

**Υδρογόνωση διοξειδίου του άνθρακα
σε ηλεκτροχημικά κελιά στερεού ηλεκτρολύτη
για την παραγωγή συνθετικών καυσίμων.**

Μεταπτυχιακή Εργασία
Υποβληθείσα για την απόκτηση
Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης
στις «Σύγχρονες Μεθόδους Σχεδιασμού και Ανάλυσης στη Βιομηχανία»
Κατεύθυνση:
Ενεργειακά Συστήματα, Βιομηχανικές Διεργασίες και Τεχνολογίες Αντιρρύπανσης
Υπό της
Μαρίνας Μαρίας Ιωαννίτη

Επιβλέπων
Καθηγητής Παναγιώτης Τσιακάρας

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
Βόλος, Ελλάδα

2013

**Carbon dioxide hydrogenation
for synthetic fuels production
aided by solid electrolyte electrochemical cells**

Submitted in Partial Fulfillment
of the
Requirements for the
Postgraduate Specialization Diploma
in "State-of-the-Art Design and Analysis Methods in Industry"
Track:
Energy Systems, Industrial Processes and Pollution-Abatement Technologies
By
Marina Maria Ioanniti

Supervised by
Professor Panagiotis Tsiakaras

Department of Mechanical Engineering
University of Thessaly
Volos, Greece

2013

Ευχαριστίες

Η εκπόνηση αυτή της εργασίας έγινε στο Εργαστήριο Εναλλακτικών Συστημάτων και Μετατροπής Ενέργειας του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στα πλαίσια Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης.

Αρχικά θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε ο επιβλέπων της εργασίας αυτής, καθηγητής Παναγιώτης Τσιακάρας, χωρίς την βοήθεια και την καθοδήγηση του οποίου δεν θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Νικόλαο Πελεκάση και τον Αναπληρωτή καθηγητή Αναστάσιο Σταμάτη για την βοήθεια και την υποστήριξή τους ως μέλη της τριμελούς μου επιτροπής και τις γνώσεις που μου μετέδωσαν ως καθηγητές στην πορεία των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες επιθυμώ να δώσω στο προσωπικό του εργαστηρίου εναλλακτικών συστημάτων και μετατροπής ενέργειας στο οποίο εκπονήθηκε η παρούσα εργασία, και ιδιαίτερα στην Δρ. Στρατηγούλα Μήτρη για όλη την καθοδήγησή της ως υπεύθυνη της ερευνητικής ομάδας. Τέλος, επειδή η εκπόνηση και ολοκλήρωση των μεταπτυχιακών σπουδών και η προετοιμασία μιας μεταπτυχιακής εργασίας ειδίκευσης είναι δύσκολη και απαιτητική διαδικασία και ενίοτε ψυχοφθόρα, νιώθω την ειλικρινή ανάγκη να ευχαριστήσω τους φίλους μου και την οικογένειά μου, που στάθηκαν δίπλα μου και με υποστήριξαν καθ' όλη την πορεία.

Περίληψη

Καθώς οι ενεργειακές απαιτήσεις του σύγχρονου κόσμου συνεχώς αυξάνονται, αντίστοιχα μεγαλώνει και η εξάρτηση από τα ορυκτά καύσιμα. Παράλληλα, ωστόσο, αυξάνεται και η επιβάρυνση του περιβάλλοντος μέσω της εκπομπής αερίων που συντελούν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Στόχος της παρούσας εργασίας είναι να δοθεί μία λύση σε αυτό το πρόβλημα μέσω της Ηλεκτροχημικής Στερεάς Κατάστασης.

Μία πρόταση αντιμετώπισης των ενεργειακών απαιτήσεων με αποφυγή περαιτέρω περιβαλλοντικής επιβάρυνσης είναι η υδρογόνωση του CO₂ με στόχο την παραγωγή συνθετικών καυσίμων. Η δέσμευση του CO₂ μπορεί να γίνει από την ατμόσφαιρα ή με συνεχή κύκλο για ανατροφοδότηση σε μηχανές εσωτερικής καύσης στη βιομηχανία.

Προκειμένου να μελετηθεί η υδρογόνωση του CO₂, εξετάζονται αρχικά οι στερεοί ηλεκτρολύτες, οι δυνατότητές τους και οι εφαρμογές τους. Γίνεται μια σύντομη περιγραφή της ηλεκτροχημικής κινητικής, ενώ η αναλυτική θερμοδυναμική μελέτη των πιθανότερων αντιδράσεων που αναμένεται να προκύψουν από την διαδικασία της υδρογόνωσης παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 4 και στο Παράρτημα Α. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στους αγωγούς ιόντων οξυγόνου και στους πρωτονιακούς αγωγούς και κυρίως στους YSZ και BaCeO₃ αντίστοιχα, δεδομένου ότι είναι πιο δημοφιλείς.

Η περιγραφή της πειραματικής συσκευής, του αντιδραστήρα καθώς επίσης και των υπολοίπων οργάνων ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν στις πειραματικές μετρήσεις γίνεται στο Κεφάλαιο 3. Πρόκειται για τον αρχικό σχεδιασμό ο οποίος στην συνέχεια (κεφάλαια 5 και 6) μελετήθηκε και τροποποιήθηκε σύμφωνα με τις δυσκολίες που προέκυπταν στην πορεία των πειραμάτων και με στόχο την βελτιστοποίηση των αποτελεσμάτων.

Στην πρώτη υποενότητα του Κεφαλαίου 4 παρουσιάζεται μια εκτενής θερμοδυναμική μελέτη πέντε πιθανών αντιδράσεων που αναμένεται να προκύψουν από την ηλεκτροχημική υδρογόνωση του CO₂. Η μελέτη γίνεται με την μέθοδο που χρησιμοποιεί την σταθερά ισορροπίας K της αντίδρασης. Στην δεύτερη υποενότητα παρουσιάζεται εν συντομία μία

δεύτερη θερμοδυναμική προσέγγιση με την μέθοδο της ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, η οποία μελετήθηκε στην εργασία [34] και γίνεται σύγκριση των δύο διαφορετικών μεθόδων μέσω των αποτελεσμάτων που έδωσαν για μία βασική αντίδραση υδρογόνωσης.

Στα κεφάλαια 5 και 6 γίνεται η μελέτη των υλικών αργύρου και σιδήρου αντίστοιχα στην χρήση τους ως καταλύτες για την διαδικασία υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα μέσα από μια σειρά πειραματικών μετρήσεων. Αρχικά παρουσιάζεται το πρωτόκολλο σύμφωνα με το οποίο εκτελέστηκαν τα πειράματα και το οποίο σχεδιάστηκε σε κάθε περίπτωση σύμφωνα με τις ανάγκες των πειραμάτων, τις παραμέτρους των υλικών, τον διαθέσιμο εξοπλισμό και τις δυσκολίες που προέκυψαν κατά την διάρκεια των μετρήσεων. Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα και γίνεται επεξεργασία τους και σχολιασμός με στόχο την εξαγωγή κάποιων πρώτων συμπερασμάτων όσον αφορά στο αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας. Στα πλαίσια του σχολιασμού γίνονται συγκρίσεις όσον αφορά στις διάφορες παραμέτρους του πρωτοκόλλου που ακολουθήθηκε και των τροποποιήσεων που έγιναν στην πορεία των πειραμάτων, αλλά στα πειραματικά αποτελέσματα των 9 συνολικά πειραμάτων που παρουσιάζονται σε αυτά τα δύο κεφάλαια.

Τέλος, στο κεφάλαιο 7 παρουσιάζονται κάποια γενικά σχόλια και συμπεράσματα από την όλη παρούσα εργασία και γίνονται κάποιες προτάσεις για μελλοντική έρευνα, ενώ ακολουθούν τα Παραρτήματα Α και Β με αναλυτικούς υπολογισμούς θερμοδυναμικής και ηλεκτροχημικών παραμέτρων αντίστοιχα.

Abstract

The modern world is highly dependent on fossil fuels and petroleum to cover its demand for energy. However, this constantly increasing demand and the simultaneous need to protect the environment and prevent the climate change, make the development of alternative means of producing hydrocarbon fuels from other energy sources greatly important. In the present thesis, the carbon dioxide hydrogenation for hydrocarbon production was studied with the aid of solid – state oxygen conducting reactor cells.

The first important part of the study is the thermodynamic analysis of a number of possible CO₂ hydrogenation reactions in order to achieve a theoretical prediction of the expected values of the products' composition. The analysis was performed at a pressure of 1 atm with the method of the equilibrium constant. Afterwards, one of the reactions was selected in order to be further studied with the method of the Gibbs free energy minimization. The results regarding the molar fractions derived by the two methods, show high similarity, which comes in accordance with the theory.

