogenation of carbon dioxide ($\text{CO}_2 + \text{H}_2$). In order to predict the potential products of this reaction a commonly used method of thermodynamic analysis of chemical reactions is used, namely the Gibbs free energy minimization method. This method defines the equilibrium compositions of every chemical compound that participates in the reaction. In addition, a comparison between this method and the method based on the equilibrium constants (K) is made by giving a specific example.

The fourth chapter is the chapter in which the experimental procedure of CO_2 hydrogenation is presented and analyzed. This experiment took place in a high temperature Solid Oxide Electrolysis Cell. The whole experimental set – up, the experimental measurements techniques and the results are described and analyzed in detail.

The intention and goal of this project is to create an experimental protocol in order to define a way for continuing the project by using different electrolytes and catalysts. For this reason as a first step was chosen the easy to use and widely known for its experimental behavior electrolyte YSZ and as catalyst an organometallic paste of Ag.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ Η ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΟΥ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ.....	1
1.1. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ CO ₂ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ.....	1
1.1.1. Το διοξείδιο του άνθρακα (CO ₂) και ο κύκλος του άνθρακα.....	1
1.1.2. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου.....	4
1.1.3. Αντιμετώπιση του προβλήματος.....	7
1.2. ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ ΚΑΥΣΙΜΑ.....	8
1.2.1. Ορισμός και Πλεονεκτήματα Συνθετικών Καυσίμων.....	8
1.2.2. Κατηγορίες-Τρόποι Παραγωγής Συνθετικών Καυσίμων.....	10
1.3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΑΠΟ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	14
1.3.1. Συνθετικά καύσιμα από CO ₂ και H ₂ O.....	15
1.3.2. Συνθετικά καύσιμα από CO ₂ και H ₂	19
2. ΘΕΩΡΙΑ ΣΤΕΡΕΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ.....	21
2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	21
2.2. Μηχανισμοί κίνησης στους στερεούς ηλεκτρολύτες.....	22
2.3. Ταξινόμηση στερεών ηλεκτρολυτών.....	26
2.3.1. Αγωγοί ιόντων οξυγόνου.....	29
2.3.2. Αγωγοί πρωτονίων.....	34
2.4. Εφαρμογές στερεών ηλεκτρολυτών.....	36
2.4.1. Ποτενσιομετρία στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Electrolyte Potentiometry, SEP) 39	
2.4.2. Ηλεκτροκαταλυτική λειτουργία κελιών καυσίμου στερεών ηλεκτρολυτών ..	41
2.5. Κινητική των ηλεκτροχημικών στοιχείων – Εξίσωση Butler-Volmer.....	44
3. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	49
3.1. ΣΗΜΑΣΙΑ – ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....	49
3.2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΕΛΑΧΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ GIBBS.....	50
3.3. ΕΠΙΛΥΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ ΤΩΝ ΠΟΛΛΑΠΛΑΣΙΑΣΤΩΝ LAGRANGE.....	51
3.4. ΑΝΑΛΥΤΙΚΟ ΠΑΡΑΔΕΓΜΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΣΥΣΤΑΣΕΩΝ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ GIBBS.....	53
3.5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΣΥΣΤΑΣΕΩΝ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ CO ₂ + H ₂	56
3.5.1. Αντιδράσεις παραγωγής μονοξειδίου του άνθρακα και μεθανίου.....	58
3.5.2. Αντιδράσεις παραγωγής μεθανόλης.....	61
3.5.3. Αντιδράσεις παραγωγής αιθανόλης.....	64
3.5.4. Αντιδράσεις παραγωγής μεθανόλης και αιθανόλης.....	66
3.6. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΔΥΟ ΜΕΘΟΔΩΝ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....	69
3.6.1. Περιγραφή της μεθόδου των σταθερών ισορροπίας της αντίδρασης (K).....	69

4.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΥΣΚΕΥΗ - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	74
4.1.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΥΣΚΕΥΗ - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ	74
4.1.1.	Γενική Περιγραφή Πειράματος	74
4.1.2.	Παρασκευή ηλεκτροδίου	79
4.1.3.	Λήψη Πειραματικών Δεδομένων και Τρόπος Ανάλυσης Αποτελεσμάτων.....	82
4.1.4.	Μειονεκτήματα του Συστήματος	83
4.2.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΕ YSZ/Ag.....	84
4.2.1.	Τρόπος υπολογισμού ρευμάτων ανταλλαγής (I _o) και συντελεστών μεταφοράς φορτίου (α).....	85
4.2.2.	Τρόπος υπολογισμού της Ενέργειας Ενεργοποίησης	87
4.3.	ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	89
4.3.1.	Προσδιορισμός του καταλλήλου εύρους ρευμάτων και τάσεων λειτουργίας των πειραμάτων	89
4.3.2.	Μετρήσεις σε αέρα πριν την πύρωση στους 750 °C.....	91
4.3.3.	Μετρήσεις σε μίγμα H ₂ /CO ₂ πριν την πύρωση στους 750 °C.....	93
4.3.4.	Μετρήσεις μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα αέρα.....	97
4.3.5.	Μετρήσεις σε μίγμα H ₂ /CO ₂ μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C	100
4.3.6.	Μετρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας σε σχέση με πριν, σε μίγμα αέρα	104
4.3.7.	Μετρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας, σε μίγμα H ₂ /CO ₂	107
4.3.	ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ -ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	111
5.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	113
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	114

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Μετακίνηση του άνθρακα μεταξύ της χλωρίδας, πανίδας, της ατμόσφαιρας, των ωκεανών και των πετρωμάτων. Δίδεται επίσης η χωρητικότητα των διαφόρων αποθηκών σε δισεκατομμύρια τόνους C, καθώς και ο ρυθμός ανταλλαγής άνθρακα μεταξύ των αποθηκών σε δισεκατομμύρια τόνους ανά έτος (πηγή: Ιωάννης Γεντεκάκης, 2012).....	2
Σχήμα 2. Το άνω γράφημα δείχνει την αύξηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα κατά την διάρκεια των τελευταίων 150 χρόνων ενώ το κάτω γράφημα παρουσιάζει την εξέλιξη της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη για το αντίστοιχο χρονικό διάστημα[2].....	4
Σχήμα 3 Εξάρτηση μεταβολής της θερμοκρασίας με τη συγκέντρωση CO ₂ στην ατμόσφαιρα [5].....	5
Σχήμα 4 Σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας Fischer Tropsch, πηγή : Blog.cafefoundation.org ..	9
Σχήμα 5 Παγκόσμια εγκατεστημένη ισχύς αιολικής ενέργειας 1996-2010, Πηγή: Global Wind Energy Council, 2011	11
Σχήμα 6 Η διεθνής αγορά φωτοβολταϊκών , Πηγή: Earth policy Institute.....	12
Σχήμα 7 Ενεργειακές πυκνότητες ανά μάζα και ανά όγκο διαφόρων καυσίμων[9].....	13
Σχήμα 8 Χρησιμοποίηση του ηλεκτρισμού από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας για την τροφοδότηση του κύκλου παραγωγής και καύσης των συνθετικών καυσίμων.....	13
Σχήμα 9 Παραγωγή υγρών καυσίμων από ανανεώσιμη ηλεκτρική ενέργεια, δεσμευμένο CO ₂ και νερό (Πηγή: Electrochemical Conversion of Carbon Dioxide to Hydrocarbon Fuels, EME 580 Spring 2010) .	15
Σχήμα 10 Σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας ενός SOEC και ενός SOFC[14] (πηγή: DTU)	17
Σχήμα 11 Εφαρμογή ταυτόχρονης ηλεκτρόλυσης CO ₂ /H ₂ O (Πηγή: DOE).....	18
Σχήμα 12 Παραγωγή συνθετικών καυσίμων από ηλεκτρόλυση ατμού και CO ₂	19
Σχήμα 13 Πιθανά προϊόντα από την αντίδραση της υδρογόνωσης του CO ₂ [21].....	20
Σχήμα 14 Σημειακές ατέλειες σε κρυσταλλικά στερεά (point defects).	23
Σχήμα 15 Σύγκριση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των στερεών ηλεκτρολυτών με εκείνη των μετάλλων, των διαλυμάτων και των ημιαγωγών[44]	24
Σχήμα 16 Θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας, σ, διάφορων στερεών ηλεκτρολυτών. Η αγωγιμότητα πυκνού υγρού διαλύματος H ₂ SO ₄ (37% κ.β.) χρησιμοποιείται για λόγους σύγκρισης[52].....	28
Σχήμα 17 Σχηματική αναπαράσταση της ημίσειας μοναδιαίας κυψελίδας ZrO ₂ (δομή φθορίτη), “ντοπαρισμένου” με οξείδιο τρισθενούς μετάλλου, Y ₂ O ₃ [55] (πάνω) και αναπαράσταση του μηχανισμού μετακίνησης των κενών ενδοπλεγματικών θέσεων.[51].....	32
Σχήμα 18 Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας μερικών στερεών ηλεκτρολυτών αγωγών ιόντων οξυγόνου.[51].....	34

Σχήμα 19 Αρχή λειτουργίας κελιού στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού ιόντων οξυγόνου ή πρωτονίων. Α)Ποτενσιομετρία στερεού ηλεκτρολύτη (S.E.P) Β)Ηλεκτροχημική άντληση ιόντων (E.I.P) Γ)Κελί καυσίμου (S.O.F.C)[44]	36
Σχήμα 20 Τυπική πειραματική διάταξη ηλεκτροδίων για χρήση της τεχνικής ποτενσιομετρίας στερεού ηλεκτρολύτη (α) και για μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης (β). Πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιούνται για μελέτες του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης: διάταξη τύπου κελιού καυσίμου (fuel-cell) (c) και διάταξη τύπου μονού θαλάμου (d).[56]	40
Σχήμα 21 Αρχή λειτουργίας κελιού καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC)(α) και χημικής συμπαραγωγής(β)[58].....	42
Σχήμα 22 Διάγραμμα ροής (flowchart)	75
Σχήμα 23 Αντιδραστήρας διπλού θαλάμου (double-chamber reactor)	76
Σχήμα 24 Σχηματική αναπαράσταση και διαστάσεις σωλήνα χαλαζία (Quartz).....	76
Σχήμα 25 Αντιδραστήρας μονού θαλάμου συνεχούς ροής με μεταλλικό.....	77
Σχήμα 26 Βάση στήριξης της πελλέτας από αδρανές υλικό μίκας.	77
Σχήμα 27 Οι δύο όψεις της πελλέτας μετά την βαφή της με την πάστα. α) Ηλεκτρόδιο εργασίας β) Ηλεκτρόδιο αναφοράς γ) Ηλεκτρόδιο μέτρησης-βοηθητικό.	80
Σχήμα 28 Οργανομεταλλική πάστα α) σιδήρου – Fe β) κοβαλτίου - Co, γ) χαλκού – Cu. Πριν την εφαρμογή οργανομεταλλικής πάστας δ) σιδήρου ε) κοβαλτίου, στ) χαλκού, σε ιοντικούς αγωγούς β'' Al ₂ O ₃ . Πριν από την πύρωση	80
Σχήμα 29: Οργανομεταλλική πάστα α) σιδήρου – Fe β) κοβαλτίου - Co, γ) χαλκού – Cu. Εφαρμογή οργανομεταλλικής πάστας δ) σιδήρου ε) κοβαλτίου, στ) χαλκού, σε ιοντικούς αγωγούς β'' Al ₂ O ₃ . Πριν από την πύρωση.....	81
Σχήμα 30: Διατάξεις ηλεκτροδίων – ηλεκτρολυτών μετά την πύρωση α) σιδήρου β) χαλκού γ) κοβαλτίου, σε ιοντικούς αγωγούς β'' Al ₂ O ₃ . Μετά από την πύρωση.	81
Σχήμα 31 Εμπορικές σκόνες καταλυτών που επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν: α) Fe, β) Co, γ) Cu	81
Σχήμα 32 Τρόπος υπολογισμού των ρευμάτων ανταλλαγής I _o από τα Διαγράμματα Tafel	87
Σχήμα 33 Όψη της ανοιγμένης πελλέτας – τα μαύρο χρώμα στο σημείο που πριν υπήρχε καταλύτης Ag είναι δείγμα της αναγωγής της.....	90

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1 Συστάσεις Ισορροπίας στη μορφή γραμμομορικών κλασμάτων (γ_i) σε θερμοκρασίες 25 – 1000 °C για την παραγωγή CO + H ₂ O	58
Διάγραμμα 2 Συστάσεις Ισορροπίας στη μορφή γραμμομορικών κλασμάτων (γ_i) σε θερμοκρασίες 25 – 1000 °C για την παραγωγή CO + H ₂ O + C	58
Διάγραμμα 3 Μετατροπή των CO ₂ και H ₂ (με βάση το Διάγραμμα 2)	59
Διάγραμμα 4 Συστάσεις Ισορροπίας στη μορφή γραμμομορικών κλασμάτων (γ_i) σε θερμοκρασίες 25 – 1000 °C για την παραγωγή CO + H ₂ O + CH ₄ + C	59
Διάγραμμα 5 Μετατροπή των CO ₂ και H ₂ (με βάση το Διάγραμμα 4)	60
Διάγραμμα 6 Εκλεκτικότητα για παραγωγή CO + H ₂ O + CH ₄ + C από CO ₂ + H ₂	60
Διάγραμμα 7 Συστάσεις Ισορροπίας στη μορφή γραμμομορικών κλασμάτων (γ_i) σε θερμοκρασίες 25 – 1000 °C για την παραγωγή CH ₃ OH + H ₂ O	61
Διάγραμμα 8 Συστάσεις Ισορροπίας στη μορφή γραμμομορικών κλασμάτων (γ_i) σε θερμοκρασίες 25 – 1000 °C για την παραγωγή CH ₃ OH + H ₂ O + C	61
Διάγραμμα 9 Μετατροπή των CO ₂ και H ₂ (με βάση το Διάγραμμα 8)	62
Διάγραμμα 10 Συστάσεις Ισορροπίας στη μορφή γραμμομορικών κλασμάτων (γ_i) σε θερμοκρασίες 25 – 1000 °C για την παραγωγή CO + H ₂ O + CH ₃ OH + C	62
Διάγραμμα 11 Μετατροπή των CO ₂ και H ₂ (με βάση το Διάγραμμα 10)	63
Διάγραμμα 12 Εκλεκτικότητα των CO, C, CH ₃ OH όταν το σύστημα περιέχει τις ενώσεις του Διαγράμματος 10	63
Διάγραμμα 13 Συστάσεις Ισορροπίας στη μορφή γραμμομορικών κλασμάτων (γ_i) σε θερμοκρασίες 25 – 1000 °C για την παραγωγή C ₂ H ₅ OH + H ₂ O	64
Διάγραμμα 14 Συστάσεις Ισορροπίας στη μορφή γραμμομορικών κλασμάτων (γ_i) σε θερμοκρασίες 25 – 1000 °C για την παραγωγή C ₂ H ₅ OH + H ₂ O + C	64
Διάγραμμα 15 Συστάσεις Ισορροπίας στη μορφή γραμμομορικών κλασμάτων (γ_i) σε θερμοκρασίες 25 – 1000 °C για την παραγωγή CO + H ₂ O + C ₂ H ₅ OH + C	65
Διάγραμμα 16 Μετατροπή των CO ₂ και H ₂ (με βάση το Διάγραμμα 15)	65
Διάγραμμα 17 Εκλεκτικότητα των CO, C, C ₂ H ₅ OH όταν το σύστημα περιέχει τις ενώσεις του Διαγράμματος 15	66
Διάγραμμα 18 Συστάσεις Ισορροπίας στη μορφή γραμμομορικών κλασμάτων (γ_i) σε θερμοκρασίες 25 – 1000 °C για την παραγωγή C ₂ H ₅ OH + CH ₃ OH + H ₂ O	66
Διάγραμμα 19 Συστάσεις Ισορροπίας στη μορφή γραμμομορικών κλασμάτων (γ_i) σε θερμοκρασίες 25 – 1000 °C για την παραγωγή C ₂ H ₅ OH + CH ₃ OH + H ₂ O + C	67

Διάγραμμα 20 Συστάσεις Ισορροπίας στη μορφή γραμμομοριακών κλασμάτων (γ_i) σε θερμοκρασίες 25 – 1000 °C για την παραγωγή $C_2H_5OH + CH_3OH + H_2O + CO + C$	67
Διάγραμμα 21 Μετατροπή των CO_2 και H_2 (με βάση το Διάγραμμα 20)	68
Διάγραμμα 22 Εκλεκτικότητα των CO , C , CH_3OH , CH_3OH όταν το σύστημα περιέχει τις ενώσεις του Διαγράμματος 20	68
Διάγραμμα 23 Γραμμομοριακά κλάσματα συναρτήσει της θερμοκρασίας για την αντίδραση $2CO_2 + 5H_2 \rightarrow CH_4 + CO + 3H_2O$ και για τις 2 μεθόδους. Με διακεκομμένες η μέθοδος Gibbs και με συνεχείς η μέθοδος με τις σταθερές ισορροπίας.	73
Διάγραμμα 24 Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής καθοδικού και ανοδικού ρεύματος με την μεταβολή της τάσης	90
Διάγραμμα 25 I-V Μετρήσεις σε αέρα πριν την πύρωση στους 750 °C	91
Διάγραμμα 26 1b- Vwr/Vwc για την ανοδική αντίδραση σε μετρήσεις σε αέρα πριν την πύρωση στους 750 °C	92
Διάγραμμα 27 1b- Vwr/Vwc για την καθοδική αντίδραση για την ανοδική αντίδραση σε μετρήσεις σε αέρα πριν την πύρωση στους 750 °C	93
Διάγραμμα 28 I-V Μετρήσεις σε μίγμα H_2/CO_2 πριν την πύρωση στους 750 °C	93
Διάγραμμα 29 2b- Vwr/Vwc για την ανοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε μίγμα H_2/CO_2 πριν την πύρωση στους 750 °C	95
Διάγραμμα 30 2b- Vwr/Vwc για την καθοδική αντίδραση Μετρήσεις σε μίγμα H_2/CO_2 πριν την πύρωση στους 750 °C	95
Διάγραμμα 31 2c- Διάγραμμα Arrhenius για την ανοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε μίγμα H_2/CO_2 πριν την πύρωση στους 750 °C	96
Διάγραμμα 32 2c- Διάγραμμα Arrhenius για την καθοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε μίγμα H_2/CO_2 πριν την πύρωση στους 750 °C	96
Διάγραμμα 34 I-V Μετρήσεις μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα αέρα	97
Διάγραμμα 34 3b- Vwr/Vwc για την ανοδική αντίδραση. Μετρήσεις μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα αέρα	98
Διάγραμμα 35 3b- Vwr/Vwc για την καθοδική αντίδραση. Μετρήσεις μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα αέρα	99
Διάγραμμα 36 3c- Διάγραμμα Arrhenius για την ανοδική αντίδραση. Μετρήσεις μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα αέρα	99
Διάγραμμα 37 3c- Διάγραμμα Arrhenius για την καθοδική αντίδραση. Μετρήσεις μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα αέρα	100
Διάγραμμα 38 I-V Μετρήσεις σε μίγμα H_2/CO_2 μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C	100

Διάγραμμα 39 4b- Vwr/Vwc για την ανοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε μίγμα H ₂ /CO ₂ μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.....	102
Διάγραμμα 40 4b- Vwr/Vwc για την καθοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε μίγμα H ₂ /CO ₂ μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.....	102
Διάγραμμα 41 4c- Διάγραμμα Arrhenius για την ανοδική αντίδραση. Μετρήσεις μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα H ₂ /CO ₂	103
Διάγραμμα 42 4c Διάγραμμα Arrhenius για την καθοδική αντίδραση. Μετρήσεις μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα H ₂ /CO ₂	103
Διάγραμμα 43 I-V Μετρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας σε σχέση με πριν, σε μίγμα αέρα (η πελλέτα πυρωμένη στους 750 °C).....	104
Διάγραμμα 44 5b- Vwr/Vwc για την ανοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας σε σχέση με πριν, σε μίγμα αέρα (η πελλέτα πυρωμένη στους 750 °C).....	105
Διάγραμμα 45 5b- Vwr/Vwc για την καθοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας σε σχέση με πριν, σε μίγμα αέρα (η πελλέτα πυρωμένη στους 750 °C).....	106
Διάγραμμα 46 5c - Διάγραμμα Arrhenius για την ανοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας σε σχέση με πριν, σε μίγμα αέρα (η πελλέτα πυρωμένη στους 750 °C).....	106
Διάγραμμα 47 5c-- Διάγραμμα Arrhenius για την καθοδική αντίδραση., Μετρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας σε σχέση με πριν, σε μίγμα αέρα (η πελλέτα πυρωμένη στους 750 °C).....	107
Διάγραμμα 48 I-V Μετρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας, σε μίγμα H ₂ /CO ₂ (η πελλέτα πυρωμένη στους 750 °C).....	107
Διάγραμμα 49 6b- Vwr/Vwc για την ανοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας, σε μίγμα H ₂ /CO ₂ (η πελλέτα πυρωμένη στους 750 °C).....	109
Διάγραμμα 50 6b- Vwr/Vwc για την καθοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας, σε μίγμα H ₂ /CO ₂ (η πελλέτα πυρωμένη στους 750 °C).....	109
Διάγραμμα 51 6c- Διάγραμμα Arrhenius για την ανοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας, σε μίγμα H ₂ /CO ₂ (η πελλέτα πυρωμένη στους 750 °C).....	110
Διάγραμμα 52 6c—Διάγραμμα Arrhenius για την καθοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας, σε μίγμα H ₂ /CO ₂ (η πελλέτα πυρωμένη στους 750 °C).....	110

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1 Ηλεκτρικές ιδιότητες των κυριότερων αγωγών O ₂ –	30
Πίνακας 2 Οι συντελεστές α _{ik} για την αντίδραση 2CO ₂ + 5H ₂ → CH ₄ + CO + 3H ₂ O.....	54
Πίνακας 3 Σταθερές ισορροπίας της αντίδρασης 2CO ₂ + 5H ₂ → CH ₄ + CO + 3H ₂ O	70
Πίνακας 4 Αριθμός mol που αντιδρούν για την αντίδραση του παραδείγματος.....	71
Πίνακας 5 Γραμμομοριακά κλάσματα της αντίδρασης αντίδραση 2CO ₂ +5H ₂ →CH ₄ +CO+3H ₂ O .	73
Πίνακας 6 Τιμές I _o και α για την ανοδική και καθοδική αντίδραση σε μίγμα H ₂ /CO ₂ πριν την πύρωση στους 750 °C	94
Πίνακας 7 ανοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε μίγμα H ₂ /CO ₂ πριν την πύρωση στους 750 °C.....	96
Πίνακας 8 καθοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε μίγμα H ₂ /CO ₂ πριν την πύρωση στους 750 °C.....	97
Πίνακας 9 Τιμές I _o και α για την ανοδική και καθοδική αντίδραση μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα αέρα.....	98
Πίνακας 10 ανοδική αντίδραση. Μετρήσεις μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα αέρα	99
Πίνακας 11 καθοδική αντίδραση. Μετρήσεις μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα αέρα	100
Πίνακας 12 Τιμές I _o και α για την ανοδική και καθοδική αντίδραση σε μίγμα H ₂ /CO ₂ μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C	101
Πίνακας 13 ανοδική αντίδραση. Μετρήσεις μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα H ₂ /CO ₂	103
Πίνακας 14 καθοδική αντίδραση. Μετρήσεις μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα H ₂ /CO ₂	104
Πίνακας 15 Τιμές I _o και α για την ανοδική και καθοδική αντίδραση σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας σε σχέση με πριν	105
Πίνακας 16 ανοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας σε σχέση με πριν, σε μίγμα αέρα (η πελλέτα πυρωμένη στους 750 °C).....	106
Πίνακας 18 καθοδική αντίδραση., Μετρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας σε σχέση με πριν, σε μίγμα αέρα (η πελλέτα πυρωμένη στους 750 °C)	107
Πίνακας 19 Τιμές I _o και α για την ανοδική και καθοδική αντίδραση σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας, σε μίγμα H ₂ /CO ₂	108
Πίνακας 20 ανοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας, σε μίγμα H ₂ /CO ₂ (η πελλέτα πυρωμένη στους 750 °C)	110
Πίνακας 21 καθοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας, σε μίγμα H ₂ /CO ₂ (η πελλέτα πυρωμένη στους 750 °C).....	111

1. ΤΟ ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ Η ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΤΟΥ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ

1.1. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ CO₂ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

1.1.1. Το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και ο κύκλος του άνθρακα

Το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) είναι το πιο σημαντικό από τα αέρια του θερμοκηπίου και προέρχεται από την ανεξέλεγκτη καύση των ορυκτών καυσίμων. Η σημαντική του αύξηση στην ατμόσφαιρα τα τελευταία χρόνια ενοχοποιείται για την υπερθέρμανση του πλανήτη και τις γνωστές συνέπειες της αλλαγής του κλίματος και της ολοένα και πιο συχνής εμφάνισης των ακραίων καιρικών φαινομένων με τραγικές συνέπειες για ολόκληρο τον πλανήτη.

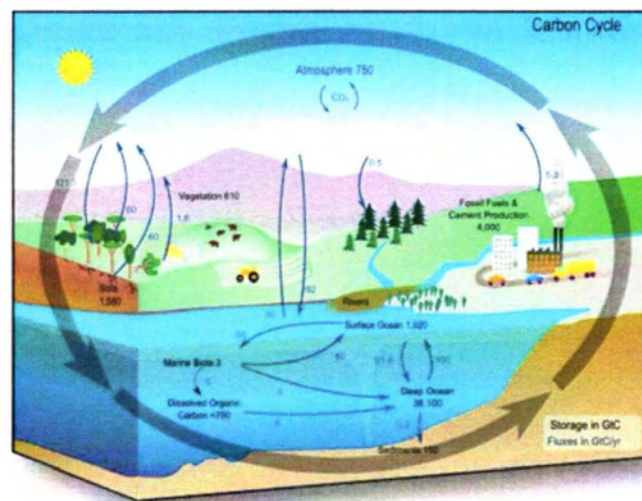
Με την έναρξη της βιομηχανικής επανάστασης οι άνθρωποι άρχισαν να καίνε ορυκτά καύσιμα σε μεγάλες ποσότητες, κύρια για θέρμανση, για λειτουργία εργοστασίων και γενικά για τη άσκηση της επαγγελματικής τους δραστηριότητας. Τα τελευταία 200 περίπου χρόνια έχει καταναλωθεί το μεγαλύτερο μέρος των αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων του πλανήτη, με αποτέλεσμα τη δραματική αύξηση της ποσότητας του CO₂ στην ατμόσφαιρα[1].

Σημαντικοί παράγοντες που συντελούν στην αύξηση του διοξειδίου στην ατμόσφαιρα είναι και η συνεχής συρρίκνωση των δασών λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας και των πυρκαγιών, αλλά και η καύση ορυκτών καυσίμων. Έχει υπολογιστεί ότι οι ανθρώπινες δραστηριότητες τα τελευταία 200 χρόνια έχουν προσθέσει στην ατμόσφαιρα 2.3 τρισεκατομμύρια τόνους CO₂. Συνολικά, η συγκέντρωση του CO₂ στην ατμόσφαιρα έχει αυξηθεί κατά 31% από το 1750 και μετά.

Οι εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα είναι σήμερα περίπου 12 φορές υψηλότερες σε σχέση με το 1900, καθώς οι ανθρώπινες δραστηριότητες απαιτούν

τη καύση αυξημένων ποσοτήτων κάρβουνου, πετρελαίου και φυσικού αερίου για την παραγωγή ενέργειας. Η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα είναι πλέον η υψηλότερη που έχει παρατηρηθεί τα τελευταία 500.000 χρόνια.

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι το κυρίαρχο χημικό στοιχείο μέσω του οποίου ο άνθρακας μεταφέρεται στην φύση μέσα από μία διεργασία που είναι γνωστή ως "ο κύκλος του άνθρακα" (Σχήμα 1). Σε αυτό το σχήμα φαίνεται ένα απλό διάγραμμα κύκλων άνθρακα μεταξύ διαφόρων ταμιευτήρων (όπως η ατμόσφαιρα, οι ωκεανοί, η πανίδα και η χλωρίδα), του εδάφους, της χλωρίδας και της πανίδας (η οποία περιλαμβάνει τους ζωντανούς οργανισμούς, τα δέντρα και τα φυτά). Το διάγραμμα δείχνει πως η κίνηση του άνθρακα (με την μορφή του διοξειδίου του άνθρακα) μέσα (στο έδαφος και τους ωκεανούς) και έξω από την ατμόσφαιρα είναι αρκετά εκτεταμένη. Περίπου το ένα πέμπτο της ποσότητας του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα ανακυκλώνεται από και προς την ατμόσφαιρα μέσω της ηπειρωτικής χλωρίδας και πανίδας καθώς και μέσω φυσικών και χημικών διεργασιών στην επιφάνεια των ωκεανών. Οι ηπειρωτικοί και οι ωκεάνιοι ταμιευτήρες διοξειδίου του άνθρακα είναι πολύ πιο μεγάλοι σε σχέση με το διοξείδιο του άνθρακα που αποθηκεύεται στην ατμόσφαιρα.



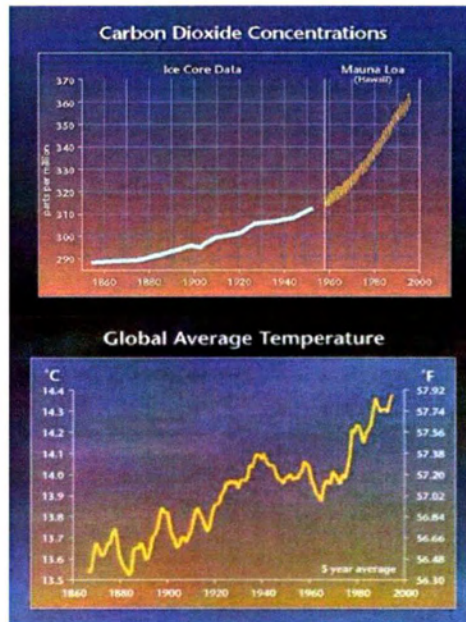
Σχήμα 1. Μετακίνηση του άνθρακα μεταξύ της χλωρίδας, πανίδας, της ατμόσφαιρας, των ωκεανών και των πετρωμάτων. Δίδεται επίσης η χωρητικότητα των διαφόρων αποθηκών σε δισεκατομμύρια τόνους C, καθώς και ο ρυθμός ανταλλαγής άνθρακα μεταξύ των αποθηκών σε δισεκατομμύρια τόνους ανά έτος (πηγή: Ιωάννης Γεντεκάκης, 2012)

Συνεπώς, μικρές αλλαγές της περιεκτικότητας, των μεγάλων αυτών ταμιευτήρων σε διοξείδιο του άνθρακα, θα μπορούσε να έχει σημαντική επίδραση στην ατμοσφαιρική συγκέντρωση του αερίου αυτού. Η απελευθέρωση και μόνο 2% του διοξειδίου του άνθρακα που είναι αποθηκευμένο στους ωκεανούς θα διπλασίαζε την ποσότητα του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα.

Τα καύσιμα (γαιάνθρακας, πετρέλαιο, φυσικό αέριο) προέρχονται από το μετασχηματισμό της οργανικής ύλης φυτικών και ζωικών οργανισμών του παρελθόντος που παρέμειναν για εκατομμύρια χρόνια στα έγκατα της γης, αποτελώντας μια μεγάλη αποθήκη άνθρακα. Η εντατική εξόρυξη και καύση του άνθρακα για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών της βιομηχανίας και των μεταφορών οδήγησε στην απελευθέρωση τεράστιων ποσοτήτων CO₂ στην ατμόσφαιρα, το οποίο στην πλειονότητά του δεσμεύεται από τα φυτά κατά τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης.

Είναι σημαντικό να σημειωθεί πως το διοξείδιο του άνθρακα που προστίθεται στην ατμόσφαιρα από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, δεν καταστρέφεται αλλά ανακατανέμεται μεταξύ των διαφόρων ταμιευτήρων αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα. Έτσι διαφέρει από τα υπόλοιπα αέρια του θερμοκηπίου, τα οποία καταστρέφονται μέσω χημικών αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα.

Η καταστροφή των δασών, είτε λόγω της υλοτόμησης, είτε λόγω εκχερσώσεων, είτε λόγω πυρκαγιών, περιορίζει το συνολικό αριθμό των φωτοσυνθετικών οργανισμών. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει τάση για βαθμιαία αύξηση της συγκέντρωσης του CO₂ στην ατμόσφαιρα, όπως φαίνεται καθαρά στο Σχήμα 2, μία εξέλιξη που είναι συνυπεύθυνη για την αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη και την ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου.



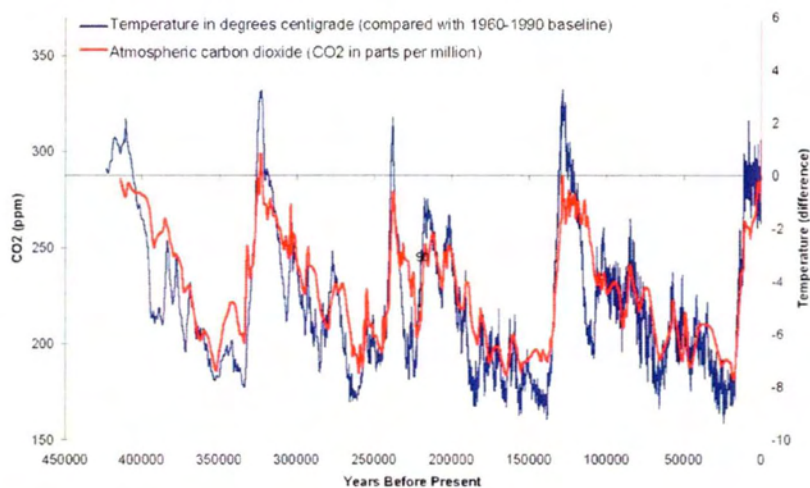
Σχήμα 2. Το άνω γράφημα δείχνει την αύξηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα κατά την διάρκεια των τελευταίων 150 χρόνων ενώ το κάτω γράφημα παρουσιάζει την εξέλιξη της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη για το αντίστοιχο χρονικό διάστημα[2]

1.1.2. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου

Η υπερθέρμανση του πλανήτη έχει ήδη διαπιστωθεί ότι έχει ανατρέψει τις κλιματολογικές ισορροπίες με τραγικές συνέπειες για το μέλλον του ίδιου του πλανήτη. Τις τελευταίες δεκαετίες η ποσότητα των λεγόμενων αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα έχει αυξηθεί δραματικά. Αιτία γι αυτό είναι κατά κύριο λόγο οι ρύποι που εκλύονται στην ατμόσφαιρα από τη λειτουργία βιομηχανικών μονάδων, εργοστάσια παραγωγής ενέργειας, τη χρήση μέσων μεταφοράς και γενικά την ανθρώπινη δραστηριότητα. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου δεν αποτελεί μια σύγχρονη ανακάλυψη. Περιγράφηκε για πρώτη φορά από τον Βαρόνο Jean Fourier το 1822, ενώ ήδη από το 1896 ο Σουηδός επιστήμονας Svante Arrhenius επεσήμανε ότι η βιομηχανική ρύπανση θα μπορούσε μετά από αιώνες να διπλασιάσει την ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα και να αυξήσει με αυτόν τον τρόπο την παγκόσμια μέση θερμοκρασία κατά 5 °C[3, 4].

Η αύξηση της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας, σε παγκόσμιο επίπεδο, η οποία είναι άμεσα συνδεδεμένη και εξαρτώμενη από τα επίπεδα CO₂ στην ατμόσφαιρα (Σχήμα 3), οδηγεί σε κλιματικές αλλαγές τον πλανήτη. Εάν οι αλλαγές στην

θερμοκρασία ήταν μικρές και πραγματοποιούνταν με αργό ρυθμό, τότε η δυνατότητα ελέγχου των αλλαγών αυτών ίσως να ήταν εφικτή. Δυστυχώς, η ταχεία ανάπτυξη της βιομηχανίας σε παγκόσμιο επίπεδο δεν επιτρέπει τέτοιους χειρισμούς. Αρκετά αισιόδοξες εκτιμήσεις προβλέπουν πως με παντελή απουσία προσπαθειών για τον περιορισμό των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, η παγκόσμια μέση θερμοκρασία του πλανήτη θα αυξάνεται κατά $\sim 0.33^{\circ}\text{C}$ κάθε 10 χρόνια, που σημαίνει περίπου 3°C μέσα σε ένα αιώνα.



Σχήμα 3 Εξάρτηση μεταβολής της θερμοκρασίας με τη συγκέντρωση CO_2 στην ατμόσφαιρα [5]

Μια τέτοια τιμή μπορεί να μη φαίνεται μεγάλη συγκρινόμενη με τις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας μεταξύ ημέρας και νύχτας ή μεταξύ μιας μέρας και της επόμενης. Η μεταβολή αυτή, όμως, αφορά τη μέση θερμοκρασία σε όλη την υφήλιο. Ο προβλεπόμενος ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας των 3°C σε έναν περίπου αιώνα είναι πολύ μεγαλύτερος από τις μεταβολές θερμοκρασίας που έχουν λάβει χώρα τα τελευταία 10.000 χρόνια. Και αν λάβει κανείς υπόψη ότι η διαφορά στην μέση παγκόσμια θερμοκρασία μεταξύ μιας εποχής παγετώνων και μιας θερμής περιόδου, μεταξύ των παγετώνων, είναι μόλις $5-6^{\circ}\text{C}$, τότε γίνεται κατανοητό ότι μερικοί βαθμοί στην κλίμακα Κελσίου μπορούν να προκαλέσουν δραματικές αλλαγές στο παγκόσμιο κλίμα. Παρόλα αυτά δεν θα είναι όλες οι κλιματικές αλλαγές το ίδιο επιζήμιες για όλες τις περιοχές του πλανήτη. Ενώ, δηλαδή, ορισμένες περιοχές του πλανήτη θα “βιώσουν” πιο συχνά και με μεγαλύτερη ένταση ακραία καιρικά φαινόμενα (πλημμύρες, ξηρασίες, άνοδος της

στάθμης της θάλασσας), σε κάποιες άλλες θα παρατηρηθεί αύξηση της παραγόμενης σοδειάς εξαιτίας της λίπανσης των εδαφών από το διοξείδιο του άνθρακα.

Το σύνολο της επιστημονικής κοινότητας έχει πλέον καταλήξει ότι οι ανθρώπινες δραστηριότητες έχουν δραματική επίδραση στην υπερθέρμανση του πλανήτη και τις κλιματικές αλλαγές. Παρόλα αυτά, δεν έχει ξεκαθαριστεί πόσο θα είναι το τελικό μέγεθος της υπερθέρμανσης και ποιές θα είναι οι συνέπειες σε διάφορες περιοχές της υφηγίου.

Ως αέρια του θερμοκηπίου, χαρακτηρίζονται εκείνα τα αέρια της ατμόσφαιρας, τα οποία απορροφούν τη θερμική ακτινοβολία που εκπέμπεται από την επιφάνεια της γης και λειτουργούν ως μονωτικό στρώμα για αυτήν. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να παγιδεύεται στην ατμόσφαιρα περισσότερη θερμότητα, η οποία με τη σειρά της προκαλεί μια σειρά αλυσιδωτές αντιδράσεις που επηρεάζουν αρνητικά το κλίμα της γης. Το πιο σημαντικό από τα αέρια του θερμοκηπίου είναι οι υδρατμοί, αλλά η ποσότητά τους δεν αλλάζει άμεσα από ανθρώπινες δραστηριότητες. Τα αέρια τα οποία προκύπτουν από τον άνθρωπο είναι καταρχάς το διοξείδιο του άνθρακα, το υποξείδιο του αζώτου (N_2O), οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs) και το όζον. Σε αυτή την ενότητα γίνεται αναφορά στο διοξείδιο του άνθρακα, καθώς αποτελεί τον αέριο ρύπο στον οποίο εστιάζει η παρούσα εργασία.

Οι συνέπειες της κλιματικής αλλαγής είναι πολύ πιο σοβαρές και καταστροφικές σε πληθυσμούς και έθνη που συνήθως ευθύνονται λιγότερο για την υπερθέρμανση του πλανήτη. Ο δυτικός ανεπτυγμένος κόσμος μπόρεσε ακριβώς να πετύχει την ανάπτυξη του μη υπολογίζοντας το περιβαλλοντικό κόστος τις συνέπειες του οποίου καλούνται να αντιμετωπίσουν οι πιο φτωχοί και ευάλωτοι πληθυσμοί του πλανήτη.

Έχει υπολογιστεί ότι η κλιματική αλλαγή θα μπορούσε να έχει ως αποτέλεσμα την εξαφάνιση περισσότερων από ένα εκατομμύριο χερσαίων ειδών τα επόμενα πενήντα χρόνια. Καθώς η γη θερμαίνεται οι παγετώνες λιώνουν με ταχύτατους ρυθμούς με αποτελέσματα που ακόμη και τώρα είναι δύσκολο να προβλεφθούν,

που όμως σίγουρα θα επηρεάσουν δραματικά προς το χειρότερο τεράστιους πληθυσμούς, λόγω ξηρασιών, έλλειψης πόσιμου νερού και επέκτασης της ερημοποίησης. Η υπερθέρμανση του πλανήτη και η κλιματική αλλαγή ενοχοποιούνται για τη ραγδαία μείωση του παγκόσμιου δασικού πλούτου και την έλλειψη επαρκής τροφής για ευάλωτους πληθυσμούς σε αναπτυσσόμενες χώρες, ενώ ήδη βλέπουμε να ξεσπούν συγκρούσεις με αφορμή την έλλειψη και διαχείριση ολοένα και μειούμενων υδάτινων πόρων.

Η διεθνής κοινότητα έχει αναγνωρίσει ότι η υπερθέρμανση του πλανήτη πρέπει να παραμείνει κάτω από 2°C (3,6°F) σε σύγκριση με την προ-βιομηχανική θερμοκρασία, προκειμένου να αποτραπούν οι επικίνδυνες κλιματικές αλλαγές. Κάτι τέτοιο προϋποθέτει σημαντικές μειώσεις των παγκοσμίων εκπομπών CO₂ και άλλων αερίων του θερμοκηπίου (GHG) κατά τις επερχόμενες δεκαετίες.