The second part of the thesis includes the protocol design of the experimental process of CO₂ hydrogenation and the experiments with the results. The oxygen conductor used was Zirconia ZrO₂ stabilized with 8% mol Yttria Y₂O₃ (YSZ) in the form of a pellet. The working electrodes – catalysts examined were Ag and Fe in the form of polycrystalline films, deposited on the surface of the electrolyte. The hydrogenation of CO₂ over both Ag and Fe was examined in a single chamber reactor cell. In addition, during the experimental procedure, the theory that the sintering temperature must be higher or equal to the maximum temperature used in the experiments was proved. For the support and the better contact of the ionic conductor / metal catalyst with the gas mixture inside the reactor, special bases made of the inert material mica were constructed. This system of pellet, mica and electrodes was inserted into the quartz tube and the wires were guided on the outside of the reactor in suitable sockets for receiving the experimental measurements. Furthermore, in order to prevent YSZ reduction (zirconia

blackening), the potential between the working and the counter electrode was tested so that it would never exceed 2.4V.

In the case of Ag, the catalytic film on the electrolyte consisted of two layers. The working electrode covered one side of the pellet, whereas the counter and the reference electrodes covered the other side in a ratio 2/1. However, more experiments were conducted, in which the working electrode had smaller surface. In the lower temperatures, the results were more satisfactory in the second case. All the electrodes, both the films on the pellet and the catalytic wires were made of Ag. The used reactor had a volume of 250ml, which later was considered large. The input gas mixture was either synthetic air or H_2/CO_2 . The values of the conducted current were higher in the first case which is attributed to the presence of pure oxygen in the synthetic air compared with the bound oxygen in CO_2 .

On the other hand, in Fe experiments, the catalyst proved to detach easily from the electrolyte, thus, in order to prevent this, a three – layer catalytic film was applied. The geometry of the electrodes followed the pattern of one whole side of working electrode and 2/1 counter / reference electrode on the other side. The materials used for the electrode construction were Ag, Fe and Au in different positions each time, in order to facilitate drawing conclusions regarding the studied material (Fe). Some of the experiments were conducted in the 250ml reactor, yet a new smaller reactor was constructed. The second reactor had the advantages of quick mixing of the input gases, avoidance of problems regarding speed and gas flow, and economy. It was tested in only one experiment, but it gave promising results. The input gas mixture was H_2/CO_2 in different proportions. According to the results, the conducted current was higher when the mixture was rich in H_2 . This was due to the reduction of iron oxide caused by the sintering process of pellet due to the presence of free electrons from the hydrogen. Therefore, the presence of H_2 favored the formation of pure Fe and consequently the better performance of the catalyst. Finally, during the Fe experiments, the mass spectrometry analyses showed CO production. In order to define its origin, further experiments were conducted in the gas phase with vacant reactor, which show high percentage of CO production. This indicates that the mechanism of the reaction in any case is not simple, mainly because of the fact that in the reaction participate phenomena both of the gas phase and the catalyst phase.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή Ηλεκτροχημεία και στερεή ηλεκτροχημεία....1	
Κεφάλαιο 2.....5	
Εισαγωγή.....5	
Υποενότητα Α.....5	
2.1 Συνθετικά καύσιμα.....5	
2.1.1 Εισαγωγή.....5	
2.1.2 Το διοξείδιο του άνθρακα και η μετατροπή σε υδρογονάνθρακες.....9	
2.1.3 Ο ρόλος της ηλεκτρόλυσης στην υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα.....13	
Υποενότητα Β.....15	
2.2 Στερεά.....15	
2.2.1 Οι δεσμοί στα στερεά.....15	
2.2.2 Η θεωρία των ενεργειακών ζωνών.....16	
2.3 Στερεοί ηλεκτρολύτες.....20	
2.3.1 Μηχανισμός αγωγής στους στερεούς ηλεκτρολύτες.....21	
2.3.2 Είδη στερεών ηλεκτρολυτών.....27	
2.3.3 Αγωγοί ιόντων οξυγόνου.....29	
2.3.4 Πρωtonιακοί αγωγοί.....34	
2.3.4.1 Εισαγωγή.....34	
2.3.4.2 Περοβσκιτικά οξείδια με πρωtonιακή αγωγιμότητα.....38	

2.3.5	Εφαρμογές στερεών ηλεκτρολυτών.....	44
2.3.5.1	Ποτενσιομετρία στερεού ηλεκτρολύτη (S.E.P).....	45
2.3.5.2	Κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) και χημικής συμπαράγωγής.....	53
2.3.5.3	Ηλεκτροχημική άντληση ιόντων (E.I.P).....	57
2.3.6	Κινητική ηλεκτροχημικών στοιχείων στερεού ηλεκτρολύτη.....	59
2.3.6.1	Περιπτώσεις εξίσωσης Butler – Volmer.....	64
2.3.6.2	Πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής I_0 και οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου α_a και α_c	66
Κεφάλαιο 3: Πειραματική συσκευή.....		69
3.1	Γενική Περιγραφή Συστήματος.....	69
3.2	Διαδικασία παρασκευής ηλεκτροδίων.....	75
Κεφάλαιο 4: Θερμοδυναμική ανάλυση υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα.....		80
Εισαγωγή.....		80
Υποενότητα Α.....		81
4.1	Θεωρητικό υπόβαθρο.....	81
4.1.1	Η συντεταγμένη της αντίδρασης.....	81
4.1.2	Χημική ισορροπία.....	83
4.2	Θερμοδυναμική ανάλυση υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα.....	86
Υποενότητα Β.....		102
Σύγκριση των ανωτέρω αποτελεσμάτων με τα αποτελέσματα της μεθόδου της ελαχιστοποίησης της ενέργειας Gibbs.		

Κεφάλαιο 5: Μελέτη αργύρου.....	110
Πειραματικές τεχνικές.....	110
5.1 Προτυποποίηση συνθηκών/Διερεύνηση κατάλληλης περιοχής διεξαγωγής ηλεκτροχημικών μετρήσεων και ανάλυσης των αποτελεσμάτων.....	110
5.1.1 Παρασκευή και σταθεροποίηση των ηλεκτροδίων στον ηλεκτρολύτη και σταθεροποίηση της συμπεριφοράς τους.....	115
5.1.2 Σχεδιασμός και κατασκευή του αντιδραστήρα.....	118
5.1.3 Σταθεροποίηση του συστήματος τριών ηλεκτροδίων στον αντιδραστήρα.....	120
5.1.4 Διερεύνηση περιοχών ρεύματος και δυναμικού για την προστασία του ηλεκτρολύτη (από αναγωγές).....	121
5.1.5 Επαρκή τροφοδοσία αντιδρώντος μίγματος στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων.....	123
5.2 Παρουσίαση – Σχολιασμός πειραματικών αποτελεσμάτων σε YSZ/Ag.....	124
5.3 Συμπεράσματα	146
Κεφάλαιο 6: Μελέτη σιδήρου.....	148
Πειραματικές τεχνικές.....	148
6.1 Προτυποποίηση συνθηκών/Διερεύνηση κατάλληλης περιοχής διεξαγωγής ηλεκτροχημικών μετρήσεων και ανάλυσης των αποτελεσμάτων.....	148

6.1.1 Παρασκευή και σταθεροποίηση των ηλεκτροδίων στον ηλεκτρολύτη και σταθεροποίηση της συμπεριφοράς τους	149
6.1.2 Σχεδιασμός και κατασκευή του αντιδραστήρα.....	150
6.1.3 Σταθεροποίηση του συστήματος τριών ηλεκτροδίων στον αντιδραστήρα.....	151
6.1.4 Διερεύνηση περιοχών ρεύματος και δυναμικού για την προστασία του ηλεκτρολύτη (από αναγωγές).....	151
6.1.5 Επαρκή τροφοδοσία αντιδρώντος μίγματος στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων.....	151
6.2 Παρουσίαση – Σχολιασμός πειραματικών αποτελεσμάτων σε YSZ/Fe.....	151
6.3 Συμπεράσματα.....	163
Κεφάλαιο 7: Γενικά σχόλια και παρατηρήσεις για μελλοντική εργασία.....	165
7.1 Γενικά συμπεράσματα.....	165
7.2 Προτάσεις για μελλοντική εργασία.....	169
Βιβλιογραφία.....	170
Παράρτημα Α: Αναλυτικοί υπολογισμοί θερμοδυναμικής ανάλυσης.....	175
Παράρτημα Β: Αναλυτικοί υπολογισμοί ηλεκτροχημικών σταθερών	197