1.1.3. Αντιμετώπιση του προβλήματος

Η αντιμετώπιση του προβλήματος μπορεί να γίνει είτε με μέσα που θα έχουν να κάνουν με την αποκατάσταση της ζημίας που έχει ήδη πραγματοποιηθεί στο περιβάλλον και είναι αποτέλεσμα των αυξημένων επιπέδων CO₂ στην ατμόσφαιρα είτε με μέτρα που θα σχετίζονται με τη μείωση των εφεξής εκπομπών CO₂. Με άλλα λόγια η αντιμετώπιση βασίζεται σε μέτρα αποκατάστασης και πρόληψης. Τα μέτρα που μπορούν να εφαρμοστούν είναι η εξοικονόμηση ενέργειας, η αύξηση του βαθμού απόδοσης των ενεργειακών εγκαταστάσεων, η αύξηση της χρήσης του φυσικού αερίου, αύξηση της χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και πυρηνικής ενέργειας, η χρήση τεχνολογιών δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα και τέλος η αναδάσωση.

Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει πολλές ερευνητικές προσπάθειες στην κατεύθυνση της ανεύρεσης μεθόδων για τη μείωση των εκπομπών CO₂. Έχουν αναπτυχθεί τεχνολογίες που έχουν να κάνουν με την μετατροπή του CO₂ σε προϊόντα που μπορούν να αξιοποιηθούν για την παραγωγή ενέργειας, όπως υδρογονάνθρακες, τεχνολογίες για την άμεση δέσμευση του CO₂ σε αδρανή υλικά, αλλά και τεχνολογίες που στοχεύουν στη δέσμευση και αποθήκευση του CO₂ σε

κατάλληλους γεωλογικούς σχηματισμούς από τους οποίους δε θα μπορεί να διαφύγει. [6] Η παρούσα εργασία στοχεύει στην ανάδειξη των τεχνολογιών που σχετίζονται με την πρώτη τεχνολογία. Στην κατηγορία των διεργασιών για την παραγωγή αξιοποιήσιμων προϊόντων κατατάσσονται όλες οι μέθοδοι που αφορούν σε αντιδράσεις υδρογόνωσης και ηλεκτρόλυσης του CO₂. για παραγωγή υδρογονανθράκων αλλά και αλκοολών (σύνθεση Fischer-Tropsch)

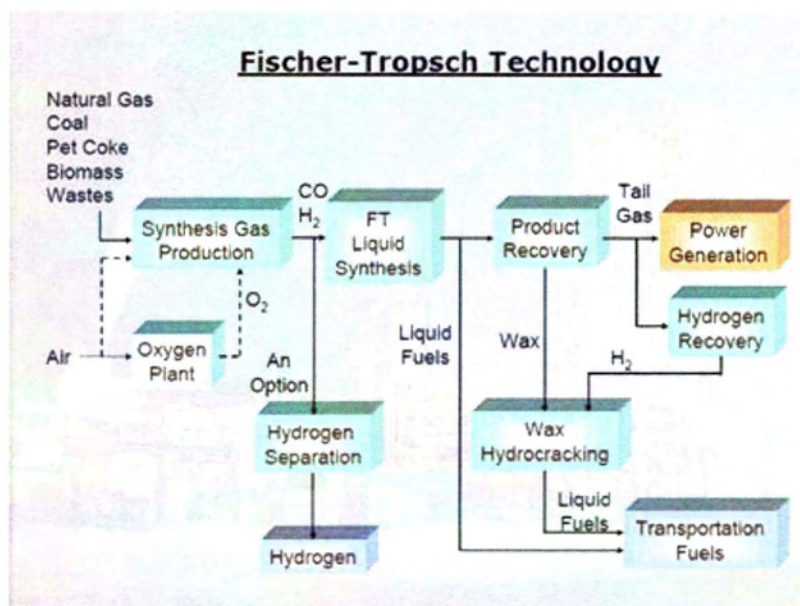
1.2. ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ ΚΑΥΣΙΜΑ

1.2.1. Ορισμός και Πλεονεκτήματα Συνθετικών Καυσίμων

Συνθετικά καύσιμα ονομάζονται τα υγρά καύσιμα τα οποία είναι αποτέλεσμα κάποιας τεχνητής χημικής μετατροπής και μπορούν να έχουν ως πρώτη ύλη βιομάζα, φυσικό αέριο, κάρβουνο, ασφαλτούχο σχιστόλιθο κ.α. Αν και ο ακριβής ορισμός για το τι θα μπορούσε να θεωρηθεί συνθετικό καύσιμο διαφέρει μεταξύ των Συγκραμάτων (για παράδειγμα το Εγχειρίδιο Συνθετικών Καυσίμων του James G. Speight[7] συμπεριλαμβάνει και καύσιμα σε αέρια μορφή), η βασική κοινή συνιστώσα τους είναι ότι μπορούν να σχηματίσουν αέριο σύνθεσης (CO+H₂). Με βάση αυτό το αέριο μίγμα μπορούν να προκύψουν καύσιμα σε υγρή μορφή, μέσω της διεργασίας Fischer-Tropsch. Τα συνθετικά καύσιμα μπορούν να αντικαταστήσουν τα υφιστάμενα καύσιμα, τα οποία προέρχονται από ορυκτά καύσιμα και είναι συνυφασμένα με πληθώρα μειονεκτήματα στη χρήση τους που έχουν να κάνουν τόσο με την περιβαλλοντική επιβάρυνση όσο και με το συνεχώς αυξανόμενο κόστος τους.

Η διεργασία Fischer-Tropsch είναι μία τεχνολογία για την παραγωγή υγρών καυσίμων η οποία εφαρμόζεται από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα. Είναι μία περίπλοκη χημική διεργασία (Σχήμα 4) η οποία μέσω μιας σειράς χημικών αντιδράσεων μετατρέπει το αέριο σύνθεσης σε υγρά καύσιμα. Εφαρμόζεται από το 1955 στην Νότιο Αφρική για παραγωγή συνθετικών καυσίμων από κάρβουνο και από το 1993 στη Μαλαισία για παραγωγή συνθετικών καυσίμων από φυσικό αέριο. Είναι μία μέθοδος που συνεχώς αναβαθμίζεται και βελτιώνεται. Αρχικά ήταν αποκλειστικά μέθοδος υψηλών θερμοκρασιών αλλά στη συνέχεια εξελίχθηκε και μπορεί να

πραγματοποιηθεί και σε χαμηλές θερμοκρασίες και είναι πλέον δυνατή η παραγωγή εξελιγμένων, υψηλής απόδοσης συνθετικών καυσίμων με εξαιρετικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα.



Σχήμα 4 Σχηματική αναπαράσταση της διεργασίας Fischer Tropsch, πηγή : Blog.cafefoundation.org

Ανεξάρτητα από την πρώτη ύλη από την οποία προέρχονται τα συνθετικά καύσιμα έχουν τις εξής ιδιότητες - πλεονεκτήματα:

- Είναι άοσμα και άχρωμα υγρά καύσιμα
- Οδηγούν σε σημαντική μείωση των αερίων εκπομπών που συνδέονται με τα μέσα μεταφοράς (NO_x, SO_x, PM, VOC, CO)
- Συνεισφέρουν στην υποκατάσταση του πετρελαίου, και οδηγούν στο σχεδιασμό ενός εναλλακτικού και ασφαλή ενεργειακού εφοδιασμού
- Μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις υπάρχουσες υποδομές μεταφοράς των υγρών καυσίμων
- Μπορούν να χρησιμοποιηθούν από τους υπάρχοντες κινητήρες diesel
- Επιτρέπουν την ανάπτυξη τεχνολογιών για τη σχεδίαση μηχανών εσωτερικής καύσης νέας γενιάς, με αυξημένες αποδόσεις και χαμηλότερες εκπομπές αερίων ρύπων
- Είναι βιοδιασπώμενα και μη τοξικά για τους υδάτινους οργανισμούς

- Δεν έχουν προσμίξεις σε θείο, και αρωματικούς υδρογονάνθρακες

Τα συνθετικά καύσιμα δεν είναι παράγωγα του αργού πετρελαίου, αλλά ανήκουν στην οικογένεια των λεγόμενων εναλλακτικών καυσίμων. Επίσης τα συνθετικά καύσιμα που προέρχονται από βιομάζα και φυσικό αέριο μπορούν να θεωρηθούν και βιοκαύσιμα γιατί συμφωνούν με τα κριτήρια βιωσιμότητας για τα βιοκαύσιμα όπως έχουν καθοριστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση.[8]

1.2.2. Κατηγορίες-Τρόποι Παραγωγής Συνθετικών Καυσίμων

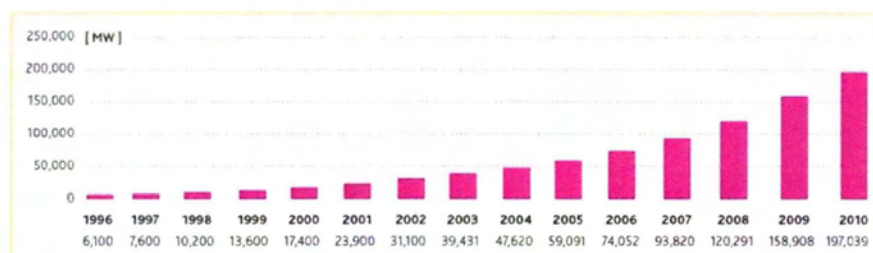
Τα καύσιμα σε υγρή μορφή αποτελούν τη σημαντικότερη πηγή ενέργειας για τη σημερινή οικονομία και ιδιαίτερα για το εξαιρετικά ενεργοβόρο τομέα των μεταφορών. Παρόλο που και άλλες μορφές καυσίμων θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή και αποθήκευση ενέργειας, όπως είναι οι μπαταρίες, πυκνωτές και το υδρογόνο ωστόσο στην παρούσα φάση αυτές οι μορφές μπορούν να προσφέρουν λύσεις για εφαρμογές χαμηλών ενεργειακών απαιτήσεων. Για κάποιες εφαρμογές ωστόσο, οι οποίες είναι υψηλών ενεργειακών απαιτήσεων, ιδιαίτερα στον τομέα των μεταφορών (πλοία, αεροπλάνα κτλ), τα υγρά καύσιμα τα οποία είναι υψηλής ενεργειακής πυκνότητας, δε μπορούν να αντικατασταθούν από τις παραπάνω εναλλακτικές μορφές.

Όπως προαναφέρθηκε λόγοι που έχουν να κάνουν με το συνεχώς αυξανόμενο κόστος και τη μείωση των αποθεμάτων των ορυκτών υγρών καυσίμων έχουν οδηγήσει στην αναζήτηση εναλλακτικών τρόπων παραγωγής υγρών καυσίμων. Η παραγωγή υγρών καυσίμων από κάρβουνο (Coal to Liquid process – CTL) ή φυσικό αέριο (Gas to Liquid – GTL) προσφέρει μια λύση σε αυτή την κατεύθυνση και είναι διαδικασίες που εφαρμόζονται εδώ και δεκαετίες. Ωστόσο η ανάγκη για μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου καθιστούν αυτήν τη λύση μη βιώσιμη μακροπρόθεσμα.

Μία λύση είναι η μετατροπή της βιομάζας σε βιοκαύσιμα. Τα συμβατικά ή αλλιώς πρώτης γενιάς βιοκαύσιμα προέρχονται από τη ζύμωση των συστατικών της ζάχαρης, του αμύλου και των φυτικών ελαίων και σήμερα καλύπτουν αξιοσημείωτο

ποσοστό της αγοράς καυσίμων. Παραδείγματα είναι η βιοαιθανόλη στην Ηνωμένες Πολιτείες και τη Βραζιλία και το βιοντίζελ στην Ευρώπη. Η αυξανόμενη κριτική για τη βιωσιμότητα αυτών των καυσίμων, ωστόσο, έχει οδηγήσει στην δημιουργία της δεύτερης και τρίτης γενιάς βιοκαυσίμων, τα οποία προέρχονται από βρώσιμες πρώτες ύλες. Πρώτη ύλη αυτών των βιοκαυσίμων είναι μη βρώσιμα υλικά όπως το ξύλο, τα κутταρινικά φυτά και απόβλητα (φυτικά) και η μετατροπή τους γίνεται μέσω βιοχημικών και θερμοχημικών διεργασιών. Η διεργασία μετατροπής της βιομάζας σε βιοκαύσιμο (biomass-to-liquids (BTL)) βασίζεται στη θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας σε αέριο σύνθεσης (syngas) το οποίο μέσω της διεργασίας Fischer –Tropsch μετατρέπεται σε υψηλής ποιότητας υγρά καύσιμα (συνθετικά). Τα τελευταία χρόνια αναπτύσσονται εξελιγμένες τεχνολογίες παραγωγής βιοκαυσίμων, συμπεριλαμβανομένης και της BTL (Biomass to Liquid), αλλά δεν έχουν ακόμα εφαρμοστεί σε εμπορική κλίμακα.

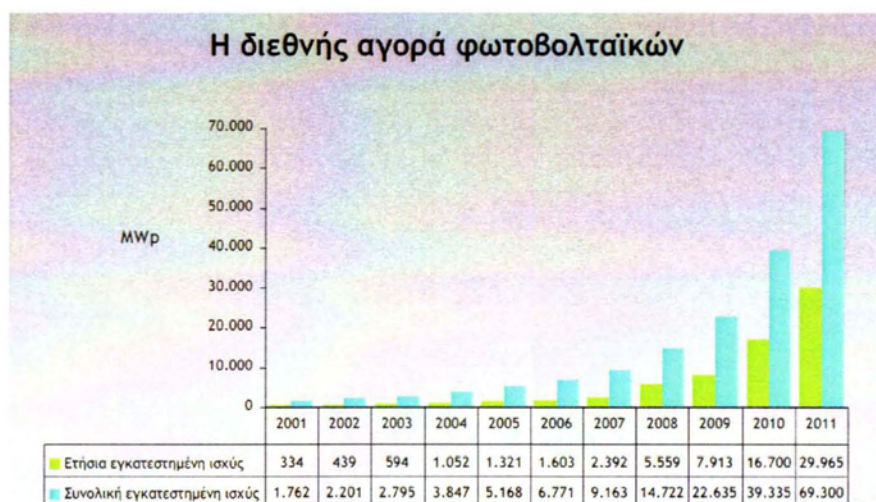
GLOBAL CUMULATIVE INSTALLED WIND CAPACITY 1996-2010



Σχήμα 5 Παγκόσμια εγκατεστημένη ισχύς αιολικής ενέργειας 1996-2010, Πηγή: Global Wind Energy Council, 2011

Μία άλλη λύση είναι η μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας η οποία προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας σε χημική ενέργεια αποθηκευμένη σε υγρά καύσιμα. Η συνεχώς αυξανόμενη ανάγκη για παραγωγή ενέργειας με μηδενική ή ελάχιστη περιβαλλοντική επιβάρυνση έχει στρέψει τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, ιδιαίτερα την αιολική και την ηλιακή. Ενδεικτικά στοιχεία είναι ότι η συνολική εγκατεστημένη ισχύς από αιολική ενέργεια από 18 GW το 2000 αυξήθηκε στα 195 GW το 2010 (Σχήμα 5) (αύξηση κατά 30% το χρόνο), ενώ αντίστοιχα ραγδαία αναπτυσσόμενος είναι ο τομέας της ηλιακής ενέργειας (40 GW το 2010 από 1.5 GW το 2000) (Σχήμα 6).

Το πρόβλημα σε ότι αφορά αυτές τις πηγές είναι ότι παρέχουν ενέργεια με διακοπτόμενο τρόπο, και οι ώρες μέγιστης παραγωγής ενέργειας μπορεί να μη συμπίπτει με τις ώρες μέγιστης ζήτησης, έτσι υπάρχει αστάθεια στο δίκτυο, οπότε είναι απαραίτητο να συνοδεύονται από λύσεις για την αποθήκευση της ενέργειας, έτσι ώστε η παροχή της να είναι σε αναλογία και σε άμεση εξάρτηση με τη ζήτηση. Το πρόβλημα της αποθήκευσης της ενέργειας αντιμετωπίζεται σήμερα με μπαταρίες, με την αποθήκευση του αερίου υδρογόνου σε πεπιεσμένη μορφή μετά την ηλεκτρόλυση του νερού, με την αποθήκευση του υδρογόνου σε υγρή μορφή, με την αποθήκευση της ενέργειας σε μορφή πεπιεσμένου αέρα.



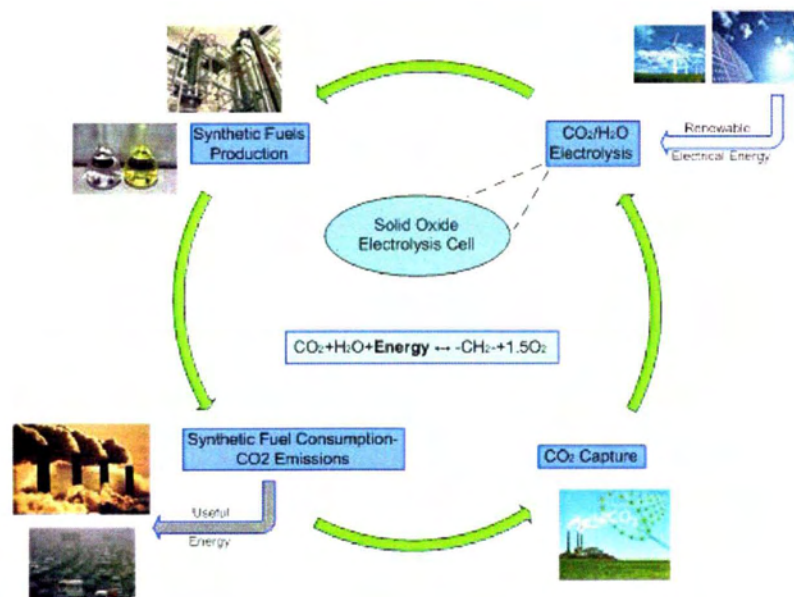
Σχήμα 6 Η διεθνής αγορά φωτοβολταϊκών , Πηγή: Earth policy Institute

Όλες οι λύσεις που προαναφέρθηκαν δεν είναι σε πολλές περιπτώσεις βολικές για την αποθήκευση της ενέργειας και την επαναχρησιμοποίηση της, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση των μεταφορών. Η ηλεκτρόλυση του νερού είναι μία ευρέως διαδεδομένη μέθοδος για την παραγωγή καυσίμου (H_2) από τον ηλεκτρισμό. Η χρησιμοποίηση του υδρογόνου ωστόσο ως καύσιμο από τα μέσα μεταφοράς εμφανίζει προβλήματα, όπως η χαμηλή ενεργειακή του πυκνότητα σε σχέση με τον όγκο (Σχήμα 7), το γεγονός ότι απαιτείται ενέργεια για τη συμπίεσή ή την υγροποίηση του και τέλος η μεταφορά του είτε σε υγρή είτε σε αέρια μορφή προϋποθέτει ειδικές εγκαταστάσεις και υποδομές, πράγμα που συνεπάγεται τεράστιο κόστος.

Type	Energy density without package	
	MJ·kg ⁻¹	MJ·l ⁻¹
Diesel	42.8	35.8
Gasoline	43.4	32.4
Compressed hydrogen, 700 bar	120	4.7
Liquid hydrogen	120	8.5
Compressed natural gas (CNG), 200 bar	48.6	8
Liquefied natural gas (LNG)	48.6	20.8
Liquefied petroleum gas (LPG)	46.6	23.7
Ammonia	18.6	14.1
Methanol	20.1	16.0
Ethanol	27.0	21.3
Dimethyl ether (DME)	28.9	19.2

Σχήμα 7 Ενεργειακές πυκνότητες ανά μάζα και ανά όγκο διαφόρων καυσίμων[9]

Αντιθέτως τα υγρά συνθετικά καύσιμα λύνουν τα παραπάνω προβλήματα καθώς είναι καύσιμα με υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, απολύτως συμβατά με τις υπάρχουσες υποδομές για τη χρησιμοποίηση και μεταφορά τους, οπότε προτιμώνται σε σχέση με το υδρογόνο. Για να σχηματιστούν υδρογονάνθρακες εκτός από το υδρογόνο χρειάζεται και μία πηγή άνθρακα. Με δεδομένο ότι προϊόντα της καύσης είναι τα H₂O και CO₂, ως ιδανική πηγή εμφανίζεται το CO₂ για να εξισορροπηθεί ο κύκλος από την καύση του. Αυτή ο κύκλος φαίνεται σχηματικά στο (Σχήμα 8).



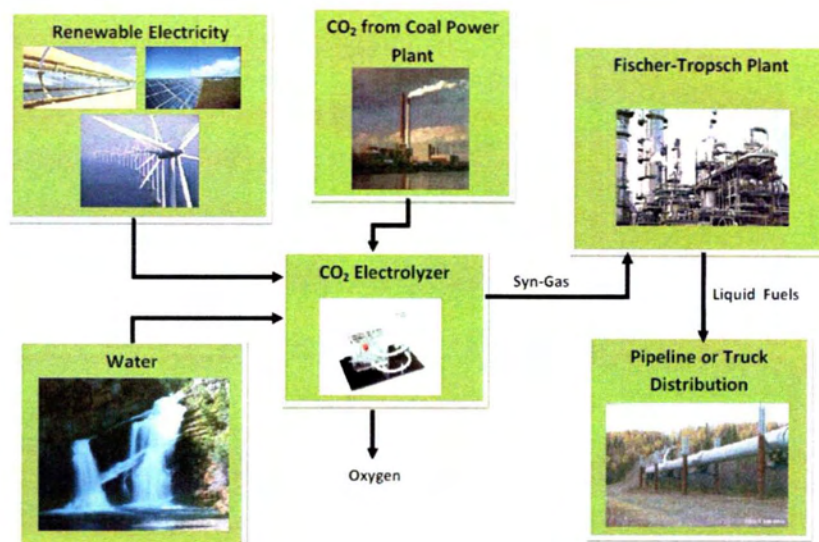
Σχήμα 8 Χρησιμοποίηση του ηλεκτρισμού από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας για την τροφοδότηση του κύκλου παραγωγής και καύσης των συνθετικών καυσίμων

1.3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΥΝΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΑΠΟ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Η παραγωγή συνθετικών υδρογονανθράκων (καυσίμων σε υγρή μορφή) από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι μία λύση για τη μείωση της κατανάλωσης των συμβατικών ορυκτών καυσίμων και μείωσης των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Ο εναλλακτικός τρόπος παραγωγής υγρών υδρογονανθράκων που παρουσιάζεται, ο οποίος όχι μόνο δεν επιβαρύνει με εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα την ατμόσφαιρα αλλά δεσμεύει το υπάρχον CO₂ είναι η ηλεκτροχημική οδός, η οποία προσφέρει τη δυνατότητα παραγωγής καυσίμων από ηλεκτρική ενέργεια (προερχόμενη από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας), από το δεσμευμένο CO₂ και από νερό[10-12].

Από τη στιγμή που η οικονομία αρχίζει να βασίζεται όλο και περισσότερο σε ανανεώσιμες πηγές για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, όπως η ηλιακή και η αιολική, η κύρια πηγή παραγωγής H₂ χωρίς περιβαλλοντική επιβάρυνση είναι η ηλεκτρόλυση του νερού. Μια αντίστοιχη δυνατότητα ηλεκτρόλυσης του CO₂ με μία παρόμοια διεργασία με αυτή του νερού, θα έπαιζε σημαντικό ρόλο στην κατεύθυνση της μείωσης των επιζήμιων εκπομπών και στην ανάπτυξη μιας βιώσιμης οικονομίας. Από την ηλεκτρόλυση του CO₂ θα παράγεται CO το οποίο μαζί με το H₂ από την ηλεκτρόλυση του νερού θα σχηματίζουν το αέριο σύνθεσης (CO + H₂) από το οποίο όπως προαναφέρθηκε μπορούν να προκύψουν υγρά καύσιμα μέσω της διεργασίας Fischer-Tropsch. Επιπλέον τα τελευταία χρόνια υπάρχει η δυνατότητα της απευθείας παραγωγής καυσίμων χωρίς το ενδιάμεσο στάδιο της παραγωγής αερίου σύνθεσης.

1.3.1. Συνθετικά καύσιμα από CO₂ και H₂O



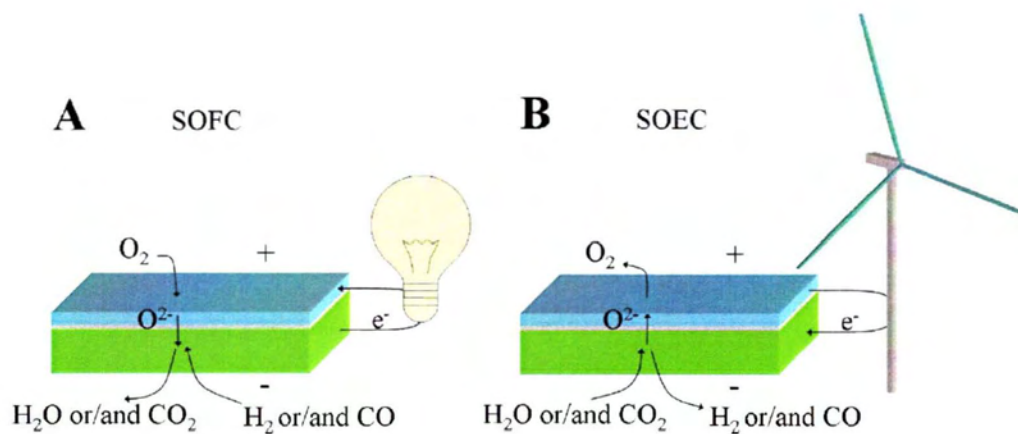
Σχήμα 9 Παραγωγή υγρών καυσίμων από ανανεώσιμη ηλεκτρική ενέργεια, δεσμευμένο CO₂ και νερό (Πηγή: Electrochemical Conversion of Carbon Dioxide to Hydrocarbon Fuels, EME 580 Spring 2010)

Η γενικότερη ιδέα της εφαρμογής για την ηλεκτρόλυση του CO₂ και του H₂O απεικονίζεται στο Σχήμα 9. Η πηγή ηλεκτρικής ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και θα μπορούσε για παράδειγμα να προέρχεται από τις ώρες χαμηλής κατανάλωσης του δικτύου. Το CO₂ θα προέρχεται από τις εκπομπές μίας βιομηχανίας το οποίο έως τώρα απελευθεωνόταν στην ατμόσφαιρα. Τέλος απαραίτητη είναι μία πηγή νερού η οποία θα παρέχει απευθείας νερό στο κελί ηλεκτρόλυσης.

Η Ηλεκτροχημεία Στερεάς Κατάστασης, η οποία ορίζεται στο 2^ο Κεφάλαιο, προσφέρει μία ενδιαφέρουσα λύση σε ότι αφορά την ηλεκτρόλυση τόσο του CO₂, όσο και του νερού, καθώς μπορεί να την πραγματοποιήσει με μεγάλες αποδόσεις. Χρησιμοποιώντας εξωτερικό ρεύμα, οι στερεοί ηλεκτρολύτες αγωγών ιόντων οξυγόνου μπορούν να ηλεκτρολύουν το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο και το διοξείδιο του άνθρακα σε μονοξείδιο του άνθρακα και οξυγόνο. Προσφέρει επίσης, όπως θα παρουσιαστεί στη συνέχεια, τη δυνατότητα της ταυτόχρονης ηλεκτρόλυσης και των δύο (H₂O/CO₂).

Από τη δεκαετία του 90' πολλές έρευνες έχουν εστιάσει στην εξέλιξη αποδοτικών στερεών ηλεκτρολυτών για την ηλεκτρόλυση του νερού σε υψηλές θερμοκρασίες. Περιορισμένος αριθμός ερευνών ανέφεραν την ηλεκτρόλυση διοξειδίου του άνθρακα, ωστόσο σε αυτές τις μελέτες χρησιμοποιήθηκαν κυρίως σαν καταλύτες παλλάδιο (Pd), πλατίνα (Pt) και νικέλιο(Ni) για το ηλεκτρόδιο του καυσίμου. Επιπλέον ταυτόχρονη ηλεκτρόλυση (co-electrolysis) H_2O/CO_2 έχει επίσης μελετηθεί για τη δημιουργία H_2/CO , το οποίο μίγμα μπορεί να μετατραπεί σε υδρογονάνθρακες με τη διαδικασία Fischer-Tropsch χρησιμοποιώντας έναν κατάλληλο μεταλλικό καταλύτη ή άλλες μεθόδους. Για αυτούς τους λόγους, η χρησιμοποίηση στερεών ηλεκτρολυτών για την ανακύκλωση και επαναχρησιμοποίηση του CO_2 από ενεργειακά συστήματα, ή ακόμη και η δέσμευση του CO_2 από τον αέρα, είναι ελκυστικές εναλλακτικές λύσεις για την αποθήκευση του CO_2 αλλά και την παραγωγή συνθετικών υδρογονανθράκων, η χρήση των οποίων έχει μηδενικό αποτύπωμα άνθρακα.

Η ηλεκτρόλυση του ατμού για παραγωγή υδρογόνου και του CO_2 για την παραγωγή CO μπορεί να γίνει είτε ξεχωριστά είτε με ταυτόχρονη ηλεκτρόλυση του μίγματος (H_2O/CO_2 co-electrolysis). Η ηλεκτρόλυση του ατμού έχει μελετηθεί αρκετά εκτενώς[13]. Οι ηλεκτρολύτες στερεού οξειδίου (Solid Oxide Electrolyzers SOEs), οι οποίοι πρακτικά είναι κελιά καυσίμου στερεού οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cells-SOFCs) τα οποία λειτουργούν αντίστροφα (Σχήμα 10) , είναι πιο αποδοτικοί για την παραγωγή H_2 σε σχέση με ηλεκτρολύτες όπως αυτοί που είναι υγρού διαλύματος, μεμβράνες πρωτονιακών αγωγών και οι αλκαλικές μεμβράνες καθώς λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες, επομένως μπορούν και εκμεταλλεύονται τη διαθέσιμη σε πολλές περιπτώσεις θερμική ενέργεια για τη μεγιστοποίηση της ηλεκτρικής απόδοσης, γεγονός που προσφέρει θερμοδυναμικά και κινητικά πλεονεκτήματα για την ηλεκτρόλυση. Πραγματοποιούν έτσι την ηλεκτρόλυση σε χαμηλότερα δυναμικά, επομένως και με τη χαμηλότερη κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας.

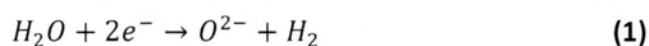


Σχήμα 10 Σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας ενός SOEC και ενός SOFC[14] (πηγή: DTU)

Ενδεικτικό του αυξανόμενου ενδιαφέροντος και της προοπτικής μελλοντικής εφαρμογής της παραγωγής υδρογόνου από SOEC σε ευρεία κλίμακα είναι ότι το Υπουργείο Ενέργειας των Ηνωμένων Πολιτειών (U.S. Department of Energy - DOE) έχει εκκινήσει πολλά προγράμματα προς αυτήν την κατεύθυνση [15-17]. Άλλες πηγές ενέργειας που διερευνώνται για το συνδυασμό τους με τα SOEC για τη βελτιστοποίηση της παραγωγής υδρογόνου είναι η πυρηνική και η γεωθερμική.

Σε ό,τι αφορά την ηλεκτρόλυση του CO₂, έχει αποδειχθεί ότι αρκεί η αντίστροφη λειτουργία ενός κελιού στερεού οξειδίου (SOFC)[18]. Αυτή η διεργασία έχει μελετηθεί τα τελευταία χρόνια από τη NASA [19] για την παραγωγή οξυγόνου σε διαστημικές αποστολές, καθώς για παράδειγμα το 95.3% της ατμόσφαιρας του Άρη αποτελείται από CO₂. Έρευνες έχουν δείξει ότι είναι δυνατή η ηλεκτρόλυση του CO₂ με παρόμοιο μηχανισμό με αυτόν του νερού **Error! Bookmark not defined..**

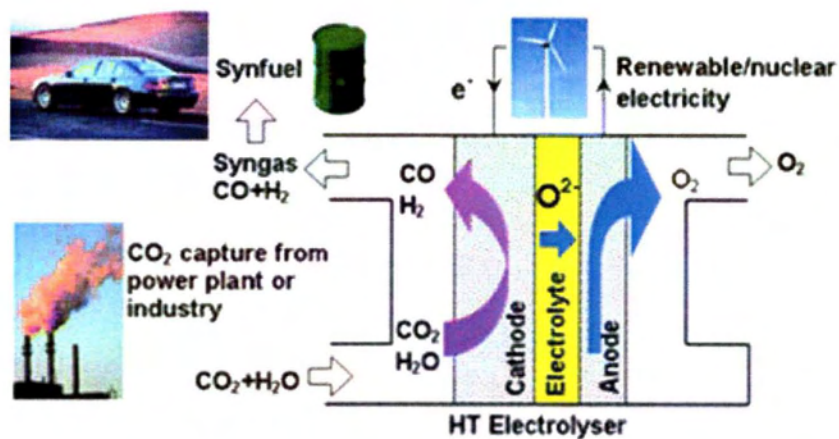
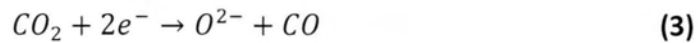
Σε ένα SOEC (Solid Oxide Electrolyzer Cell) η αντίδραση στην κάθοδο, δηλαδή στην πλευρά παροχής του καυσίμου, για την ηλεκτρόλυση του νερού είναι η διάσπαση του μορίου του ατμού σε H₂ και O²⁻ (ανιόντα οξυγόνου) ενώ στην άνοδο, δηλαδή στην πλευρά παροχής του αέρα, επανενώνονται τα O²⁻ για το σχηματισμό O₂. [20]. Η αντίδραση που γίνεται στην κάθοδο είναι η:



Ενώ στην άνοδο:



Σε αναλογία με την αντίδραση (1) η ηλεκτρόλυση του CO₂ μπορεί επίσης να γίνει στην κάθοδο σύμφωνα με την αντίδραση:

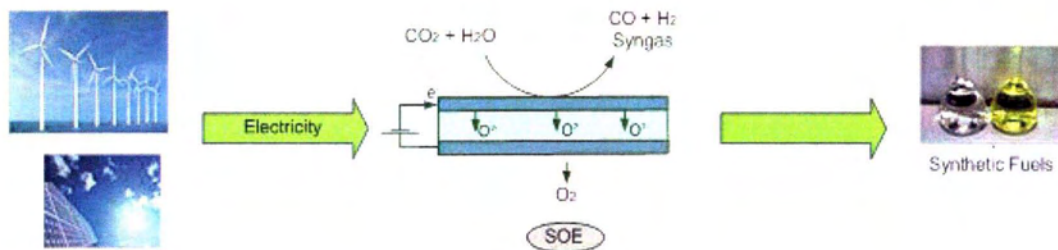


Σχήμα 11 Εφαρμογή ταυτόχρονης ηλεκτρόλυσης CO₂/H₂O (Πηγή: DOE)

Μία εναλλακτική στην οποία στρέφεται το ερευνητικό ενδιαφέρον είναι η ταυτόχρονη ηλεκτρόλυση (co – electrolysis) του αερίου μίγματος H₂O/CO₂ για την αντίστοιχα ταυτόχρονη παραγωγή του αερίου σύνθεσης (H₂O/CO) (Σχήμα 11). Η ταυτόχρονη ηλεκτρόλυση είναι πιο περίπλοκη διεργασία από αυτή των H₂O και CO₂ χωριστά [14, 21, 22]. Αυτό συμβαίνει επειδή πραγματοποιούνται συγχρόνως 3 αντιδράσεις, η ηλεκτρόλυση του νερού, η ηλεκτρόλυση του CO₂ (Εξ. 1,3) και η αντιστρεπτή αντίδραση (reversible Water Gas Shift Reaction - WGSR) (Εξ. 4)



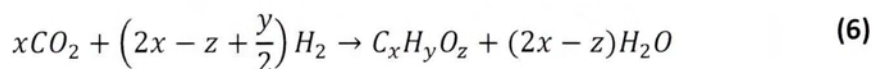
Ο ακριβής μηχανισμός της δημιουργίας του μονοξειδίου του άνθρακα δεν είναι ακόμα ξεκάθαρος, καθώς σε αυτή συνεισφέρει τόσο η αντίδραση της ηλεκτρόλυσης όσο και αυτή της αναμόρφωσης. οπότε γίνονται έρευνες προς αυτή την κατεύθυνση, όπως και σε αυτή της αναζήτησης υλικών που θα βελτιστοποιούν την απόδοση.



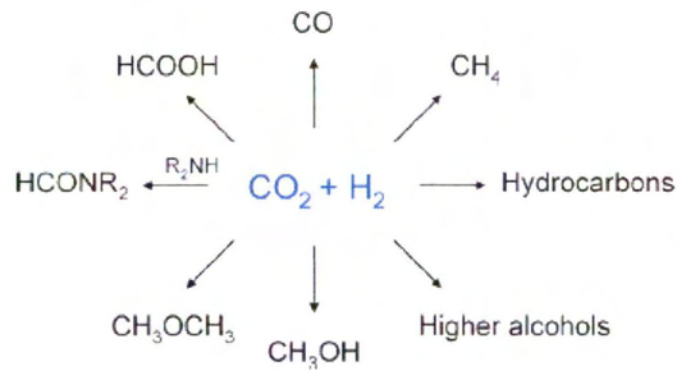
Σχήμα 12 Παραγωγή συνθετικών καυσίμων από ηλεκτρόλυση ατμού και CO₂

1.3.2. Συνθετικά καύσιμα από CO₂ και H₂

Μία άλλη οδός παραγωγής συνθετικών καυσίμων χρησιμοποιώντας το CO₂ σαν πρώτη ύλη και συνεπώς μειώνοντας τα ποσοστά του στην ατμόσφαιρα είναι η λεγόμενη αντίδραση υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα. Αυτή η αντίδραση μπορεί να δώσει σαν προϊόντα υδρογονάνθρακες, αλκοόλες ή και τα δύο. Η περισσότερες επιστημονικές μελέτες τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει με μεταλλικούς καταλύτες (πχ.Pt, Rh, Pd, Ru, Cu, Fe, Co, Ni) και σε εύρος θερμοκρασιών από 1 έως 70 atm. Όταν τα CO₂ και H₂ τροφοδοτούνται ταυτόχρονα δύο είναι οι κύριες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα:



Η πρώτη αντίδραση ονομάζεται αντίστροφη αντίδραση μετατόπισης του νερού (reverse water-gas shift reaction RWGS), η οποία είναι μία οξειδοαναγωγική αντίδραση και η δεύτερη είναι μία αντίδραση σύνθεσης η οποία οδηγεί στο σχηματισμό υδρογονανθράκων, αλκοολών ή και των δύο. Ανάλογα με τους συντελεστές της προκύπτουν και τα αντίστοιχα προϊόντα, για παράδειγμα για την παραγωγή μεθανίου θα έχουμε $x=1$, $y=4$ και $z=0$, ενώ για την παραγωγή μεθανόλης $x=1$, $y=4$ και $z=1$.



Σχήμα 13 Πιθανά προϊόντα από την αντίδραση της υδρογόνωσης του CO_2 [23]

Ο ακριβής μηχανισμός της αντίδρασης ως προς το καθοριστικό της βήμα (rate-determining step) και τα ακριβή ενδιάμεσα προϊόντα τα οποία σχηματίζονται δεν είναι ακόμα ξεκάθαρος και είναι υπό μελέτη, αν και έχουν προταθεί αρκετοί μηχανισμοί[23, 24]. Πάντως έχουν καταγραφεί αποτελέσματα παραγωγής μεθανίου με σύστημα καταλύτη – ηλεκτρολύτη Ru/ YSZ [25], καθώς και άλλα στη βιβλιογραφία[26, 27], γεγονός που δείχνει ότι αυτή η αντίδραση είναι εφικτό να πραγματοποιηθεί, τουλάχιστον σε πειραματικό επίπεδο. Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο αυτής της εργασίας μελέτησαν την αντίδραση της υδρογόνωσης του CO_2 σε σύστημα καταλύτη – ηλεκτρολύτη Ag/YSZ. Περεταίρω αναλυτικά στοιχεία και λεπτομέρειες οπότε για αυτή την αντίδραση και το μηχανισμό της θα αναφερθούν στη συνέχεια.

2. ΘΕΩΡΙΑ ΣΤΕΡΕΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι στερεοί ηλεκτρολύτες ή στερεοί ιοντικοί αγωγοί ή υπεριοντικοί αγωγοί είναι στερεά υλικά, κατά κανόνα κρυσταλλικά, με ηλεκτρική αγωγιμότητα που οφείλεται μερικά ή ολικά σε μεταφορά ιόντων[28]. Πρώτος ο M. Faraday (1791-1867) ανακάλυψε το 1834 τους στερεούς ηλεκτρολύτες, όταν παρατήρησε πως ο φθοριούχος μόλυβδος (PbF_2) θερμαινόμενος στους $500^\circ C$ έως $700^\circ C$ γίνεται εξαιρετικός ηλεκτρικός αγωγός. Πέρασε σχεδόν ένας αιώνας για να εξηγηθεί η παραπάνω παρατήρηση του Faraday και να επιβεβαιωθεί ότι ο PbF_2 αποτελεί έναν αγωγό ιόντων F^- . Εν συνεχεία ανακαλύφθηκαν και άλλοι στερεοί ηλεκτρολύτες, όπως ο AgI (ένας αγωγός ιόντων Ag^+), από τους Tubandt και Strock [29] οι οποίοι απέδειξαν πειραματικά ότι σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των $150^\circ C$, η αγωγιμότητα του AgI οφείλεται στην κίνηση των ιόντων Ag^+ [30]. Σύντομα έγινε γνωστό ότι η διάχυση των ιόντων δύναται να λάβει χώρα μέσα σε ορισμένα στερεά τόσο γρήγορα, όσο και στα διαλύματα υγρών αλάτων. Η μηχανιστική ερμηνεία της ιοντικής αγωγιμότητας στα στερεά οφείλεται στην πρωτοποριακή για την εποχή της εργασία των Joffé (1923), Frenkel (1926), Wagner και Schottky (1930) [31], ενώ μέχρι σήμερα έχουν βρεθεί αρκετοί τύποι στερεών ηλεκτρο-λυτών και έχει γίνει σημαντική πρόοδος στην κατανόηση του μηχανισμού αγωγής. Οι μελέτες αυτές έδειξαν ότι η ιοντική αγωγή στα στερεά οφείλεται στην ύπαρξη σημειακών ατελειών στο κρυσταλλικό τους πλέγμα.