Κατάλογος εικόνων

- Εικόνα 2.1:** Η τρέχουσα παγκόσμια ενεργειακή κατάσταση που βασίζεται στα ορυκτά καύσιμα. Παρουσιάζεται η κατανομή της παρούσας κατανάλωσης των πηγών ενέργειας.....7
- Εικόνα 2.2:** Ένας γενικός κύκλος ενέργειας στον οποίο χρησιμοποιείται δεσμευμένο CO₂ και βιώσιμο ή ανανεώσιμο υδρογόνο για την παραγωγή ανανεώσιμων πηγών ανθρακούχων καυσίμων ή πηγών με ουδέτερο ισοζύγιο άνθρακα.....9
- Εικόνα 2.3:** Ένας κύκλος για την αειφόρο παραγωγή μεθανόλης.....10
- Εικόνα 2.4:** Η φυσική φωτοσύνθεση χρησιμοποιεί ηλιακή ενέργεια για να ανακυκλώσει το CO₂ (και το H₂O) σε βιομάζα και, τελικά, σε καύσιμα (βιοκαύσιμα). Το βιώσιμο tri-reforming χρησιμοποιεί CO₂, ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και CH₄ (ή βιοαέριο) για να δώσει αέριο σύνθεσης και, τελικά, συνθετικά καύσιμα και βασικά χημικά προϊόντα.....12
- Εικόνα 2.5:** Διάφορες διαδρομές για την παραγωγή υγρών καυσίμων από ανανεώσιμες πηγές ηλεκτρικής ενέργειας, H₂O και CO₂.....14
- Εικόνα 2.6:** Τυπική μορφή μοριακού δυναμικού.....16
- Εικόνα 2.7:** Ο σχηματισμός μια ενεργειακής ζώνης στερεού από N άτομα που έρχονται κοντά για να σχηματίσουν το στερεό.....18
- Εικόνα 2.8:** Απλοποιημένο ενεργειακό διάγραμμα a. Μονωτή, b. Ημιαγωγού, c. Αγωγού.....19
- Εικόνα 2.9:** Ηλεκτρονιακή διάταξη ημιαγωγού σε T = 0K (αριστερά) και T > 0K (δεξιά).....20

Εικόνα 2.10: Χαρακτηριστικό διάγραμμα σύγκρισης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μεταξύ: ημιαγωγών, στερεών ηλεκτρολυτών, υγρών ηλεκτρολυτών και μετάλλων.....	23
Εικόνα 2.11: Σημειακές ατέλειες.....	24
Εικόνα 2.12: Δομές διαλυμάτων αντικατάστασης: (α) τυχαία διάταξη ατόμων, (β) συγκροτήματα ατόμων κραμάτωσης, (γ) διατεταγμένο στερεό διάλυμα.....	25
Εικόνα 2.13: Ανάπτυξη αταξίας τύπου Schottky.....	25
Εικόνα 2.14: Ανάπτυξη αταξίας τύπου Frenkel.....	26
Εικόνα 2.15: Σχηματική αναπαράσταση (α) της κρυσταλλικής δομής του φθορίτη (CaF_2) και (β) της ημίσειας μοναδιαίας κυψελίδας ενός οξειδίου MO_2 με δομή φθορίτη «ντοπαρισμένου» με κάποιο οξείδιο δισθενούς ή τρισθενούς μετάλλου.....	28
Εικόνα 2.16: Προσομοίωση δημιουργίας της YSZ.....	32
Εικόνα 2.17: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας, σ , των κυριότερων στερεών ηλεκτρολυτών αγωγών ιόντων οξυγόνου O^{2-}	35
Εικόνα 2.18: Διάγραμμα φάσεως του συστήματος $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$	36
Εικόνα 2.19: Διάγραμμα τύπου Arrhenius της αγωγιμότητας μερικών σημαντικών πρωτονιακών αγωγών.....	38
Εικόνα 2.20: Τυπική κρυσταλλική δομή περοβσκίτη γενικού μοριακού τύπου ABO_3 . Εδώ A: Sr και B: Ti.....	39

Εικόνα 2.21: Σχηματική αναπαράσταση των κύριων εφαρμογών των στερεών ηλεκτρολυτών στην ετερογενή κατάλυση:

- A. Ποτενσιομετρία στερεού ηλεκτρολύτη (S.E.P)
- B. Ηλεκτροχημική άντληση ιόντων (E.I.P)
- C. Κελί καυσίμου (S.O.F.C).....44

Εικόνα 2.22: Διάταξη Ποτενσιομετρίας Στερεού Ηλεκτρολύτη.....47

Εικόνα 2.23: Σχηματική απεικόνιση της βασικής αδυναμίας της σημερινής τεχνολογίας των κελίων καυσίμου.....56

Εικόνα 2.24: Σχηματική αναπαράσταση του πειραματικού προσδιορισμού του μέτρου I_0 της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας, της τριεπιφάνειας και των συντελεστών α_a, α_c μεταφοράς φορτίου. Η Tafel δίνεται στη μορφή $\eta = b \cdot \ln(i/i_0)$66

Εικόνα 3.1: Διάγραμμα ροής (flowchart).....70

Εικόνα 3.2: Αρχικός αντιδραστήρας διπλού θαλάμου (double-chamber reactor).....71

Εικόνα 3.3: Σχηματική αναπαράσταση και διαστάσεις σωλήνα χαλαζία (Quartz) αριστερά και του πολυμερικού δακτυλίου υψηλής θερμοκρασίας δεξιά.....71

Εικόνα 3.4: Βάση στήριξης της βαμμένης με μεταλλικό καταλύτη πελλέτας από αδρανές υλικό μίκας.....72

Εικόνα 3.5: Αντιδραστήρας μονού θαλάμου συνεχούς ροής με ανάδευση με μεταλλικό φυσητήρα που κατασκευάστηκε για την μελέτη των υλικών και την λήψη ηλεκτροχημικών μετρήσεων.....73

Εικόνα 3.6: Σύστημα αντιδραστήρα περιβεβλημένου από τον κεραμικό φούρνο και συνδεδεμένου με τον ποτενσιοστάτη – γαλβανοστάτη.....	75
Εικόνα 3.7: Εμπορικές σκόνες καταλυτών που επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν: α) Fe,β) Co,γ) Cu.....	76
Εικόνα 3.8: Οργανομεταλλική πάστα α) σιδήρου – Fe, β) κοβαλτίου - Co, γ) χαλκού – Cu. Κάτω: Ιοντικοί αγωγοί β’’ Al ₂ O ₃ πριν την εφαρμογή οργανομεταλλικής πάστας.....	77
Εικόνα 3.9: 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.....	78
Εικόνα 3.10: Διατάξεις ηλεκτροδίων – ηλεκτρολυτών μετά την πύρωση α) σιδήρου β) κοβαλτίου γ) χαλκού, σε ιοντικούς αγωγούς β’’ Al ₂ O ₃	79
Εικόνα 3.11: Οι δύο όψεις της πελλέτας μετά την βαφή της με την πάστα. α) Ηλεκτρόδιο εργασίας β) Ηλεκτρόδιο αναφοράς γ) Ηλεκτρόδιο μέτρησης-βοηθητικό.....	79
Εικόνα 4.1: Η ολική ενέργεια Gibbs σαν συνάρτηση της συντεταγμένης της αντίδρασης.....	84
Εικόνα 4.2: Σταθερές ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας για την αντίδραση CO ₂ + H ₂ → CO + H ₂ O.....	88
Εικόνα 4.3: Γραμμομοριακά κλάσματα συναρτήσει της θερμοκρασίας για την αντίδραση CO ₂ + H ₂ → CO + H ₂ O.....	89
Εικόνα 4.4: Σταθερές ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας για την αντίδραση CO ₂ + 4 H ₂ → CH ₄ + 2 H ₂ O.....	91

Εικόνα 4.5: Γραμμομοριακά κλάσματα συναρτήσει της θερμοκρασίας για την αντίδραση $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	92
Εικόνα 4.6: Σταθερές ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας για την αντίδραση $2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + 3\text{H}_2\text{O}$	94
Εικόνα 4.7: Γραμμομοριακά κλάσματα συναρτήσει της θερμοκρασίας για την αντίδραση $2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + 3\text{H}_2\text{O}$	95
Εικόνα 4.8: Σταθερές ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας για την αντίδραση $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	97
Εικόνα 4.9: Γραμμομοριακά κλάσματα συναρτήσει της θερμοκρασίας για την αντίδραση $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	98
Εικόνα 4.10: Σταθερές ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας για την αντίδραση $2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	100
Εικόνα 4.11: Γραμμομοριακά κλάσματα συναρτήσει της θερμοκρασίας για την αντίδραση $2 \text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	101
Εικόνα 4.12: Γραμμομοριακά κλάσματα συναρτήσει της θερμοκρασίας για την αντίδραση $2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + 3\text{H}_2\text{O}$ με τις μεθόδους της ελαχιστοποίησης της ενέργειας Gibbs και της χρήσης των σταθερών ισορροπίας K.....	109
Εικόνα 5.1: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής καθοδικού και ανοδικού ρεύματος με την μεταβολή της τάσης. Περιπτώσεις κακής επαφής ηλεκτροδίων - ηλεκτρολύτη .	
a. Στους 450°C σε μίγμα H_2/CO_2 .	
b. Στους 450°C σε μίγμα αέρα.....	117