Εκτός από τους ιοντικούς αγωγούς, η αγωγιμότητα των οποίων οφείλεται μερικώς ή ολικώς σε μετακίνηση ιόντων, υπάρχουν και μικτοί αγωγοί, οι οποίοι παρουσιάζουν τόσο ιοντική όσο και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Το είδος, η φύση και τα χαρακτηριστικά των στερεών ηλεκτρολυτών ποικίλουν από τα σκληρά και πυρίμαχα υλικά (όπως η ντοπαρισμένη με οξείδιο του υτρίου ζirkονία (YSZ) ή η $Na - \beta'' - Al_2O_3$ ($NaAl_{11}O_{17}$)) έως τις μαλακές και εύκαμπτες μεμβράνες πολυμερών, όπως το Nafion, η αγωγιμότητα των οποίων οφείλεται σε μετακίνηση ιόντων

υδρογόνου. Στους στερεούς ηλεκτρολύτες συμπεριλαμβάνονται συστατικά τα οποία μπορεί να είναι στοιχειομετρικά (AgI), μη- στοιχειομετρικά ($\text{Na} - \beta - \text{Al}_2\text{O}_3$) ή ντοπαρισμένα (YSZ).

Η παρασκευή, οι ιδιότητες καθώς και μερικές εφαρμογές των στερεών ηλεκτρολυτών έχουν αναφερθεί και συζητηθεί σε πλήθος συγγραμμάτων [32, 33] και επιστημονικών δημοσιεύσεων [34, 35]. Οι στερεοί ηλεκτρολύτες σήμερα βρίσκουν, κυρίως, εμπορική εφαρμογή στα κελιά καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)[36-39], στην τεχνολογία ανιχνευτών-αισθητήρων (sensors) [40-42], καθώς και στα κελιά ηλεκτρόλυσης [9, 43].

2.2. Μηχανισμοί κίνησης στους στερεούς ηλεκτρολύτες

Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα, η ιοντική αγωγιμότητα των στερεών ηλεκτρολυτών οφείλεται στη μετακίνηση ιόντων από μία θέση σε μία άλλη μέσω της κρυσταλλικής δομής του στερεού [44, 45]. Τα ιόντα αυτά καταλαμβάνουν συνήθως καθορισμένες (ενδοπλεγματικές) θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα (lattice) δημιουργώντας συνολικά ένα σταθερό πλέγμα. Η ύπαρξη αυτού του σταθερού πλέγματος είναι η αιτία για την χαμηλότερη κινητικότητα των ιόντων στους στερεούς ηλεκτρολύτες σε σύγκριση με τους υγρούς όπου όλα τα ιόντα είναι ευκίνητα.

Ο μηχανισμός αγωγής των ιόντων οφείλεται στην παρουσία σημειακών αταξιών (point defects) στο κρυσταλλικό τους πλέγμα. Η αγωγή μέσω αυτών των σημειακών ατελειών γίνεται με τους παρακάτω μηχανισμούς:

- Μηχανισμός Frenkel : Η αγωγιμότητα οφείλεται σε μεταπηδήσεις ιόντων μεταξύ ενδοπλεγματικών θέσεων. Τα υλικά αυτής της κατηγορίας ονομάζονται αγωγοί τύπου Frenkel, (όπως συμβαίνει π.χ. στα κατιόντα αλογονιδίων των αλκαλικών γαιών)
- Μηχανισμός Schottky : Η αγωγιμότητα οφείλεται σε μεταπηδήσεις οπών (αδιάθετες πλεγματικές θέσεις) μεταξύ κανονικών πλεγματικών θέσεων, σε

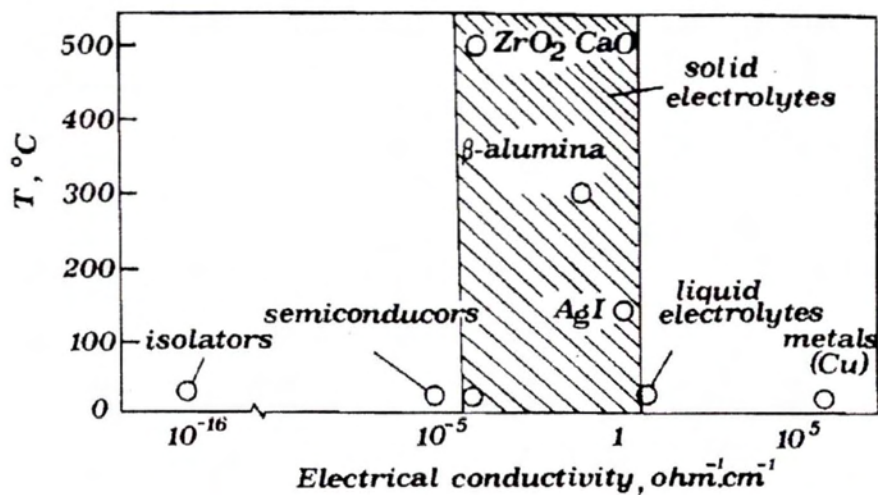
ζεύγη κενών πλεγματικών θέσεων ανιόντος - κατιόντος (όπως συμβαίνει στα οξείδια των αλκαλικών γαιών). Οι στερεοί ηλεκτρολύτες που ακολουθούν αυτόν το μηχανισμό αγωγιμότητας ονομάζονται αγωγοί τύπου Schottky.



Σχήμα 14 Σημειακές ατέλειες σε κρυσταλλικά στερεά (point defects).

Επίσης, εκτός των προαναφερθέντων, υπάρχουν και οι ηλεκτρονιακές αταξίες που οφείλονται στην ύπαρξη είτε ελεύθερων ηλεκτρονίων (e^-) είτε οπών (h^+ , holes). Στα καθαρά ιοντικά στερεά υπάρχουν ελάχιστες ηλεκτρονιακές αταξίες. Πρακτικά, για έναν στερεό ηλεκτρολύτη, ο λόγος της ιοντικής προς την ηλεκτρονιακή του αγωγιμότητα θα πρέπει να είναι μεγαλύτερος του 100.

Υπάρχει επίσης και η κατηγορία στερεών ηλεκτρολυτών [46, 47] στους οποίους η αταξία είναι μεγάλη (ένα είδος ιόντων του πλέγματος κατανέμεται τυχαία μεταξύ των κανονικών πλεγματικών και των ενδοπλεγματικών θέσεων καταλαμβάνοντας τον χώρο μεταξύ των πλεγματικών θέσεων του άλλου τύπου ιόντων, με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις κενών θέσεων και ενδοπλεγματικών ιόντων να γίνονται συγκρίσιμες). Αυτοί οι στερεοί ηλεκτρολύτες, όπως ο AgI, ονομάζονται “υπεριοντικοί” αγωγοί (superionic conductors) και παρουσιάζουν την υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα.



Σχήμα 15 Σύγκριση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των στερεών ηλεκτρολυτών με εκείνη των μετάλλων, των διαλυμάτων και των ημιαγωγών[46]

Στην περίπτωση των υπερionτικών αγωγών η συγκέντρωση των αταξιών είναι της τάξης των 10^{22} cm^{-3} , δηλ. δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από ότι στους υπόλοιπους στερεούς ηλεκτρολύτες. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 15, όπου γίνεται σύγκριση μεταξύ υλικών, η ειδική αγωγιμότητα των στερεών ηλεκτρολυτών είναι μεγαλύτερη από εκείνη των ημιαγωγών ($10^{-5} - 10^{-8} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) αλλά μικρότερη από αυτή των μετάλλων ($10 - 10^5 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) και μπορεί να συγκριθεί με την αντίστοιχη των υδατικών ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων.

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

$$t_i = \sigma_i / \sigma_{\text{total}} \quad (7)$$

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

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_e + \sum_i \sigma_i \quad (8)$$

όπου σ_e η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα και σ_i η αγωγιμότητα του ιόντος i .

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

$$\sigma = \left(\frac{\sigma_0}{T}\right) \exp\left(\frac{-E_A}{k_b T}\right) \quad (9)$$

όπου:

k_b = η σταθερά του Boltzmann

E_A = η ενέργεια ενεργοποίησης του ηλεκτρολύτη

T = η απόλυτη θερμοκρασία σε K

σ_0 = η αγωγιμότητα μεταφοράς που εξαρτάται από τη συχνότητα μετα-κίνησης ενός ιόντος, τη συγκέντρωση των ευκίνητων ιόντων, το ιοντικό φορτίο και την απόσταση της ιοντικής μετατόπισης

Η ενέργεια ενεργοποίησης E_A είναι συνήθως της τάξεως των 10-40 Kcal/mol (0.5-2eV). Η ελάχιστη ιοντική αγωγιμότητα που πρέπει να διαθέτει ένας στερεός ηλεκτρολύτης για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογή κυψέλης καυσίμου είναι $0.1 - 1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

Τα κριτήρια που πρέπει να ικανοποιεί ένας στερεός ηλεκτρολύτης προκειμένου να μπορεί να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε ένα ηλεκτροχημικό κελί [48] για πειράματα ηλεκτροχημικής ενίσχυσης συνοψίζονται στα ακόλουθα:

1. Μικρή ιοντική αντίσταση, R_i , ούτως ώστε να είναι ανεκτές οι ωμικές αντιστάσεις που δημιουργούνται υπό συνθήκες διέλευσης ηλεκτρικού ρεύματος. Η ιοντική

αντίσταση εξαρτάται από την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη και τη γεωμετρία του ηλεκτροχημικού κελιού.

2. Ο ηλεκτρολύτης θα πρέπει να είναι καθαρά ιοντικός αγωγός και να παρουσιάζει αμελητέα ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Ο αριθμός ιοντικής μεταφοράς ($t_i = \sigma_i / \sigma_{\text{total}}$), πρέπει να πλησιάζει τη μονάδα: $t_i = 1$, όπου σ_i είναι η ιοντική αγωγιμότητα ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) και σ_{total} το άθροισμα της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας και των αγωγιμοτήτων όλων των μετακινούμενων ιόντων του ηλεκτρολύτη, δηλ. $\sigma_{\text{total}} = \sigma_e + \sum_i \sigma_i$.

3. Η διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη θα πρέπει να παρουσιάζει χαμηλή αντίσταση στην αντίδραση μεταφοράς φορτίου.

4. Ο ηλεκτρολύτης θα πρέπει να είναι σε θερμοδυναμική ισορροπία (σταθερός) στις συνθήκες της αντίδρασης.

5. Ο ηλεκτρολύτης πρέπει να είναι χημικά αδρανής για τις συνθήκες εργασίας (ανοχή υψηλών δυναμικών ηλεκτρικού ρεύματος, μη αλληλεπίδραση με το αντιδρών μίγμα υπό συνθήκες αντίδρασης, θερμική αντοχή κλπ).

6. Το μέγιστο δυναμικό του κελιού που μπορεί να παρατηρηθεί δίνεται από την διαφορά δυναμικού μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη.

7. Τα ευκίνητα ιόντα του ηλεκτρολύτη θα πρέπει να είναι τα δραστικά ιόντα του κελιού.

8. Θα πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψιν το κόστος παρασκευής του υλικού.

2.3. Ταξινόμηση στερεών ηλεκτρολυτών

Η ταξινόμηση των στερεών ηλεκτρολυτών βασίζεται κυρίως στο ιόν που είναι υπεύθυνο για την αγωγιμότητα. Κάνοντας μια ανασκόπηση, μπορούμε να διακρίνουμε τις σημαντικότερες, από τεχνολογική άποψη, ομάδες στερεών ηλεκτρολυτών:

i. Αγωγοί ιόντων οξυγόνου: Είναι στερεά διαλύματα οξειδίων δισθενών ή τρισθενών μετάλλων (π.χ. Y_2O_3 , Yb_2O_3 , CaO) σε οξείδια τετρασθενών μετάλλων (π.χ. ZrO_2 , ThO_2 , CeO_2). Τυπικό παράδειγμα αποτελεί η σταθεροποιημένη με ύττρια ή οξείδιο του ασβεστίου ζirkονία (6-10% mol Y_2O_3 ή 5-15% mol CaO σε ZrO_2) στη θερμοκρασιακή περιοχή 400 με 1200°C. Το υλικό αυτό αποτελεί ένα ευρέως διαδεδομένο στερεό ηλεκτρολύτη και βρίσκει ήδη εμπορική εφαρμογή στους ηλεκτροχημικούς μετρητές (αισθητήρες) οξυγόνου σε αέρια ρεύματα (π.χ. στα καυσαέρια αυτοκινήτων, στους φούρνους καύσης) ή σε τήγματα μετάλλων, στους βηματοδότες των καρδιοπαθών, στο σύστημα αναγέννησης οξυγόνου των διαστημοπλοίων [44], καθώς και σε ηλεκτροχημικά στοιχεία υψηλής θερμοκρασίας για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Συγκεκριμένα, η σταθεροποιημένη ζirkονία με περιεκτικότητα 8% mol Y_2O_3 (YSZ) χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία εκτενώς στις μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης.

ii. Αγωγοί ιόντων Na: Πρόκειται για μη στοιχειομετρικές ενώσεις νατρίου - αλουμινίου - οξυγόνου $\beta - Al_2O_3$ και $\beta'' - Al_2O_3$. Τέτοιου είδους στερεοί ηλεκτρολύτες παρουσιάζουν υψηλή αγωγιμότητα σε ένα θερμοκρασιακό εύρος 150°C έως 300°C και χρησιμοποιούνται στις μπαταρίες νατρίου-θείου. Ένας άλλος σημαντικός υπερϊοντικός αγωγός Na^+ είναι το μικτό οξείδιο, $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ γνωστό ως NASICON.

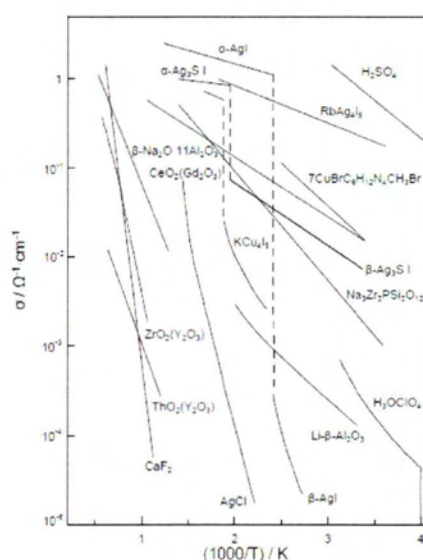
iii. Αγωγοί πρωτονίων H^+ και ιόντων λιθίου Li^+ : Στην κατηγορία αυτή ανήκουν αρκετοί στερεοί ηλεκτρολύτες πολυμερικών ενώσεων όπως διαλύματα αλκαλικών αλάτων σε πολυαιθυλενοξείδιο. Ηλεκτρολύτες ιδιαίτερης σημασίας σε αυτήν την κατηγορία είναι οι μεμβράνες οι οποίες παρουσιάζουν αγωγιμότητα πρωτονίων (Proton Exchange Membranes, PEM) όπως το Nafion 117, το οποίο είναι ένα συμπολυμερές πολυτετραφθωροαιθυλενίου και πολυθειοφθωριδίου και παρουσιάζει σημαντική αγωγιμότητα ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου. Υψηλή αγωγιμότητα κατιόντων παρουσιάζουν ακόμα ενώσεις με βάση το $CsHSO_4$ [49], το $SrCeO_3$ [50], το $Ca_0.9In_0.1ZrO_3-\alpha$ [51], και το $Ba_3Ca_{1.18}Nb_{1.82}O_9-\alpha$ (BCN-18)[52]

iv. Αγωγοί ιόντων K^+ , Cs^+ , Rb^+ , Tl^+ : πρόκειται για διάφορες υποκατεστημένες $\beta -$ και $\beta'' - Al_2O_3$. Εμφανίζουν υψηλή αγωγιμότητα σε θερμοκρασίες 200-400°C.

v. Αγωγοί ιόντων Ag^+ : πρόκειται για ενώσεις όπως οι $\alpha - AgI$, $RbAg_4I_5$ και Ag_2HgI_4 . Η θερμοκρασιακή περιοχή που παρουσιάζουν αγωγιμότητα είναι στους $150-350^\circ C$ [53].

vi. Αγωγοί ιόντων Cu^+ : ενώσεις όπως Cu_2Se και KCu_4I_5 που είναι αγωγιμες σε Cu^+ σε θερμοκρασίες $250-400^\circ C$.

vii. Αγωγοί ιόντων F^- : αγωγιμότητα ιόντων F^- παρουσιάζουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες ενώσεις όπως ο PbF_2 (στους $500^\circ C$) και το CaF_2 (στους $600^\circ C$).



Σχήμα 16 Θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας, σ , διάφορων στερεών ηλεκτρολυτών. Η αγωγιμότητα πυκνού υγρού διαλύματος H_2SO_4 (37% κ.β.) χρησιμοποιείται για λόγους σύγκρισης[54]

Στο Σχήμα 16 συγκρίνονται οι ειδικές αγωγιμότητες διάφορων στερεών ηλεκτρολυτών συγκριτικά με το πυκνό διάλυμα H_2SO_4 , ενώ παρουσιάζεται και η τυπική θερμοκρασιακή περιοχή όπου μπορούν να βρουν εφαρμογή. Η αγωγιμότητα των στερεών ηλεκτρολυτών εμφανίζει μια εξάρτηση τύπου Arrhenius από τη θερμοκρασία, ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχουν στερεοί ηλεκτρολύτες που εμφανίζουν σημαντική ιοντική αγωγιμότητα ακόμη και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Η ελάχιστη τιμή της ιοντικής αγωγιμότητας στερεών ηλεκτρολυτών για πρακτικές εφαρμογές σε κελιά καυσίμων [55] είναι $0.1 - 1 \Omega^{-1}cm^{-1}$. Αυτές οι ελάχιστες απαιτήσεις σε αγωγιμότητα θέτουν αυστηρούς περιορισμούς όσον

αφορά στην επιλογή των υλικών που θα χρησιμοποιηθούν καθώς και την επιλογή της θερμοκρασίας λειτουργίας. Όμως, για καταλυτικές εφαρμογές (μελέτες ενίσχυσης), καθώς και για εφαρμογές σε αισθητήρες, οι απαιτήσεις για ελάχιστη τιμή αγωγιμότητας είναι πολύ μικρότερες ($\sim 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$). Το γεγονός αυτό καθιστά δυνατή τη χρήση πολλών στερεών ηλεκτρολυτών, σε ένα αρκετά μεγάλο εύρος θερμοκρασιών.

2.3.1. Αγωγοί ιόντων οξυγόνου

Το 1899 ο Nernst παρατήρησε ότι το μεικτό οξείδιο 15% κ.β. Y_2O_3 - ZrO_2 (Yttria Stabilized Zirconia, YSZ) συμπεριφερόταν σαν αγωγός O^{2-} σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι αγωγοί O^{2-} είναι συνήθως στερεά διαλύματα οξειδίων δισθενών ή τρισθενών μετάλλων (CaO , La_2O_3 , Sm_2O_3 , Sc_2O_3 , Yb_2O_3 κ.α.) σε οξείδια τετρασθενών μετάλλων (ZrO_2 , ThO_2 , CeO_2 , HfO_2 κ.α.). Αναμιγνύοντας τα οξείδια αυτά με χαμηλότερου σθένους γίνεται αντικατάσταση των κατιόντων τους από κατιόντα χαμηλότερου σθένους, όπως λ.χ. η αντικατάσταση του τετρασθενούς ιόντος του ζirkονίου (Zr^{4+}) από το τρισθενές ιόν του υτρίου (Y^{3+}) στην YSZ. Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι κυριότεροι αγωγοί O^{2-} και η ιοντική αγωγιμότητα που εμφανίζουν στους 400°C . Στην τρίτη στήλη του ίδιου πίνακα παρουσιάζεται ενδεικτικά η ενέργεια ενεργοποίησης της αγωγιμότητας O^{2-} . Η εξάρτηση της ειδικής αγωγιμότητας από το αντίστροφο της θερμοκρασίας δεν είναι πάντοτε γραμμική σε όλο το διάστημα των θερμοκρασιών και παρουσιάζεται στον πίνακα 1.1. Στον ίδιο πίνακα τα YSZ, YbSZ και SSZ αναφέρονται στα υλικά $9\% \text{Y}_2\text{O}_3$ - ZrO_2 , Yb_2O_3 - ZrO_2 , Sc_2O_3 - ZrO_2 , αντίστοιχα.

Στερεός Ηλεκτρολύτης	Ιοντική Αγωγιμότητα στους 400°C ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Ενέργεια Ενεργοποίησης E_{act} (eV)
$\text{ZrO}_2 + 12 \text{ mol } \% \text{CaO}$	$7.2 \cdot 10^{-6}$	1.1
$\text{ZrO}_2 + 9 \text{ mol } \% \text{Y}_2\text{O}_3$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	0.8
$\text{ZrO}_2 + 10 \text{ mol } \% \text{Sm}_2\text{O}_3$	$2.57 \cdot 10^{-5}$	0.95
$\text{ZrO}_2 + 8 \text{ mol } \% \text{Yb}_2\text{O}_3$	$1.98 \cdot 10^{-4}$	0.75
$\text{ZrO}_2 + 10 \text{ mol } \% \text{Sc}_2\text{O}_3$	$1.27 \cdot 10^{-3}$	0.65
$\text{CeO}_2 + 11 \text{ mol } \% \text{La}_2\text{O}_3$	$4.91 \cdot 10^{-5}$	0.91

CeO ₂ + 15 mol % CaO	5.63*10 ⁻⁵	0.75
ThO ₂ + 5 mol % Yb ₂ O ₃	6.16*10 ⁻⁸	1.1
ThO ₂ + 8 mol % Yb ₂ O ₃	6.29 *10 ⁻⁷	1.1

Πίνακας 1 Ηλεκτρικές ιδιότητες των κυριότερων αγωγών O²⁻ [56]

Από τους αγωγούς O²⁻ του πίνακα 1 η έρευνα εστιάζεται κυρίως στα μικτά οξειδία ζιρκονίας (ZrO₂) και θόριας (ThO₂) εξαιτίας της υψηλής τους ιοντικής αγωγιμότητας και άλλων χαρακτηριστικών τους, όπως η σκληρότητα, η μηχανική αντοχή και η χημική αδράνεια, που επιτρέπουν τη χρήση τους σε εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας.

Οι ιοντικές ατέλειες και η ιοντική αγωγιμότητα τους εξαρτώνται από

- τη θερμοκρασία
- τη μερική πίεση του οξυγόνου
- τη συχνότητα των ηλεκτρικών πεδίων εργασίας
- τη σύνθεση και τη συγκέντρωση του 'dopant'

Στις περισσότερες εφαρμογές των στερεών ηλεκτρολυτών χρησιμοποιούνται συνήθως οι αγωγοί O²⁻ κυρίως λόγω του ενεργειακού και βιομηχανικού ενδιαφέροντος των αντιδράσεων οξείδωσης. Σε αυτές τις εφαρμογές το οξυγόνο μπορεί να τροφοδοτηθεί ηλεκτροχημικά στον καταλύτη και να μεταβάλει το ρυθμό και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης, ενώ κατά την αντίστροφη λειτουργία η διεξαγωγή οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων σε κελιά αγωγών ιόντων οξυγόνου είναι δυνατόν να οδηγήσει στην απευθείας μετατροπή της ελεύθερης ενέργειας της αντίδρασης σε ηλεκτρική με υψηλές αποδόσεις.

Στα πειράματα της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε ως στερεός ηλεκτρολύτης, αγωγός ιόντων O²⁻, ζιρκονία σταθεροποιημένη με ύττρια (YSZ). Για το λόγο αυτό κρίνεται σκόπιμο να γίνει εκτενής αναφορά στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά αυτής της κατηγορίας στερεών ηλεκτρολυτών.

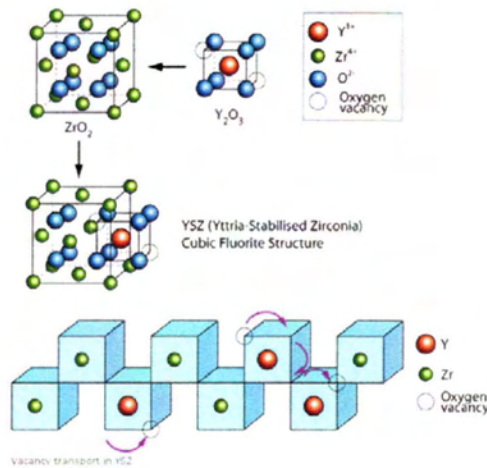
Οι στερεοί ηλεκτρολύτες, αγωγοί ιόντων οξυγόνου, συνιστούν στερεά διαλύματα οξειδίων δισθενών ή τρισθενών μετάλλων, όπως τα CaO , La_2O_3 , Sc_2O_3 , Yb_2O_3 , σε οξείδια τετρασθενών μετάλλων, όπως τα ZrO_2 , ThO_2 , CeO_2 . Οι ουσίες αυτές κρυσταλλώνονται στην κρυσταλλική δομή του φθορίτη, στην οποία τα κατιόντα βρίσκονται σε εδροκεντρωμένη κυβική διάταξη με τα ανιόντα του οξυγόνου να καταλαμβάνουν όλες τις τετραεδρικές θέσεις. Αυτή η δομή παρουσιάζει μεγάλα ενδοπλεγματικά κενά, γεγονός που επιτρέπει την εύκολη ιοντική μετακίνηση. Λόγω της διαφοράς στην ιοντική ακτίνα, η διάχυση των ιόντων οξυγόνου είναι κατά πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από εκείνη των κατιόντων π.χ. στους 1000°C , ο συντελεστής διάχυσης των ιόντων οξυγόνου στην σταθεροποιημένη με 15% mol CaO ζirkονία είναι $3.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, ενώ οι συντελεστές διάχυσης για τα Zr^{4+} και Ca^{2+} είναι $1.2 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ και $4.4 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ αντίστοιχα. Κατά συνέπεια, το ιοντικό είδος στο οποίο οφείλεται κυρίως η μεταφορά φορτίου στη σταθεροποιημένη ζirkονία και στους άλλους οξειδικούς στερεούς ηλεκτρολύτες που ήδη αναφέρθηκαν, είναι το ιόν οξυγόνου, O^{2-} .

Η ιοντική αγωγιμότητα της σταθεροποιημένης ζirkονίας και των άλλων οξειδίων που κρυσταλλώνονται στη δομή του φθορίτη οφείλεται στην παρουσία στο πλέγμα τους φορτισμένων κενών θέσεων (οπών) ιόντων οξυγόνου (charged oxygen ion vacancies), μεταξύ των οποίων γίνεται κύρια η μετακίνηση των ιόντων οξυγόνου, κατά τρόπο ανάλογο με αυτόν της διεργασίας αγωγής σε κλασικούς κατιοντικούς αγωγούς, όπως το NaCl . Τέτοιες κενές θέσεις ιόντων οξυγόνου δημιουργούνται και στα καθαρά τετρασθενή οξείδια, όπως το ZrO_2 , με μεταπήδηση ιόντων οξυγόνου του πλέγματος σε ενδοπλεγματικές θέσεις. Η συγκέντρωσή τους καθορίζεται από την ισορροπία:

$$\text{O}_\text{o}^\times = \text{V}_\text{o}'' + \text{O}_\text{i}'' \quad (10)$$

όπου χρησιμοποιούνται οι συμβολισμοί των Kröger-Vink για το οξυγόνο του πλέγματος, O_o^\times , για τις κενές θέσεις των ιόντων οξυγόνου στο πλέγμα, V_o'' , και για τα ιόντα οξυγόνου σε ενδοπλεγματικές θέσεις, O_i'' . Με τη διάλυση στα οξείδια αυτά οξειδίων μετάλλων χαμηλότερου σθένους, δηλαδή με σταθεροποίησή τους ή

αλλιώς “ντοπάρισμα” (doping), γίνεται αντικατάσταση κατιόντων τους από κατιόντα χαμηλότερου σθένους, π.χ. αντικατάσταση Zr^{4+} από Y^{3+} , οπότε αυξάνει ο αριθμός των κενών θέσεων ιόντων οξυγόνου (ενώ μειώνεται ο αριθμός των ιόντων οξυγόνου σε ενδοπλεγματικές θέσεις) ούτως ώστε να διατηρηθεί συνολικά η ηλεκτρο-ουδετερότητα. Η κατάσταση αυτή παρουσιάζεται στο Σχήμα 17.



Σχήμα 17 Σχηματική αναπαράσταση της ημίσειας μοναδιαίας κυψελίδας ZrO_2 (δομή φθορίτη), “ντοπαρισμένου” με οξείδιο τρισθενούς μετάλλου, Y_2O_3 [57] (πάνω) και αναπαράσταση του μηχανισμού μετακίνησης των κενών ενδοπλεγματικών θέσεων.[53]

Για κάθε δισθενές κατιόν ή για κάθε δύο τρισθενή κατιόντα που αντικαθιστούν ένα τετραθενές κατιόν στο πλέγμα, δημιουργείται μια κενή θέση ιόντος οξυγόνου, όπως συμβαίνει π.χ. στην περίπτωση της σταθεροποιημένης με οξείδιο του υτρίου ζirkονίας



όπου για κάθε εισαγόμενο μόριο οξειδίου του υτρίου προκύπτει μια κενή θέση ιόντος οξυγόνου (με Y'_{Zr} συμβολίζεται ένα ιόν υτρίου, Y^{3+} , στο πλέγμα της ζirkονίας με τυπικό φορτίο -1 σε σχέση με τα ιόντα του ζirkονίου, Zr^{4+}).

Η αύξηση αυτή των κενών θέσεων ιόντων οξυγόνου οδηγεί σε μεγάλη αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας καθώς επίσης και σε διεύρυνση της περιοχής της μερικής πίεσης του οξυγόνου, p_{O_2} , μέσα στην οποία εί-ναι δυνατό να θεωρηθεί αμελητέα η ηλεκτρική αγωγιμότητα που οφείλεται σε ηλεκτρόνια ή οπές. Για την

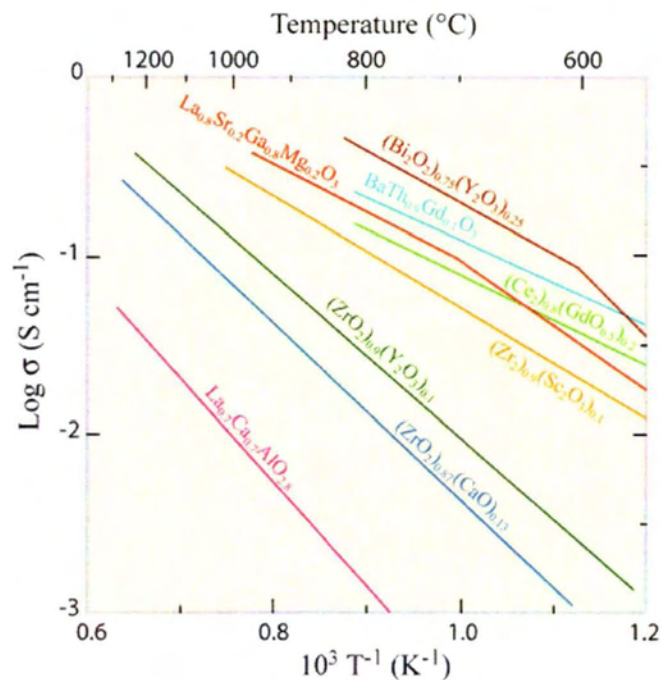
περίπτωση της σταθεροποιημένης με οξειδίο του υτρίου ζirkονίας, η μέγιστη ιοντική αγωγιμότητα επιτυγχάνεται σε συγκέντρωση οξειδίου του υτρίου περίπου 9% mol και θερμοκρασία 800°C.

Οι στερεοί ηλεκτρολύτες εκτός από την ιοντική αγωγιμότητα έχουν και μια ορισμένη p- ή n- τύπου αγωγιμότητα, που οφείλεται στην ύπαρξη οπών ή ηλεκτρονίων αντίστοιχα και είναι συνήθως αμελητέα. Αυτού του τύπου η αγωγιμότητα είναι γενικά ανεπιθύμητη καθώς προκαλεί ένα εσωτερικό βραχυκύκλωμα στις ηλεκτροχημικές συσκευές στις οποίες χρησιμοποιείται ο στερεός ηλεκτρολύτης. Η συγκέντρωση των οπών ή ηλεκτρονίων είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας, της μερικής πίεσης του οξυγόνου και της συγκέντρωσης του “ντοπάρωντος” οξειδίου, υπολογισμένη με βάση τις εξισώσεις που περιγράφουν τη συνθήκη ηλεκτροουδετερότητας και την ισορροπία μεταξύ αερίου- οξυγόνου και οξυγόνου στο πλέγμα του στερεού ηλεκτρολύτη.

Προσεγγιστικά, η ιοντική αγωγιμότητα της σταθεροποιημένης ζirkονίας σε θερμοκρασίες κάτω των 1500 K δίνεται από τον τύπο:

$$K = 240 \exp\left(-\frac{9700}{T}\right) \quad [\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}] \quad (12)$$

όπου T η θερμοκρασία (στην οποία μετράται η αγωγιμότητα) σε K. Στο Σχήμα 18 παρουσιάζονται οι ιοντικές αγωγιμότητες διαφόρων αγωγών ιόντων οξυγόνου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 18 Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας μερικών στερεών ηλεκτρολυτών αγωγών ιόντων οξυγόνου.[53]

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε σαν στερεός ηλεκτρολύτης ζirkονία σταθεροποιημένη με 8% mol οξείδιο του υτρίου ($ZrO_2-8\%Y_2O_3$). Η YSZ όπως είδαμε, αποτελεί ένα οξείδιο [33] που χρησιμοποιείται συχνότατα λόγω της ιοντικής αγωγιμότητας που παρουσιάζει σε ιόντα οξυγόνου. Η ικανότητα της YSZ να φέρει και να διακινεί, υπό ορισμένες συνθήκες, εσωτερικά στο πλέγμα της ποσότητα οξυγόνου, αποτελεί μια σημαντική ιδιότητα. Αν και η αγωγιμότητά της δεν είναι τόσο υψηλή όπως σε άλλους στερεούς ηλεκτρολύτες αγωγούς ιόντων οξυγόνου (π.χ. η σταθεροποιημένη με Sc_2O_3 ζirkονία), εντούτοις εμφανίζει μηχανική και θερμική σταθερότητα (αντοχή στους θερμικούς αιφνιδιασμούς και τις υψηλές θερμοκρασίες), παρουσιάζει αντίσταση σε διάβρωση και φθορά και είναι σχετικά φθηνή και εμπορικά διαθέσιμη σε εφαρμόσιμες πειραματικά γεωμετρίες.

2.3.2. Αγωγοί πρωτονίων

Οι αγωγοί πρωτονίων (H^+) διακρίνονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με τη θερμοκρασιακή περιοχή που παρουσιάζουν τη βέλτιστη λειτουργία ως ηλεκτρολύτες. Έτσι διακρίνονται σε: α) αγωγούς πρωτονίων υψηλής θερμοκρασίας

(High Temperature Proton Conductors – HTPC) και β) αγωγούς πρωτονίων χαμηλής θερμοκρασίας (Low Temperature Proton Conductors – LTPC).

2.3.2.1. Αγωγοί πρωτονίων υψηλής θερμοκρασίας

Οι αγωγοί πρωτονίων υψηλής θερμοκρασίας είναι στερεοί ηλεκτρολύτες που προσφέρουν νέες δυνατότητες για το σχεδιασμό ηλεκτροχημικών αντιδραστήρων. Το κεραμικό υλικό $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-a}$ που θεωρείται τυπικός αγωγός πρωτονίων, είναι ένα στερεό διάλυμα βασισμένο στο οξείδιο SrCeO_3 τύπου περοβσκίτη, στο οποίο 5% δημήτριο (Ce) αντικαθίσταται μερικώς από το υτέρβιο (Yb). Υπάρχουν και άλλα οξείδια τύπου περοβσκίτη, βασισμένα στο SrCeO_3 ή στο BaCeO_3 , τα οποία παρουσιάζουν επίσης πρωτονιακή αγωγιμότητα, όπου κάποια τρισθενή κατιόντα αντικαθιστούν μερικώς το δημήτριο (Ce). Τα κεραμικά υλικά τύπου περοβσκίτη παρουσιάζουν αγωγιμότητα p-τύπου όταν βρίσκονται σε οξειδωτικό απουσία υδρογόνου ή υδρατμών σε υψηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο όταν βρίσκονται εκτεθειμένα σε ατμόσφαιρα που περιέχει υδρογόνο σε υψηλές θερμοκρασίες μειώνεται η ηλεκτρική τους αγωγιμότητα και εμφανίζεται η αγωγή των πρωτονίων. Από όλα τα οξείδια που αναφέρθηκαν παραπάνω τα κεραμικά που παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη αγωγιμότητα είναι εκείνα που βασίζονται στο BaCeO_3 .

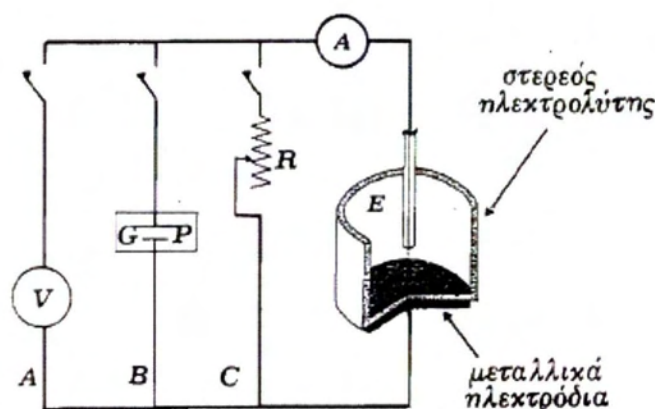
2.3.2.2. Αγωγοί πρωτονίων χαμηλής θερμοκρασίας

Ο πιο εδραιωμένος αγωγός πρωτονίων είναι η πολυμερική ηλεκτρολυτική μεμβράνη (PEM) Nafion που διατίθεται στο εμπόριο από την εταιρία Dupont. Λόγω του ότι η ύγρανση είναι απαραίτητη και επειδή υπάρχουν περιορισμοί ως προς τη μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας (<120 °C) των υλικών τύπου Nafion, γίνονται εντατικές έρευνες με σκοπό να δημιουργηθούν νέοι αγωγοί πρωτονίων. Η λειτουργία των PEM – αντιδραστήρων, ιδιαίτερα των κελιών καυσίμου που χρησιμοποιούνται στα μέσα μεταφοράς, θα ήταν πού πιο απλουστευμένη αν οι μεμβράνες είχαν τη δυνατότητα να λειτουργούν χωρίς καθόλου ύγρανση και σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, μέχρι τους 200 °C.

Μια πολλά υποσχόμενη μεμβράνη κατάλληλη για υψηλότερες θερμοκρασίες (μέχρι τους 200°C) είναι η πολυβενζιμιδαζόλη (PBI) από την εταιρία PEMEAS. Η λειτουργία αυτών των μεμβρανών χωρίς ύγραση σε υψηλότερες θερμοκρασίες επιτρέπει την τροφοδοσία μεγαλύτερων συγκεντρώσεων CO, σε κελιά καυσίμου υδρογόνου (PEMFC) μαζί με το αέριο αναμόρφωσης γιατί σε αυτές τις θερμοκρασίες η προσρόφηση του CO στον ανοδικό καταλύτη (Pt) επηρεάζει την απόδοση του κελιού.

2.4. Εφαρμογές στερεών ηλεκτρολυτών

Στο Σχήμα 19 απεικονίζεται η αρχή λειτουργίας ενός κελιού στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού ιόντων O^{2-} ή H^+ . Το κελί αποτελείται από συμπαγή μεμβράνη στερεού ηλεκτρολύτη στις δύο πλευρές της οποίας βρίσκονται εναποτεθειμένα δύο πορώδη ηλεκτρόδια μετάλλου ή οξειδίου του μετάλλου. Τα ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς εκτίθενται σε ένα μίγμα αερίου το οποίο περιέχει οξυγόνο ή υδρογόνο, ενώ το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι εκτεθειμένο στο αντιδρών μίγμα και αποτελεί ταυτόχρονα και τον καταλύτη της αντίδρασης.



Σχήμα 19 Αρχή λειτουργίας κελιού στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού ιόντων οξυγόνου ή πρωτονίων.
 Α)Ποτενσιομετρία στερεού ηλεκτρολύτη (S.E.P) Β)Ηλεκτροχημική άντληση ιόντων (E.I.P) Γ)Κελί καυσίμου (S.O.F.C)[46]

Όταν το χημικό δυναμικό του οξυγόνου ή του υδρογόνου είναι διαφορετικό στις δύο πλευρές της μεμβράνης, αναπτύσσεται μία αυθόρμητη κινητήρια δύναμη η οποία επιτρέπει τη διέλευση των ιονικών ηλεκτροενεργών σωματιδίων (O^{2-} ή H^+) διάμεσου της δομής του πλέγματος του ηλεκτρολύτη. Αυτή η διαδικασία

συνοδεύεται με επιβολή ενός δυναμικού ή ηλεκτρικού ρεύματος μεταξύ των ηλεκτροδίων.