Εικόνα 5.2: Τυπικό μικρογράφημα Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (S.E.M) καθέτου τομής στην διεπιφάνεια Ag – YSZ. Απεικόνιση κακής συγκόλλησης στρώματος Ag πάνω σε YSZ.....	118
Εικόνα 5.3: Αντιδραστήρας μονού θαλάμου μικρότερου όγκου. Μακρινή λήψη.....	119
Εικόνα 5.4: Αντιδραστήρας μονού θαλάμου μικρότερου όγκου. Κοντινή λήψη.....	120
Εικόνα 5.5: Ηλεκτρόδιο εργασίας πελλέτας μετά από αναγωγή.....	123
Εικόνα 5.6: Ηλεκτρόδια μέτρησης (μεγάλο) και αναφοράς(μικρό) πελλέτας μετά από αναγωγή.....	123
Εικόνα 5.7: Διάγραμμα Tafel σε πείραμα με αέρα πριν την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C	125
Εικόνα 5.8: Σύγκριση της μεταβολής του V_{WC} και του V_{WR} ως προς την μεταβολή του ρεύματος για την ανοδική αντίδραση σε μίγμα αέρα πριν την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.....	126
Εικόνα 5.9: Σύγκριση της μεταβολής του V_{WC} και του V_{WR} ως προς την μεταβολή του ρεύματος για την καθοδική αντίδραση σε μίγμα αέρα πριν την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.....	127
Εικόνα 5.10: Διάγραμμα Tafel σε πείραμα με αέρα μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C	128
Εικόνα 5.11: I- Διάγραμμα Arrhenius για την ανοδική αντίδραση μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα αέρα.....	130
Εικόνα 5.12: Διάγραμμα Arrhenius για την καθοδική αντίδραση μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα αέρα.....	130

Εικόνα 5.13: Διάγραμμα Tafel σε πείραμα με μίγμα H_2/CO_2 πριν την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.....	131
Εικόνα 5.14: Σύγκριση της μεταβολής του V_{WC} και του V_{WR} ως προς την μεταβολή του ρεύματος για την ανοδική αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 πριν την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.....	133
Εικόνα 5.15: Σύγκριση της μεταβολής του V_{WC} και του V_{WR} ως προς την μεταβολή του ρεύματος για την καθοδική αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 πριν την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.....	133
Εικόνα 5.16: Διάγραμμα Arrhenius για την ανοδική αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 πριν την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.....	135
Εικόνα 5.17: Διάγραμμα Arrhenius για την καθοδική αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 πριν την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.....	135
Εικόνα 5.18: Διάγραμμα Tafel σε πείραμα με μίγμα H_2/CO_2 μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.....	136
Εικόνα 5.19: Διάγραμμα Arrhenius για την ανοδική αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.....	138
Εικόνα 5.20: Διάγραμμα Arrhenius για την καθοδική αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.....	138
Εικόνα 5.21: Διάγραμμα Tafel σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας σε σχέση με πριν, σε μίγμα αέρα με πελλέτα πυρωμένη στους 750 °C.....	140
Εικόνα 5.22: Διάγραμμα Arrhenius για την ανοδική αντίδραση σε μίγμα αέρα μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C με ηλεκτρόδιο μισής επιφάνειας.....	142

Εικόνα 5.23: Διάγραμμα Arrhenius για την καθοδική αντίδραση σε μίγμα αέρα μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C με ηλεκτρόδιο μισής επιφάνειας.....	142
Εικόνα 5.24: Διάγραμμα Tafel σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας σε σχέση με πριν, σε μίγμα H ₂ /CO ₂ με πελλέτα πυρωμένη στους 750 °C.....	143
Εικόνα 5.25: Διάγραμμα Arrhenius για την ανοδική αντίδραση σε μίγμα H ₂ /CO ₂ με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.....	145
Εικόνα 5.26: Διάγραμμα Arrhenius για την καθοδική αντίδραση σε μίγμα H ₂ /CO ₂ με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.....	145
Εικόνα 6.1: Πελλέτα YSZ με αποκόλληση σιδήρου.....	150
Εικόνα 6.2: Διάγραμμα Tafel για την αντίδραση σε μίγμα H ₂ /CO ₂ σε αναλογία 81% CO ₂ και 19% H ₂ . Επάλειψη πελλέτας με Fe, ηλεκτρόδια από Ag.....	154
Εικόνα 6.3: Διάγραμμα Arrhenius για την ανοδική αντίδραση σε μίγμα H ₂ /CO ₂ σε αναλογία 81% CO ₂ και 19% H ₂ . Επάλειψη πελλέτας με Fe, ηλεκτρόδια από Ag.....	156
Εικόνα 6.4: Διάγραμμα Arrhenius για την καθοδική αντίδραση σε μίγμα H ₂ /CO ₂ σε αναλογία 81% CO ₂ και 19% H ₂ . Επάλειψη πελλέτας με Fe, ηλεκτρόδια από Ag.....	156
Εικόνα 6.5: Διάγραμμα Tafel για την αντίδραση σε μίγμα H ₂ /CO ₂ σε αναλογία 37% CO ₂ και 63% H ₂ . Επάλειψη πελλέτας με Fe, ηλεκτρόδια από Ag.....	157
Εικόνα 6.6: Διάγραμμα Tafel για την αντίδραση σε μίγμα H ₂ /CO ₂ σε αναλογία 1% CO ₂ και 7% H ₂ . Ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς από Au, Ηλεκτρόδιο εργασίας από Fe. Ηλεκτρόδια από Au. Μικρός αντιδραστήρας.....	160

Εικόνα 6.7: Διάγραμμα Arrhenius για την ανοδική αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 σε αναλογία 1% CO_2 και 7% H_2 . Ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς από Au, Ηλεκτρόδιο εργασίας από Fe. Ηλεκτρόδια από Au. Μικρός αντιδραστήρας.....162

Εικόνα 6.8: Διάγραμμα Arrhenius για την καθοδική αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 σε αναλογία 1% CO_2 και 7% H_2 . Ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς από Au, Ηλεκτρόδιο εργασίας από Fe. Ηλεκτρόδια από Au. Μικρός αντιδραστήρας.....162

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 2.1: Ηλεκτρικές ιδιότητες ορισμένων στερεών ηλεκτρολυτών αγωγών ιόντων οξυγόνου.....	30
Πίνακας 2.2: Χαρακτηριστικές τιμές του συντελεστή διάχυσης και της ιοντικής ακτίνας των O^{2-} , Zr^{4+} , Ca^{2+} και Y^{3+}	31
Πίνακας 2.3: Πιθανές εφαρμογές των πρωτονιακών αγωγών (περοβσκιτών).....	43
Πίνακας 2.4: Στοιχεία καυσίμων στερεού ηλεκτρολύτη με συμπαραγωγή ηλεκτρικής ισχύος και χρήσιμων προϊόντων.....	56
Πίνακας 4.1: Σταθερές ισορροπίας της αντίδρασης $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$	87
Πίνακας 4.2: Γραμμομοριακά κλάσματα της αντίδρασης $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$	88
Πίνακας 4.3: Σταθερές ισορροπίας της αντίδρασης $CO_2 + 4 H_2 \rightarrow CH_4 + 2 H_2O$	90
Πίνακας 4.4: Γραμμομοριακά κλάσματα της αντίδρασης $CO_2 + 4 H_2 \rightarrow CH_4 + 2 H_2O$	91
Πίνακας 4.5: Σταθερές ισορροπίας της αντίδρασης $2CO_2 + 5H_2 \rightarrow CH_4 + CO + 3H_2O$	93
Πίνακας 4.6: Γραμμομοριακά κλάσματα της αντίδρασης $2CO_2 + 5H_2 \rightarrow CH_4 + CO + 3H_2O$	95
Πίνακας 4.7: Σταθερές ισορροπίας της αντίδρασης $CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$	96

Πίνακας 4.8: Γραμμομοριακά κλάσματα της αντίδρασης $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	98
Πίνακας 4.9: Σταθερές ισορροπίας της αντίδρασης $2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	99
Πίνακας 4.10: Γραμμομοριακά κλάσματα της αντίδρασης $2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	101
Πίνακας 4.11: Γραμμομοριακά κλάσματα της αντίδρασης $2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$ με τις μεθόδους της ελαχιστοποίησης της ενέργειας Gibbs και της χρήσης των σταθερών ισορροπίας K.....	108
Πίνακας 5.1: Τιμές ρευμάτων ανταλλαγής και των συντελεστών μεταφοράς φορτίου για την καθοδική και την ανοδική αντίδραση μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα αέρα.....	129
Πίνακας 5.2: Ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα αέρα.....	129
Πίνακας 5.3: Τιμές ρευμάτων ανταλλαγής και των συντελεστών μεταφοράς φορτίου για την καθοδική και την ανοδική αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 πριν την πύρωση στους 750 °C.....	134
Πίνακας 5.4: Ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 πριν την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.....	134
Πίνακας 5.5: Τιμές ρευμάτων ανταλλαγής και των συντελεστών μεταφοράς φορτίου για την καθοδική και την ανοδική αντίδραση μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα αέρα.....	137
Πίνακας 5.6: Η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης για την αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.....	139

Πίνακας 5.7: Τιμές ρευμάτων ανταλλαγής και των συντελεστών μεταφοράς φορτίου για την καθοδική και την ανοδική αντίδραση μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα αέρα με ηλεκτρόδιο μισής επιφάνειας.....	141
Πίνακας 5.8: Ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση σε μίγμα αέρα μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C με ηλεκτρόδιο μισής επιφάνειας.....	141
Πίνακας 5.9: Τιμές ρευμάτων ανταλλαγής και των συντελεστών μεταφοράς φορτίου για την καθοδική και την ανοδική αντίδραση μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα H ₂ /CO ₂ με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας.....	144
Πίνακας 5.10: Ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση σε μίγμα H ₂ /CO ₂ με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.....	144
Πίνακας 6.1: Τιμές ρευμάτων ανταλλαγής και των συντελεστών μεταφοράς φορτίου για την καθοδική και την ανοδική αντίδραση σε μίγμα H ₂ /CO ₂ σε αναλογία 81% CO ₂ και 19%H ₂ . Επάλειψη πελλέτας με Fe, ηλεκτρόδια από Ag.....	155
Πίνακας 6.2: Ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση σε μίγμα H ₂ /CO ₂ σε αναλογία 81% CO ₂ και 19%H ₂ . Επάλειψη πελλέτας με Fe, ηλεκτρόδια από Ag.....	155
Πίνακας 6.3: Τιμές ρευμάτων ανταλλαγής και των συντελεστών μεταφοράς φορτίου για την καθοδική και την ανοδική αντίδραση σε μίγμα H ₂ /CO ₂ σε αναλογία 37% CO ₂ και 63%H ₂ . Επάλειψη πελλέτας με Fe, ηλεκτρόδια από Ag.....	158
Πίνακας 6.4: Τιμές ρευμάτων ανταλλαγής και των συντελεστών μεταφοράς φορτίου για την καθοδική και την ανοδική αντίδραση σε μίγμα H ₂ /CO ₂ σε αναλογία 1% CO ₂ και 7%H ₂ . Ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς από Au, Ηλεκτρόδιο εργασίας από Fe. Ηλεκτρόδια από Au. Μικρός αντιδραστήρας.....	161

Πίνακας 6.5: Ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 σε αναλογία 1% CO_2 και 7% H_2 . Ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς από Au, Ηλεκτρόδιο εργασίας από Fe. Ηλεκτρόδια από Au. Μικρός αντιδραστήρας.....161

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Ηλεκτροχημεία και Στερεή Ηλεκτροχημεία

Ο όρος ηλεκτροχημεία αναφέρεται στην μετατροπή της ηλεκτρικής ή της χημικής πληροφορίας και ενέργειας σε χημική ή ηλεκτρική πληροφορία και ενέργεια, αντίστοιχα. Η σύνδεση μεταξύ των δύο μορφών ενέργειας γίνεται μέσω της κεντρικής θερμοδυναμικής ποσότητας που ονομάζεται ηλεκτροχημικό δυναμικό (ενός είδους k) και ορίζεται ως $\tilde{\mu}_k = \mu_k + z_k F \varphi$, όπου μ είναι το χημικό δυναμικό, $z_k F$ είναι το μοριακό φορτίο και φ είναι το ηλεκτρικό δυναμικό.

Ένας από τους δυνατούς τρόπους διαχωρισμού των ειδών της ηλεκτροχημείας είναι:

- Ηλεκτροχημεία υγρής κατάστασης
- Ηλεκτροχημεία στερεάς κατάστασης
- Ηλεκτροχημεία πλάσματος και ηλεκτροχημεία αέριας φάσης

Η ηλεκτροχημεία στερεάς κατάστασης αποτελεί μια υποπερίπτωση ηλεκτροχημείας. Δίνει έμφαση σε φαινόμενα στα οποία οι ιδιότητες των στερεών παίζουν πρωτεύοντα ρόλο. Αυτό περιλαμβάνει φαινόμενα που σχετίζονται με φάσεις κατά τις οποίες άγονται ιόντα και / ή ηλεκτρόνια (π.χ. σε ποτενσιομετρικούς ή αγωγιμομετρικούς χημικούς αισθητήρες). Όσον αφορά τα κλασικά ηλεκτροχημικά κελία, δεν αναφερόμαστε μόνο σε κελία πλήρους στερεάς

κατάστασης με στερεούς ηλεκτρολύτες (π.χ. κεραμικές κυψέλες καυσίμου), αλλά και σε κελία με υγρούς ηλεκτρολύτες, όπως οι μοντέρνες μπαταρίες λιθίου στις οποίες η αποθήκευση μέσα στο στερεό ηλεκτρόδιο είναι κρίσιμη. [1]

Επιχειρώντας μια σύγκριση μεταξύ της στερεάς και της υγρής ηλεκτροχημείας δίνεται έμφαση στην ίδια την φύση των στερεών. Η βασική ιδιότητα των στερεών είναι η ακαμψία τους, η οποία οφείλεται στους ισχυρούς τοπικούς δεσμούς σε μια δεδομένη θερμοκρασία που εκδηλώνονται τόσο σε δομές με μεγάλες αποστάσεις, όσο και σε δομές μικρής εμβέλειας. Μοναδικές εξαιρέσεις αποτελούν τα μερικώς ή ολικώς άμορφα υλικά όπως είναι τα γυαλιά και τα πολυμερή. Οι ισχυροί δεσμοί σχετίζονται με μεγάλη θερμική σταθερότητα αλλά και με καλή μηχανική σταθερότητα όσον αφορά την διατμητική αντίσταση. Ωστόσο, η μηχανική σταθερότητα δεν μπορεί να ορισθεί από την άποψη της αντοχής στην θραύση. Στην πραγματικότητα, πολλοί κρύσταλλοι είναι εύθραυστοι και μπορεί να σπάσουν εύκολα. Τα στερεά μπορούν συχνά να χρησιμοποιηθούν ακόμη και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, μπορούν να κατασκευάζονται με εξαιρετικά επαναλήψιμο τρόπο, και μπορούν επίσης να διαμορφωθούν με μεγάλη ευκολία.

Όσον αφορά στην ιοντική αγωγιμότητα, ένα σημαντικό πλεονέκτημα των στερεών είναι αυτό της εκλεκτικότητας μεταφοράς. Για παράδειγμα, ο αριθμός μεταφοράς των ιόντων αργύρου σε α -AgI (ιωδιούχο άργυρο), που έχει ένα οιονεί τετηγμένο υποπλέγμα Ag^+ κι ένα άκαμπτο υποπλέγμα I^+ , είναι μονάδα. Τέτοια εκλεκτικότητα βοηθάει την αποφυγή φαινομένων πόλωσης, αλλά αποτελεί επίσης και ουσιαστικό πλεονέκτημα για τους χημικούς αισθητήρες. Από την άλλη όμως, σε αυτό το πλαίσιο, οι ισχυροί δεσμοί των στερεών παρουσιάζουν και κάποια μειονεκτήματα με πιο σημαντικό τις τυπικά μέτριες απόλυτες τιμές των ιοντικών αγωγιμοτήτων. Εξαιρέσεις εδώ αποτελούν τα υπεριονικά στερεά, όπως το προαναφερθέν α -AgI που έχει υγρόμορφες αγωγιμότητες ιόντων αργύρου. Ως ένα βαθμό, αυτό το πρόβλημα κάνει την ηλεκτροχημεία στερεάς κατάστασης μια επιστήμη υψηλών θερμοκρασιών με συγκεκριμένα πλεονεκτήματα (γρήγορη κινητική των αντιδράσεων) και μειονεκτήματα (προβλήματα ευστάθειας). Μια πιο σύγχρονη στρατηγική που επιτρέπει στα στερεά να είναι ηλεκτρικά ενεργά ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου είναι η βελτίωση της συνολικής μεταφοράς στα στερεά μειώνοντας το μέγεθός τους. Αυτό ενισχύει και τη σημασία της νανοτεχνολογίας για την ηλεκτροχημεία στερεάς κατάστασης.