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

A) Λειτουργία ανοικτού κυκλώματος

Η αυθόρμητη τάση των ιόντων οξυγόνου ή πρωτονίων να μετακινηθούν προς την πλευρά της μεμβράνης με την πιο χαμηλή περιεκτικότητα, εξισορροπείται από την τεράστια αντίσταση του βολτομέτρου (περίπτωση α, Σχήμα 19). Κατά συνέπεια αναπτύσσεται ένα δυναμικό ανάμεσα στα ηλεκτρόδια το οποίο αντιστοιχεί στο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος που μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση του Nernst (HEΔ – Ηλεκτρεγερτική Δύναμη) και μπορεί να συσχετιστεί απευθείας με τη διαφορά του χημικού δυναμικού των ηλεκτροενεργών σωματιδίων στις δύο πλευρές της μεμβράνης του στερεού ηλεκτρολύτη. Για τον λόγο αυτό, στην προκειμένη περίπτωση, δεν υπάρχει δίκτυο ρεύματος διαμέσου του ηλεκτρολύτη. (Ποτενσιομετρία Στερεού Ηλεκτρολύτη-SEP)

- Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τη μελέτη και διερεύνηση των μηχανισμών καταλυτικών οξειδώσεων και δείχνει τη σπουδαιότητα του ρόλου που μπορούν να έχουν οι στερεοί ηλεκτρολύτες σε αυτή τη διαδικασία.
- Επιτρέπει την 'in situ' παρακολούθηση και μέτρηση της θερμοδυναμικής ενεργότητας a_0 του οξυγόνου πάνω σε στέρεες επιφάνειες κατά τη διάρκεια της αντίδρασης

Β) Λειτουργία κλειστού κυκλώματος

-Ηλεκτροχημική Άντληση Ιόντων – EIP

Κάθε φορά που επιβάλλεται ένα εξωτερικό δυναμικό ή ένα ρεύμα με τη βοήθεια ενός Γαλβανοστάτη – Ποτενσιοστάτη (περίπτωση β, Σχήμα 19) προκαλείται μια ελεγχόμενη ροή ιόντων που τροφοδοτούνται προς ή απομακρύνονται από το ηλεκτρόδιο εργασίας/καταλύτη, παρέχοντας μία σημαντική αντιστρεπτή μεταβολή στο ρυθμό της αντίδρασης. Ένα ηλεκτρικό ρεύμα, έντασης I , αντιστοιχεί σε μια ισοδύναμη ροή ιόντων ανά δευτερόλεπτο ίση με $I/(nF)$ (n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις) προς ή από το ηλεκτρόδιο εργασίας, σύμφωνα με το νόμο του Faraday (Ηλεκτροχημική Άντληση Ιόντων – EIP).

- Αποτελεί ένα αποτελεσματικό εργαλείο στην ηλεκτροχημική τροποποίηση των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων των στερεών ηλεκτροδίων εργασίας-καταλυτών
- Σε ορισμένα καταλυτικά συστήματα κατά την εφαρμογή αυτής της τεχνικής παρατηρήθηκαν μη- Φαρανταϊκά φαινόμενα με την έννοια ότι: η μεταβολή του ρυθμού κατανάλωσης οξυγόνου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας-καταλύτη ήταν μεγαλύτερη από το ρυθμό της ηλεκτροχημικής άντλησης οξυγόνου δια του ηλεκτρολύτη.

-Κελιά καυσίμου – Fuel Cell

Αντίστοιχα (περίπτωση γ, Σχήμα 19) μια αντίδραση που παράγει ή καταναλώνει ιόντα, στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας, διατηρεί τη διαφορά της συγκέντρωσης των ανιόντων οξυγόνου ή των πρωτονίων, στις δύο πλευρές του ηλεκτρολύτη και κατά συνέπεια αναπτύσσεται ηλεκτρικό ρεύμα ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια (κελιά καυσίμου – Fuel Cell)

2.4.1. Ποτενσιομετρία στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Electrolyte Potentiometry, SEP)

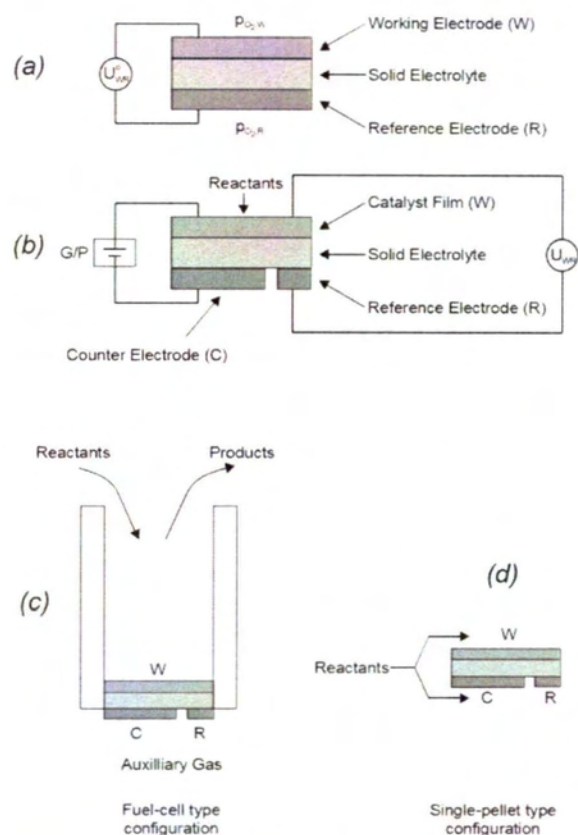
Όταν ένας στερεός ηλεκτρολύτης βρίσκεται σε επαφή με δύο ηλεκτρικά αγώγιμα (π.χ. μεταλλικά) υμένα (ηλεκτρόδια) σχηματίζεται ένα γαλβανικό στοιχείο στερεού ηλεκτρολύτη (Σχήμα 19). Τέτοιου είδους κελιά με YSZ ως στερεό ηλεκτρολύτη χρησιμοποιούνται σαν αισθητήρες οξυγόνου. Η διαφορά δυναμικού, U_{WR}^O , που αναπτύσσεται αυθόρμητα ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια (εργασίας, W και αναφοράς, R) δίνεται από την εξίσωση Nernst:

$$U_{WR}^O = \left(\frac{RT}{4F}\right) \ln\left(\frac{p_{O_2,W}}{p_{O_2,R}}\right) \quad (13)$$

όπου F είναι η σταθερά του Faraday (96487 C/mol) και $p_{O_2,W}$, $p_{O_2,R}$ είναι οι μερικές πιέσεις οξυγόνου πάνω από τα δυο ηλεκτρόδια. Ο εκθέτης "ο" δηλώνει συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος δηλ. την απουσία διέλευσης ρεύματος ($I=0$) μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων. Η εξίσωση Nernst ισχύει υπό τον όρο ότι υπάρχει ισορροπία μεταξύ του οξυγόνου στην αέρια φάση και του οξυγόνου, O(trb), που βρίσκεται ροφημένο στα όρια της τριεπιφάνειας (three phase boundaries, trb) στερεού ηλεκτρολύτη-μετάλλου-αερίου. Απαιτείται επίσης, η αντίδραση καθαρής μεταφοράς φορτίου στην τριεπιφάνεια να είναι η:



με άλλα λόγια, να μην υπάρχει ανάμιξη άλλων αερίων, όπως π.χ. H_2 , CO, τα οποία είναι δυνατόν να αντιδράσουν στην τριεπιφάνεια με ιόντα οξυγόνου, $O^{\delta-}(YSZ)$, δημιουργώντας έτσι μικτό δυναμικό[56].



Σχήμα 20 Τυπική πειραματική διάταξη ηλεκτροδίων για χρήση της τεχνικής ποτενσιομετρίας στερεού ηλεκτρολύτη (α) και για μελέτες ηλεκτροχημικής ενίσχυσης (β). Πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιούνται για μελέτες του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης: διάταξη τύπου κελιού καυσίμου (fuel-cell) (γ) και διάταξη τύπου μονού θαλάμου (δ).[58]

Ο Wagner επισημαίνοντας τη σπουδαιότητα του ρόλου που διαδραματίζουν οι στερεοί ηλεκτρολύτες στη μελέτη ετερογενών καταλυτικών αντιδράσεων, ήταν ο πρώτος που πρότεινε τη χρήση τέτοιων γαλβανικών στοιχείων στην ετερογενή κατάλυση για *in situ* μέτρηση της θερμοδυναμικής ενεργότητας του οξυγόνου Ο(α), το οποίο βρίσκεται ροφημένο σε μεταλλικά ηλεκτρόδια κατά τη διάρκεια καταλυτικών αντιδράσεων. Αυτό οδήγησε στη τεχνική της ποτενσιομετρίας στερεού ηλεκτρολύτη (solid electrolyte potentiometry, SEP)[59].

Η τεχνική της ποτενσιομετρίας στερεού ηλεκτρολύτη, συνιστά λοιπόν μια *in situ* τεχνική για τη μέτρηση της ενεργότητας του επιφανειακού οξυγόνου υπό συνθήκες αντίδρασης, εφαρμοζόμενη σε μία θερμοκρασιακή περιοχή που διεξάγονται οι περισσότερες βιομηχανικά ενδιαφέρουσες καταλυτικές αντιδράσεις, ενώ συνδυαζόμενη με κινητικές μετρήσεις, αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για τη

μελέτη μηχανισμού αντιδράσεων (επιλογή μεταξύ εξίσου πιθανών μηχανισμών αντίδρασης, εξαγωγή χρήσιμων πληροφοριών για το ρυθμορυθμιστικό στάδιο της καταλυτικής αντίδρασης κτλ.), ιδιαίτερα για τη μελέτη ταλαντωτικών καταλυτικών συστημάτων.

2.4.2. Ηλεκτροκαταλυτική λειτουργία κελιών καυσίμου στερεών ηλεκτρολυτών

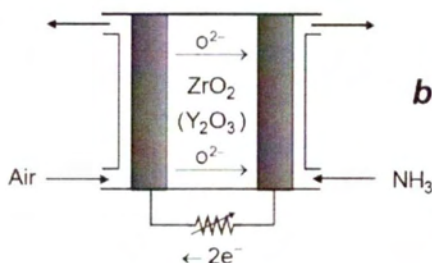
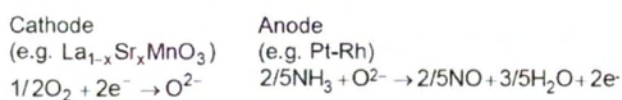
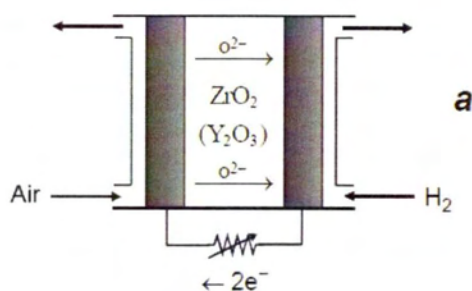
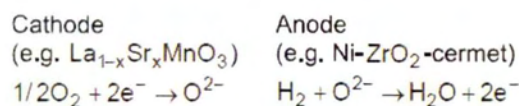
Τα κελιά καυσίμων στερεών ηλεκτρολυτών (solid oxide fuel cell, SOFC) έχουν ερευνηθεί διεξοδικά τις τελευταίες τέσσερις δεκαετίες. Η αρχή λειτουργίας τους φαίνεται σχηματικά στο Σχήμα 20. Το θετικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) δρα ως ηλεκτροκαταλύτης προκειμένου να ενισχύσει την ηλεκτροκαταλυτική αναγωγή του οξυγόνου της αέρια φάσης $O_2(g)$ σε O^{2-} :



Αν και πολλά μέταλλα, όπως η Pt και ο Ag, μπορούν να δρουν ως ηλεκτροκαταλύτες για την αντίδραση (15), οι πιο αποτελεσματικοί έως τώρα ηλεκτροκαταλύτες φαίνεται να είναι η κατηγορία των περοβσκιτών (π.χ. $La_{1-x}Sr_xMnO_3$). Αυτά τα υλικά είναι μικτοί αγωγοί, δηλ. παρουσιάζουν τόσο ιοντική (O^{2-}) όσο και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα.

Αυτό γενικά μπορεί να παρατείνει την ηλεκτροκαταλυτική ενεργή ζώνη του ηλεκτροδίου και να συμπεριλάβει όχι μόνο τα όρια της τριεπιφάνειας στερεού ηλεκτρολύτη-μετάλλου-αερίου αλλά επίσης και την εσωτερική επιφάνεια του ηλεκτροδίου που βρίσκεται εκτεθειμένη στο αέριο. Το αρνητικό ηλεκτρόδιο (άνοδος) δρα ως ηλεκτροκαταλύτης για την αντίδραση των ιόντων οξυγόνου, O^{2-} , με το καύσιμο, π.χ. το H_2 :





Σχήμα 21 Αρχή λειτουργίας κελιού καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC)(α) και χημικής συμπαγωγής(β)[60]

Κελιά καυσίμων όπως αυτό που παρουσιάζεται στο Σχήμα 21 μετατρέπουν το H_2 σε H_2O και παράγουν ηλεκτρική ενέργεια, χωρίς κάποιο ενδιάμεσο κύκλο καύσης και επομένως παρουσιάζουν μεγάλη θερμοδυναμική απόδοση. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα των κελιών καυσίμων στερεών ηλεκτρολυτών είναι ότι εξ' αιτίας της μεγάλης θερμοκρασιακής τους λειτουργίας (συνήθως 700°C με 1100°C) παρέχουν τη δυνατότητα "εσωτερικής αναμόρφωσης", η οποία επιτρέπει τη χρήση καυσίμων όπως το μεθάνιο, χωρίς την ανάγκη εξωτερικού αναμορφωτή[61].

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει αποδειχθεί ότι τα κελιά καυσίμων στερεών ηλεκτρολυτών με χρήση κατάλληλων ηλεκτροκαταλυτικών υλικών ως άνοδοι, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για χημική συμπαγωγή, δηλαδή, για ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και χρήσιμων χημικών προϊόντων. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 21β, αυτού του είδους η λειτουργία, που καθιερώθηκε αρχικά για την

περίπτωση της μετατροπής της NH_3 σε NO [62], συνδυάζει τις αρχές των κελιών καυσίμου και των χημικών αντιδραστήρων.

Εκτός από τις μελέτες χημικής συμπαραγωγής, στις οποίες οι ηλεκτροκαταλυτικές ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις οδηγούνται από το δυναμικό που αυθόρμητα αναπτύσσεται στο ηλεκτροχημικό κελί, πλήθος άλλων ηλεκτροκαταλυτικών αντιδράσεων έχει ερευνηθεί σε κελιά στερεών ηλεκτρολυτών.

Με εξαίρεση την περίπτωση της ηλεκτρόλυσης του H_2O [63], τα καταλυτικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα είτε στην εκτεθειμένη στο αέριο μίγμα επιφάνεια του ηλεκτροδίου, είτε στην επιφάνεια του στερεού ηλεκτρολύτη, φαίνεται να έχουν ένα συγκεκριμένο ρόλο στην παρατηρούμενη κινητική συμπεριφορά. Ο ρόλος αυτός όμως δεν μπορεί να ποσοτικοποιηθεί αφού η μετρούμενη αύξηση στο ρυθμό της αντίδρασης ήταν, περιορισμένος από το νόμο του Faraday, δηλαδή:

$$\Delta r \approx I/2F \quad (17)$$

όπου I είναι το ρεύμα του κελιού και Δr (εκφρασμένο σε mol O/s) είναι η μετρούμενη μεταβολή στον ολικό ρυθμό της αντίδρασης. Το γεγονός ότι κατά τη διάρκεια των παραπάνω μελετών παρατηρήθηκε καθαρά φαρανταϊκή συμπεριφορά, μπορεί με ασφάλεια να αποδοθεί στην υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας και κατά συνέπεια στη μικρή πολωσιμότητα της διεπιφάνειας μετάλλου/στερεού ηλεκτρολύτη. Αυτό υπαγορεύει ότι η ολική κινητική εικόνα κυριαρχείται από την ηλεκτροκατάλυση που λαμβάνει χώρα στα όρια της τριεπιφάνειας στερεού ηλεκτρολύτη-μετάλλου-αερίου και όχι από την κατάλυση που συμβαίνει στην εκτεθειμένη στο αέριο μίγμα επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Είναι σημαντικό στο σημείο αυτό να τονιστεί ότι σε μερικές μελέτες σε κελιά στερεών ηλεκτρολυτών που εμφανίζουν περισσότερο πολώσιμες διεπιφάνειες μετάλλου/στερεού ηλεκτρολύτη, η πειραματικά παρατηρούμενη μεταβολή στον ολικό ρυθμό της αντίδρασης βρέθηκε να είναι σημαντικά μεγαλύτερη από τον ηλεκτροχημικό ρυθμό παροχής ιόντων οξυγόνου, O^{2-} , στην άνοδο. Τέτοια συμπεριφορά (μη-φαρανταϊκή) έχει επίσης πρόσφατα παρατηρηθεί για την αντίδραση υδρογόνωσης του CO_2 σε καταλύτη Rh.

2.5. Κινητική των ηλεκτροχημικών στοιχείων – Εξίσωση Butler-Volmer

Η ανάλυση που ακολουθεί αφορά στις ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις που παίρνουν μέρος στην τριεπιφάνεια στερεού ηλεκτρολύτη-μετάλλου-αερίου (triple phase boundary - trb). Ο όρος ηλεκτροκαταλυτική αντίδραση, υποδηλώνει την αντίδραση όπου υπάρχει καθαρή μεταφορά φορτίου (net charge transfer), όπως τη συνήθη αντίδραση που λαμβάνει χώρα στην τριεπιφάνεια YSZ-μετάλλου-αερίου:



Όταν χρησιμοποιούνται άλλοι τύποι στερεών ηλεκτρολυτών, όπως π.χ. η $\beta'' - Al_2O_3$, ένας αγωγός ιόντων Na^+ , τότε η κυρίαρχη ηλεκτροκαταλυτική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στο trb είναι:



όπου $Na(a)$ είναι το ροφημένο Na στην καταλυτική επιφάνεια.

Ο προσδιορισμός της συνολικής ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας της τριεπιφάνειας μετάλλου/ηλεκτρολύτη/αέριας φάσης (ή ισοδύναμα του trb), μπορεί να γίνει με προσδιορισμό της τιμής μίας απλής παραμέτρου, του I_0 , που καλείται στην Ηλεκτροχημεία ρεύμα ανταλλαγής. Αυτό το μέγεθος σχετίζεται με την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής i_0 μέσω της σχέσης:

$$i_0 = I_0/A_E \quad (20)$$

όπου A_E είναι η επιφάνεια του ηλεκτρολύτη στην οποία είναι εναποτεθειμένο το καταλυτικό ηλεκτρόδιο.

Το ρεύμα ανταλλαγής I_0 είναι ένα μέτρο της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας της τριεπιφάνειας στερεού ηλεκτρολύτη-μετάλλου-αερίου (trb) για μία δοθείσα ηλεκτροκαταλυτική αντίδραση. Εκφράζει τους ρυθμούς της υπό μελέτη

ανοδικής και αντίστροφης (καθοδικής) ηλεκτροκαταλυτικής αντίδρασης, όταν δεν υπάρχει καθαρή μεταφορά ρεύματος (no net current) από τη διεπιφάνεια μετάλλου/στερεού ηλεκτρολύτη, ή ισοδύναμα, από το trb.

Η μέτρηση του ρεύματος ανταλλαγής I_0 ή της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής i_0 , βασίζεται στην εξίσωση Butler-Volmer [64-66] η οποία είναι τόσο σημαντική στην κινητική ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, όσο είναι η εξίσωση Nernst στην θερμοδυναμική ηλεκτροχημικών αντιδράσεων:

$$I = I_0 [\exp(\alpha_a F \eta_{ac,j} / RT) - \exp(-\alpha_c F \eta_{ac,j} / RT)] \quad (21)$$

όπου:

I : είναι το ρεύμα που διαρρέει το ηλεκτρόδιο,

I_0 : είναι το ρεύμα ανταλλαγής (exchange current),

α_a και α_c : είναι ο ανοδικός και καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου αντίστοιχα (anodic and cathodic transfer coefficient),

$\eta_{ac,j}$: είναι η υπέρταση ενεργοποίησης του ηλεκτροδίου j που είναι υπό εξέταση,

T : είναι η απόλυτη θερμοκρασία (σε K),

F : είναι η σταθερά του Faraday και

R : είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

Οι όροι “ανοδικός” και “καθοδικός” συντελεστής μεταφοράς αναφέρονται στην αντίδραση αποηλεκτρονίωσης ή ηλεκτρονίωσης αντίστοιχα. Το ρεύμα ανταλλαγής, I_0 , αντιστοιχεί στις ηλεκτροκινητικές ιδιότητες του συγκεκριμένου συστήματος, είναι δηλαδή μέτρο της ενεργότητας στη μεταφορά φορτίου για το συγκεκριμένο σύστημα ηλεκτροκαταλύτη-ηλεκτροδίου υπό συγκεκριμένες συνθήκες και είναι συνάρτηση πολλών παραγόντων όπως, για παράδειγμα, της αντίδρασης του ηλεκτροδίου, του περιβάλλοντος, της φύσης του ηλεκτροδίου και της κάλυψής του από ροφημένα είδη και της θερμοκρασίας [66].

Μεγάλη τιμή του I_0 σημαίνει μικρή αντίσταση στη μεταφορά φορτίου ή αλλιώς μικρή πολωσιμότητα του ηλεκτροδίου. Για τα ηλεκτροχημικά στοιχεία στερεού ηλεκτρολύτη το I_0 εκφράζει το μέτρο έκτασης της τριεπιφάνειας ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίου-αέριας φάσης (trb). Έχει αποδειχθεί, ότι το ρεύμα ανταλλαγής I_0 είναι ευθέως ανάλογο με το μήκος των ορίων των τριών φάσεων. **Η εξίσωση Butler-Volmer χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με τα πειραματικά δεδομένα του ρεύματος σε σχέση με την υπέρταση (I vs. $\eta_{ac,j}$) για την εξαγωγή των τιμών I_0 , α_a και α_c .**

Η έννοια της υπέρτασης ενεργοποίησης :

Όταν ένα ρεύμα I διαρρέει ένα γαλβανικό στοιχείο τότε η διαφορά δυναμικού U_{WR} μεταξύ του καταλύτη-ηλεκτροδίου εργασίας (W) και του βοηθητικού ηλεκτροδίου (C), διαφέρει από την αντίστοιχη τιμή υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος U_{WR}^0 , η οποία γενικά υπολογίζεται από την εξίσωση Nernst. Υπεύθυνες για τη διαφορά αυτή είναι οι αναντιστρεπτότητες που οφείλονται σε αντιστάσεις στη μεταφορά φορτίου και σε ηλεκτρικές αντιστάσεις ωμικής φύσεως, με αποτέλεσμα να καταναλώνεται ένα μέρος της προσδιδόμενης στο σύστημα ηλεκτρικής ισχύος έτσι ώστε να υπερνικηθούν οι αναντιστρεπτότητες αυτές.

Τότε, η υπέρταση του γαλβανικού στοιχείου, η_{WC} , ορίζεται ως:

$$\eta_{WC} = U_{WC} - U_{WC}^0 \quad (22)$$

Η υπέρταση του στοιχείου, η_{WC} , είναι το άθροισμα τριών όρων:

$$\eta_{WC} = \eta_W + \eta_C + \eta_{ohmic,WC} \quad (23)$$

όπου η_W και η_C είναι οι υπερτάσεις του καταλύτη-ηλεκτροδίου εργασίας (W) και του βοηθητικού ηλεκτροδίου (C) αντίστοιχα και $\eta_{ohmic,WC}$ είναι η ωμική υπέρταση λόγω της αντίστασης του ηλεκτρολύτη μεταξύ του βοηθητικού και του ηλεκτροδίου εργασίας. Οι υπερτάσεις του ηλεκτροδίου εργασίας και του βοηθητικού ηλεκτροδίου ορίζονται ως οι αποκλίσεις των εσωτερικών δυναμικών

αυτών των ηλεκτροδίων από τις αντίστοιχες τιμές τους υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος:

$$\eta_w = \varphi_w - \varphi_w^o \quad (24)$$

$$\eta_c = \varphi_c - \varphi_c^o \quad (25)$$

Η υπέρταση του ηλεκτροδίου εργασίας μπορεί να θεωρηθεί ως το άθροισμα τριών παραμέτρων:

$$\eta_w = \eta_{ac,W} + \eta_{conc,W} + \eta_{ohmic,W} \quad (26)$$

Η υπέρταση ενεργοποίησης (*activation overpotential*), $\eta_{ac,W}$, οφείλεται στις αργές αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη και σχετίζεται με το ρεύμα μέσω της εξίσωσης Butler-Volmer. Μία αργή χημική αντίδραση (π.χ. ρόφηση ή εκρόφηση) που προηγείται ή ακολουθεί το βήμα μεταφοράς φορτίου (*charge transfer step*), μπορεί επίσης να συνεισφέρει στην ανάπτυξη της υπέρτασης ενεργοποίησης.

Η υπέρταση συγκέντρωσης (*concentration overpotential*), $\eta_{conc,W}$, οφείλεται στην αργή μεταφορά μάζας των αντιδρώντων ή/και των προϊόντων που συμμετέχουν στην αντίδραση μεταφοράς φορτίου. Σε αντίθεση με την υγρή ηλεκτροχημεία, όπου η υπέρταση συγκέντρωσης είναι συχνά σημαντική (και μεγαλύτερη των άλλων συνιστωσών υπερτάσεων) επειδή οι διαχυτότητες των αντιδρώντων ή/και των προϊόντων μέσα στην υγρή φάση είναι μικρές, στα κελιά στερεών ηλεκτρολυτών όπως π.χ. στην περίπτωση ηλεκτροχημικών στοιχείων σταθεροποιημένης ζirkονίας, η υπέρταση αυτή είναι συνήθως αμελητέα και ειδικά στις εφαρμογές του φαινομένου της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης της Κατάλυσης όπου υπεισέρχονται πολύ μικρά ρεύματα. Αυτό συμβαίνει διότι οι αντιστάσεις στη μεταφορά μάζας είναι γενικά μικρές και είναι δυνατό να θεωρηθεί ότι για σχετικά μικρά ρεύματα η υπέρταση ενεργοποίησης αποτελεί την κύρια συνεισφορά στην συνολική υπέρταση του στοιχείου.

Η ωμική υπέρταση (*ohmic overpotential*), $\eta_{\text{ohmic,W}}$, είναι επίσης αμελητέα, υπό την προϋπόθεση ότι το καταλυτικό ηλεκτρόδιο είναι επαρκώς αγωγίμο και καλά προσκολλημένο στο στερεό ηλεκτρολύτη έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί η αντίσταση της διεπιφάνειας.

Επομένως στη συνολική υπέρταση του στοιχείου αυτή που συνεισφέρει κυρίως είναι η υπέρταση ενεργοποίησης. Μια πολύ καλή προσέγγιση επομένως για την εξίσωση (26) είναι η:

$$\eta_W = \eta_{\text{ac,W}} \quad (27)$$

$$\eta_C = \eta_{\text{ac,C}} \quad (28)$$

Η χρησιμότητα του ηλεκτροδίου αναφοράς μπορεί τώρα να εκτιμηθεί εάν κάποιος σκοπεύει να μετρήσει το η_W αντί του αθροίσματος $\eta_W + \eta_C$ (εξίσωση 23). Ομοίως με την εξίσωση (23), θα έχει:

$$\eta_{\text{WR}} = \eta_W + \eta_R + \eta_{\text{ohmic,WR}} \quad (29)$$

Στην ιδανική περίπτωση, το ηλεκτρόδιο αναφοράς δε διαρρέεται από ρεύμα και επομένως θα έπρεπε να ισχύει ότι $\eta_R=0$ καθώς και $\eta_{\text{ohmic,WR}}=0$. Στην πράξη, η πρώτη παραδοχή ισχύει συνήθως για ηλεκτρόδια αναφοράς, τα οποία δεν αναπτύσσουν εύκολα υπέρταση αφού το παρασιτικό αντισταθμιστικό ρεύμα, το οποίο διαρρέει το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι συνήθως πολύ μικρό. Εντούτοις, η συνεισφορά της ωμικής υπέρτασης (ή αλλιώς της εναπομένουσας ωμικής πτώσης τάσης) μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και αναφοράς, $\eta_{\text{ohmic,WR}}$, δεν είναι γενικά αμελητέα. Όπως και στην υγρή ηλεκτροχημεία, το ηλεκτρόδιο αναφοράς πρέπει να τοποθετηθεί όσο το δυνατόν πιο κοντά στον καταλύτη έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται η ωμική υπέρταση $\eta_{\text{ohmic,WR}}$.

Η συνήθης διαδικασία που ακολουθείται για τον προσδιορισμό της τιμής του ρεύματος ανταλλαγής I_0 είναι μέτρηση της υπέρτασης του ηλεκτροδίου εργασίας (W), η_W , ως συνάρτηση του ρεύματος I και εν συνεχεία γραφική

παράσταση του $\ln I$ vs. η_w (Tafel plot). Ένα τέτοιο διάγραμμα και ο ακριβής τρόπος υπολογισμού των I_0 αναλύεται στο Κεφάλαιο των Πειραματικών Αποτελεσμάτων (Σχήμα 32, Ενότητα 4.2.1).

3. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΗΣ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Η αντίδραση της υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα μπορεί να δώσει μία πληθώρα προϊόντων τα οποία μπορούν να είναι υδρογονάνθρακες (μεθάνιο – CH_4 , αιθάνιο - C_2H_6 κτλ.), αλκοόλες (μεθανόλη – CH_3OH , αιθανόλη $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ κτλ.), μονοξείδιο του άνθρακα (CO), νερό (H_2O) καθώς και συνδυασμούς όλων των παραπάνω. Η θερμοδυναμική ανάλυση της αντίδρασης αυτής μας προσφέρει δεδομένα και πολύτιμα συμπεράσματα για το που πρέπει να κινηθούν τα πειράματα (θερμοκρασιακή εύρος, εύρος πιέσεων), καθώς επίσης για δούμε αν είναι δυνατόν να περιμένουμε συγκεκριμένα προϊόντα και σε τι αναλογίες. Με άλλα λόγια το πρώτο βήμα του ποσοτικού και ποιοτικού προσδιορισμού των προϊόντων μιας αντίδρασης δίνεται από την ανάλυση της σε θερμοδυναμικό επίπεδο.

3.1. ΣΗΜΑΣΙΑ – ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Η θερμοδυναμική ανάλυση αυτής της αντίδρασης, η πρόβλεψη δηλαδή των συστάσεων των πιθανών προϊόντων όταν επέλθει ισορροπία στη χημική αντίδραση, σε διαφορετικές θερμοκρασίες και πιέσεις είναι πολύ χρήσιμη για

- τον προσδιορισμό των αναμενόμενων τιμών των συστάσεων των προϊόντων,
- την επιλογή των κατάλληλων θερμοκρασιών και πιέσεων για τη βέλτιστη απόδοση της αντίδρασης,
- την επιλογή των κατάλληλων καταλυτών που θα οδηγήσουν στο σχηματισμό των επιθυμητών προϊόντων και στο περιορισμό των ανεπιθύμητων.

Για την πρόβλεψη των συστάσεων ισορροπίας των πιθανών προϊόντων η θερμοδυναμική ανάλυση μπορεί να γίνει με μεθόδους που βασίζονται στις σταθερές ισορροπίας της αντίδρασης (k), αλλά και με την μέθοδο της ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs. Στην παρούσα ανάλυση χρησιμοποιείται η δεύτερη μέθοδος καθώς προσφέρει αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με τη μέθοδο των k και έχει ήδη χρησιμοποιηθεί σε παρόμοιες θερμοδυναμικές αναλύσεις [67, 68].

3.2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΕΛΑΧΙΣΤΟΠΟΙΣΗΣ ΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ GIBBS

Η χρησιμοποίηση της μεθόδου Gibbs [69] είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στην περίπτωση όπου μπορούν να συμβούν παραπάνω από μία αντιδράσεις ταυτόχρονα για να επέλθει ισορροπία στο σύστημα των αντιδρώντων – προϊόντων. Για παράδειγμα η αντίδραση της αναμόρφωσης της γλυκερόλης για την παραγωγή υδρογόνου εμπεριέχει μία σειρά αντιδράσεων, από το άθροισμα των οποίων προκύπτει η βασική αντίδραση



Επιπλέον όμως των παραπάνω αντιδράσεων, πλήθος άλλων παράπλευρων αντιδράσεων λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα. Η εύρεση των συστάσεων ισορροπίας μέσω της 'κλασσικής' μεθόδου από τις σταθερές της αντίδρασης (k), θα ήταν ιδιαίτερα περίπλοκη και χρονοβόρα, καθώς στους υπολογισμούς απαιτείται να ληφθούν υπ' όψιν όλες αυτές οι ενδιάμεσες και αυθόρμητες αντιδράσεις που συμβαίνουν.

3.3. ΕΠΙΛΥΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΜΕ ΤΗ ΒΟΗΘΕΙΑ ΤΩΝ ΠΟΛΛΑΠΛΑΣΙΑΣΤΩΝ LAGRANGE.

Η μέθοδος ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs είναι μία πιο άμεση και εύκολη μέθοδος, η οποία είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τους υπολογισμούς μέσω υπολογιστή. Απαιτεί ως δεδομένα μόνο τις συστάσεις των αντιδρώντων καθώς και την πρόβλεψη των πιθανών προϊόντων για δεδομένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Η μέθοδος υπολογισμού των τελικών συστάσεων όλων των χημικών ενώσεων (αντιδρώντων – προϊόντων) μιας αντίδρασης καθώς και οι απαραίτητες εξισώσεις για τον υπολογισμό τους αναλύονται παρακάτω. Σημειώνεται ότι αυτή διαδικασία αφορά μόνο αντιδράσεις στην αέρια φάση.

Αρχικά εκφράζονται οι εξισώσεις ισορροπίας των στοιχείων (ισοζύγια μάζας), οι οποίες βασίζονται στη διατήρηση του συνολικού αριθμού των ατόμων του κάθε στοιχείου που συμμετέχει στην αντίδραση σε ένα μίγμα πολλών στοιχείων. Αν θεωρήσουμε το k ότι αναφέρεται σε ένα συγκεκριμένο άτομο ορίζουμε το A_k ως το συνολικό άθροισμα των ατομικών μαζών του k στοιχείου της τροφοδοσίας (αντιδρώντα). Επιπλέον, ορίζουμε ως a_{ik} τον αριθμό των ατόμων του k στοιχείου που αποτελεί το κάθε μόριο μιας χημικής ένωσης i . Οπότε, το ισοζύγιο μάζας του στοιχείου k γράφεται:

$$\sum_i n_i a_{ik} = A_k \quad (33)$$

Ή

$$\sum_i n_i a_{ik} - A_k = 0 \quad (34)$$

Στη συνέχεια πολλαπλασιάζεται το ισοζύγιο με το λ_k (πολλαπλασιαστής Lagrange)[70]:

$$\lambda_k \left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) = 0 \quad (35)$$

Και για k στοιχεία έχουμε:

$$\sum_k \lambda_k \left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) = 0 \quad (36)$$

Προσθέτοντας τον όρο G^t δημιουργείται η σχέση F:

$$F = G^t + \sum_k \lambda_k \left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) = 0 \quad (37)$$

Αυτή η σχέση είναι ταυτόσημη με τον όρο G^t επειδή ο όρος του αθροίσματος είναι 0. Ωστόσο, τα μερικά διαφορικά των F και G^t ως προς το n_i είναι διαφορετικά επειδή ο όρος F εμπεριέχει και τους περιορισμούς από τα ισοζύγια μάζας.

Η ελάχιστη τιμή των F και G^t βρίσκεται όταν τα μερικά διαφορικά του F ως προς n_i γίνονται 0:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right) = \left(\frac{\partial G^t}{\partial n_i} \right) + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (38)$$

Ο ορισμός του χημικού δυναμικού είναι ο όρος $\left(\frac{\partial G^t}{\partial n_i} \right)$ οπότε η σχέση γράφεται

$$\mu_i + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (39)$$

Ο αρχικός ορισμός από τη θεωρία, του χημικού δυναμικού, δίνεται από τη σχέση

$$\mu_i = G_i^0 + RT \ln \alpha_i \quad (40)$$

Η οποία για αντιδράσεις στην αέρια φάση και για ιδανικές συνθήκες ιδανικών αερίων σε P^0 γίνεται:

$$\mu_i = G_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{P^0} \quad (41)$$

Ο όρος G_i^0 (ελεύθερη ενέργεια Gibbs σχηματισμού) για τα στοιχεία είναι 0 ενώ για τις ενώσεις i γράφεται $G_i^0 = \Delta G_{fi}^0$. Επίσης η πητικότητα f_i γίνεται με τη βοήθεια των συντελεστών πητικότητας γίνεται $f_i = y_i \varphi_i P$

$$f_i = y_i \varphi_i P \quad (42)$$

Οπότε με αυτές τις προσθήκες η παραπάνω εξίσωση γίνεται:

$$\mu_i = G_{fi}^0 + RT \ln \frac{y_i \varphi_i P}{P^0} \quad (43)$$

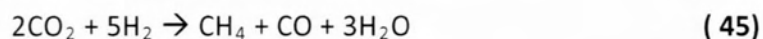
Οπότε τελικά με τον συνδυασμό όλων των παραπάνω προκύπτει η σχέση

$$\Delta G_{fi}^0 + RT \ln \frac{y_i \varphi_i P}{P^0} + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (44)$$

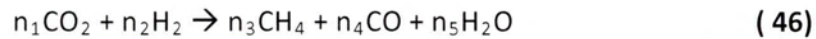
Τελικά προκύπτει ένα σύστημα εξισώσεων προερχόμενο από το ισοζύγιο μάζας αλλά και τη μέθοδο των πολλαπλασιαστών Lagrange από το οποίο μόνοι άγνωστοι είναι οι συστάσεις τις κάθε χημικής ένωσης στην κατάσταση της ισορροπίας για δεδομένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης καθώς και οι πολλαπλασιαστές Lagrange (λ).

3.4. ΑΝΑΛΥΤΙΚΟ ΠΑΡΑΔΕΓΜΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΣΥΣΤΑΣΕΩΝ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ GIBBS

Στη συνέχεια δίνεται αναλυτικά ο τρόπος υπολογισμού των συστάσεων ισορροπίας μέσω της μεθόδου που περιγράφηκε παραπάνω για την αντίδραση :



Αρχικά θεωρούμε ότι έχουμε 2 mol CO_2 και 5 mol H_2 , και ότι η αντίδραση γίνεται στους 673 K και σε ατμοσφαιρική πίεση. Όταν έχει επέλθει ισορροπία στην αντίδραση θα έχουμε



όπου n_1, n_2, n_3, n_4, n_5 ο αριθμός των mol της κάθε χημικής ένωσης στην ισορροπία. Σύμφωνα με τις παραπάνω εξισώσεις οι τιμές των A_k προσδιορίζονται από τον αριθμό των mol των αντιδρώντων και οι τιμές των α_{ik} προκύπτουν από τα στοιχεία που βρίσκονται σε κάθε χημική ένωση. Αυτά δείχνονται στον ακόλουθο πίνακα.

A_k : Αριθμός των ατομικών μαζών του στοιχείου k (C, O, H) στο σύστημα συνολικά

α_{ik} : Αριθμός των ατόμων του k στοιχείου του i μορίου

	Άνθρακας	Οξυγόνο	Υδρογόνο
	$A_C = 2$	$A_O = 4$	$A_H = 10$
CO_2	$\alpha_{\text{CO}_2,\text{C}} = 1$	$\alpha_{\text{CO}_2,\text{O}} = 2$	$\alpha_{\text{CO}_2,\text{H}} = 0$
H_2	$\alpha_{\text{H}_2,\text{C}} = 0$	$\alpha_{\text{H}_2,\text{O}} = 0$	$\alpha_{\text{H}_2,\text{H}} = 2$
CH_4	$\alpha_{\text{CH}_4,\text{C}} = 1$	$\alpha_{\text{CH}_4,\text{O}} = 0$	$\alpha_{\text{CH}_4,\text{H}} = 4$
CO	$\alpha_{\text{CO},\text{C}} = 1$	$\alpha_{\text{CO},\text{O}} = 1$	$\alpha_{\text{CO},\text{H}} = 0$
H_2O	$\alpha_{\text{H}_2\text{O},\text{C}} = 0$	$\alpha_{\text{H}_2\text{O},\text{O}} = 1$	$\alpha_{\text{H}_2\text{O},\text{H}} = 2$

Πίνακας 2 Οι συντελεστές α_{ik} για την αντίδραση $2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + 3\text{H}_2\text{O}$ [69]

Αν υποθέσουμε ότι η αντίδραση γίνεται σε ατμοσφαιρική πίεση και στους 800 Kelvin και ότι τα αέρια είναι ιδανικά τότε η Εξίσωση 44 γράφεται

$$\frac{\Delta G_{fi}^0}{RT} + \ln \frac{n_i}{\sum_i n_i} + \sum_k \frac{\lambda_k}{RT} a_{ik} = 0 \quad (47)$$

Οπότε οι 5 εξισώσεις των πέντε χημικών ενώσεων που προκύπτουν είναι :

CO_2 (1):

$$\frac{\Delta G_{f1}^0}{RT} + \ln \frac{n_1}{\sum_1 n_1} + \frac{\lambda_C}{RT} + \frac{\lambda_O}{RT} = 0 \quad (48)$$

H_2 (2):

$$\ln \frac{n_2}{\sum_i n_i} + 2 \frac{\lambda_H}{RT} = 0 \quad (49)$$

CH₄ (3):

$$\frac{\Delta G_{f3}^0}{RT} + \ln \frac{n_3}{\sum_i n_i} + \frac{\lambda_C}{RT} + \frac{4\lambda_H}{RT} = 0 \quad (50)$$

CO (4):

$$\frac{\Delta G_{f4}^0}{RT} + \ln \frac{n_4}{\sum_i n_i} + \frac{\lambda_C}{RT} + \frac{\lambda_O}{RT} = 0 \quad (51)$$

H₂O (5):

$$\frac{\Delta G_{f5}^0}{RT} + \ln \frac{n_5}{\sum_i n_i} + 2 \frac{\lambda_H}{RT} + \frac{\lambda_O}{RT} = 0 \quad (52)$$

Τα ισοζύγια των τριών στοιχείων γράφονται :

$$C : \quad n_{CH_4} + n_{CO_2} + n_{CO} = 2 \quad (53)$$

$$O : \quad n_{CO_2} + n_{CO} + n_{H_2O} = 4 \quad (54)$$

$$H : \quad n_{CH_4} + n_{H_2} + n_{H_2O} = 10 \quad (55)$$

Ως δεδομένα από τη βιβλιογραφία [71] παίρνουμε τις ελεύθερες ενέργειες σχηματισμού Gibbs του κάθε στοιχείου στις δεδομένες θερμοκρασίες (ΔG_{fi}^0).

Ισχύει επίσης ότι $RT = 8.314 \text{ J/mol}$

Αν θεωρήσουμε ότι

$$y_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad (56)$$

τότε προκύπτει ένα σύστημα 8x8 (εξισώσεις 48-55), η λύση του οποίου δίνει τις ζητούμενες συστάσεις των χημικών ενώσεων στην ισορροπία:

$$y_{H_2} = 0.1183, y_{CO} = 0.00376, y_{CO_2} = 0.1833, y_{H_2O} = 0.4644, y_{CH_4} = 0.2303$$

και τις τιμές των πολλαπλασιαστών Lagrange λ :

$$\lambda_C = 24786, \lambda_H = 180868, \lambda_O = 869415$$

3.5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΣΥΣΤΑΣΕΩΝ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ $CO_2 + H_2$

Για να ληφθούν συμπεράσματα σχετικά με τα πιθανά προϊόντα της αντίδρασης που μελετάμε θα πρέπει να επαναληφθεί η παραπάνω διαδικασία για όλη τη γκάμα θερμοκρασιών που μας ενδιαφέρει αλλά και για όλα τα προϊόντα που είναι δυνατόν να προκύψουν. Για αυτό το λόγο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης μέσω της μεθόδου της ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs για την παραγωγή μονοξειδίου του άνθρακα, υδρογονανθράκων (CH_4), αλκοολών (CH_3OH, C_2H_5OH). Πάντα λαμβάνεται υπόψη η παραγωγή νερού και ο σχηματισμός στερεού άνθρακα (C). Ειδικά ο σχηματισμός του άνθρακα παρουσιάζει ενδιαφέρον ως προς τις θερμοκρασίες και τις συνθήκες στις οποίες ευνοείται γιατί είναι από τους σημαντικότερους ανασταλτικούς παράγοντες της λειτουργίας των ηλεκτροχημικών κελιών. Ο σχηματισμός του στις ενεργές θέσεις του καταλύτη, στις οποίες πραγματοποιούνται οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, συνδέεται άμεσα με την πτώση στην απόδοση λειτουργίας των κελιών αυτών. Επειδή ο ακριβής προσδιορισμός του σχηματισμού του άνθρακα είναι περίπλοκος, έχουν βρεθεί αρκετοί τρόποι για τον καθορισμό του, με τον πιο χαρακτηριστικό να είναι ο ορισμός ενός συντελεστή σχηματισμού $\alpha_{C[72]}$.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά τα διαγράμματα με τις συστάσεις ισορροπίας διαφόρων αντιδράσεων. Η σειρά των αντιδράσεων επιλέχτηκε με τέτοιο τρόπο ώστε να γίνει όσο γίνεται κατανοητή η λειτουργία τις θερμοδυναμικής ανάλυσης, αλλά και με ποιο τρόπο επηρεάζει την ισορροπία η πρόσθεση ή η αφαίρεση συγκεκριμένων χημικών ενώσεων, που είναι το πιο πιθανό να προκύψουν και από τα πειράματα.

Ο κάθετος άξονας των διαγραμμάτων απεικονίζει την ποσοστιαία σύσταση των χημικών ενώσεων και ο οριζόντιος την θερμοκρασία. Η αρχική αναλογία των αντιδρώντων που χρησιμοποιήθηκε για όλες τις αντιδράσεις είναι

$$\frac{CO_2}{H_2} = \frac{1}{2} = \frac{33}{66} \% .$$

Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των συστάσεων ισορροπίας είναι αρχικά το EES (Engineering Equation Solver) για μια μικρή γκάμα θερμοκρασιών και στη συνέχεια το ASPEN PLUS v7.3.

Για τις πιο πλήρεις αντιδράσεις σε κάθε κατηγορία προϊόντων, δηλαδή για αυτές που λαμβάνουν υπ' όψιν τόσο την παραγωγή CO αλλά και την παραγωγή C, παρουσιάζονται και τα Διαγράμματα μετατροπής των αντιδρώντων σε κάθε θερμοκρασία αλλά και τα Διαγράμματα εκλεκτικότητας των προϊόντων που περιέχουν το στοιχείο του άνθρακα. Ως παράδειγμα για τους υπολογισμούς τους δίνονται η μετατροπή του CO₂ και η εκλεκτικότητα του CH₄ για την αντίδραση

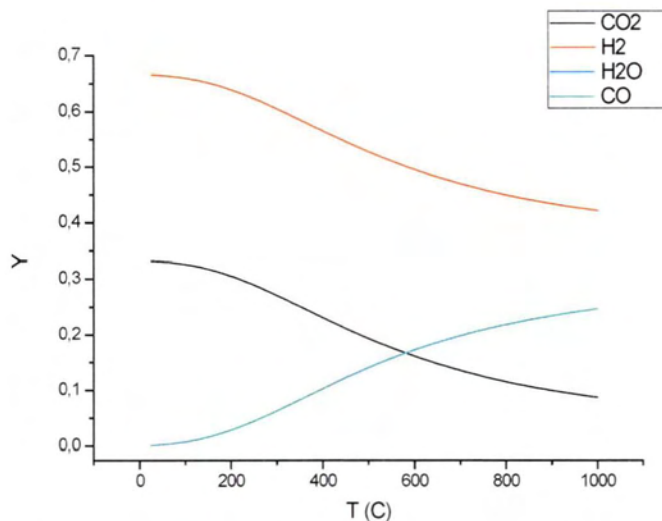
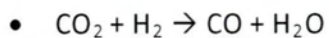


οι οποίοι είναι οι:

$$\text{Μετατροπή } CO_2 = \frac{\text{Ποσότητα } CO_2 \text{ που αντέδρασε}}{\text{Ποσότητα } CO_2 \text{ πριν την αντίδραση}} \quad (57)$$

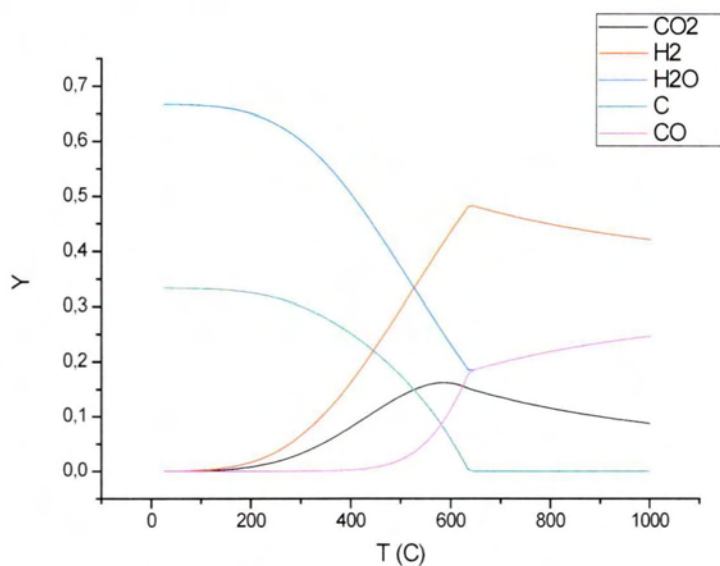
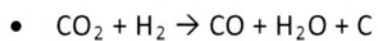
$$\text{Εκλεκτικότητα } CH_4 = \frac{\text{Ποσότητα Προϊόντος } CH_4}{\text{Άθροισμα των ποσοστών των προϊόντων}} \quad (58)$$

3.5.1. Αντιδράσεις παραγωγής μονοξειδίου του άνθρακα και μεθανίου



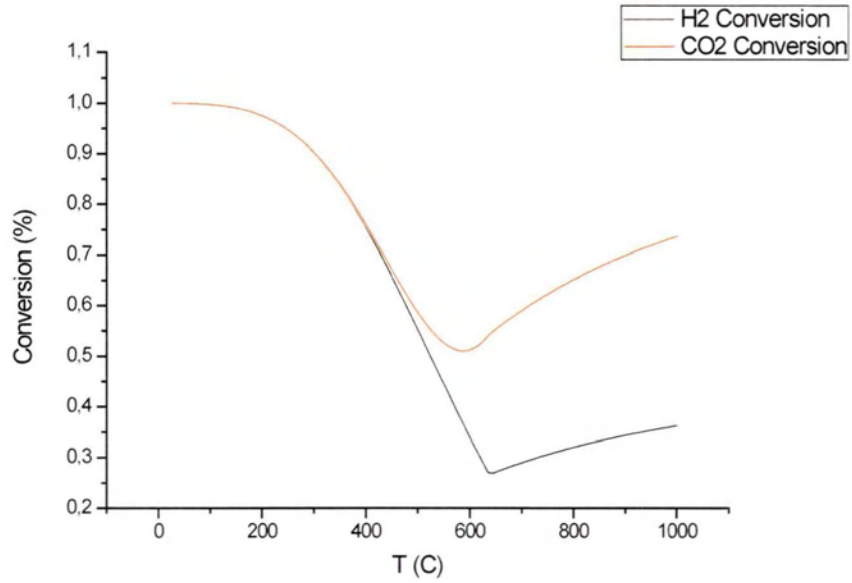
Διάγραμμα 1 Συστάσεις Ισορροπίας στη μορφή γραμμομοριακών κλασμάτων (γ_i) σε θερμοκρασίες 25 – 1000 °C για την παραγωγή $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

Στο Διάγραμμα 1 ταυτίζονται οι συστάσεις των H_2O και CO .

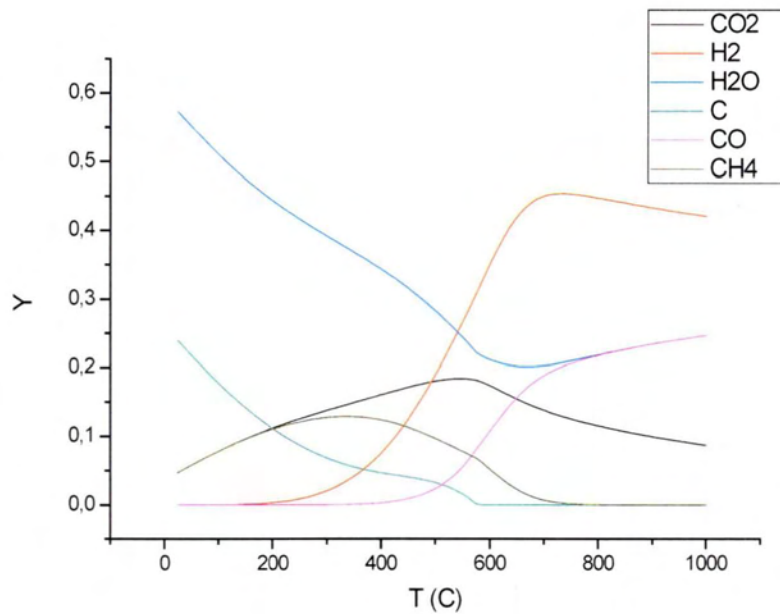


Διάγραμμα 2 Συστάσεις Ισορροπίας στη μορφή γραμμομοριακών κλασμάτων (γ_i) σε θερμοκρασίες 25 – 1000 °C για την παραγωγή $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{C}$

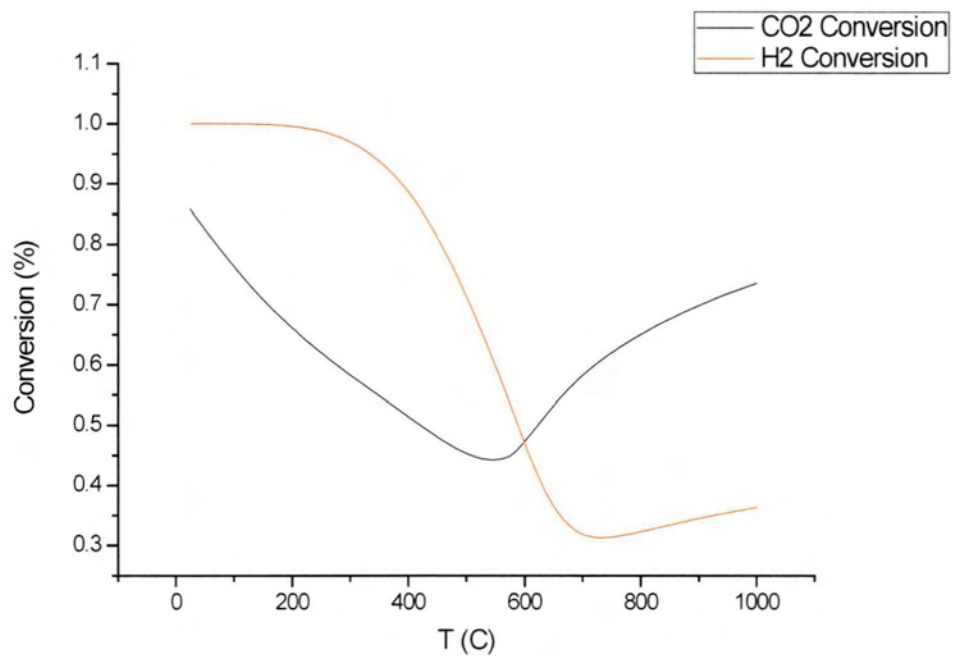
Στο Διάγραμμα 2 η συστάσεις ισορροπίας των H₂O και CO μετά τους 650 °C ταυτίζονται.



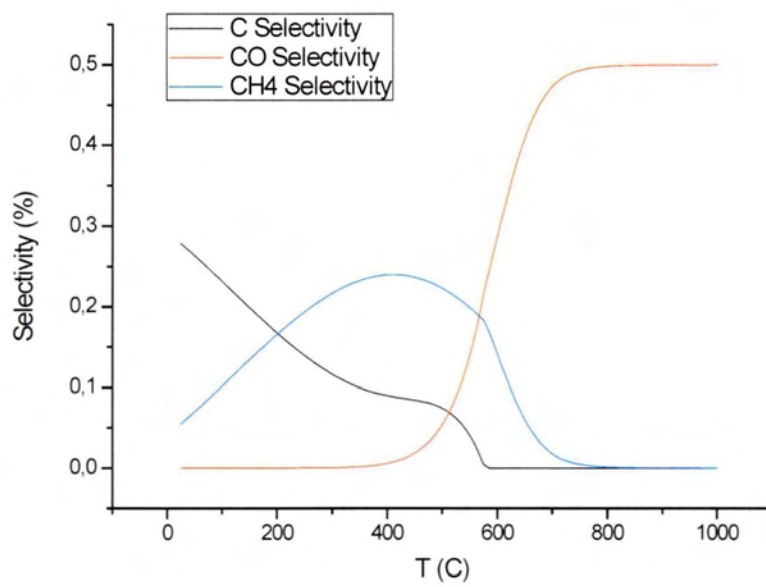
Διάγραμμα 3 Μετατροπή των CO₂ και H₂ (με βάση το Διάγραμμα 2)



Διάγραμμα 4 Συστάσεις Ισορροπίας στη μορφή γραμμομοριακών κλασμάτων (γ_i) σε θερμοκρασίες 25 – 1000 °C για την παραγωγή CO + H₂O + CH₄ + C

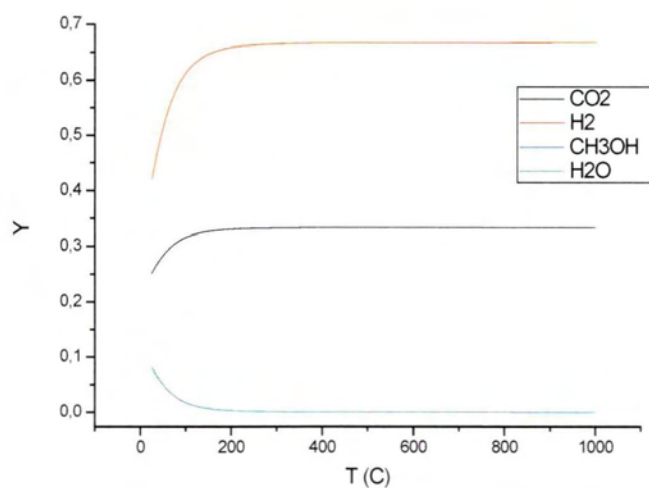
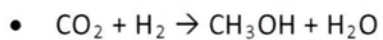


Διάγραμμα 5 Μετατροπή των CO₂ και H₂ (με βάση το Διάγραμμα 4)



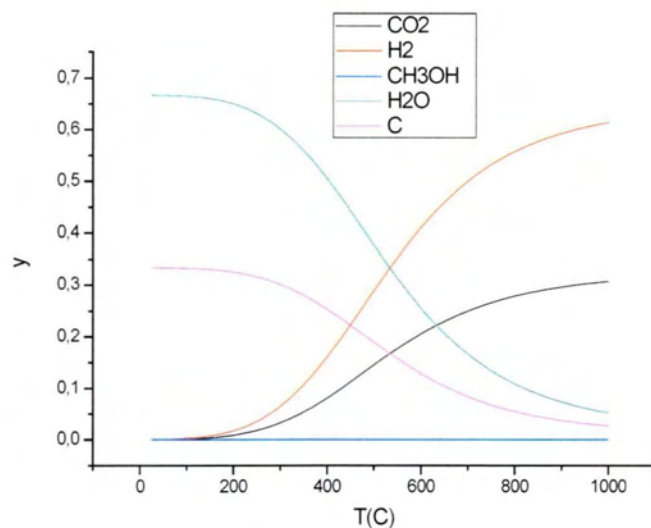
Διάγραμμα 6 Εκλεκτικότητα για παραγωγή CO + H₂O + CH₄ + C από CO₂ + H₂

3.5.2. Αντιδράσεις παραγωγής μεθανόλης

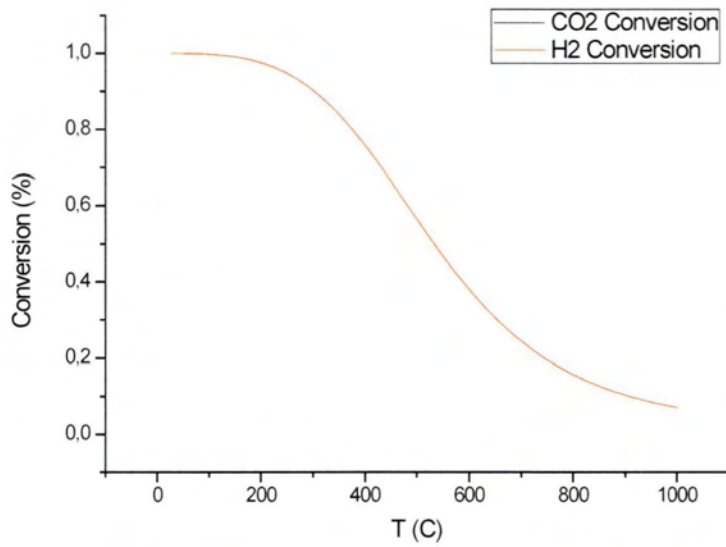


Διάγραμμα 7 Συστάσεις Ισορροπίας στη μορφή γραμμομοριακών κλασμάτων (y_i) σε θερμοκρασίες 25 – 1000 °C για την παραγωγή $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

Στο Διάγραμμα (7) το γραμμομοριακό κλάσμα της μεθανόλης ταυτίζεται με αυτό του νερού.

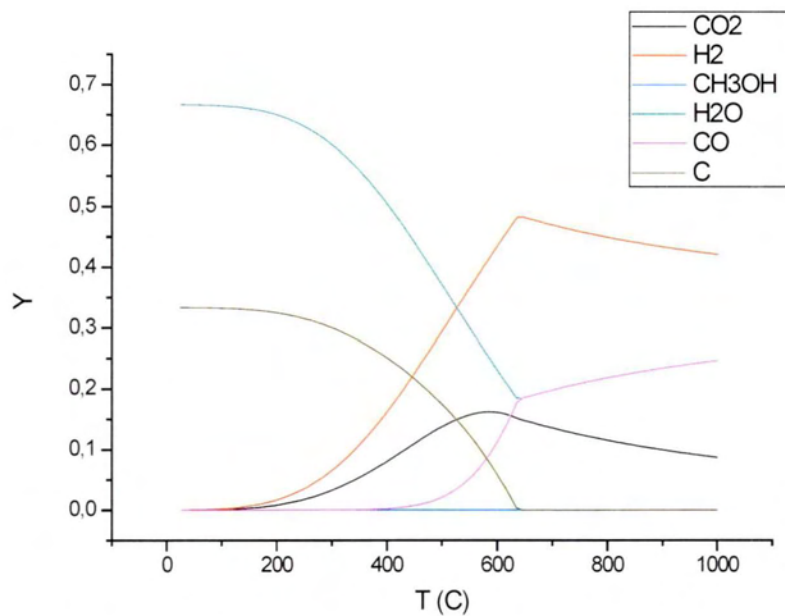
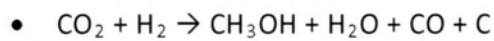


Διάγραμμα 8 Συστάσεις Ισορροπίας στη μορφή γραμμομοριακών κλασμάτων (y_i) σε θερμοκρασίες 25 – 1000 °C για την παραγωγή $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{C}$

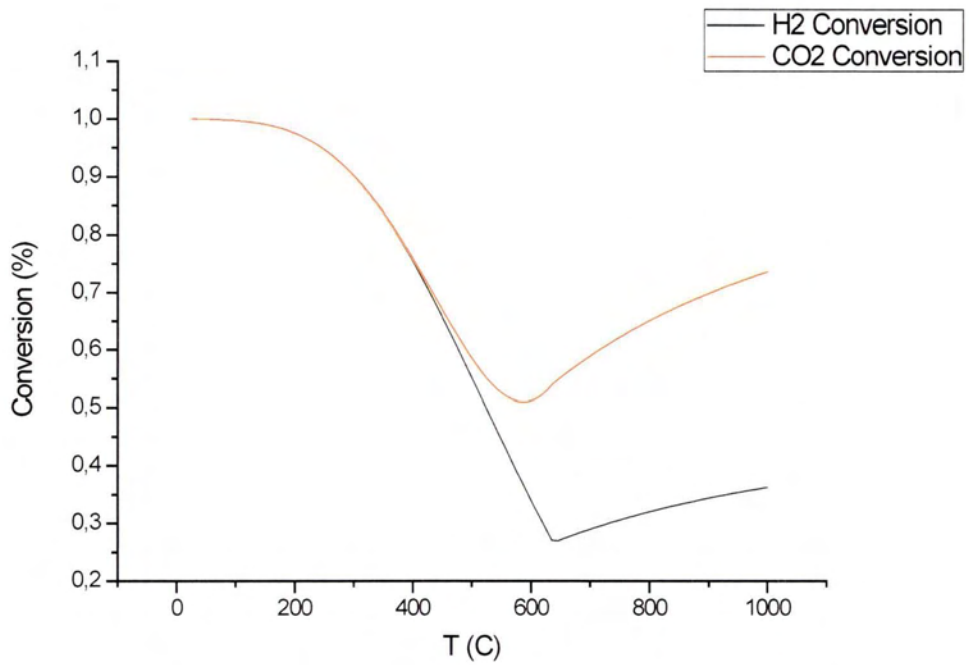


Διάγραμμα 9 Μετατροπή των CO₂ και H₂ (με βάση το Διάγραμμα 8)

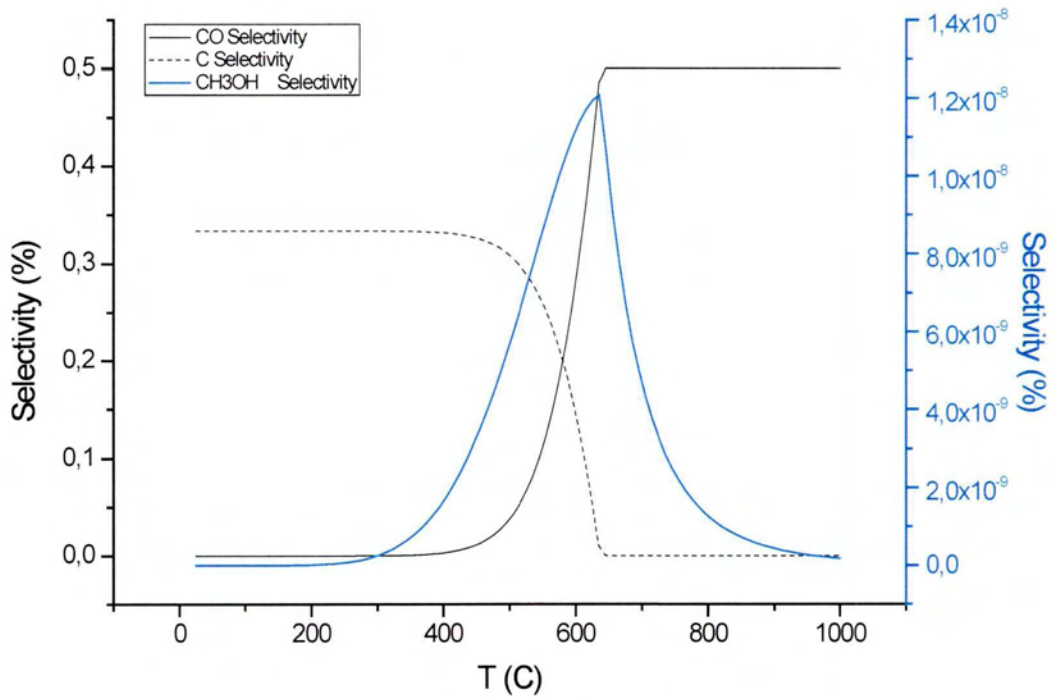
Στο διάγραμμα φαίνεται ότι οι μετατροπή του CO₂ και του H₂ ταυτίζονται για όλες τις θερμοκρασίες.



Διάγραμμα 10 Συστάσεις Ισορροπίας στη μορφή γραμμομοριακών κλασμάτων (γ_i) σε θερμοκρασίες 25 – 1000 °C για την παραγωγή CO + H₂O + CH₃OH + C

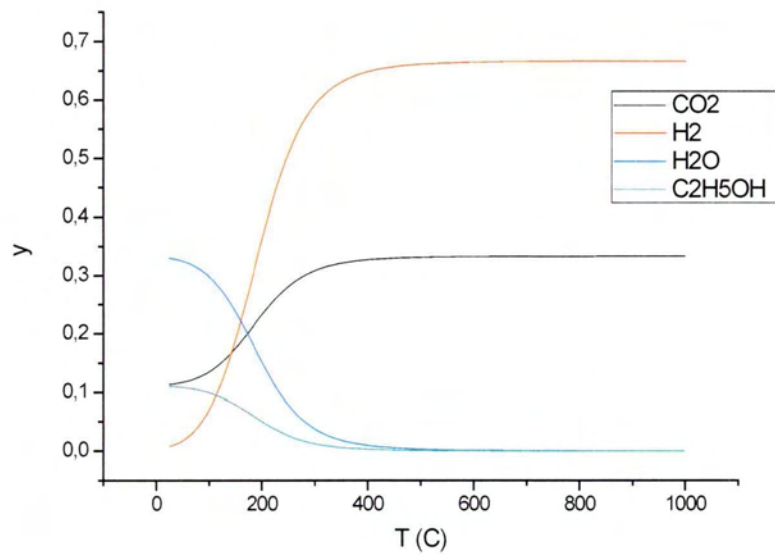
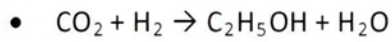


Διάγραμμα 11 Μετατροπή των CO₂ και H₂ (με βάση το Διάγραμμα 10)

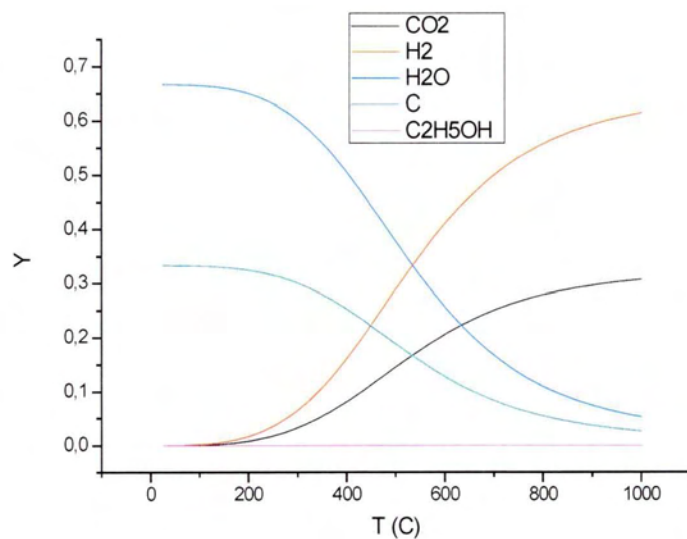
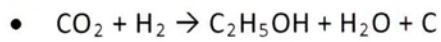


Διάγραμμα 12 Εκλεκτικότητα των CO, C, CH₃OH όταν το σύστημα περιέχει τις ενώσεις του Διαγράμματος 10

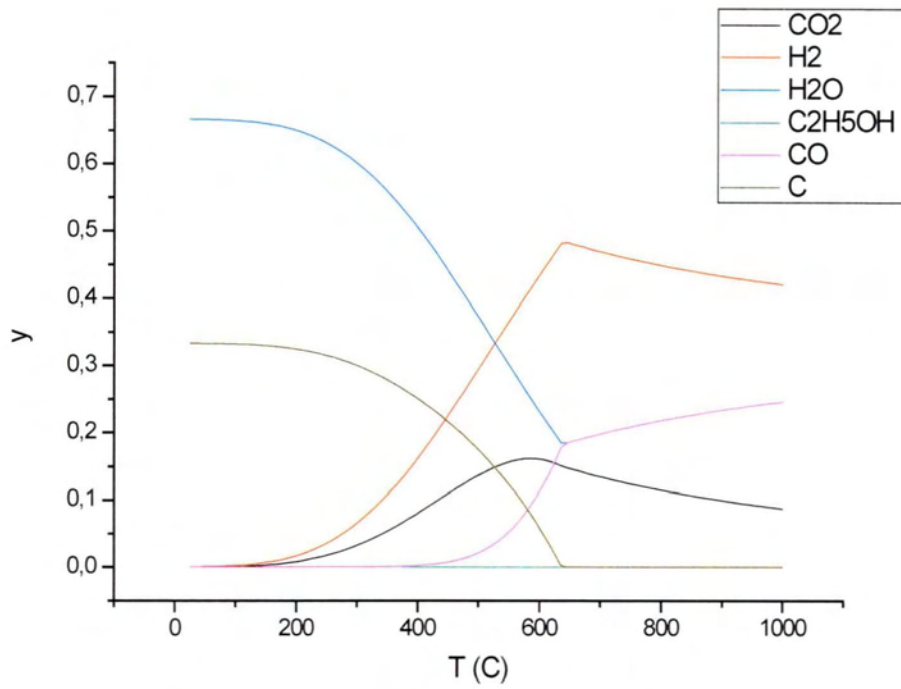
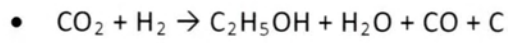
3.5.3. Αντιδράσεις παραγωγής αιθανόλης



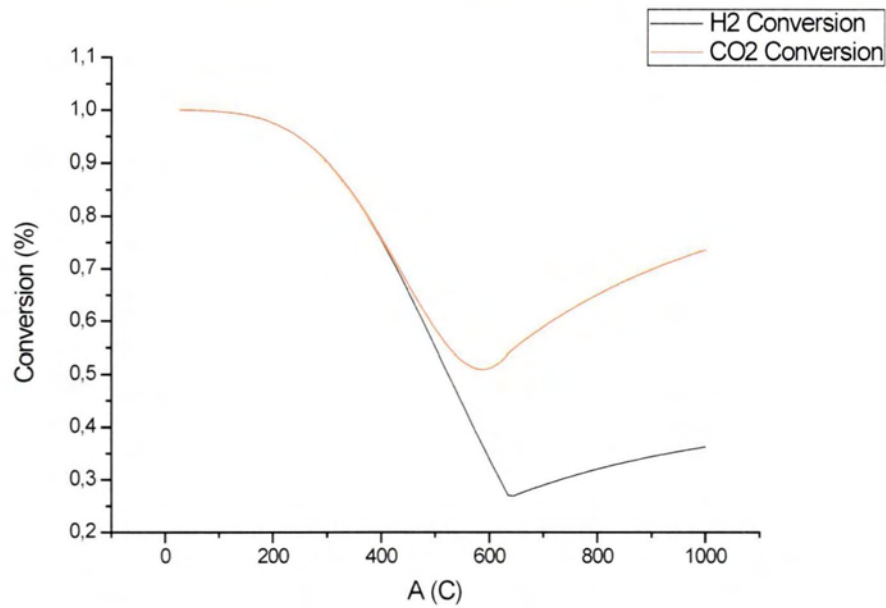
Διάγραμμα 13 Συστάσεις Ισορροπίας στη μορφή γραμμομοριακών κλασμάτων (y_i) σε θερμοκρασίες 25 – 1000 °C για την παραγωγή $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$



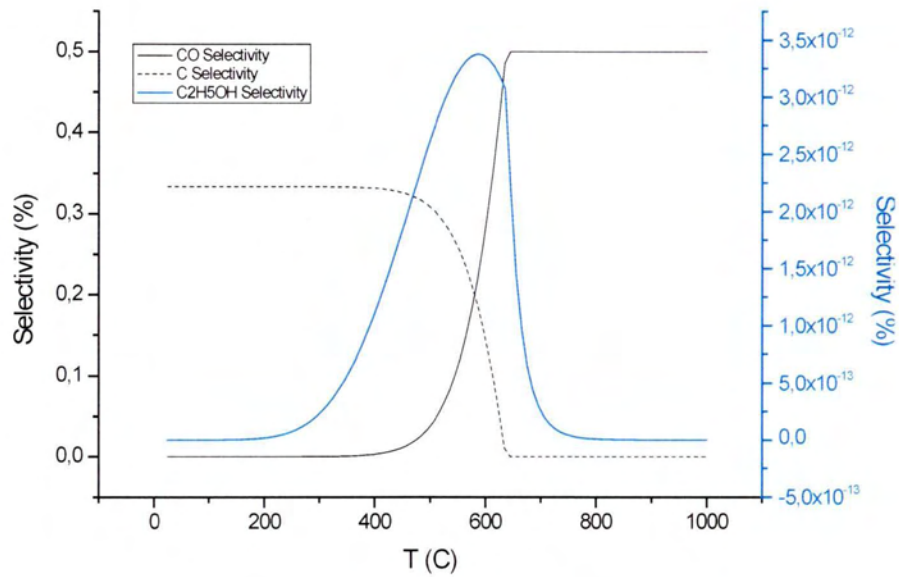
Διάγραμμα 14 Συστάσεις Ισορροπίας στη μορφή γραμμομοριακών κλασμάτων (y_i) σε θερμοκρασίες 25 – 1000 °C για την παραγωγή $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{C}$



Διάγραμμα 15 Συστάσεις Ισορροπίας στη μορφή γραμμομοριακών κλασμάτων (γ_i) σε θερμοκρασίες 25 – 1000 °C για την παραγωγή $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}$

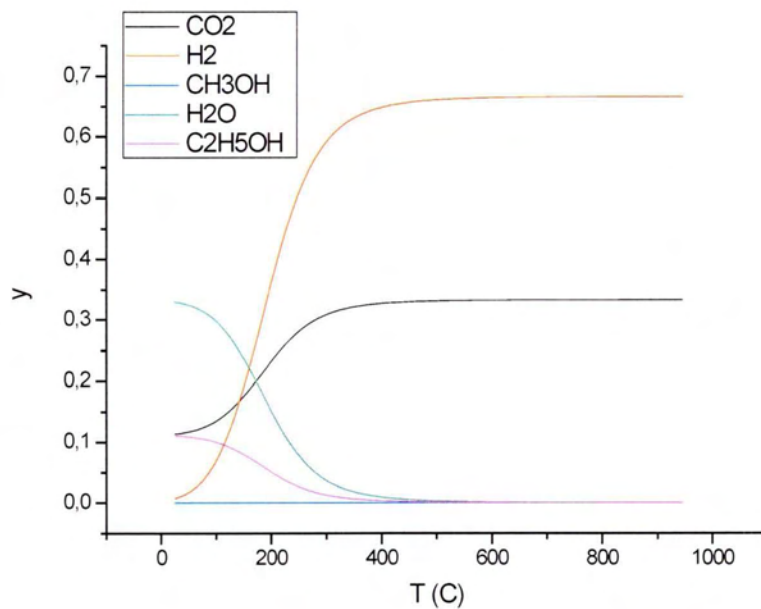
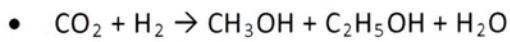


Διάγραμμα 16 Μετατροπή των CO_2 και H_2 (με βάση το Διάγραμμα 15)

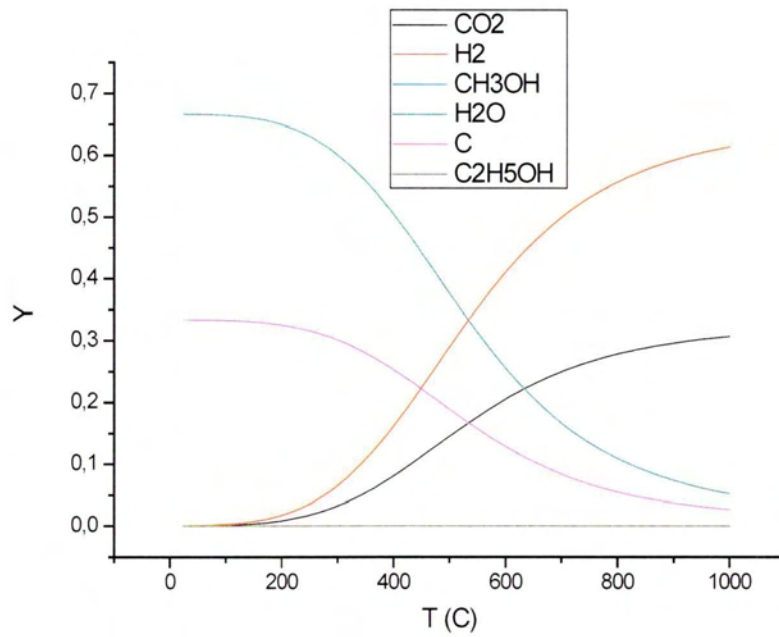
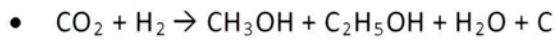


Διάγραμμα 17 Εκλεκτικότητα των CO, C, C₂H₅OH όταν το σύστημα περιέχει τις ενώσεις του Διαγράμματος 15

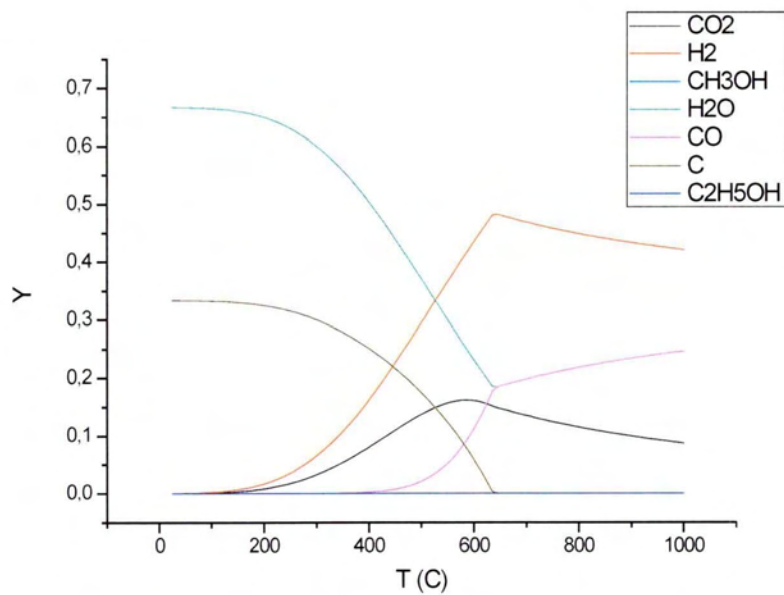
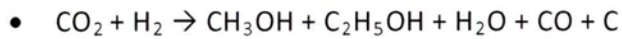
3.5.4. Αντιδράσεις παραγωγής μεθανόλης και αιθανόλης



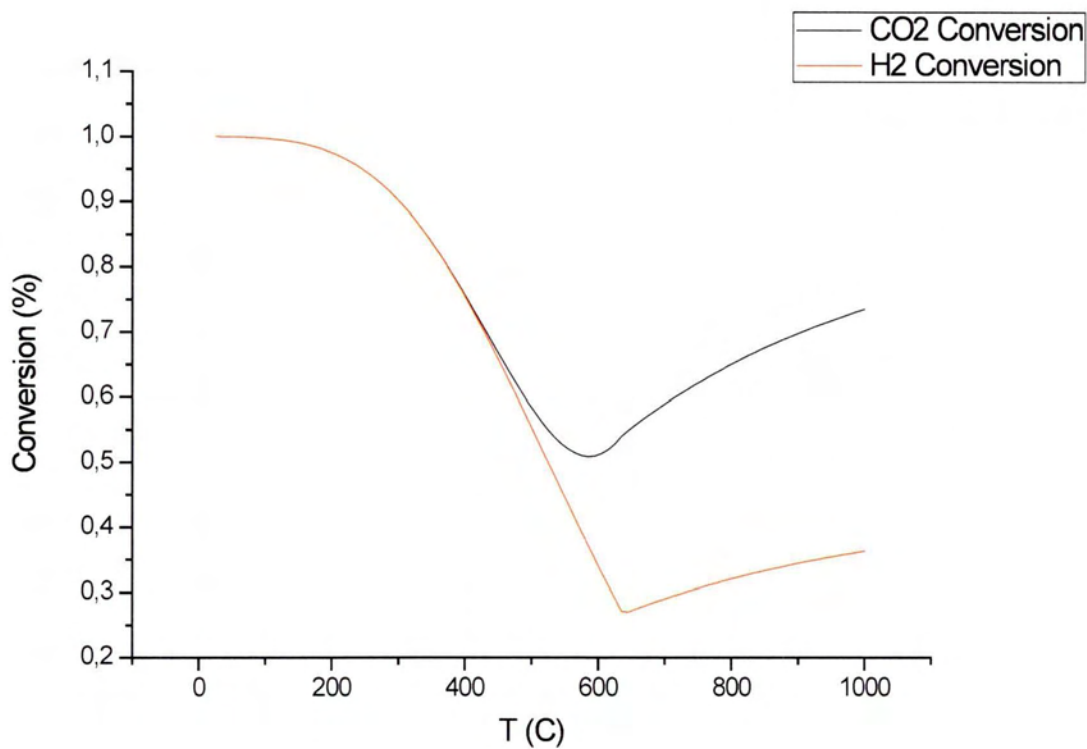
Διάγραμμα 18 Συστάσεις Ισορροπίας στη μορφή γραμμομοριακών κλασμάτων (γ_i) σε θερμοκρασίες 25 – 1000 °C για την παραγωγή C₂H₅OH + CH₃OH + H₂O



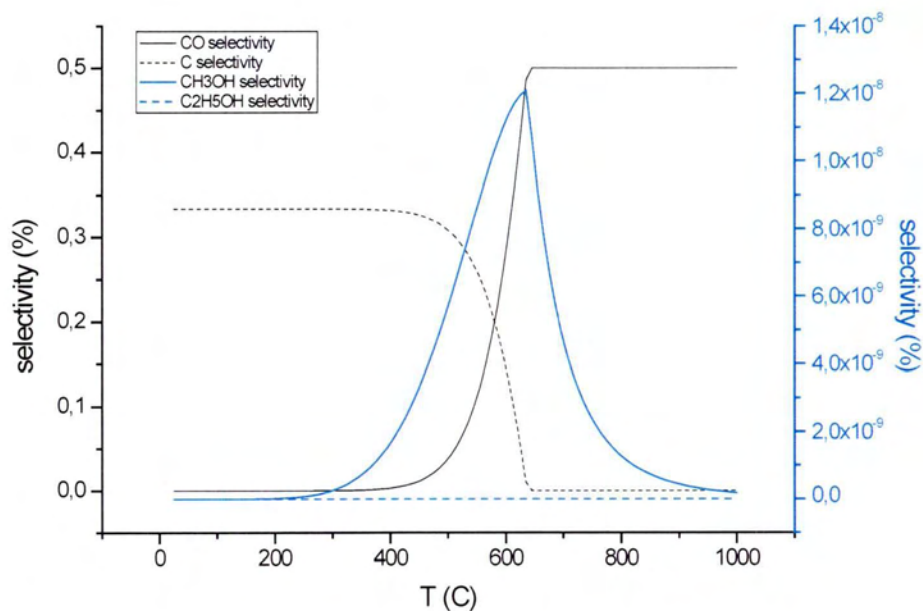
Διάγραμμα 19 Συστάσεις Ισορροπίας στη μορφή γραμμομοριακών κλασμάτων (γ_i) σε θερμοκρασίες 25 – 1000 °C για την παραγωγή $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{C}$



Διάγραμμα 20 Συστάσεις Ισορροπίας στη μορφή γραμμομοριακών κλασμάτων (γ_i) σε θερμοκρασίες 25 – 1000 °C για την παραγωγή $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{C}$



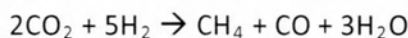
Διάγραμμα 21 Μετατροπή των CO₂ και H₂ (με βάση το Διάγραμμα 20)



Διάγραμμα 22 Εκλεκτικότητα των CO, C, CH₃OH, CH₃OH όταν το σύστημα περιέχει τις ενώσεις του Διαγράμματος 20

3.6. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΔΥΟ ΜΕΘΟΔΩΝ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Για τη σύγκριση των δύο μεθόδων θερμοδυναμικής ανάλυσης επιλέγεται η αντίδραση παραγωγής μεθανίου, μονοξειδίου και νερού:



Η μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε για να βρεθούν οι συστάσεις ισορροπίας μέσω της ελαχιστοποίησης της ενέργειας Gibbs του συστήματος αναλύθηκε παραπάνω για μία συγκεκριμένη θερμοκρασία και σε ατμοσφαιρική πίεση. Αν επαναληφθεί η ίδια λύση για ένα εύρος θερμοκρασιών τότε προκύπτει το Διάγραμμα (4).