Μια σημαντική ιδιαιτερότητα της διατεταγμένης στερεάς κατάστασης είναι η εμφάνιση της οιονεί ελεύθερης ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας. Εξαιτίας του μεγάλου αριθμού των τροχιακών που επικαλύπτονται, μπορούν να σχηματιστούν ενεργειακές ζώνες, γεγονός που οδηγεί σε περίσσεια ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας στην χαμηλότερη ζώνη που δεν είναι πλήρως κατειλημμένη, και σε πλήρη αγωγιμότητα στην υψηλότερη ζώνη που είναι πλήρως κατειλημμένη σε θερμοκρασία $T = 0 \text{ K}$. Ως εκ τούτου, ο «μικτός αγωγός» βρίσκεται στο προσκήνιο στην ηλεκτροχημεία στερεάς κατάστασης και κατά συνέπεια - εννοιολογικά μιλώντας - οι ημιαγωγοί και οι στερεοί ηλεκτρολύτες θεωρούνται ως οι οριακές περιπτώσεις. Υπάρχουν διάφορα φαινόμενα που είναι ειδικά για μεικτούς αγωγούς, όπως η διαπερατότητα συστατικού (μεταφορά ενός ουδέτερου συστατικού) ή οι στοιχειομετρικές αλλαγές (αποθήκευση ουδέτερου συστατικού), το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα, επιτρέποντας την αποθήκευση ή το διαχωρισμό, ή έμμεσα με συντονισμό των ιδιοτήτων μεταφοράς. [1]

Η σπουδαιότητα της ηλεκτροχημείας φαίνεται από το τεράστιο πλήθος των εφαρμογών της:

- Εκλεκτική σύνθεση χημικών ενώσεων
- Ηλεκτρολυτική παραγωγή χημικών ενώσεων
- Επιμετάλλωση (Ag, Au, Pt, Ni, Cr) υλικών
- Μελέτη φαινομένων διάβρωσης (αλουμίνιο, τιτάνιο, χρώματα)
- Παραγωγή και αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας (Στοιχεία καυσίμου – Fuel Cells)
- Ηλεκτρονικές μύτες (Electronic nose – Διάκριση προϊόντων, Εκρηκτικά)
- Ηλεκτροανάλυση (Πολαρογραφία, Ποτενσιομετρία, Αισθητήρες οξυγόνου, NO_x , SO_x , Βιοαισθητήρες γλυκόζης, χοληστερόλης...)
- Συστοιχίες αισθητήρων
- Εμφυτευμένοι αισθητήρες.

Οι παραπάνω εφαρμογές μπορούν να εντοπιστούν σε διάφορους τομείς της καθημερινότητας αλλά και σε πιο εξειδικευμένους. Για παράδειγμα:

- Αναλύσεις πεδίου:

- Κλινική χημεία
 - Χημεία τροφίμων
 - Περιβαλλοντικές αναλύσεις
 - Χώροι εργασίας (αέριοι ρύποι, λ.χ. όζον)
- Ηλεκτροχημικές μέθοδοι και τεχνολογία σε διαστημικές αποστολές (π.χ. χημικοί αισθητήρες με χρήση κυκλικής βολταμετρίας για μέτρηση των διαλυμένων συστατικών στο χώμα του Άρη, όπως Na, K, Ca, Mg, Cl, Br, SO₄ και NO₃, του PH του, του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh) κλπ.) [2]

Τέλος, αναφέρεται μία ιδιαίτερη εφαρμογή συγκεκριμένα της στερεής ηλεκτροχημείας, το φαινόμενο της Ηλεκτροχημικής Ενίσχυσης των καταλυτών ή αλλιώς φαινόμενο της μη-φαρantaϊκής ηλεκτροχημικής τροποποίησης της καταλυτικής ενεργότητας (φαινόμενο NEMCA). Μέσω αυτού του φαινομένου είναι δυνατόν να επιτευχθούν in situ πολύ σημαντικές αυξήσεις της καταλυτικής ενεργότητας και εκλεκτικότητας ενός καταλύτη και μάλιστα με αντιστρεπτό, άμεσα ελεγχόμενο και σε μεγάλο βαθμό προβλέψιμο τρόπο. Συγκεκριμένα βρέθηκε ότι η καταλυτική ενεργότητα ηλεκτροδίων - καταλυτών, μετάλλων ή μεταλλοξειδίων, εναποτεθειμένων σε στερεούς ηλεκτρολύτες ή μικτούς αγωγούς μπορεί να μεταβληθεί δραματικά και κατά τρόπο αντιστρεπτό με ηλεκτροχημική άντληση από ή προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου-καταλύτη φορτισμένων ειδών, λ.χ. ιόντων οξυγόνου για ηλεκτρολύτη αγωγό ιόντων οξυγόνου. Ο όρος «μη-φαρantaϊκή ενίσχυση» υποδηλώνει ότι η παρατηρούμενη μεταβολή στον ρυθμό της αντίδρασης υπερβαίνει τον αντίστοιχο ρυθμό μεταφοράς ιόντων διαμέσου του ηλεκτρολύτη, γεγονός που οφείλεται, όπως αναπτύσσεται στη συνέχεια, σε τροποποίηση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων της επιφάνειας του ηλεκτροδίου - καταλύτη. [3]

Κεφάλαιο 2

Εισαγωγή

Οι ολοένα αυξανόμενες ενεργειακές απαιτήσεις του σύγχρονου κόσμου και η ταυτόχρονη περιβαλλοντική ευαισθητοποίηση καθιστούν αδήριτη ανάγκη την παρασκευή συνθετικών καυσίμων με στόχο την παραγωγή ενέργειας και την σταθεροποίηση της συγκέντρωσης των αερίων υπεύθυνων για το φαινόμενο του θερμοκηπίου. Μια προτεινόμενη μέθοδος είναι η υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα για παραγωγή υδρογονανθράκων μέσω της Ηλεκτροχημείας Στερεάς Κατάστασης. Στο πρώτο μέρος, του Κεφαλαίου 2, γίνεται μια τεκμηριωμένη παρουσίαση της ανάγκης μας για συνθετικά καύσιμα, ενώ στο δεύτερο μέρος δίνεται όλο το απαραίτητο θεωρητικό υπόβαθρο που αφορά στους στερεούς ηλεκτρολύτες και στις εφαρμογές τους που εν τέλει χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα που θα παρουσιαστούν σε επόμενα κεφάλαια.

Υποενότητα Α

2.1 Συνθετικά Καύσιμα

2.1.1 Εισαγωγή

Οι σύγχρονες κοινωνίες έχουν ανάγκη σε μοχλό κίνησης των οικονομιών τους την εκμετάλλευση ενεργειακών πόρων. Με την πρόοδο της οικονομίας και την αύξηση του βιοτικού επιπέδου, η ενεργειακή ζήτηση αυξάνεται ολοένα. Στις μέρες μας, το μεγαλύτερο ποσοστό ενέργειας που χρησιμοποιούμε προέρχεται από τα ορυκτά καύσιμα. Πρόκειται για μη

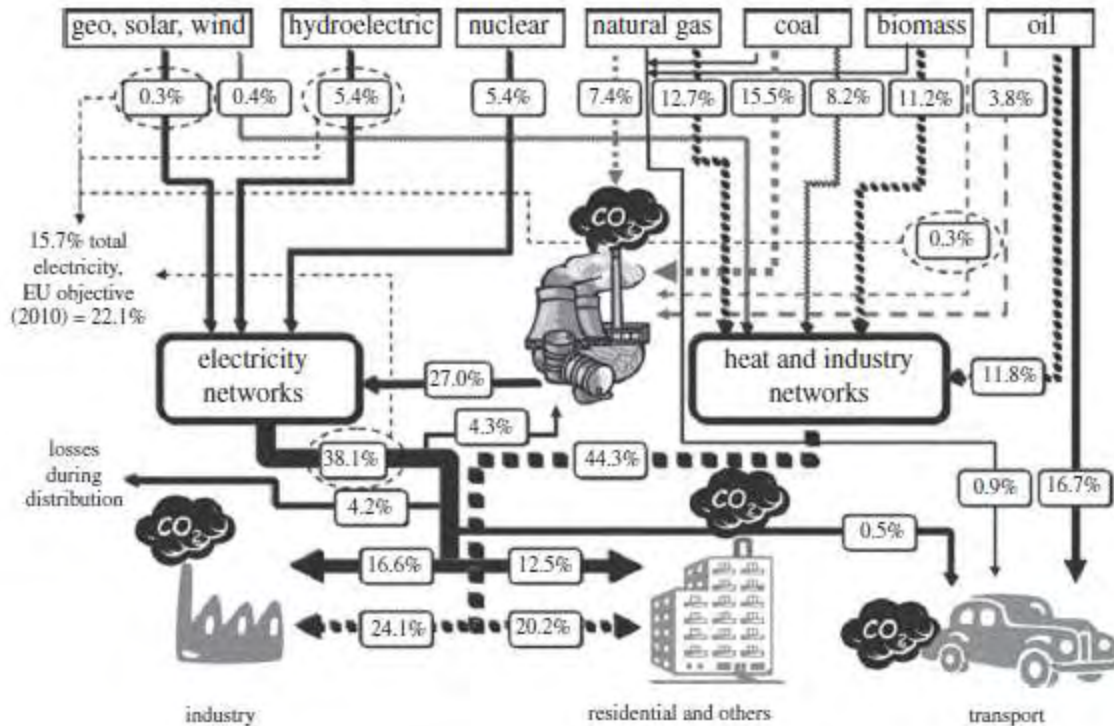
ανανεώσιμες πηγές ενέργειας που αργά ή γρήγορα, θα εξαντληθούν. Η παραγωγή και χρήση της ενέργειας που προέρχεται από αυτά δημιουργεί μια σειρά από περιβαλλοντικά προβλήματα με αιχμή τους, το γνωστό σε όλους μας, φαινόμενο του θερμοκηπίου.