Εδώ αναλύεται η μεθοδολογία που θα ήταν απαραίτητο να ακολουθηθεί αν χρησιμοποιούσαμε τη μέθοδο των σταθερών ισορροπίας της αντίδρασης k [73] και συγκρίνονται τα αποτελέσματα σε σχέση με την πρώτη μέθοδο.

3.6.1. Περιγραφή της μεθόδου των σταθερών ισορροπίας της αντίδρασης (K)

Η μεταβολή της πρότυπης ενέργειας Gibbs μιας αντίδρασης, ΔG° σχετίζεται με την σταθερά ισορροπίας K με την εξίσωση:

$$\Delta G^\circ = \sum v_i G_i^\circ = -RT \ln K \quad (59)$$

Η γενική έκφραση της ΔH° δίνεται από την σχέση:

$$\Delta H^\circ = J + \int \Delta C_p^\circ dT \quad (60)$$

όπου το J είναι μια άλλη σταθερά ολοκλήρωσης. Όταν κάθε $C_{p,i}^\circ$ δίνεται από την σχέση $C_p^{ig} = R(A + BT + CT^2 + DT^{-2})$, τότε προκύπτει η εξίσωση:

$$\frac{\Delta H^\circ}{R} = \frac{J}{R} + (\Delta A)T + \frac{\Delta B}{2}T^2 + \frac{\Delta C}{3}T^3 - \frac{\Delta D}{T} \quad (61)$$

Αντικαθιστώντας αυτή την εξίσωση στην (...) και ολοκληρώνοντας έχουμε:

$$\ln K = \frac{-J}{RT} + \Delta A \ln T + \frac{\Delta B}{2} T + \frac{\Delta C}{6} T^2 + \frac{\Delta D}{2T^2} + I \quad (62)$$



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -123481 \text{ J/mol}$$

Από τη βιβλιογραφία [71] παίρνουμε τα δεδομένα :

$$\Delta A = -11.671$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -123481 \text{ J/mol}$$

$$\Delta B = 9.788 \times 10^{-3}$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -84627 \text{ J/mol}$$

$$\Delta C = -2.164 \times 10^{-6}$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -84627 \text{ J/mol}$$

$$\Delta D = 2.231 \times 10^5$$

Με χρήση των παραπάνω σχέσεων οδηγούμαστε στην τελική που εκφράζει την σταθερά ισορροπίας K σε σχέση με το T :

$$\ln K = -\frac{11040.1104}{T} - 11.671 \ln T + (4.894 \times 10^{-3})T - (0.361 \times 10^{-6})T^2 + \frac{111550}{T^2} + 60.9263 \quad (63)$$

Πίνακας των K μετά από υπολογισμούς :

T	K
673	110.8698976
723	18.61828982
773	3.845922125
823	0.94340784
873	0.267372756
923	0.085667062
973	0.030493465

Πίνακας 3 Σταθερές ισορροπίας της αντίδρασης $2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + 3\text{H}_2\text{O}$

Σύμφωνα με τον νόμο του Hess η παραπάνω αντίδραση μπορεί να διασπαστεί σε δύο επιμέρους αντιδράσεις, τις



Αυτό αποδεικνύεται και με το ενεργειακό ισοζύγιο καθώς

$$\Delta H_{298}^0 = -164647 + 41166 = -123481 \text{ J/mol}$$

Για την μελέτη των δύο επιμέρους αντιδράσεων θεωρώ δύο επιμέρους k , k_1 και k_2 για την πρώτη και δεύτερη αντίδραση αντίστοιχα. Ο πίνακας 4 δείχνει τον αριθμό των mol που αντιδρούν για τις αντιδράσεις 1 και 2 αντίστοιχα.

	CO_2	H_2	CO	CH_4	H_2O
k_1	-x	-x	x	0	x
k_2	-e	-4e	0	e	2e

Πίνακας 4 Αριθμός mol που αντιδρούν για την αντίδραση του παραδείγματος

Ο συνολικός αριθμός των mol κάθε χημικής ένωσης στην ισορροπία για τη σύνθετη αντίδραση η οποία αποτελεί το άθροισμα των άλλων δύο είναι αντίστοιχα το αλγεβρικό άθροισμα των αρχικών mol κάθε ένωσης μείον αυτά που αντέδρασαν και από τις δύο αντιδράσεις. Συγκεκριμένα:

$$n_{\text{CO}_2}: 2-x-e \quad (66)$$

$$n_{\text{H}_2}: 5-x-e \quad (67)$$

$$n_{\text{CO}}: x \quad (68)$$

$$n_{\text{CH}_4}: e \quad (69)$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}}: x+2e \quad (70)$$

$$n_{\text{total}}: 7-2e \quad (71)$$

Και τα γραμμομοριακά κλάσματα δίνονται :

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{total}}}, y_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{total}}}, y_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{total}}}, y_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{total}}}, y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{total}}}$$

$$\sum y_i = 1$$

Με βάση τον αριθμό των mol που αντιδρούν ορίζονται τα k_1 και k_2 ως:

$$K_1 = \frac{y_{\text{CO}} \times y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{CO}_2} \times y_{\text{H}_2}} = \frac{x(x+2e)}{(2-x-e)(5-x-4e)} \quad (72)$$

$$K_2 = \frac{y_{\text{CH}_4} \times y_{\text{H}_2\text{O}}^2}{y_{\text{CO}_2} \times y_{\text{H}_2}^4} = \frac{e(x+2e)^2(7-2e)^2}{(2-x-e)(5-x-4e)^4} \quad (73)$$

Τα K_1 και K_2 στους 400°C (673 K) είναι εύκολα να προσδιοριστούν και είναι:

$$k_1 = 0.903856$$

$$k_2 = 1371.265533$$

Οπότε από το σύστημα 2×2 που προκύπτει παίρνουμε

$$x = 0.2$$

$$e = 1.1$$

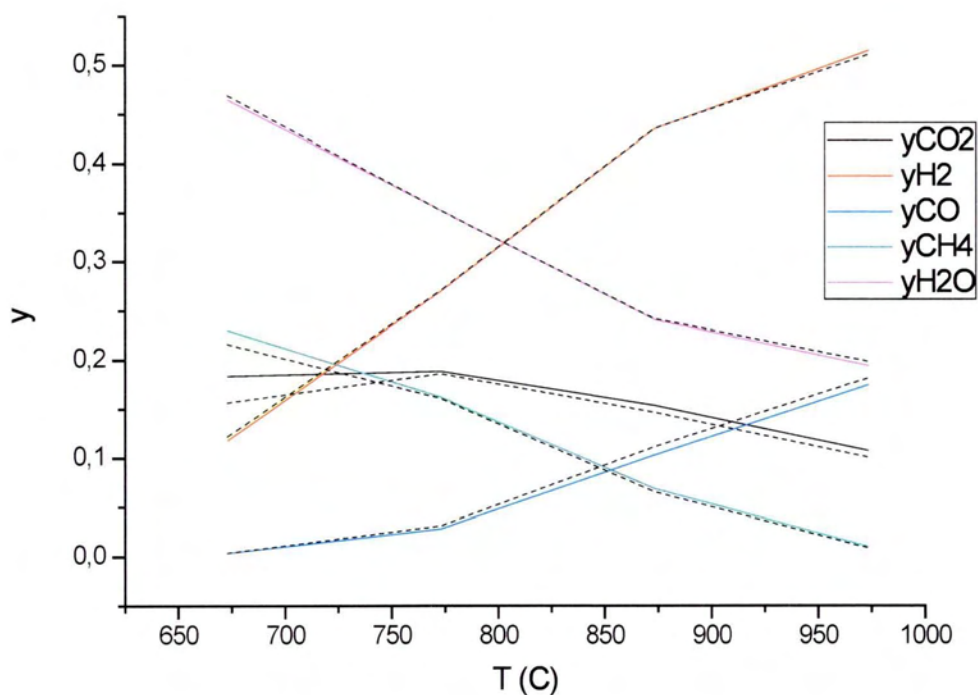
Με αντικατάσταση αυτών των τιμών στα γραμμομοριακά κλάσματα προκύπτουν οι τιμές:

$$y_{\text{CO}_2} = 0,156, y_{\text{H}_2} = 0,12, y_{\text{CO}} = 0,0376, y_{\text{CH}_4} = 0,22, y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,468$$

Επαναλαμβάνοντας αυτή τη διαδικασία για περισσότερες θερμοκρασίες προκύπτουν οι τιμές του παρακάτω πίνακα. Σε αυτόν τον πίνακα έχουν επίσης τοποθετηθεί για σύγκριση οι τιμές που προέκυψαν από τη μέθοδο της ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs. Όπως φαίνεται από αυτόν τον πίνακα αλλά και από το Διάγραμμα 23 οι τιμές έχουν πολύ μικρή απόκλιση, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μέθοδος Gibbs είναι εξίσου αξιόπιστη.

T	yCO2	yCO2	yH2	yH2	yCO	yCO	yCH4	yCH4	yH2O	yH2O
(Kelvin)	K	Gibbs	K	Gibbs	K	Gibbs	K	Gibbs	K	Gibbs
673	0.1563	0.1833	0.1220	0.1183	0.036	0.0376	0.2160	0.2303	0.4688	0.4644
773	0.1858	0.1885	0.2704	0.27	0.0310	0.02785	0.1605	0.1619	0.3520	0.3517
873	0.1466	0.1535	0.4352	0.4348	0.1110	0.1028	0.0653	0.0687	0.2417	0.2402
973	0.1007	0.1072	0.5107	0.5145	0.1812	0.1743	0.0086	0.00992	0.1986	0.1941

Πίνακας 5 Γραμμομοριακά κλάσματα της αντίδρασης $2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + 3\text{H}_2\text{O}$



Διάγραμμα 23 Γραμμομοριακά κλάσματα συναρτήσει της θερμοκρασίας για την αντίδραση $2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + 3\text{H}_2\text{O}$ και για τις 2 μεθόδους. Με διακεκομμένες η μέθοδος Gibbs και με συνεχείς η μέθοδος με τις σταθερές ισορροπίας.

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΥΣΚΕΥΗ - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ - **ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**

4.1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΥΣΚΕΥΗ - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

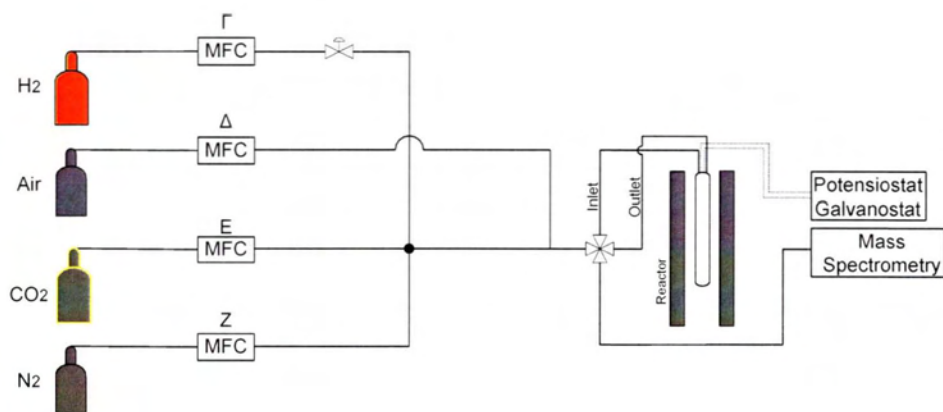
4.1.1. Γενική Περιγραφή Πειράματος

Στο τμήμα αυτό γίνεται περιγραφή της πειραματικής συσκευής και του αντιδραστήρα καθώς επίσης και των υπολοίπων οργάνων ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν στις πειραματικές μετρήσεις.

Αρχικά έγινε ο σχεδιασμός και η κατασκευή της κατάλληλης πειραματικής διάταξης, ορίστηκε ο τρόπος στήριξης του ιοντικού αγωγού - ηλεκτρολύτη που διαθέτει τη μορφή κυκλικού δίσκου - πελλέτας με τα ηλεκτρόδια από σύρμα αργύρου (Ag) ώστε να υπάρχει η δυνατότητα πρόσβασης του αερίου μίγματος μοιόμορφα και από τις δύο πλευρές του.

Η πειραματική διάταξη της οποίας το διάγραμμα ροής φαίνεται στο Σχήμα 22, αποτελείται από ένα σύστημα μειωτήρων πίεσης, βανών και ρυθμιστών ροής μάζας που χρησιμοποιείται για την παρασκευή και τον καθορισμό της ροής και της σύστασης των αέριων μιγμάτων που στέλνονται μέσα στον αντιδραστήρα. Το σύστημα αυτό παρουσιάζεται σχετικά απλοποιημένο στο Σχήμα 22 όπου δίνονται μόνο τα κύρια στοιχεία του. Το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα οδηγείται στον απαγωγό είτε απευθείας, είτε αφού σταλεί σε ένα ροόμετρο φυσαλίδας για τη βαθμονόμηση και τον έλεγχο της λειτουργίας των ρυθμιστών ροής μάζας, ή σε σύστημα ανάλυσης που μπορεί να κάνει ποιοτική και ποσοτική ανάλυση στο ρεύμα εξόδου. Σύμφωνα με το Σχήμα 22 η πειραματική διάταξη αποτελείται από τα εξής:

- I) το σύστημα ρύθμισης και ελέγχου των αντιδρώντων αερίων
- II) τον αντιδραστήρα και
- III) το σύστημα ανάλυσης αντιδρώντων και προϊόντων.



Σχήμα 22 Διάγραμμα ροής (flowchart)

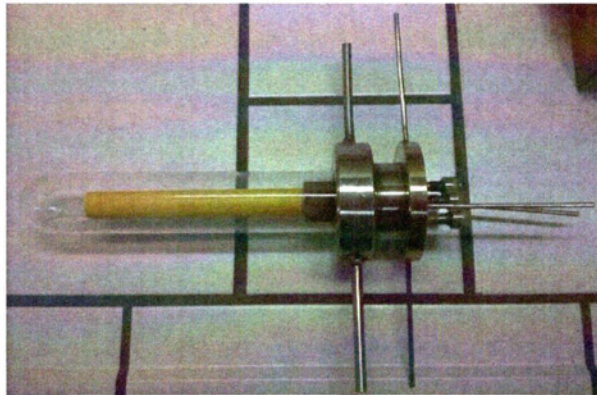
I) Σύστημα ρύθμισης και ελέγχου των αντιδρώντων

Η ροή και η σύσταση του επιθυμητού αερίου μίγματος που στέλνεται στον αντιδραστήρα ρυθμίζεται από ένα σύστημα μειωτήρων πίεσης, βανών και ηλεκτρονικών ρυθμιστών ροής μάζας. Τα αέρια αντιδρώντα αναμιγνύονται και διοχετεύονται στον αντιδραστήρα μέσω μιας τετράοδης βαλβίδας. Η διάταξη δίνει επίσης τη δυνατότητα παράκαμψης του αερίου (bypass), όταν κάτι τέτοιο είναι επιθυμητό. Η συνολική παροχή των αντιδρώντων, ανάλογα με τις ανάγκες του πειράματος, κυμάνθηκε μεταξύ $50-750 \text{ cm}^3/\text{min}$. Σε ολόκληρο το σύστημα ροής χρησιμοποιήθηκε σωλήνας από ανοξείδωτο χάλυβα διαμέτρου $1/8 \text{ inch}$. Τα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι το υδρογόνο, το διοξείδιο του άνθρακα, ο συνθετικός αέρας και ως φέρων αέριο χρησιμοποιήθηκε το άζωτο. Όλες οι μετρήσεις έγιναν σε συνολική πίεση 1 atm στον αντιδραστήρα.

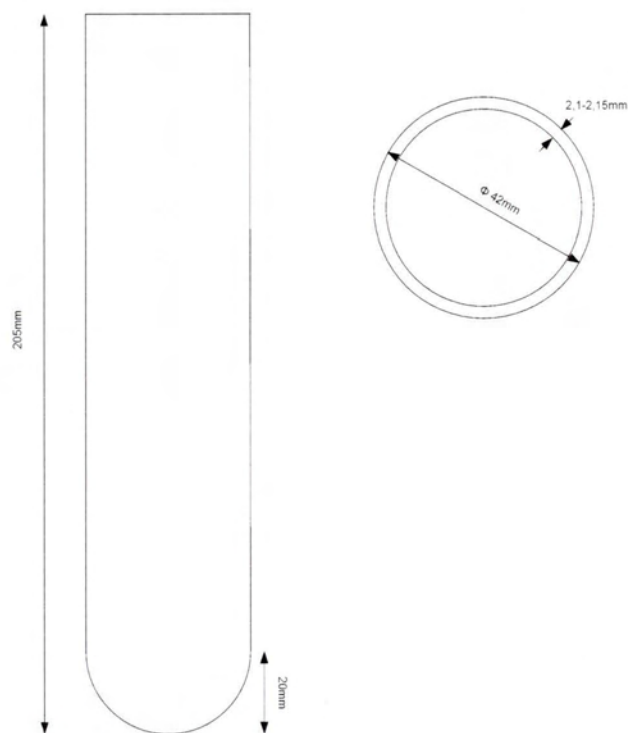
II) Αντιδραστήρας

Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε βασίστηκε σε τροποποίηση ενός υπάρχοντος αντιδραστήρα διπλού θαλάμου (double-chamber reactor) Σχήμα 23 ο οποίος μετατράπηκε σε μονού θαλάμου (single-chamber reactor) διατηρώντας τις ίδιες εξωτερικές διαστάσεις Σχήμα 24 και αφαιρώντας τον εσωτερικό θάλαμο οποίος είναι ένας σωλήνας YSZ. Για την πελλέτα YSZ εφαρμόστηκε ο τρόπος

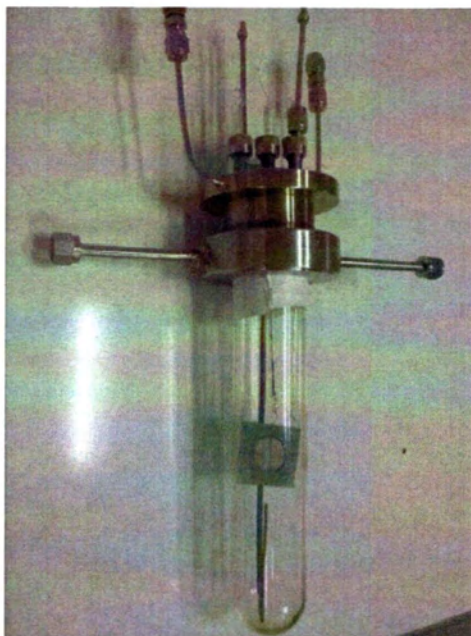
στήριξης που φαίνεται στο Σχήμα 26 χρησιμοποιώντας ως βάση αδρανές υλικό από μίκα και ηλεκτρόδια από σύρμα αργύρου.



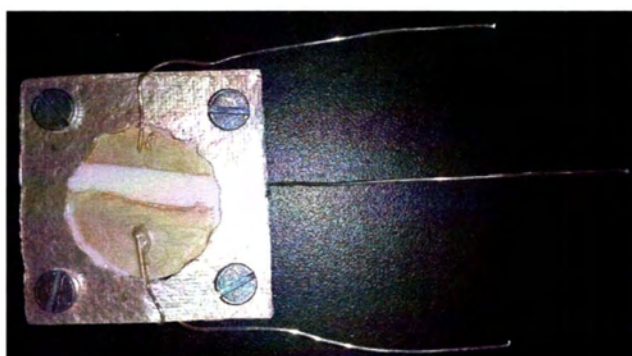
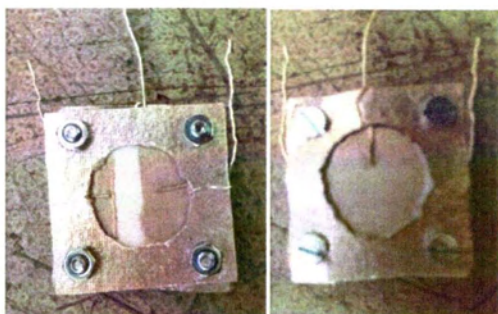
Σχήμα 23 Αντιδραστήρας διπλού θαλάμου (double-chamber reactor)



Σχήμα 24 Σχηματική αναπαράσταση και διαστάσεις σωλήνα χαλαζία (Quartz).



Σχήμα 25 Αντιδραστήρας μονού θαλάμου συνεχούς ροής με μεταλλικό.



Σχήμα 26 Βάση στήριξης της πελλέτας από αδρανές υλικό μίκας.

Πιο συγκεκριμένα ο αντιδραστήρας διαθέτει ανοξείδωτη μεταλλική κεφαλή αντιδραστήρα η οποία χρησιμεύει στην στήριξη του σωλήνα χαλαζία που γίνεται με

μεταλλικό περικόχλιο και πολυμερικό δακτύλιο υψηλής θερμοκρασίας, στην στήριξη της πελλέτας μέσα στο σωλήνα αλλά και στην πρόσβαση των ηλεκτροδίων, τα οποία εφάπτονται στην πελλέτα, για τη μέτρηση και εφαρμογή ρεύματος ή δυναμικού. Η ψύξη της κεφαλής του αντιδραστήρα επιτυγχάνεται με ροή νερού που ρέει στο εσωτερικό του μεταλλικού περικοχλίου κατά τη διάρκεια της θέρμανσης του αντιδραστήρα ώστε η θερμοκρασία στην περιοχή αυτή να μην υπερβαίνει τους 50 °C. Το συγκεκριμένο σύστημα προσεγγίζει έναν αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας πλήρους ανάμιξης (C.S.T.R.). Αυτό εξασφαλίζεται από την θέση του μεταλλικού φυσητήρα που χρησιμεύει για την είσοδο του αερίου στο εσωτερικό του αντιδραστήρα με πίεση και βρίσκεται περίπου 1 cm κάτω από την πελλέτα στο κάτω τμήμα του σωλήνα χαλαζία Σχήμα 25. Με αυτόν τον τρόπο εξασφαλίζεται η συνεχής επαφή του συστήματος M//ηλεκτρολύτη//M, όπου M=μεταλλικός καταλύτης, με το αέριο μίγμα.

Η πειραματική διάταξη εκτός από τα στοιχεία που περιγράφονται παραπάνω περιλαμβάνει επίσης ένα κεραμικό φούρνο για θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες, έναν αυτομετασχηματιστή Variac, όπου τοποθετείται για να θερμαίνεται ο αντιδραστήρας μέσω της τάσης που παρέχει στην αντίσταση του φούρνου. Η θερμοκρασία ρυθμίζεται από ένα θερμοστοιχείο τύπου K και ελέγχεται από έναν PD ρυθμιστή. Το θερμοστοιχείο βρίσκεται τοποθετημένο περίπου 1 cm από την επιφάνεια της πελλέτας.

III) Σύστημα Ανάλυσης των Αντιδρώντων και των Προϊόντων

i) Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των αντιδρώντων

Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των αντιδρώντων και των προϊόντων δεν έγινε στα πλαίσια αυτής της εργασίας αλλά προορίζεται να γίνει στη συνέχεια με τη χρήση του Φασματογράφου Μάζας (Mass Spectrometry) Omnistar Balzer. Η μέθοδος της φασματομετρίας μάζας είναι μία μέθοδος που θα χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των προϊόντων από την αντίδραση της υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα. Η συγκεκριμένη μέθοδος περιλαμβάνει την παραγωγή ιόντων σε αέρια φάση από τα μόρια ενός αερίου δείγματος και στη

συνέχεια το διαχωρισμό τους σύμφωνα με το λόγο της μάζας m , προς το φορτίο τους e (m/e). Από τη μέτρηση της μάζας του ιονιζόμενου μορίου προκύπτει το μοριακό του βάρος και από τα διάφορα θραύσματα του μορίου που ταυτοποιούμε, προκύπτουν βασικά συμπεράσματα ως προς τη δομή της ένωσης που αναλύουμε.

ii) Ηλεκτροχημικές μετρήσεις

Για τον προσδιορισμό των ηλεκτροχημικών παραμέτρων του συστήματος και για την εφαρμογή των ηλεκτροχημικών τεχνικών χρησιμοποιήθηκε ποτενσιοστάτης – γαλβανοστάτης (AMEL2053) με ηλεκτρομετρική είσοδο και εξόδους που επιτρέπουν τη συνεχή καταγραφή ρεύματος και δυναμικού. Η συσκευή αυτή χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος και για την επιβολή ρεύματος ή δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς.

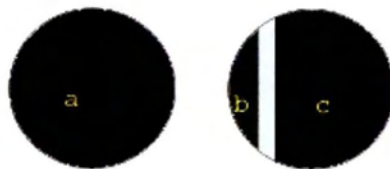
4.1.2. Παρασκευή ηλεκτροδίου

Ως ιοντικός αγωγός-ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε δίσκος (πελλέτα) Ζιρκονίας ZrO_2 σταθεροποιημένη με 8% mol Ύττρια (Y_2O_3), διαμέτρου 20 ± 1 mm και ύψους 1.5 ± 0.5 mm (εμπορικό προϊόν).

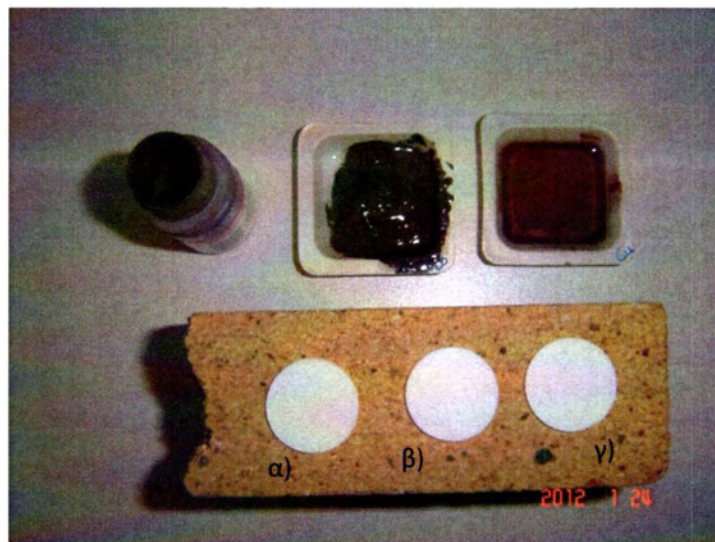
Η οργανομεταλλική πάστα εναποτέθηκε με πινέλο πάνω στις πελλέτες (Σχήμα 28) και αποτελείται από μεταλλική πάστα Ag σε σκόνη σε μη ρητινικό διαλύτη ελαιώδους μορφής. Αφού αφήνεται να στεγνώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, στη συνέχεια η κάθε πελλέτα θερμαίνεται αργά ($2^\circ C/min$), μέχρι τους $200^\circ C$ και ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η διαδικασία της επάλειψης, ξήρανσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και θέρμανσης στους $200^\circ C$ επαναλαμβάνεται και ακολουθεί πύρωση με ρυθμό $2^\circ C/min$ μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία πύρωσης.

Η θερμοκρασία πύρωσης κατά περίπτωση μπορεί να μεταβάλλεται αφού θα πρέπει να είναι απαραίτητα υψηλότερη από τη θερμοκρασία των ηλεκτροχημικών μετρήσεων ($425-775^\circ C$), ώστε να έχει επέλθει σταθεροποίηση του μεταλλικού καταλύτη που λειτουργεί ως ηλεκτρόδιο και να έχουν ολοκληρωθεί φαινόμενα

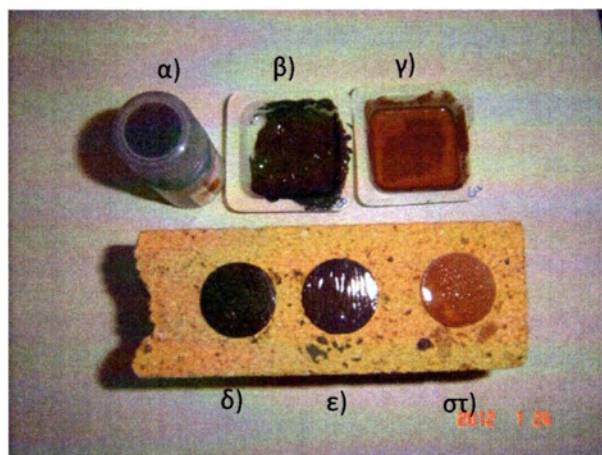
πυροσυσσωμάτωσης που συμβαίνουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες για να μην υφίσταται περαιτέρω μεταβολές η διεπιφάνεια καταλύτη-ηλεκτρολύτη και να παραμένει σταθερή η τριεπιφάνεια καταλύτη-ηλεκτρολύτη-αερίου κατά τη διάρκεια του πειράματος. Ο ρόλος και η σημασία της θερμοκρασίας πύρωσης αναλύεται διεξοδικά στο Κεφάλαιο των Αποτελεσμάτων. Παρακάτω απεικονίζονται οι πελλέτες YSZ με τους καταλύτες πριν την επάλειψή τους Σχήμα 28 μετά την επάλειψή τους Σχήμα 29 και μετά την πύρωσή τους Σχήμα 30.



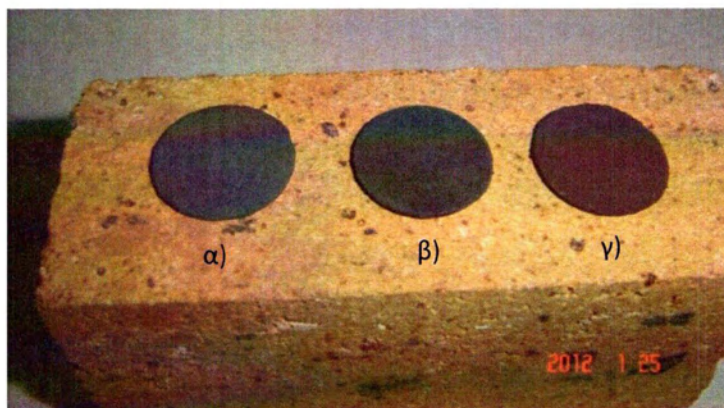
Σχήμα 27 Οι δύο όψεις της πελλέτας μετά την βαφή της με την πάστα. α) Ηλεκτρόδιο εργασίας β) Ηλεκτρόδιο αναφοράς γ) Ηλεκτρόδιο μέτρησης-βοηθητικό.



Σχήμα 28 Οργανομεταλλική πάστα α) σιδήρου – Fe β) κοβαλτίου - Co, γ) χαλκού – Cu. Πριν την εφαρμογή οργανομεταλλικής πάστας δ) σιδήρου ε) κοβαλτίου, στ) χαλκού, σε ιοντικούς αγωγούς β'' Al_2O_3 . Πριν από την πύρωση



Σχήμα 29: Οργανομεταλλική πάστα α) σιδήρου – Fe β) κοβαλτίου - Co, γ) χαλκού – Cu. Εφαρμογή οργανομεταλλικής πάστας δ) σιδήρου ε) κοβαλτίου, στ) χαλκού, σε ιοντικούς αγωγούς β'' Al_2O_3 . Πριν από την πύρωση.



Σχήμα 30: Διατάξεις ηλεκτροδίων – ηλεκτρολυτών μετά την πύρωση α) σιδήρου β) χαλκού γ) κοβαλτίου, σε ιοντικούς αγωγούς β'' Al_2O_3 . Μετά από την πύρωση.



Σχήμα 31 Εμπορικές σκόνες καταλυτών που επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν: α) Fe, β) Co, γ) Cu

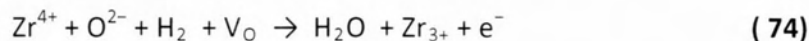
4.1.3. Λήψη Πειραματικών Δεδομένων και Τρόπος Ανάλυσης Αποτελεσμάτων

Παρακάτω περιγράφονται οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των απαραίτητων ηλεκτροχημικών και χημικών παραμέτρων. Για να δοκιμαστεί η σταθερότητα και η λειτουργικότητα του ηλεκτροχημικού συστήματος (αντιδραστήρα, μεμβράνης, μίκας, κλπ) μονού θαλάμου, έγιναν πειράματα ηλεκτροχημικών μετρήσεων σε δίσκους YSZ διαμέτρου 20 ± 1 mm και ύψους 1.5 ± 0.5 mm, στις οποίες έχει επιστρωθεί με πινέλο διπλό στρώμα πολυκρυσταλλικού Ag ύψους περίπου 10 μm, ακολουθώντας το πειραματικό πρωτόκολλο που περιγράφεται σε προηγούμενη παράγραφο. Οι μετρήσεις ηλεκτροχημικής κινητικής του συστήματος Ag//YSZ//Ag πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες 425-775 °C.

Στόχος της διαδικασίας των πειραματικών μετρήσεων είναι αρχικά η λήψη πειραματικών δεδομένων τάσης με την εφαρμογή σταθερού ρεύματος ανάμεσα στα ηλεκτρόδια εργασίας – βοηθητικού και στη συνέχεια η δημιουργία των διαγραμμάτων Tafel και ο προσδιορισμός της περιοχής Tafel της εξίσωσης Butler-Volmer. Από την κλίση της αποτέμνουσας των διαγραμμάτων αυτών (Ενότητα 4.2.2.), σε συνδυασμό με τις σχέσεις Butler-Volmer και Tafel που παρουσιάστηκαν στο θεωρητικό υπόβαθρο, υπολογίζεται η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής (I_0), οι συντελεστές μεταφοράς (α) για το συγκεκριμένο ηλεκτροχημικό σύστημα και προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης που πραγματοποιείται.

Ο γαλβανοστάτης/ποτενσιοστάτης AMEL2053 χρησιμοποιήθηκε γαλβανοστατικά δηλαδή εφαρμόζαμε τιμές ρεύματος στο σύστημα Ag//YSZ//Ag με τα ηλεκτρόδια Ag και παίρναμε τιμές τάσης. Το εύρος τιμών ρεύματος που εφαρμόζαμε καθώς και η κλίμακα τους καθορίζονταν από τις τιμές της τάσης που απέδιδαν. Η λεγόμενη περιοχή Tafel των διαγραμμάτων Butler-Volmer είναι η περιοχή τιμών τάσης από 0 έως $\pm 0,250$ V. Οπότε οι τιμές ρεύματος που εφαρμόστηκαν ήταν μέχρι οι τιμές τάσεις να κυμανθούν σε αυτή την περιοχή. Σε κάποιες περιπτώσεις εφαρμόζαμε μεγάλες τιμές ρευμάτων για να ελέγξουμε σε ποιες τιμές τους υπάρχει κίνδυνος αναγωγής της πελλέτας. Από τη βιβλιογραφία

γνωρίζουμε ότι η τιμή της τάσης μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του βοηθητικού ηλεκτροδίου (V_{wc}) πάνω από την οποία ανάγεται η πελλέτα είναι περίπου 2,4 V [74]. Πάνω από αυτή την τάση η YSZ ανάγεται σύμφωνα με την εξίσωση:



4.1.4. Μειονεκτήματα του Συστήματος

Κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων στον αντιδραστήρα που περιγράφεται παραπάνω παρατηρήθηκαν κάποιες δυσλειτουργίες – μειονεκτήματα στην χρήση του τα οποία ήταν τα εξής:

- Η συγκεκριμένη διάταξη μπορεί να λειτουργεί μόνο σε ατμοσφαιρική πίεση.
- Απαιτείται μεγάλος χρόνος για να επέλθει ισορροπία στην σύσταση του αέριου μίγματος στο εσωτερικό του αντιδραστήρα λόγω του σχετικά μεγάλου όγκου του (~ 250ml).
- Για παροχή CO_2/H_2 το EMF δεν είναι μηδενικό εξαιτίας δυσκολίας στην ανάμειξη των δύο αερίων και διαφοράς μεγέθους των μορίων των δύο αερίων.
- Το σύστημα στήριξης της πελλέτας και των ηλεκτροδίων με το υλικό μίκα είναι πιθανόν να εμποδίζει την πρόσβαση του αέριου μίγματος ομοιόμορφα στις δύο επιφάνειες της πελλέτας.
- Τα μεταλλικά μέρη (βίδες/περικόχλια που στηρίζουν τη μίκα, τους σωλήνες και τον φυσητήρα), είναι δυνατόν να επηρεάζουν με καταλυτικό τρόπο το αποτέλεσμα της αντίδρασης, ιδιαίτερα σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Η ταχύτητα και η ροή του αέριου μίγματος που βγαίνει από τον φυσητήρα δεν είναι απαραίτητα ικανοποιητική για την ηλεκτροχημική αντίδραση, είτε λόγω του μεγάλου μεγέθους του αντιδραστήρα, ή λόγω της θέσης και της απόστασης του φυσητήρα από την πελλέτα που θα πρέπει να είναι ίδια σε κάθε μέτρηση.

- Στη συγκεκριμένη πειραματική διάταξη σε υψηλές θερμοκρασίες (>550 °C) ο φυσητήρας λόγω μεγέθους και μικρού πάχους του μετάλλου μπορεί να αλλοιωθεί.
- Ο όγκος του θαλάμου είναι εξαιρετικά μεγάλος και τα προϊόντα της αντίδρασης είναι πολύ πιθανό να μην προέρχονται μόνο από την αλληλεπίδραση τους σε ηλεκτροχημικό επίπεδο αλλά από την αντίδραση τους στην αέρια φάση.

4.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΕ YSZ/Ag

Τα πειραματικές μετρήσεις που φαίνονται παρακάτω έγιναν με σκοπό την κινητική ηλεκτροχημική ανάλυση αγωγιμότητας ιόντων οξυγόνου στον στερεό ηλεκτρολύτη Yttria Stabilized Zirconia (YSZ), ο οποίος ήταν επικαλυμμένος με καταλυτικό στρώμα αργύρου (Ag) για τον υπολογισμό, όπως προαναφέρθηκε, των I_0 , α_a και E . Οι μετρήσεις έγιναν σε μίγματα αέρα με διοξείδιο του άνθρακα ($N_2/O_2/CO_2$) και υδρογόνου με διοξείδιο του άνθρακα (H_2/CO_2).

Όταν ο ποτενσιοστάτης – γαλβανοστάτης λειτουργεί γαλβανοστατικά τότε εφαρμόζεται ρεύμα μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας (working) και το βοηθητικό (counter) και μετράται η τάση που προκύπτει μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και αναφοράς (reference). Αντίστοιχα όταν το σύστημα λειτουργεί ποτενσιοστατικά εφαρμόζεται τάση μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και αναφοράς και μετράται το ρεύμα που άγεται μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και του βοηθητικού.

Στον οριζόντιο άξονα των Διαγραμμάτων V-I έχουν τοποθετηθεί οι υπερτάσεις (η) εκφρασμένες σε Volts οι οποίες ορίζονται στο Κεφάλαιο 2 και στον κάθετο οι λογαριθμισμένες τιμές των ρευμάτων, εκφρασμένα όλα σε μA για να προκύψουν τα διαγράμματα Tafel. Σκοπός αυτών των διαγραμμάτων είναι να εξαχθούν οι κινητικές σταθερές I_0 , α_a και α_c .

Το I_0 , το οποίο ονομάζεται ρεύμα ανταλλαγής, είναι μέτρο της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας, ενώ τα α_a και α_c , είναι ο “ανοδικός” και “καθοδικός” συντελεστής μεταφοράς και αναφέρονται στην αντίδραση

αποηλεκτρονίωσης ή ηλεκτρονίωσης αντίστοιχα. Τέλος με βάση τα ρεύματα ανταλλαγής I_0 εξάγονται οι ενέργειες ενεργοποίησης (E) για την ανοδική και καθοδική αντίδραση αντίστοιχα.

Όπως προέκυψε από τις μετρήσεις οι παράγοντες που φαίνονται να επηρεάζουν την κινητική συμπεριφορά της αντίδρασης είναι η θερμοκρασία της πύρωσης της πελλέτας, δηλαδή η θερμοκρασία στην οποία θερμάνθηκε η πελλέτα αφού επικαλύφτηκε με την πάστα του καταλύτη και πριν πάρουμε τις μετρήσεις, καθώς και το μέγεθος της επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας (working electrode).

4.2.1. Τρόπος υπολογισμού ρευμάτων ανταλλαγής (I_0) και συντελεστών μεταφοράς φορτίου (α)

Η μέτρηση του ρεύματος ανταλλαγής I_0 ή της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής i_0 , βασίζεται στην εξίσωση Butler-Volmer

$$I = I_0 [\exp(\alpha_a F \eta_{ac,j} / RT) - \exp(-\alpha_c F \eta_{ac,j} / RT)] \quad (75)$$

Μία οριακή περίπτωση της σχέσης αυτής είναι η εξίσωση Tafel η οποία εκφράζει την εξάρτηση i_0 από την υπέρταση η για μία συγκεκριμένη μικρή περιοχή τάσεων η οποία ποικίλει στη βιβλιογραφία αλλά προσδιορίζεται περίπου στα 0,250 Volt. Η περιοχή αυτή καλείται ωμική περιοχή της εξίσωσης Butler-Volmer διότι στην περιοχή αυτή υπάρχει αναλογία μεταξύ των I και η σε αντιστοιχία με το νόμο του Ohm.

Γενικά το I_0 στη στερεή ηλεκτροχημεία εξαρτάται ισχυρά, τόσο από τη θερμοκρασία όσο και από την αέρια σύσταση. Αυξάνει με τη θερμοκρασία με μία ενέργεια ενεργοποίησης, E_{act} , που είναι τυπικά 35-45 kcal/mol για υμένα Pt και 20-25 kcal/mol για υμένα Ag εναποτεθειμένα σε σταθεροποιημένη ζιρκονία [74, 75]. Η εξάρτηση του I_0 από την αέρια σύνθεση είναι συνήθως πολύπλοκη.

Η εξίσωση Tafel δίνεται από τη σχέση

$$I = I_0 \exp \frac{a F}{R T} \eta \quad (76)$$

όπου:

I : είναι το ρεύμα που διαρρέει το ηλεκτρόδιο,

I_0 : είναι το ρεύμα ανταλλαγής (exchange current),

a : είναι ο συντελεστής μεταφοράς φορτίου.

η : είναι η υπέρταση του ηλεκτροδίου j που είναι υπό εξέταση,

T : είναι η απόλυτη θερμοκρασία (σε K),

F : είναι η σταθερά του Faraday και

R : είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

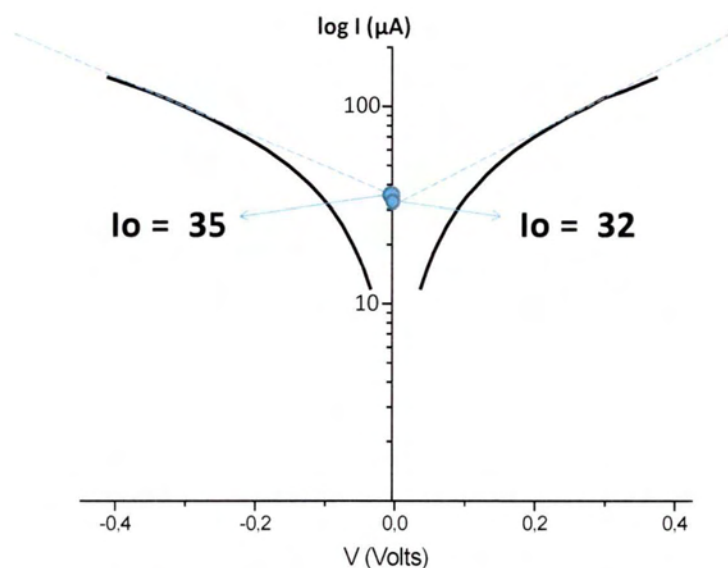
Λογαριθμίζοντας αυτή τη σχέση προκύπτει:

$$\ln I = \ln I_0 + \frac{a F}{R T} \eta \quad (77)$$

Για την καλύτερη απεικόνιση των πειραματικών αποτελεσμάτων επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί η

$$\log I = \log I_0 + \frac{a F}{2.3 R T} \eta \quad (78)$$

Ο προσδιορισμός του ρεύματος ανταλλαγής I_0 , μπορεί να γίνει εύκολα με προεκβολή του γραμμικού τμήματος του διαγράμματος $\ln|I|$ vs. η , στο σημείο που αντιστοιχεί στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, $\eta = 0$. Οι κλίσεις των γραμμικών τμημάτων των διαγραμμάτων αυτών δίνουν τον ανοδικό και καθοδικό συντελεστή μεταφοράς φορτίου, α_a και α_c . Ο τρόπος υπολογισμού των I_0 φαίνεται αναλυτικά στο Σχήμα 32.



Σχήμα 32 Τρόπος υπολογισμού των ρευμάτων ανταλλαγής I_0 από τα Διαγράμματα Tafel

Το α (συντελεστής μεταφοράς φορτίου) προκύπτει από την κλίση της ευθείας. Η κλίση ισούται με

$$\frac{\alpha F}{2.3 R T} \quad (79)$$

Οπότε πολλαπλασιάζοντας με $2,3 RT/F$ προκύπτει η τιμή του α , το οποίο όπως προαναφέρθηκε είναι μια πειραματικά προσδιοριζόμενη παράμετρος που μας βοηθά να πιθανολογήσουμε το μηχανισμό της ηλεκτροδιακής δράσης.

4.2.2. Τρόπος υπολογισμού της Ενέργειας Ενεργοποίησης

Ένα από τα πιο σημαντικά μεγέθη της κινητικής των χημικών – ηλεκτροχημικών αντιδράσεων είναι η ενέργεια ενεργοποίησης. Δείχνει την ευκολία την απαιτούμενη ενέργεια που είναι απαραίτητη για να πραγματοποιηθεί μία αντίδραση και ουσιαστικά αποτελεί το βασικότερο λόγο για τον οποίο γίνονται οι πειραματικές μετρήσεις. Τα συμπεράσματα από τα μεγέθη που προκύπτουν μπορούν να καθορίσουν την πορεία των πειραματικών διαδικασιών.

Σε ότι αφορά το συγκεκριμένο πείραμα η ενέργεια ενεργοποίησης δείχνει την ευκολία με την οποία άγονται τα ιόντα οξυγόνου μέσα από τον ιοντικό αγωγό YSZ, ανάλογα με τις διαφορετικές συνθήκες που γίνεται κάθε μέτρηση. Όπως φαίνεται το μέτρο της ενέργειας ενεργοποίησης επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, την ουσία και τις διαφορετικές συστάσεις των αντιδρώντων της αέριας φάσης καθώς και από τη θερμοκρασία στην οποία έγινε η πύρωση της πελλέτας.

Στα Διαγράμματα 31,32 και σε όλα τα Διαγράμματα της ενέργειας ενεργοποίησης στη συνέχεια της εργασίας απεικονίζονται στον οριζόντιο άξονα το αντίστροφο της θερμοκρασίας (σε K^{-1}) και στον κάθετο η λογαριθμισμένη τιμή των I_0 που έχουν προκύψει από το Διάγραμμα 28 (τα I_0 είναι λογαριθμισμένα με βάση το ln). Η σχέση η οποία περιγράφει τη σχέση μεταξύ των ρευμάτων ανταλλαγής I_0 και της θερμοκρασίας, δηλαδή εκφράζει τη θερμοκρασιακή εξάρτηση του I_0 είναι η :

$$\ln I_0 = A - \frac{E}{RT} \quad (80)$$

Από αυτή τη σχέση ο όρος $\ln I_0$ προκύπτει από την ανάλυση των Διαγραμμάτων Tafel οι τιμές των οποίων έχουν προκύψει πειραματικά. Υπενθυμίζεται η σχέση Tafel δίνεται από τον τύπο:

$$\ln I = \ln I_0 + \frac{a F}{R T} n \quad (81)$$

Η κλίση της ευθείας που προκύπτει από τη σχέση

$$\ln I = \ln I_0 + \frac{a F}{R T} n \quad (82)$$

ισούται με $-\frac{E}{R}$, οπότε πολλαπλασιασμένη με R δίνει την τιμή της Ενέργειας Ενεργοποίησης.

Οι Πίνακες των Ενεργειών Ενεργοποίησης που παρουσιάζονται παρακάτω ακολουθείται η παραπάνω διαδικασία για τον υπολογισμό της, οι τιμές της (E) δίνονται σε (σε J/mol - kcal/mol - eV).

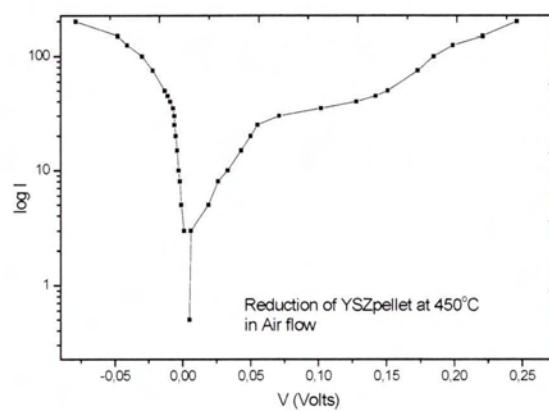
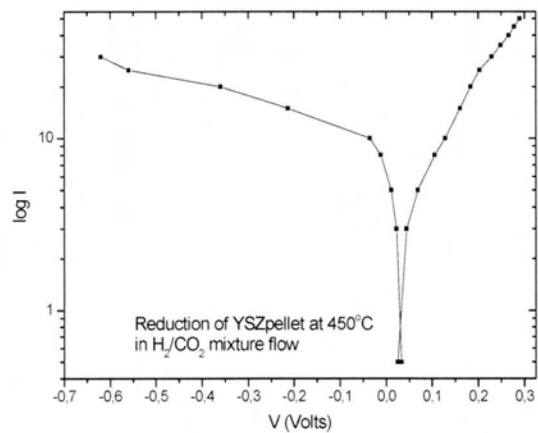
4.3. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4.3.1. Προσδιορισμός του καταλλήλου εύρους ρευμάτων και τάσεων λειτουργίας των πειραμάτων

Αρχικά σκοπός ήταν να προσδιοριστεί το εύρος των δυναμικών και των ρευμάτων που εφαρμοζόταν στο σύστημα Ag/YSZ για να αποφευχθεί το φαινόμενο της αναγωγής του ηλεκτρολύτη YSZ. Λέγοντας αναγωγή εννοούμε να αλλάξουν οι ιδιότητες της YSZ (Y_2O_3), η οποία όπως αναφέρθηκε και στη θεωρία αποτελείται από τα οξείδια του ζirkονίου (Zr) και της ύττριας (Y) μέσω των αντιδράσεων:



Αυτές οι αντιδράσεις αλλοιώνουν τις ιδιότητες του ηλεκτρολύτη και αποτέλεσμα να άγονται μεγαλύτερα ρεύματα από τα επιθυμητά και η σχέση V-I δεν ακολουθεί τη λεγόμενη συμπεριφορά Tafel. Από τη βιβλιογραφία για την YSZ η αναγωγή συμβαίνει στα 2,3 V [74]. Στη παρούσα πειραματική διαδικασία το δυναμικό υπεύθυνο για την αναγωγή ήταν αυτό που αναπτύσσονταν μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του βοηθητικού. Αυτή η συμπεριφορά απεικονίζεται στο Διάγραμμα 24, ενώ στο Σχήμα 33 φαίνεται το αποτέλεσμα της αναγωγής στην πελλέτα με το χαρακτηριστικό μαύρο χρώμα στα σημεία που ανάχθηκε, δείγμα της αλλοίωσης των ιδιοτήτων του υλικού.



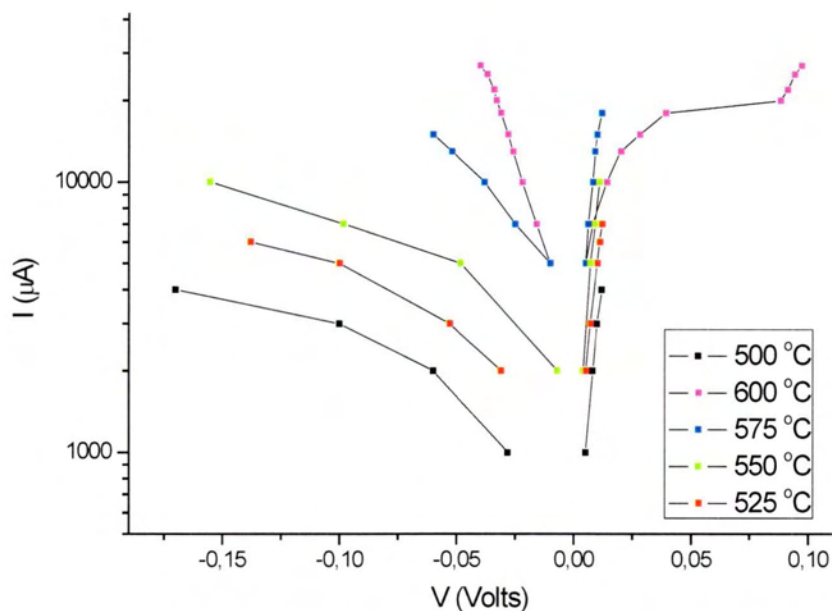
Διάγραμμα 24 Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής καθοδικού και ανοδικού ρεύματος με την μεταβολή της τάσης



Σχήμα 33 Όψη της ανοιγμένης πελλέτας – τα μαύρο χρώμα στο σημείο που πριν υπήρχε καταλύτης Ag είναι δείγμα της αναγωγής της

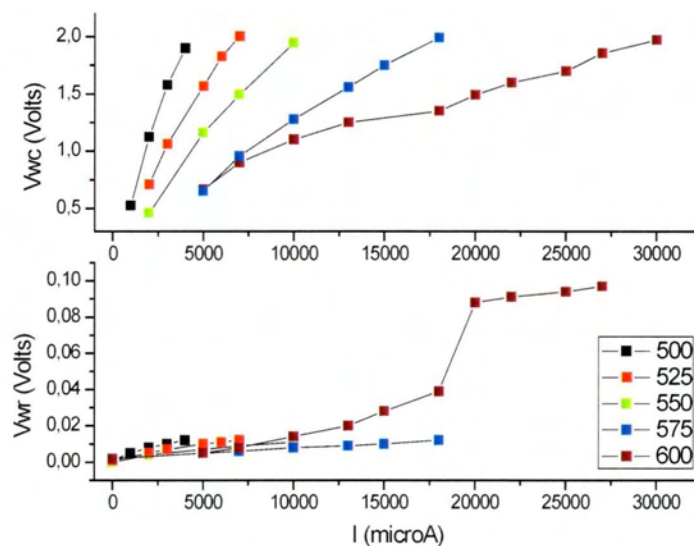
4.3.2. Μετρήσεις σε αέρα πριν την πύρωση στους 750 °C

Στο Διάγραμμα 25 απεικονίζονται οι μετρήσεις σε πελλέτα YSZ-Ag η οποία είχε πυρωθεί στους 600 °C (ρυθμός πύρωσης 2 °C/min) σε ροή αέρα 150 cc/min. Το εύρος των μετρήσεων που μπορούσαμε να πάρουμε δεν είναι ικανοποιητικό ούτε και η συμπεριφορά της καμπύλης είναι η αναμενόμενη (Tafel), καθώς η ένδειξη της τάσης μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του βοηθητικού (V_{wr}-V_{wc}) έφτανε πολύ γρήγορα την οριακή τιμή των 2 Volts στην οποία, όπως προαναφέρθηκε, ανάγεται η πελλέτα. Αυτή η συμπεριφορά είναι πιο έντονη όπως φαίνεται και από το διάγραμμα στην ανοδική αντίδραση, κατά την οποία στις θερμοκρασίες των 500 – 575 °C ήταν δυνατόν να πραγματοποιηθούν μόλις 5 μετρήσεις. Η διαφοροποίηση της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς στην ανοδική και καθοδική αντίδραση είναι ότι στην καθοδική για να προκύψουν τα ίδια ρεύματα σε σχέση με την ανοδική θα πρέπει να εφαρμοστούν πολύ μεγαλύτερες τάσεις. Η καμπύλες που προκύπτουν από την ανοδική και καθοδική αντίδραση δεν είναι συμμετρικές όπως θα ήταν αναμενόμενο, καθώς και τα δύο ηλεκτρόδια είναι εκτεθειμένα στο ίδιο αέριο μίγμα.

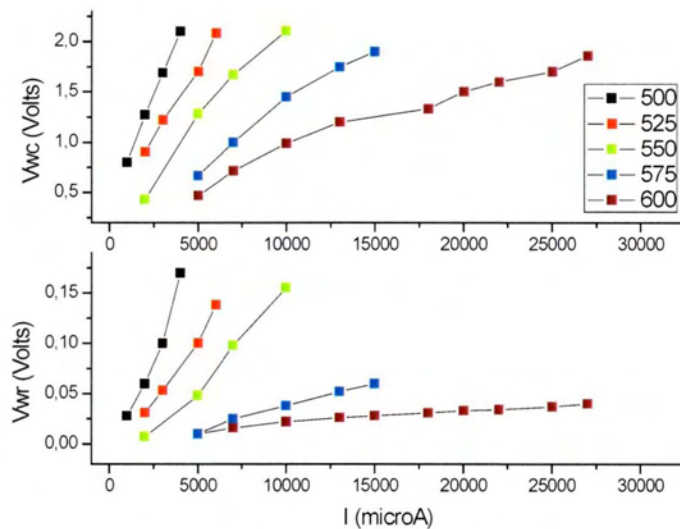


Διάγραμμα 25 I-V Μετρήσεις σε αέρα πριν την πύρωση στους 750 °C

Στα Διάγραμματα 26, 27 απεικονίζεται η μεταβολή της τιμής δυναμικού του βοηθητικού ηλεκτροδίου (V_{wc}) σε σχέση με το ηλεκτρόδιο εργασίας (V_{wr}) για θετική και αρνητική πολικότητα αντίστοιχα. Το πάνω και κάτω τμήμα του κάθε διαγράμματος είναι ευθυγραμμισμένα ως προς τον οριζόντιο άξονα (άξονας τιμών ρευμάτων σε μA) για να φαίνεται η αντιστοίχιση σε κάθε τιμή ρεύματος των V_{wr} και V_{wc} και η σχετική διαφοροποίηση του ενός σε σχέση με τη μεταβολή του άλλου. Σκοπός αυτών των διαγραμμάτων είναι να δειχθεί ο ρυθμός με τον οποίο μεταβάλλεται η τιμή του V_{wc} και το πόσο εύκολα προσεγγίζει η τιμή του την οριακή τιμή αναγωγής της πελλέτας (2 Volts). Αντίστοιχα Διαγράμματα V_{wr} - V_{wc} έχουν γίνει για κάθε Διάγραμμα I-V.

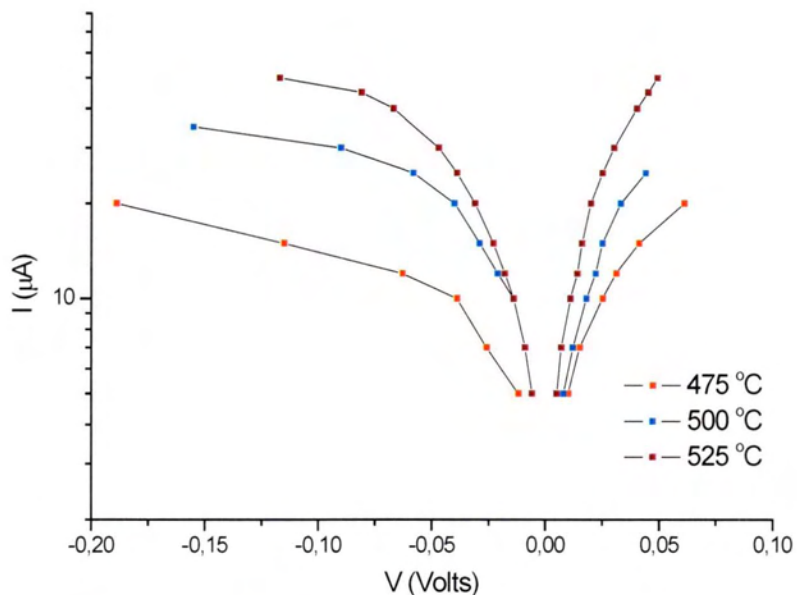


Διάγραμμα 26 1b- V_{wr}/V_{wc} για την ανοδική αντίδραση σε μετρήσεις σε αέρα πριν την πύρρωση στους 750 °C



Διάγραμμα 27 1b- V_{wr}/V_{wc} για την καθοδική αντίδραση για την ανοδική αντίδραση σε μετρήσεις σε αέρα πριν την πύρωση στους 750 °C

4.3.3. Μετρήσεις σε μίγμα H_2/CO_2 πριν την πύρωση στους 750 °C



Διάγραμμα 28 I-V Μετρήσεις σε μίγμα H_2/CO_2 πριν την πύρωση στους 750 °C

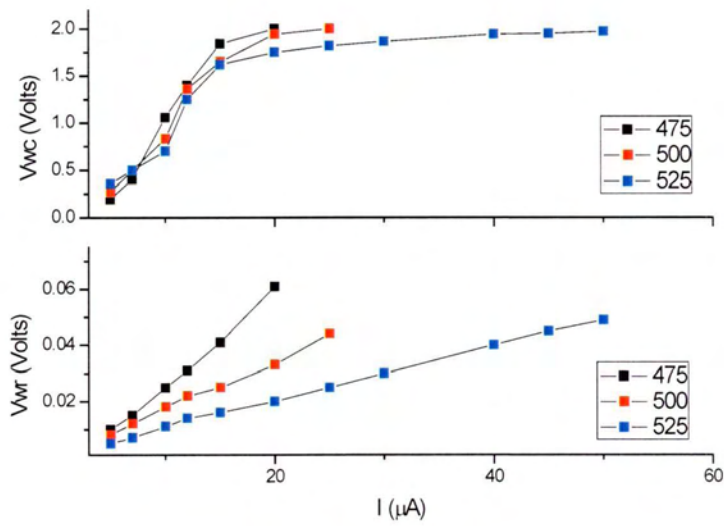
Στο Διάγραμμα 28 φαίνονται οι μετρήσεις στην ίδια πελλέτα η οποία είναι πυρωμένη στους 600 °C αλλά σε μίγμα H_2/CO_2 το οποίο παρέχονταν με ροή με

αναλογία $\frac{CO_2}{H_2} = \frac{75 \text{ cc/min}}{115 \text{ cc/min}}$. Εμφανίζεται το ίδιο πρόβλημα με τον περιορισμένο αριθμό δυνατών μετρήσεων, με τη μη συμμετρική συμπεριφορά των καμπυλών, αλλά και με τη μεγαλύτερη δυσκολία αγωγής ρευμάτων στην καθοδική αντίδραση σε σχέση με την ανοδική. Φαίνεται όμως ότι στην ανοδική αντίδραση οι μετρήσεις εμφανίζουν μια πιο φυσιολογική και κοντά στην αναμενόμενη κατανομή σε σχέση με τη διαφοροποίηση της θερμοκρασίας. Εδώ παρατηρείται επίσης ότι τα ρεύματα που άγονται σε σχέση με το όταν το μίγμα ήταν N_2/O_2 είναι μικρότερα περίπου κατά τρεις τάξεις μεγέθους. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η πελλέτα YSZ είναι αγωγός ιόντων οξυγόνου (O^{2-}) οπότε στην περίπτωση που έρχεται σε επαφή με το μίγμα του αέρα που είναι προφανώς πλουσιότερο σε οξυγόνο από ότι το H_2/CO_2 , είναι λογικό να αυξάνεται η ποσότητα των O^{2-} που άγονται, συνεπώς και οι ενδείξεις του ρεύματος.

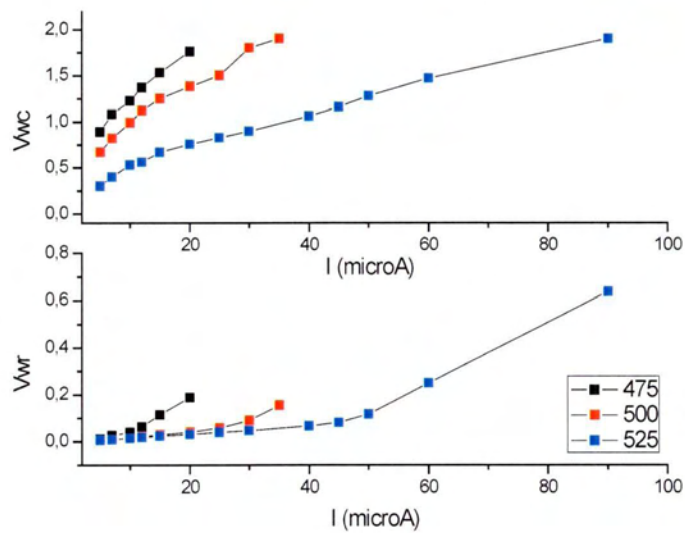
Στον Πίνακα 6 δίνονται οι τιμές των I_0 (ρευμάτων ανταλλαγής) σε μA σε όλες τις θερμοκρασίες του Διάγραμματος 28 και των α (συντελεστών μεταφοράς φορτίου) για την καθοδική (negative) και ανοδική (positive) αντίδραση αντίστοιχα.

T (°C)	$I_{0_negative}$ (μA)	$I_{0_positive}$ (μA)	$\alpha_negative$	$\alpha_positive$
475	5,26	7,33	-0,883	0,392
500	9,49	7,95	-1,139	1,764
525	13,24	12,52	-1,089	1,962

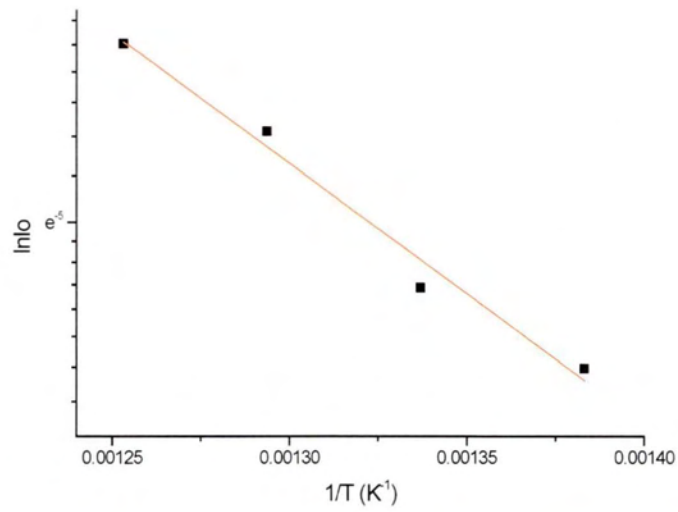
Πίνακας 6 Τιμές I_0 και α για την ανοδική και καθοδική αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 πριν την πύρωση στους $750^\circ C$



Διάγραμμα 29 2b- V_{wr}/V_{wc} για την ανοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε μίγμα H_2/CO_2 πριν την πύρωση στους $750\text{ }^\circ\text{C}$



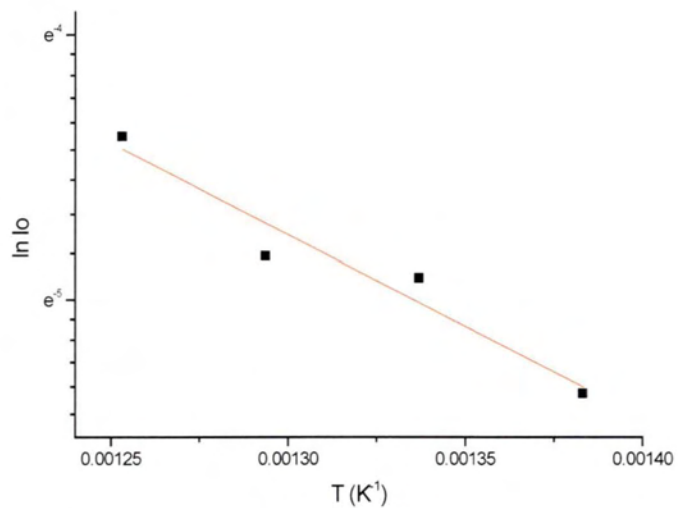
Διάγραμμα 30 2b- V_{wr}/V_{wc} για την καθοδική αντίδραση Μετρήσεις σε μίγμα H_2/CO_2 πριν την πύρωση στους $750\text{ }^\circ\text{C}$



Διάγραμμα 31 2c- Διάγραμμα Arrhenius για την ανοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε μίγμα H₂/CO₂ πριν την πύρωση στους 750 °C

Joule/mol	kcal/mol	eV
81893	19,57	0,85

Πίνακας 7 ανοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε μίγμα H₂/CO₂ πριν την πύρωση στους 750 °C

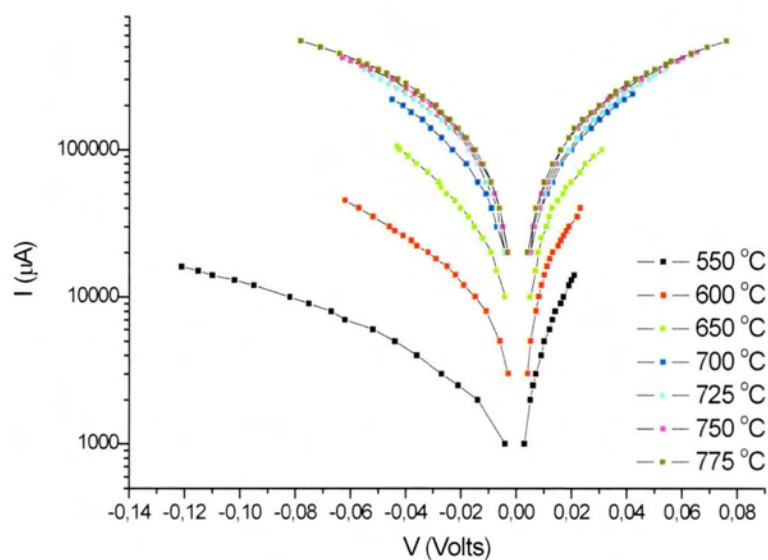


Διάγραμμα 32 2c- Διάγραμμα Arrhenius για την καθοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε μίγμα H₂/CO₂ πριν την πύρωση στους 750 °C

Joule/mol	kcal/mol	eV
57556	13,75	0,6

Πίνακας 8 καθοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε μίγμα H₂/CO₂ πριν την πύρωση στους 750 °C

4.3.4. Μετρήσεις μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα αέρα



Διάγραμμα 33 I-V Μετρήσεις μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα αέρα

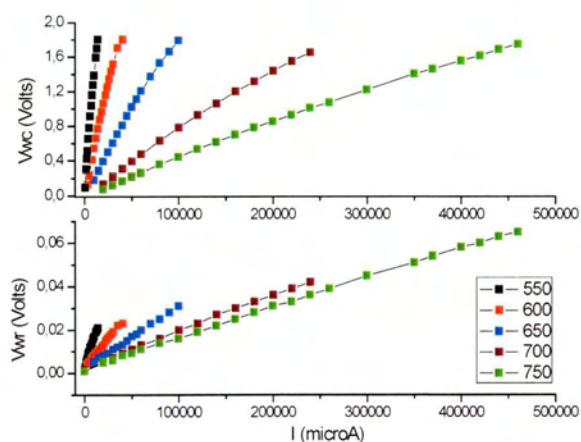
Στο Διάγραμμα 33 βλέπουμε τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε πελλέτα η οποία πυρώθηκε στους 750 °C. Η ροή του αέρα για τις συγκεκριμένες μετρήσεις ήταν 150 cc/min. Με την πύρωση σε αυτήν τη θερμοκρασία βλέπουμε ότι είναι πλέον δυνατόν να πάρουμε περισσότερες μετρήσεις με μία ικανοποιητική συμμετρία σε ότι αφορά την ανοδική και την καθοδική αντίδραση. Επίσης δεν εμφανίζονταν προβλήματα αναγωγής της πελλέτας όπως συνέβαινε στην προηγούμενη περίπτωση. Επίσης λόγω της πύρωσης σε μια υψηλή θερμοκρασία ήταν δυνατές οι μετρήσεις στο θερμοκρασιακό εύρος 550 – 775 °C. Στη θερμοκρασία των 550 °C εμφανίζεται η ίδια μη συμμετρία με τα προηγούμενα διαγράμματα, στις θερμοκρασίες 600 °C και 650 °C η συμμετρία βελτιώνεται, ενώ γίνεται σχεδόν απόλυτη στις θερμοκρασίες των 700 °C και πάνω. Η πιθανή

ερμηνεία αυτής της συμπεριφοράς είναι ότι η αγωγιμότητα του στερεού ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούμε (YSZ) βελτιστοποιείται σύμφωνα και με τη βιβλιογραφία[75] σε υψηλές θερμοκρασίες (800 °C).

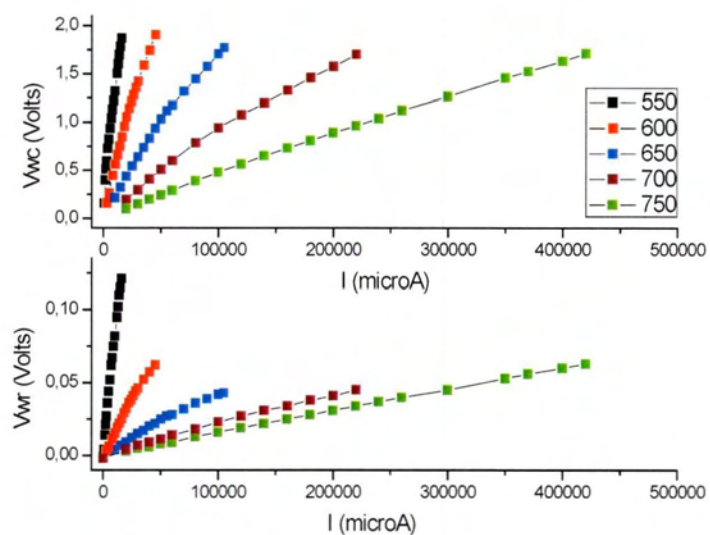
Στον Πίνακα 9 δίνονται με λεπτομέρεια οι τιμές των I_0 (ρευμάτων ανταλλαγής) σε όλες τις θερμοκρασίες του Διάγραμματος 33 και των α (συντελεστών μεταφοράς φορτίου) για την καθοδική (negative) και ανοδική (positive) αντίδραση αντίστοιχα. Στον Πίνακα 10 δίνεται η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης E (σε J/mol - kcal/mol - eV) για την ανοδική αντίδραση ενώ στον Πίνακα 11 η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης για την αντίστοιχη καθοδική αντίδραση.

T (°C)	$I_{0_negative}$ (μA)	$I_{0_positive}$ (μA)	$\alpha_negative$	$\alpha_positive$
650	2151,7	1978,3	-1,267	1,911
700	3701,7	4218,1	-1,570	1,613
725	7775,8	8118,3	-1,046	1,025
750	10529,5	10059,8	-0,867	0,929
775	12506,9	13174,9	-0,804	0,769

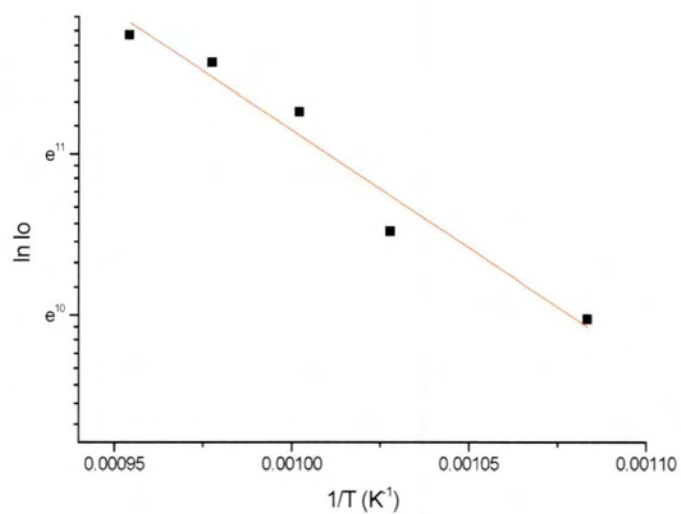
Πίνακας 9 Τιμές I_0 και α για την ανοδική και καθοδική αντίδραση μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα αέρα



Διάγραμμα 34 3b- V_{wr}/V_{wc} για την ανοδική αντίδραση. Μετρήσεις μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα αέρα



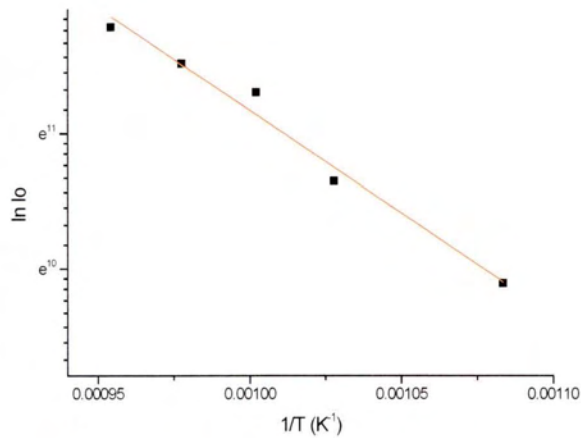
Διάγραμμα 35 3b- V_{wr}/V_{wc} για την καθοδική αντίδραση. Μετρήσεις μετά την πύρωση της πελλέτας στους $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ σε μίγμα αέρα



Διάγραμμα 36 3c- Διάγραμμα Arrhenius για την ανοδική αντίδραση. Μετρήσεις μετά την πύρωση της πελλέτας στους $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ σε μίγμα αέρα

Joule/mol	kcal/mol	eV
121479,	29,03	1,26

Πίνακας 10 ανοδική αντίδραση. Μετρήσεις μετά την πύρωση της πελλέτας στους $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ σε μίγμα αέρα

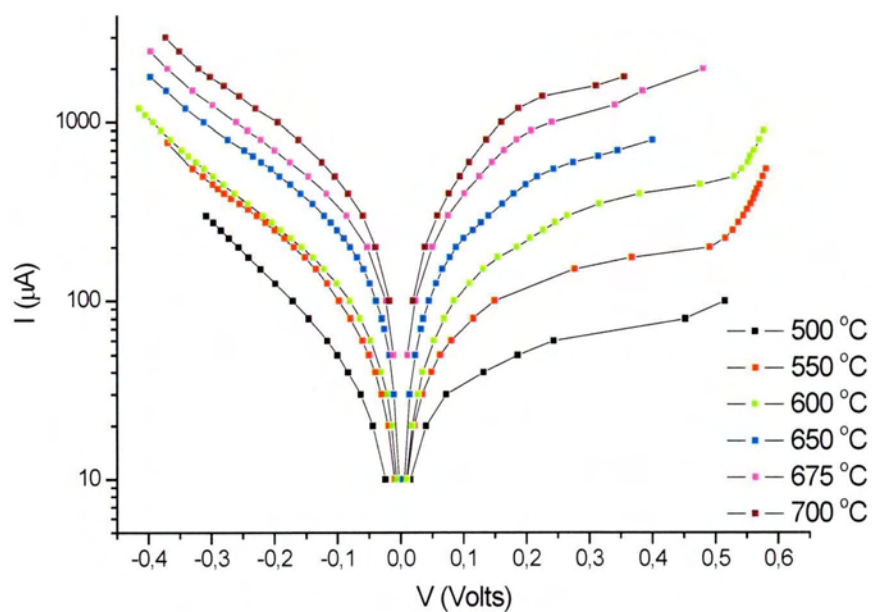


Διάγραμμα 37 3c- Διάγραμμα Arrhenius για την καθοδική αντίδραση. Μετρήσεις μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα αέρα

Joule/mol	kcal/mol	eV
126100	30,14	1,3

Πίνακας 11 καθοδική αντίδραση. Μετρήσεις μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα αέρα

4.3.5. Μετρήσεις σε μίγμα H_2/CO_2 μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C



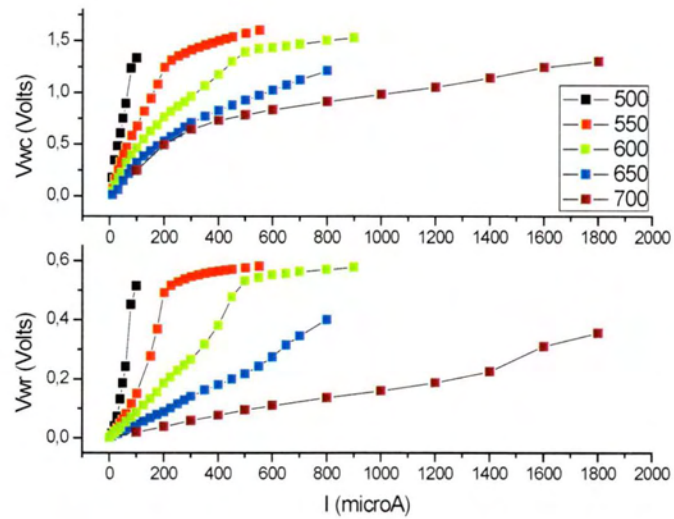
Διάγραμμα 38 I-V Μετρήσεις σε μίγμα H_2/CO_2 μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C

Στο Διάγραμμα 38 βλέπουμε ότι υπάρχει αντίστοιχη βελτίωση στις μετρήσεις σε σχέση με το Διάγραμμα 28. Εφαρμόζουμε μίγμα CO_2/H_2 με ροή $\frac{\text{CO}_2}{\text{H}_2} = \frac{230 \text{ cc/min}}{150 \text{ cc/min}}$. Η συμμετρία είναι σχεδόν απόλυτη και ειδικά στις τιμές των υπερτάσεων από 0 έως +/- 0.2 Volts, γεγονός που είναι σημαντικό όπως θα αναφερθεί και στη συνέχεια για τον υπολογισμό των ρευμάτων ανταλλαγής I_0 . Η συμμετρία δεν είναι απόλυτη στους 500 °C και αυτό μπορεί να οφείλεται όπως προαναφέρθηκε στη χαμηλή αγωγιμότητα του στερεού ηλεκτρολύτη σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σε αυτό το διάγραμμα παρατηρείται μία τάση για αναγωγική συμπεριφορά της πελλέτας κατά την ανοδική αντίδραση, στην τιμή των +0,5 Volt στις θερμοκρασίες των 550 °C και 600 °C. Οι τιμές των ρευμάτων που άγονται σε αυτήν την περίπτωση είναι μία έως δύο τάξεις μεγέθους μικρότερες σε σχέση με όταν έχουμε αέριο μίγμα (Διάγραμμα 34), γεγονός που έρχεται σε αντιστοιχία με τα Διαγράμματα 25, 28 και η ερμηνεία είναι η ίδια.