Επομένως, η χρήση των ορυκτών καυσίμων δημιουργεί δίλημμα για την ανθρώπινη κοινωνία. Από την μία πλευρά, η σπουδαιότητά τους δεν μπορεί να παραβλεφθεί - η καύση του άνθρακα, του πετρελαίου και του φυσικού αερίου καλύπτει το 90% των σημερινών ενεργειακών μας αναγκών. Από την άλλη, η ευρεία χρήση τους έχει αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον - τα αέρια που εκπέμπονται κατά την καύση των ορυκτών καυσίμων θεωρούνται ως οι βασικές αιτίες της αλλαγής του κλίματος. Για παράδειγμα, η καύση ενός τόνου άνθρακα δίνει περισσότερους από 3.5 τόνους διοξειδίου του άνθρακα (CO₂). Παρά τα εμφανή τους μειονεκτήματα, τα ορυκτά καύσιμα εξακολουθούν να είναι σχετικά φθηνά, ευρέως διαθέσιμα και εύκολα προσαρμόσιμα σε εφαρμογές μεγάλης και μικρής κλίμακας, απλές και σύνθετες. Η Εικόνα 2.1 είναι μία αναπαράσταση της τρέχουσας παγκόσμιας ενεργειακής κατάστασης. [4]

Υπάρχουν διάφοροι λόγοι για τους οποίους τα ορυκτά καύσιμα παραμένουν τόσο δημοφιλή. Πρώτον, είναι εύκολα προσβάσιμα με τη μία ή την άλλη μορφή σε όλες σχεδόν τις περιοχές του κόσμου. Δεύτερον, οι άνθρωποι έχουν μάθει πώς να τα χρησιμοποιούν για την παροχή ενέργειας αν και όχι τόσο αποτελεσματικά μια και ο βαθμός απόδοσης των συστημάτων παραγωγής ισχύος (ΜΕΚ) είναι περιορισμένος. Τρίτον, χρησιμοποιούνται και ως καύσιμα για τις μεταφορές. Για την ακρίβεια, η βασική πηγή ενέργειας για τα μέσα μεταφοράς προέρχεται από τα αποθέματα πετρελαίου (εικόνα 2.1). Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω, είναι προφανές ότι ο ενεργειακός εφοδιασμός μας για το άμεσο μέλλον σίγουρα θα πρέπει να βασίζεται σε ορυκτής προέλευσης καύσιμα υδρογονανθράκων, με την αναπόφευκτη παραγωγή CO₂.

Η μετατόπιση της παγκόσμιας ενεργειακής ισορροπίας σε ρεαλιστικά χρονοδιαγράμματα με μια εξίσου ισορροπημένη χρήση του πετρελαίου, του φυσικού αερίου και του άνθρακα, προστατεύοντας ταυτόχρονα το περιβάλλον, αποτελεί παγκόσμια πρόκληση. Μέχρι κάποιες νέες, εντελώς ανανεώσιμες πηγές ή βιώσιμες πηγές ενέργειας να αντικαταστήσουν το πετρέλαιο, τον άνθρακα και το φυσικό αέριο, η επιστημονική, τεχνική και κοινωνικό-οικονομική πρόκληση

είναι σαφής: να λαμβάνεται η μέγιστη δυνατή ενέργεια από τα ορυκτά καύσιμα, με ελαχιστοποίηση της ζημιάς στο περιβάλλον.



Εικόνα 2.1: Η τρέχουσα παγκόσμια ενεργειακή κατάσταση που βασίζεται στα ορυκτά καύσιμα. Παρουσιάζεται η κατανομή της παρούσας κατανάλωσης των πηγών ενέργειας. [4]

Οι τρέχουσες προσεγγίσεις, για η μείωση των εκπομπών CO₂ από τις μεγάλης κλίμακας ενεργειακές εγκαταστάσεις (π.χ. σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και τσιμεντοβιομηχανίες), δίνουν πρωτίστως έμφαση στη δέσμευση και στην αποθήκευση του άνθρακα (carbon capture and storage - CCS), μέσω τριών βασικών επιλογών:

- i. δέσμευση μετά την καύση,
- ii. δέσμευση πριν την καύση και
- iii. καύση με οξείδωση του καυσίμου

Και οι τρεις προσεγγίσεις βασίζονται σε διαφορετικές φυσικές και χημικές διεργασίες συμπεριλαμβανομένων της απορρόφησης, της προσρόφησης και της κρυογονικής δέσμευσης του CO₂.

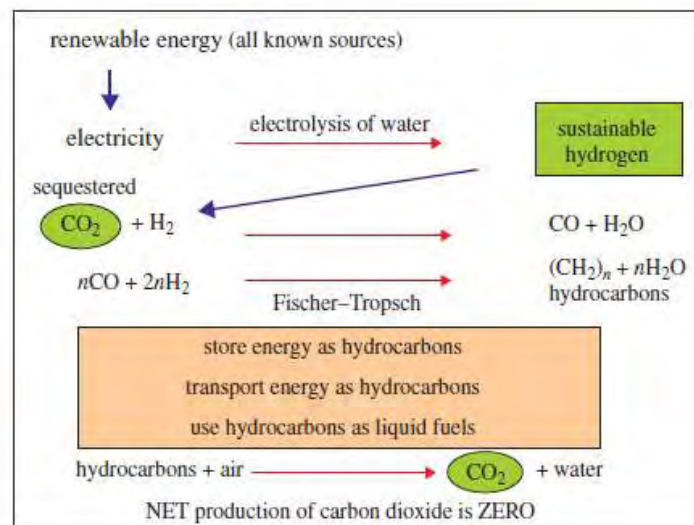
Για να επιτευχθούν σημαντικές μειώσεις των εκπομπών στον τομέα των μεταφορών απαιτούνται αλλαγές στα καύσιμα των οχημάτων. Οι τρεις πρώτιστες εναλλακτικές λύσεις είναι η ηλεκτρική ενέργεια (μπαταρία), το υδρογόνο και τα βιοκαύσιμα. Η ηλεκτρική ενέργεια και το υδρογόνο απαιτούν μεγάλης κλίμακας αλλαγές στην τρέχουσα ενεργειακή υποδομή, ενώ τα βιοκαύσιμα δεν θα ανταποκριθούν στην εξαιρετικά υψηλή και συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση για καύσιμα μεταφορών. Πράγματι, προβλέπεται ότι υπάρχει ένα παγκόσμιο όριο όσον αφορά στη βιομάζα, το οποίο στην ουσία λέει ότι κάθε πραγματικά βιώσιμος εφοδιασμός βιοκαυσίμων μπορεί να καλύψει ένα ποσοστό μεταξύ 20 και 30% της προβλεπόμενης απαίτησης για τα καύσιμα μεταφορών.

Μια τέταρτη επιλογή είναι η χρήση του δεσμευμένου ανθρωπογενούς CO₂ για την σύνθεση ανανεώσιμων ή βιώσιμων υγρών υδρογονανθράκων και ανθρακούχων καυσίμων. Η προσέγγιση αυτή προσφέρει την ενδιαφέρουσα δυνατότητα χρησιμοποίησης πρωτογενούς ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές, (πηγές χωρίς άνθρακα όπως η ηλεκτρική ενέργεια που προέρχεται από την ηλιακή, την αιολική, την πυρηνική και την ενέργεια που προέρχεται από τα κύματα) για τη μετατροπή του CO₂, σε συνδυασμό με υδρογόνο (ή ακόμη και μεθάνιο), σε υψηλής – πυκνότητας καύσιμα οχημάτων συμβατά με τις τρέχουσές μας υποδομές. Το πραγματικό πλεονέκτημα είναι ότι με αυτόν τον τρόπο προσφέρεται η προοπτική του decarbonizing του τομέα των μεταφορών χωρίς αλλαγές στον τομέα των υποδομών που θα απαιτούνταν αν χρησιμοποιούσαμε ηλεκτρική ενέργεια ή ενέργεια υδρογόνου.

Αυτό το αυξανόμενο ενδιαφέρον για την τέταρτη επιλογή εστιάζεται στην αξιοποίηση του ανακτημένου CO₂ για την σύνθεση καυσίμων (για παράδειγμα, μέσω της Fischer-Tropsch διαδικασίας) και στο ότι μια τέτοια προσέγγιση θα μπορούσε να μειώσει σημαντικά τις εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα στο περιβάλλον. Αυτή η προσέγγιση, η οποία περιλαμβάνει επίσης την σύνθεση κάποιων βασικών χημικών προϊόντων από το CO₂, ονομάζεται δέσμευση και μετατροπή άνθρακα (carbon capture and conversion - CCC). Επιπλέον, μεσοπρόθεσμα αναμένεται ότι οι μονάδες ηλεκτροπαραγωγής οι οποίες χρησιμοποιούν ορυκτά καύσιμα και είναι εξοπλισμένες με τεχνολογίες CCS θα μπορούν να αποτελούν μια πηγή υψηλών συγκεντρώσεων CO₂. Είναι, συνεπώς, εξαιρετικά σημαντικό το γεγονός ότι οι CCC τεχνολογίες

που περιγράφονται εδώ αναπτύσσονται παράλληλα με τις τεχνολογίες CCS. Η έρευνα και η ανάπτυξη υλικών για αυτή την τεχνολογία ενέργειας είναι μέγιστης σημασίας.