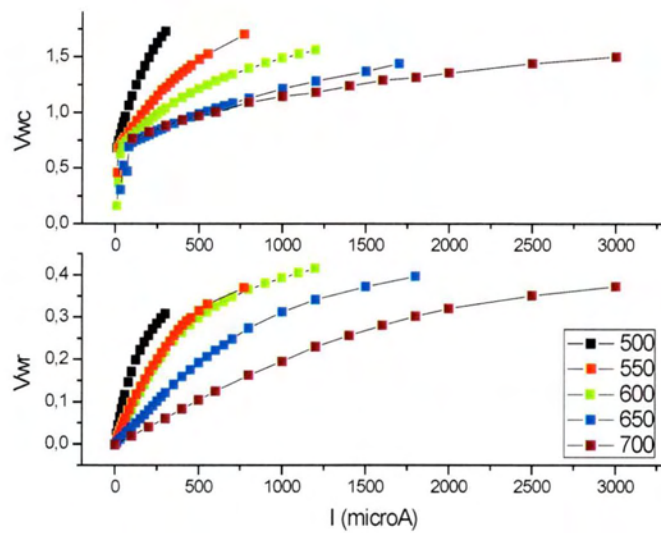
Στον Πίνακα 12 δίνονται με λεπτομέρεια οι τιμές των I_0 (ρευμάτων ανταλλαγής) σε όλες τις θερμοκρασίες του Διαγράμματος 38 και των α (συντελεστών μεταφοράς φορτίου) για την καθοδική (negative) και ανοδική (positive) αντίδραση αντίστοιχα. Στον Πίνακα 13 δίνεται η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης (σε J/mol - kcal/mol - eV) για την ανοδική αντίδραση ενώ στον Πίνακα 14 η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης για την αντίστοιχη καθοδική αντίδραση.

T (°C)	$I_{0_negative}$ (μA)	$I_{0_positive}$ (μA)	$\alpha_negative$	$\alpha_positive$
600	59,78	67,15	-0,247	0,194
650	120,93	114,58	-0,257	0,237
675	164,08	170,07	-0,261	0,297
700	190,93	229,35	-0,319	0,313

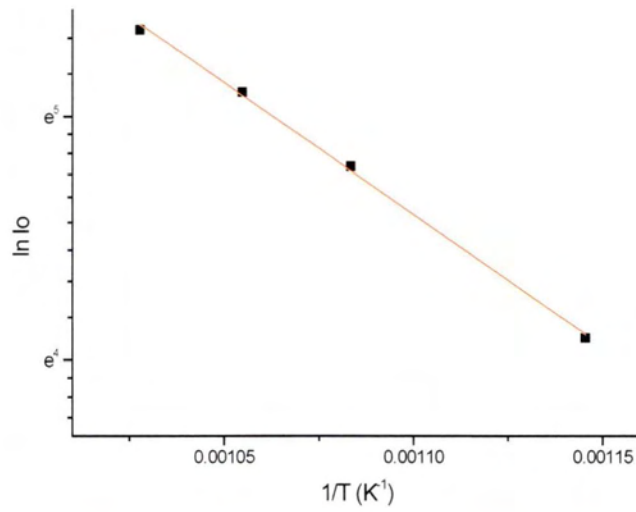
Πίνακας 12 Τιμές I_0 και α για την ανοδική και καθοδική αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C



Διάγραμμα 39 4b- V_{wr}/V_{wc} για την ανοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε μίγμα H_2/CO_2 μετά την πύρωση της πελλέτας στους $750\text{ }^\circ\text{C}$



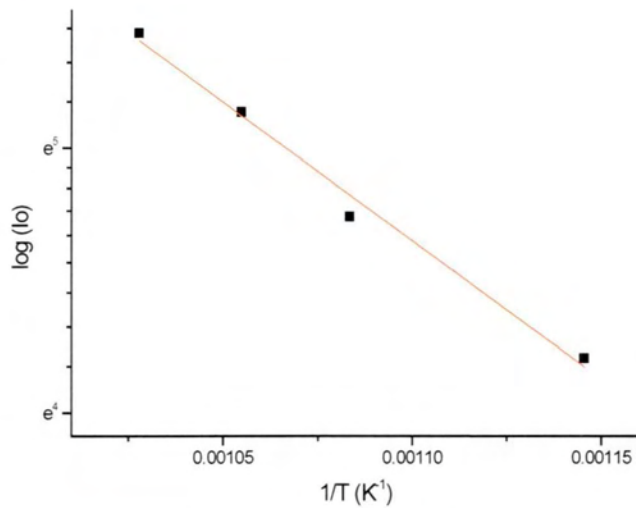
Διάγραμμα 40 4b- V_{wr}/V_{wc} για την καθοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε μίγμα H_2/CO_2 μετά την πύρωση της πελλέτας στους $750\text{ }^\circ\text{C}$



Διάγραμμα 41 4c- Διάγραμμα Arrhenius για την ανοδική αντίδραση. Μετρήσεις μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα H₂/CO₂

Joule/mol	kcal/mol	eV
90080	21,53	0,93

Πίνακας 13 ανοδική αντίδραση. Μετρήσεις μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα H₂/CO₂

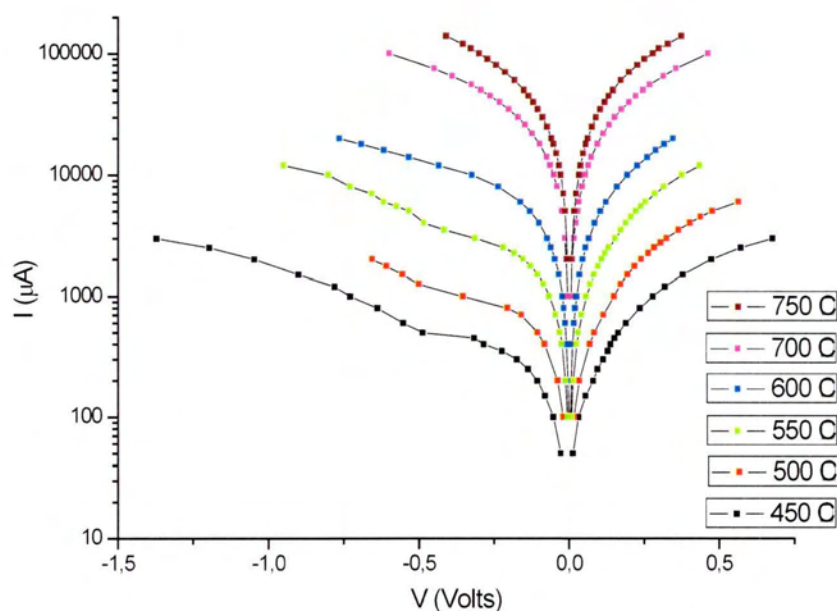


Διάγραμμα 42 4c Διάγραμμα Arrhenius για την καθοδική αντίδραση. Μετρήσεις μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα H₂/CO₂

Joule/mol	kcal/mol	eV
87015	20,8	0,9

Πίνακας 14 καθοδική αντίδραση. Μετρήσεις μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα H₂/CO₂

4.3.6. τρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας σε σχέση με πριν, σε μίγμα αέρα



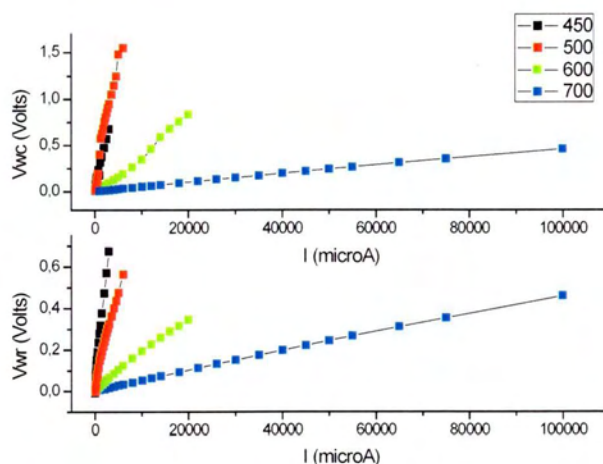
Διάγραμμα 43 I-V Μετρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας σε σχέση με πριν, σε μίγμα αέρα (η πελλέτα πυρωμένη στους 750 °C)

Το Διάγραμμα 43 απεικονίζει τις μετρήσεις που έγιναν σε πελλέτα YSZ-Ag, σε ροή αέρα η οποία ήταν επίσης πυρωμένη στους 750 °C. Η ροή αέρα ήταν 250 cc/min. Τα ηλεκτρόδια αναφοράς και το βοηθητικό να έχουν την ίδια επιφάνεια με πριν, αλλά το ηλεκτρόδιο εργασίας να έχει τη μισή επιφάνεια. Ο λόγος που οδηγηθήκαμε στη μείωση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας είναι η μη συμμετρική συμπεριφορά των διαγραμμάτων V-I ειδικά στις χαμηλές θερμοκρασίες (550 °C – 600 °C – 650 °C). Με αυτή τη διαφοροποίηση παρατηρήθηκε όπως φαίνεται και από το Διάγραμμα 43 μία ικανοποιητική συμμετρία στις μετρήσεις των θερμοκρασιών

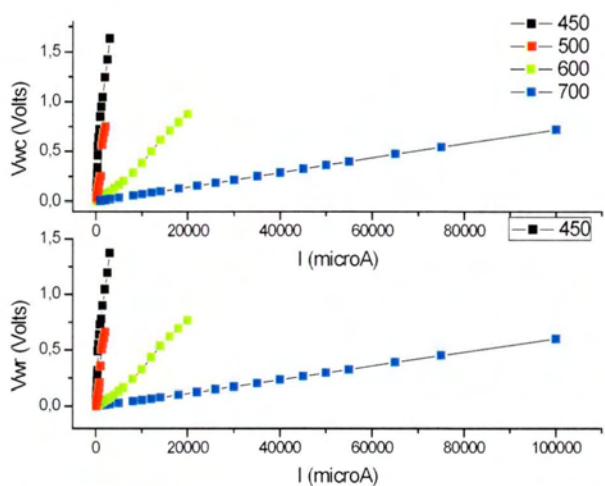
450 °C – 500 °C – 550 °C – 600 °C – 650 °C και στο εύρος δυναμικών +/- 0.2 Volt. Η συμμετρία στις υψηλές θερμοκρασίες παρέμεινε πολύ καλή. Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι όταν η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη είναι χαμηλή, η επιφάνεια του ηλεκτροδίου παίζει σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά V-I και όπως φαίνεται στη συμμετρία των καμπυλών. Στον Πίνακα 15 δίνονται με λεπτομέρεια οι τιμές των I_0 σε όλες τις θερμοκρασίες του Διάγραμματος 43 και των α για την καθοδική και ανοδική αντίδραση αντίστοιχα. Στον Πίνακα 16 δίνεται η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης για την ανοδική αντίδραση ενώ στον Πίνακα 17 η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης για την αντίστοιχη καθοδική αντίδραση.

T (°C)	$I_{0_negative}$ (μA)	$I_{0_positive}$ (μA)	$\alpha_negative$	$\alpha_positive$
450	126,95	141,79	-0,126	0,203
500	309,61	261,88	-0,137	0,258
550	1079,17	891,66	-0,121	0,242
600	2544,19	2681,27	-0,162	0,220
700	12464,65	13370,57	-0,184	0,199
750	23306,12	21858,48	-0,195	0,222

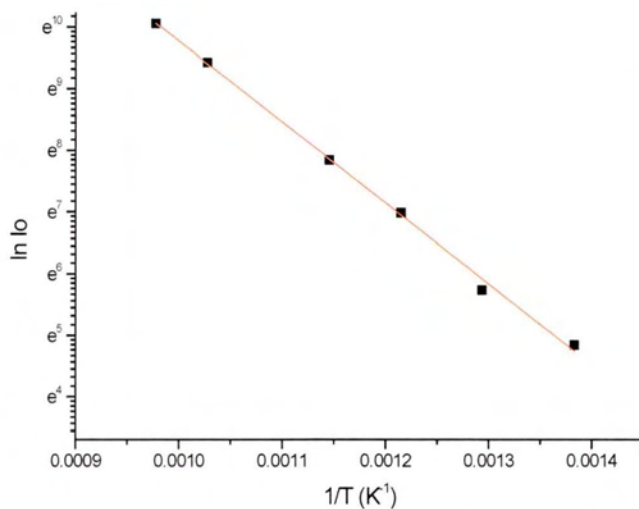
Πίνακας 15 Τιμές I_0 και α για την ανοδική και καθοδική αντίδραση σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας σε σχέση με πριν



Διάγραμμα 44 5b- V_{wr}/V_{wc} για την ανοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας σε σχέση με πριν, σε μίγμα αέρα (η πελλέτα πυρωμένη στους 750 °C)



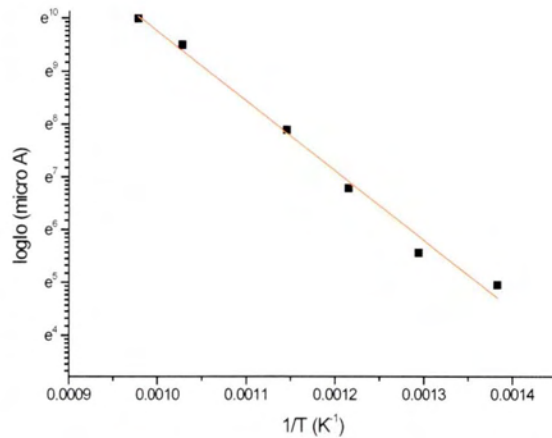
Διάγραμμα 45 5b- V_{wr}/V_{wc} για την καθοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας σε σχέση με πριν, σε μίγμα αέρα (η πελλέτα πυρωμένη στους 750 °C)



Διάγραμμα 46 5c - Διάγραμμα Arrhenius για την ανοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας σε σχέση με πριν, σε μίγμα αέρα (η πελλέτα πυρωμένη στους 750 °C)

Joule/mol	kcal/mol	eV
109127	26,08	1,13

Πίνακας 16 ανοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας σε σχέση με πριν, σε μίγμα αέρα (η πελλέτα πυρωμένη στους 750 °C)

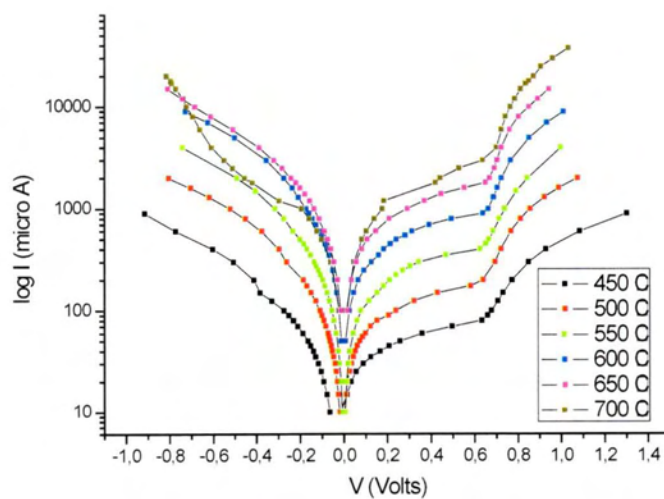


Διάγραμμα 47 5c-- Διάγραμμα Arrhenius για την καθοδική αντίδραση., Μετρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας σε σχέση με πριν, σε μίγμα αέρα (η πελλέτα πυρωμένη στους 750 °C)

Joule/mol	kcal/mol	eV
109400	26,14725006	1,13

Πίνακας 17 καθοδική αντίδραση., Μετρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας σε σχέση με πριν, σε μίγμα αέρα (η πελλέτα πυρωμένη στους 750 °C)

4.3.7. Μετρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας, σε μίγμα H_2/CO_2



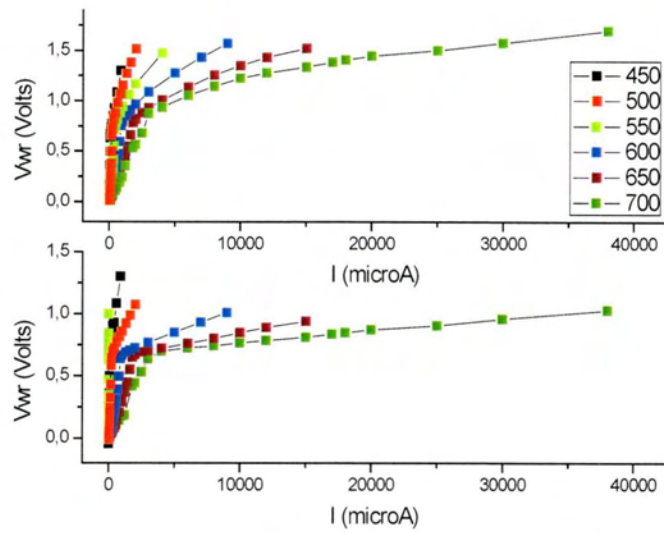
Διάγραμμα 48 I-V Μετρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας, σε μίγμα H_2/CO_2 (η πελλέτα πυρωμένη στους 750 °C)

Στο Διάγραμμα 48 φαίνονται οι μετρήσεις στην ίδια πελλέτα με το Διάγραμμα 43 αλλά αυτή τη φορά εκτεθειμένη σε αέριο μίγμα H_2/CO_2 με ροή $\frac{CO_2}{H_2} = \frac{230 \text{ cc/min}}{150 \text{ cc/min}}$. Οι παρατηρήσεις εδώ είναι ίδιες με αυτές του Διαγράμματος 43 για την επίδραση της μείωσης της επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας στη συμπεριφορά V-I. Το επιπλέον στοιχείο που παρατηρείται σε αυτό το διάγραμμα και παρατηρήθηκε και στο Διάγραμμα 38 είναι η συμπεριφορά των καμπυλών στην ανοδική αντίδραση από την τιμή των 0,6 Volt και πάνω, η οποία εμφανίζεται σαν μια τάση προς αναγωγή. Στην καθοδική αντίδραση κάτι αντίστοιχο δεν παρατηρείται. Αυτή η συμπεριφορά είναι ίδια σε όλες τις θερμοκρασίες.

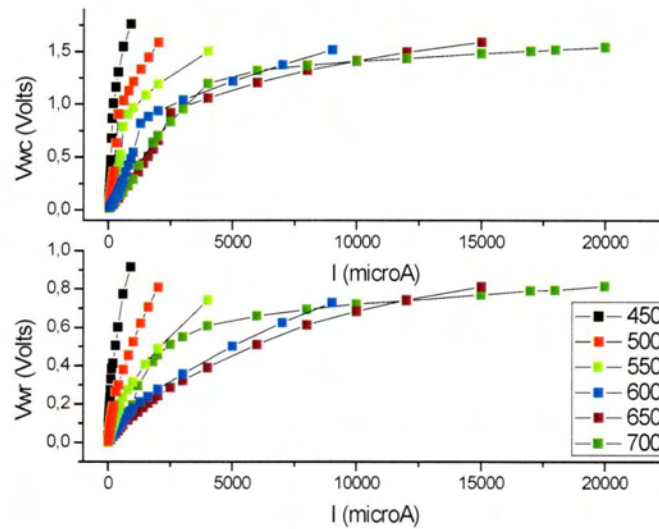
Στον Πίνακα 18 δίνονται με λεπτομέρεια οι τιμές των I_0 (ρευμάτων ανταλλαγής) σε όλες τις θερμοκρασίες του Διαγράμματος 48 και α (συντελεστών μεταφοράς φορτίου) για την καθοδική (negative) και ανοδική (positive) αντίδραση αντίστοιχα. Στον Πίνακα 19 δίνεται η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης (σε J/mol - kcal/mol - eV) για την ανοδική αντίδραση ενώ στον Πίνακα 20 η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης για την αντίστοιχη καθοδική αντίδραση.

T (°C)	$I_{0_negative}$ (μA)	$I_{0_positive}$ (μA)	$\alpha_negative$	$\alpha_positive$
450	14,28	22,87	-0,206	0,089
500	42,65	44,29	-0,238	0,104
550	89,80	69,36	-0,274	0,155
600	251,97	165,43	-0,259	0,155
650	372,36	274,04	-0,255	0,181
700	232,75	264,18	-0,278	0,286

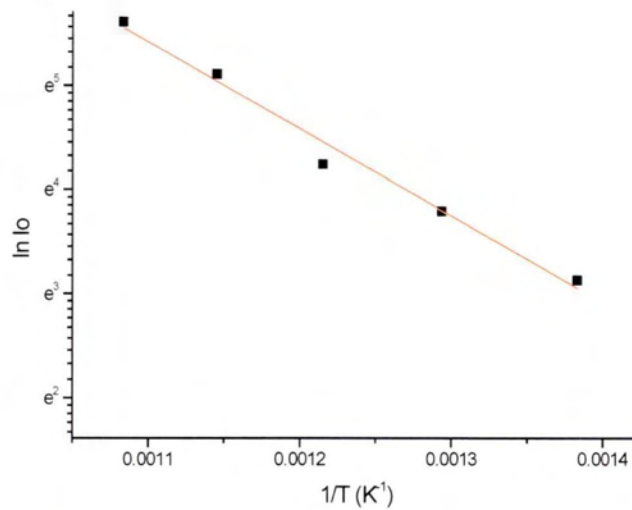
Πίνακας 18 Τιμές I_0 και α για την ανοδική και καθοδική αντίδραση σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας, σε μίγμα H_2/CO_2



Διάγραμμα 49 6b- V_{wr}/V_{wc} για την ανοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας, σε μίγμα H_2/CO_2 (η πελλέτα πυρωμένη στους $750\text{ }^\circ\text{C}$)



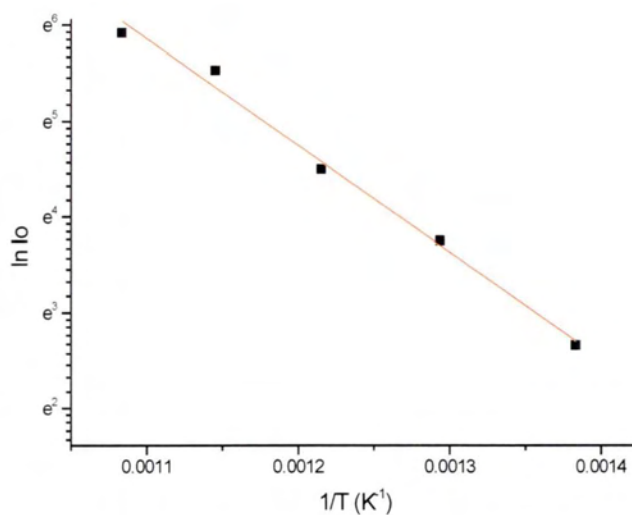
Διάγραμμα 50 6b- V_{wr}/V_{wc} για την καθοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας, σε μίγμα H_2/CO_2 (η πελλέτα πυρωμένη στους $750\text{ }^\circ\text{C}$)



Διάγραμμα 51 βc- Διάγραμμα Arrhenius για την ανοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας, σε μίγμα H_2/CO_2 (η πελλέτα πυρωμένη στους $750 \text{ }^\circ\text{C}$)

Joule/mol	kcal/mol	eV
69446,18	16,59	0,72

Πίνακας 19 ανοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας, σε μίγμα H_2/CO_2 (η πελλέτα πυρωμένη στους $750 \text{ }^\circ\text{C}$)



Διάγραμμα 52 βc—Διάγραμμα Arrhenius για την καθοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας, σε μίγμα H_2/CO_2 (η πελλέτα πυρωμένη στους $750 \text{ }^\circ\text{C}$)

Joule/mol	kcal/mol	eV
92552,6	22,12	0,95

Πίνακας 20 καθοδική αντίδραση. Μετρήσεις σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας, σε μίγμα H_2/CO_2 (η πελλέτα πυρωμένη στους 750 °C)

4.3. ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ -ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Παρατηρούμε ότι σε όλες τις περιπτώσεις τα ρεύματα που άγονται είναι μεγαλύτερα στην περίπτωση που το μίγμα είναι αέρας σε σχέση με όταν το μίγμα είναι H_2/CO_2 . Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο στερεός ηλεκτρολύτης YSZ είναι αγωγός ιόντων οξυγόνου (O^{2-}) οπότε στην περίπτωση που έρχεται σε επαφή με το αέριο μίγμα N_2/O_2 είναι λογικό να αυξάνεται η ποσότητα των O^{2-} που άγονται, συνεπώς και οι ενδείξεις του ρεύματος.

Μία άλλη παρατήρηση είναι ότι στην περίπτωση που έχουμε μίγμα H_2/CO_2 , στην τιμή των $\sim +0,5V$ υπάρχει μία τάση για αναγωγή της πελλέτας, κάτι που παρατηρείται στην ίδια τιμή δυναμικού σε όλες τις θερμοκρασίες αλλά και στις περιπτώσεις με ολόκληρο αλλά και μισό ηλεκτρόδιο εργασίας. Αυτή η συμπεριφορά δεν παρατηρείται στην περίπτωση που έχουμε αέριο μίγμα, οπότε μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οφείλεται στην παρουσία του μίγματος H_2/CO_2 .

Στην όλη πειραματική διαδικασία αλλά και για την εξαγωγή συμπερασμάτων από τα πειραματικά αποτελέσματα θα πρέπει να ληφθεί υπ'όψιν η ευκολία στην εμφάνιση υπερτάσεων του στερεού ηλεκτρολύτη και γενικά του συστήματος ηλεκτρολύτη-καταλύτη, η οποία ήταν μεγάλη στην περίπτωση της πύρωσης σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ένας άλλος λόγος που επηρεάζει τον παράγοντα της ευκολίας στην εμφάνιση υπερτάσεων είναι η αρχικά μη καλή συγκόλληση του καταλυτικού στρώματος πάνω στην YSZ, η οποία στην πορεία του πειράματος βελτιώθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης

Επίδραση της πύρωσης

Πυρώνοντας την πελλέτα στους 650 °C ή και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες βλέπουμε ότι εμφανίζεται μία ασυμμετρία στις ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις και επίσης δε μπορούν να πραγματοποιηθούν μετρήσεις σε μεγάλο εύρος (άγονταν μόνο μικρά ρεύματα) καθώς οι τιμές του δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας (working electrode) και του βοηθητικού (counter electrode) φτάνουν πολύ εύκολα την οριακή τιμή αναγωγής της πελλέτας (2 Volts). Ο λόγος που ξεκινήσαμε από χαμηλή θερμοκρασία πύρωσης είναι για να αποφύγουμε τα φαινόμενα πυροσυσωμάτωσης (sintering) που εμφανίζονται στις υψηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο όταν εμφανίστηκαν τα προβλήματα που αναφέρονται παραπάνω οδηγηθήκαμε στην αύξηση της θερμοκρασίας πύρωσης στους 750°C. Τότε παρατηρήσαμε ότι λόγω της πυροσυσωμάτωσης των κόκκων του καταλύτη μειώθηκαν οι υπερτάσεις και αυξήθηκε το εύρος των μετρήσεων που μπορούσαμε να πάρουμε, δηλαδή μπορούσαμε να εφαρμόσουμε υψηλότερες τιμές ρευμάτων. Γενικά διαπιστώσαμε ότι χαμηλό $T_{\text{calcination}}$ σημαίνει χαμηλό I_0 και υψηλή υπέρταση, η οποία συνδέεται με την αναγωγή (περνάνε μόνο πολύ μικρά ρεύματα). Με άλλα λόγια το I_0 είναι αντιστρόφως ανάλογο της υπέρτασης. Η πύρωση σε υψηλές T σταθεροποίησε τον καταλύτη στην YSZ και πρόσφερε ίδιες συνθήκες αντίδρασης στις άνοδος και καθόδους, η οποία απεικονίστηκε στα Διαγράμματα V-I με ικανοποιητική συμμετρία.

Επίδραση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας

Ο λόγος που μας έκανε να μεταβάλουμε την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας, δηλαδή να τη μειώσουμε στο μισό, ήταν η διαπίστωση ότι ιδιαίτερα στο μίγμα του αέρα σε χαμηλές θερμοκρασίες 550 °C – 600 °C – 650 °C παρατηρήθηκε μία μη συμμετρία στις μετρήσεις με θετική και αρνητική πολικότητα αντίστοιχα. Αυτή η μη συμμετρία δε θα έπρεπε να εμφανίζεται δεδομένου ότι το αέριο μίγμα και από τις δύο πλευρές της πελλέτας είναι το ίδιο, όπως και ο καταλύτης με τον οποίο είναι επιστρωμένα τα ηλεκτρόδια στις δύο πλευρές της πελλέτας. Οπότε διαπιστώθηκε ότι σε αυτές τις θερμοκρασίες με τη μείωση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας οι μετρήσεις έγιναν συμμετρικές.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται σαφές ότι αφενός οι συμβατικοί τρόποι μετατροπής ενέργειας δεν είναι μονόδρομος και αφετέρου ότι η επιστήμη της εφαρμοσμένης ηλεκτροχημείας προσφέρει λύσεις πρωτοποριακές που θα μπορούσαν να ωφελήσουν μελλοντικά την ανθρωπότητα σε επίπεδο ενεργειακών αναγκών αλλά και προστασίας του περιβάλλοντος. Παρουσιάζεται ένας τρόπος εκμετάλλευσης - δέσμευσης του διοξειδίου του άνθρακα το οποίο μαζί με νερό ή υδρογόνο μπορεί να μετατραπεί σε χρήσιμα καύσιμα. Η περιβαλλοντική επιβάρυνση από αυτή τη διεργασία είναι μηδενική αφού δεν αποδεσμεύεται επιπλέον ποσότητα CO₂ στην ατμόσφαιρα και ταυτόχρονα δεσμεύεται το ήδη υπάρχον.

Στόχος της ερευνητικής κοινότητας για τα επόμενα χρόνια είναι να διαλευκανθεί πλήρως ο τρόπος και ο μηχανισμός που γίνονται οι συγκεκριμένες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις για την εύρεση στη συνέχεια των καταλλήλων υλικών έτσι ώστε να εφαρμοστούν σε ευρεία κλίμακα. Η προοπτική της μετατροπής του CO₂ (ενός από τα κύρια αέρια του θερμοκηπίου) σε χρήσιμα καύσιμα είναι ένας αρκετά φιλόδοξος αλλά και ελπιδοφόρος στόχος και έχει κινητοποιήσει προς αυτήν την κατεύθυνση μεγάλο τμήμα της παγκόσμιας ερευνητικής κοινότητας σε θέματα ενέργειας. Τα προβλήματα που συναντώνται στην παρούσα φάση είναι η σταθερότητα και η διάρκεια στην απόδοση των ηλεκτροχημικών κελιών που πραγματοποιείται η συγκεκριμένη αντίδραση, καθώς και το αρκετά μεγάλο κόστος τους. Τα αποτελέσματα πάντως σε πειραματικό επίπεδο είναι άκρως ενθαρρυντικά.

Σε ότι αφορά τη συγκεκριμένη εργασία και το πειραματικό σκέλος της, έγινε ένα πρώτο βήμα στη δημιουργία μίας αξιόπιστης πειραματικής διάταξης για τη μελλοντική αξιοποίηση της χρησιμοποιώντας άλλους στερεούς ηλεκτρολύτες αλλά και καταλύτες. Τα συμπεράσματα που βγήκαν ήταν κατατοπιστικά για τη πορεία και το πρωτόκολλο που θα πρέπει να ακολουθηθεί στη συνέχεια.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. <http://www.worldenergyoutlook.org/>.
2. <http://www.iea.org/>.
3. Fleming, J.R., *Joseph Fourier, the "greenhouse effect", and the quest for a universal theory of terrestrial temperatures*. Endeavour, 1999. 23(2): p. 72-75.
4. http://www.physics.auckland.ac.nz/webdav/site/physics/shared/about/our-staff/documents/inaugural_final.pdf.
5. <http://www.brighton73.freemove.co.uk/gw/paleo/400000yrfig.htm>.
6. http://ec.europa.eu/clima/publications/docs/factsheet_ccs_el.pdf.
7. Speight, J., *Synthetic fuels handbook: properties, process and performance*. 2008.
8. http://www.synthetic-fuels.eu/about_synthetic_fuels/definition_en.php.
9. Fu, Q., *Role of electrolysis in regenerative syngas and synfuel production*. syngas: production, applications, and environmental impact, Nova-Science Publishers, Inc.
10. Jiang, Z., et al., *Turning carbon dioxide into fuel*. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 368(1923): p. 3343-3364.
11. Jitaru, M., *Electrochemical carbon dioxide reduction-fundamental and applied topics*. Journal of the University of chemical Technology and Metallurgy, 2007. 42(4): p. 333-344.
12. Centi, G. and S. Perathoner, *Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels*. Catalysis Today, 2009. 148(3): p. 191-205.
13. Electrolysis, W., *PRE-INVESTIGATION OF WATER ELECTROLYSIS*. 2008.
14. Ebbesen, S.D., et al., *Durable SOC stacks for production of hydrogen and synthesis gas by high temperature electrolysis*. International journal of hydrogen energy. 36(13): p. 7363-7373.
15. Ruud, J.A., *DOE Hydrogen Program*. 2005, FY.
16. Ni, M., M.K.H. Leung, and D.Y.C. Leung, *Energy and exergy analysis of hydrogen production by solid oxide steam electrolyzer plant*. International journal of hydrogen energy, 2007. 32(18): p. 4648-4660.
17. Hino, R., et al., *38. R&D on hydrogen production by high-temperature electrolysis of steam*. Nuclear Engineering and Design, 2004. 233(1): p. 363-375.
18. Zhan, Z. and L. Zhao, *Electrochemical reduction of CO₂ in solid oxide electrolysis cells*. Journal of Power Sources. 195(21): p. 7250-7254.
19. McKellar, M.G., et al., *The Concept and Analytical Investigation of CO₂ and Steam Co-Electrolysis for Resource Utilization in Space Exploration*.
20. Bidrawn, F., et al., *Efficient Reduction of CO₂ in a Solid Oxide Electrolyzer*. 2008.

21. O'Brien, J.E., et al., *High-temperature electrolysis for large-scale hydrogen and syngas production from nuclear energy*—summary of system simulation and economic analyses. *International journal of hydrogen energy*. 35(10): p. 4808-4819.
22. Stoots, C., J. O'Brien, and J. Hartvigsen, *Results of recent high temperature coelectrolysis studies at the Idaho National Laboratory*. *International journal of hydrogen energy*, 2009. 34(9): p. 4208-4215.
23. Wang, W., et al., *Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide*. *Chem. Soc. Rev.* 40(7): p. 3703-3727.
24. Li, W., *Electrocatalytic Reduction of CO₂ to Small Organic Molecule Fuels on Metal Catalysts*. *ChemInform*. 43(36): p. no.
25. Theleritis, D., et al., *Hydrogenation of CO₂ over Ru/YSZ Electropromoted Catalysts*. *ACS Catalysis*. 2(5): p. 770-780.
26. Rongxian, B., T. Yisheng, and H. Yizhuo, *Study on the carbon dioxide hydrogenation to iso-alkanes over Fe-Zn-M/zeolite composite catalysts*. *Fuel processing technology*, 2004. 86(3): p. 293-301.
27. Kieffer, R., et al., *Hydrogenation of CO and CO₂ toward methanol, alcohols and hydrocarbons on promoted copper-rare earth oxides catalysts*. *Catalysis Today*, 1997. 36(1): p. 15-24.
28. Rickert, H., *Solid ionic conductors: principles and applications*. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1978. 17(1): p. 37-46.
29. C. Tubandt, Z.E., 29 (1923) 313, 29 313, (1923).
30. D.F. Shriver and G.C. Farrington, C.E., p.42 May 20, 1985.
31. A. Joffé, A.P.L.
32. Schoonman, J. and I. Riess, *Oxygen ion and mixed conductors and their technological applications*. 2000: Springer.
33. J. Xue and R. Dieckmann, i.i.a.M.C.C.S.I.S., Vol. 94-12 (T.A. Ramanarayanan, W.L. Worrell, and H.L. Tuller, eds.), *ES Meeting San Francisco, California*, 1994, p. 191.
34. Garagounis, I., et al., *Solid electrolytes: applications in heterogeneous catalysis and chemical cogeneration*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 50(2): p. 431-472.
35. J. Maier, S.-d.a.f.P.i.t.p.C.o.s.s.c., B.G. Teubner Verlag, 2000.
36. Steele*, B.C.H., *Materials for IT-SOFC stacks 35 years R&D: the inevitability of gradualness?* *Solid State Ionics*, 2000. 134(1-2): p. 3-20.
37. Michaels, J.N., C.G. Vayenas, and L.L. Hegedus, *A Novel Cross-Flow Design for Solid-State Electrochemical Reactors*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1986. 133(3): p. 522-525.
38. Singhal, S.C., *Advances in solid oxide fuel cell technology*. *Solid State Ionics*, 2000. 135(1): p. 305-313.

39. Yamamoto, O., *Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects*. *Electrochimica Acta*, 2000. 45(15): p. 2423-2435.
40. K. Schindler, D.S., U. Vührer, H.-D. Wiemhofer and W. Göpel, *Sensors and Actuators*, 17 (1989) 555-568.
41. Wiemhofer, H.D., et al., *Studies of ionic transport and oxygen exchange on oxide materials for electrochemical gas sensors*. *Solid State Ionics*, 2002. 150(1): p. 63-77.
42. Schmidt-Zhang, P. and U. Guth, *A planar thick film sensor for hydrocarbon monitoring in exhaust gases*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2004. 99(2): p. 258-263.
43. Laguna-Bercero, M.A., *Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: a review*.
44. Shriver, D.F. and G.C. Farrington, *Special Report: Solid Ionic Conductors*. *Chemical and Engineering News*, 1985. 63(20): p. 42-44.
45. Solids, S.C.S., *Principles and Applications*. North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1981. 198(1): p. 5.
46. P. Tsiakaras, U.o.P., *PhD Thesis in Department of Chemical Engineering*,. 1992.
47. P. Hagenmuller and W. Van Gool, E., *Solid Electrolytes*, Academic Press, 1978.
48. J.B. Goodenough, i.S.S.E., P.G. Bruce, Editor, p. 43, Cambridge University Press, Cambridge (1995).
49. Politova, T.I., V.A. Sobyenin, and V.D. Belyaev, *Ethylene hydrogenation in electrochemical cell with solid proton-conducting electrolyte*. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 1990. 41(2): p. 321-326.
50. H. Iwahara, H.U., K. Ono and K. Ogaki, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1981) 529.
51. A. Buekenhoudt, W.E., J. Vangruderbeek, J. Luyten and D. De Schutter, *Ionics*, 1 (1995) 384.
52. Thursfield, A., et al., *Electrochemical promotion of an oxidation reaction using a proton conductor*. *Electrochimica acta*, 2003. 48(25): p. 3779-3788.
53. http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/sofc_electrolyte.php.
54. F. Grosz, i.P.n.I.S.o.S.O.F.C., CEC Publ., Luxembourg, and G. Athens, 1991, p. 7.
55. C.G. Vayenas, S.B., I.V. Yentekakis and S. Neophytides, in *CRC Handbook on Solid State Ionics*, Vol. Chapter 13 (P. J. Gellings and H. J. M. Bouwmeester, eds.), CRC Press, Inc., Boca Raton, 1997, p. 445.
56. Vayenas, B., Yentekakis, *Lintz, Cat. Today* 11 (1992) 303.
57. Mahan, G.D. and W.L. Roth, *Superionic conductors*. 1976, Plenum Press, New York, NY.
58. C.G. Vayenas, S. Bebelis, and C. Kyriazis, *CHEMTECH*,, 1991. 21 422.
59. C. Wagner, *Advances Catalysis*, (1970). , 21 323.

60. Souentie, S., *PhD Thesis*. 2009.
61. Kalhammer, F.R., *Polymer electrolytes and the electric vehicle*. Solid State Ionics, 2000. 135(1): p. 315-323.
62. Farr, R.D. and C.G. Vayenas, *Ammonia high temperature solid electrolyte fuel cell*. Journal of The Electrochemical Society, 1980. 127(7): p. 1478-1483.
63. Hayakawa, T., et al., *Partial oxidation of propene by active oxygen generated electrochemically on gold through yttria-stabilized zirconia*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1986(12): p. 961-962.
64. J.A.V. Butler, T.F.S., 19 (1924) 729.
65. T. Erdey-Cruz and M. Volmer, Z.P.C.L., 150 (1930) 203.
66. J. O' M. Bockris and A.K.N. Reddy, M.E., Vol. 2, Plenum Press, New York, 1970.
67. Cimenti, M. and J.M. Hill, *Thermodynamic analysis of solid oxide fuel cells operated with methanol and ethanol under direct utilization, steam reforming, dry reforming or partial oxidation conditions*. Journal of Power Sources, 2009. 186(2): p. 377-384.
68. Amin, N.A.S. and E.P. Soon, *Gibbs Energy Minimization Method for Analysis of Methane Oxidation to Higher Hydrocarbons*. Jurnal Teknologi. 48(1): p. 33-50.
69. Green, D.W., *Perry's Chemical Engineers' Handbook* seventh Edition Sections: p. 5-12.
70. Koukkari, P. and R. Pajarre, *Introducing mechanistic kinetics to the Lagrangian Gibbs energy calculation*. Computers & chemical engineering, 2006. 30(6): p. 1189-1196.
71. Smith, J.M., H.C. Van Ness, and M.M. Abbott, *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. 2005: McGraw-Hill New York.
72. Tsiakaras, P. and A. Demin, *Thermodynamic analysis of a solid oxide fuel cell system fuelled by ethanol*. Journal of Power Sources, 2001. 102(1): p. 210-217.
73. Ioanniti, M., *Master Thesis*. 2013.
74. D.Y. Wang and A.S. Nowick, J. Electrochem. Soc, (1979). 126 (7) 1166.
75. D.Y. Wang and A.S. Nowick, J. Electrochem. Soc, (1981). 128 (1) 55-63.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ



004000118192