Στην εικόνα 2.2, παρουσιάζεται ένας γενικός, εξιδανικευμένος ενεργειακός κύκλος όπου το CO₂ μετατρέπεται σε υγρά καύσιμα με «ουδέτερο ισοζύγιο άνθρακα». Σε αυτόν τον κύκλο, ανανεώσιμη ηλεκτρική ενέργεια χρησιμοποιείται για την παραγωγή υδρογόνου και η Fischer-Tropsch διεργασία οδηγεί στην παραγωγή υγρών καυσίμων υδρογονανθράκων.



Εικόνα 2.2: Ένας γενικός κύκλος ενέργειας στον οποίο χρησιμοποιείται δεσμευμένο CO₂ και βιώσιμο ή ανανεώσιμο υδρογόνο για την παραγωγή ανανεώσιμων πηγών ανθρακούχων καυσίμων ή πηγών με ουδέτερο ισοζύγιο άνθρακα. [4]

2.1.2 Το διοξείδιο του άνθρακα και η μετατροπή σε υδρογονάνθρακες.

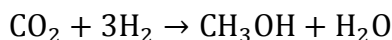
Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, διαπιστώνεται ότι στην παρούσα φάση και για πολλά χρόνια ακόμα η ανθρωπότητα θα εξαρτάται από τα ορυκτά καύσιμα. Δυστυχώς όμως, η υπέρμετρη χρήση τους έχει αρνητικές συνέπειες στο περιβάλλον αλλά και στην γεωπολιτική κατάσταση του πλανήτη, ενώ τα αποθέματα ορυκτών καυσίμων συνεχώς μειώνονται. Επομένως, η αξιοποίηση του CO₂ και η ανακύκλωσή του με στόχο την παραγωγή ενέργειας αποτελούν μια πολύ καλή λύση.

Υπάρχουν πολλοί τρόποι και πολλές διαδικασίες για να παραχθούν υδρογονάνθρακες από το CO₂. Οι μέθοδοι αυτές μπορεί ηλεκτροχημικές (ηλεκτρόλυση), χημικές (Fischer –

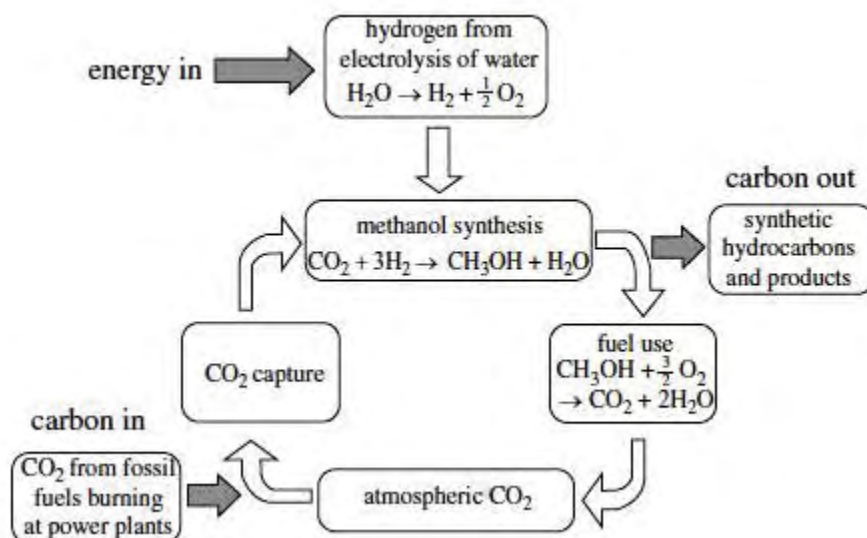
Tropsch) ή στον βιολογικό κόσμο τα καύσιμα μπορούν να παραχθούν απευθείας από φωτοσύνθεση (βιοκαύσιμα). Παρακάτω παρουσιάζουμε επιγραμματικά μερικούς από αυτούς τους τρόπους.

3 Ανανεώσιμη, συνθετική μεθανόλη

Η εμπορική μεθανόλη παράγεται από αέριο σύνθεσης χρησιμοποιώντας φυσικό αέριο ή άνθρακα, το οποίο περιέχει κυρίως CO και H₂, μαζί με μια μικρή ποσότητα CO₂. Είναι επίσης δυνατό να γίνει σύνθεση της μεθανόλης απευθείας από το CO₂ συνδυάζοντάς το με υδρογόνο. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω μιας διεργασίας υψηλής πίεσης (5-10 MPa), σε θερμοκρασίες αντίδρασης 500-550 K και με χρήση καταλυτικών συστημάτων με βάση τον μεταλλικό Cu. Ένας τυπικός εμπορικός καταλύτης για τη σύνθεση μεθανόλης από την υδρογόνωση μίγματος CO₂ / CO είναι της μορφής Cu/Zn/Al₂O₃. Οι καταλύτες αυτοί επιδεικνύουν υψηλή δραστηριότητα και εκλεκτικότητα. Η αντίδραση υδρογόνωσης του CO₂ για παραγωγή μεθανόλης είναι η ακόλουθη:



Αξίζει να σημειωθεί ότι αυτός ο μηχανισμός μπορεί να θεωρηθεί και ως χημική υγροποίηση του υδρογόνου με χρήση CO₂. [4, 5]



Εικόνα 2.3: Ένας κύκλος για την αειφόρο παραγωγή μεθανόλης. [4]

Ο κύριος όγκος των ερευνητικών μελετών όσον αφορά την υδρογόνωση του CO₂ και των μιγμάτων CO₂/CO επικεντρώνεται στην παραγωγή μεθανόλης και ειδικότερα προς την κατεύθυνση της εξεύρεσης νέων καταλυτικών συστημάτων ή/και της βελτιστοποίησης των υπαρχόντων, με έμφαση στη διαλεύκανση και μελέτη του μηχανισμού των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Επιπρόσθετα, περιορισμένος αριθμός ερευνητικών ομάδων εργάζεται προς την κατεύθυνση της παραγωγής άλλων προϊόντων, όπως το μεθάνιο ή και άλλοι υδρογονάνθρακες.

4 Tri-reforming: χρήση καυσαερίων για τη μετατροπή του CO₂

Η απευθείας χρησιμοποίηση των καυσαερίων, σε αντίθεση με τον προ-διαχωρισμό και τον καθαρισμό του CO₂ από τα καυσαέρια, έχει μοναδικά πλεονεκτήματα για την παραγωγή αερίου σύνθεσης πλούσιου σε υδρογόνο από αναμόρφωση του CO₂ με μεθάνιο (το λεγόμενο «dry reforming»). Η συνολική διαδικασία, που ονομάζεται «tri-reforming», συνδυάζει τις διαδικασίες της αναμόρφωσης του CH₄/CO₂, της αναμόρφωσης του CH₄ με ατμό, και της μερικής και πλήρους οξείδωσης του CH₄.

Αναδιαμόρφωση του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$

Αναδιαμόρφωση του μεθανίου με ατμό $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$

Μερική οξείδωση του μεθανίου $\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{H}_2$

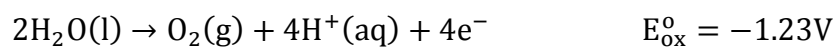
Καταλυτική καύση του μεθανίου $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Εν συντομία, τα πλεονεκτήματα του tri-reforming εντοπίζονται στην παρεμπόδιση της εναπόθεσης του άνθρακα, στις ελεγχόμενες αναλογίες H₂/CO (για την αποτελεσματική παραγωγή αερίου σύνθεσης) και σε μια πιο αυτοθερμική ενθαλπία αντίδρασης σε σχέση με το απλό dry reforming του μεθανίου με CO₂.

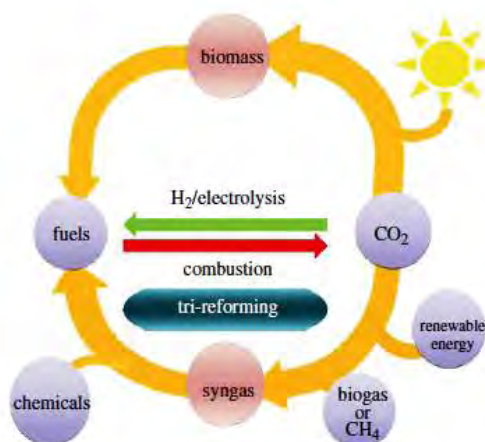
5 Φωτοχημική παραγωγή συνθετικών καυσίμων

Η αναγωγή του CO₂ είναι ισχυρά ενδόθερμη διαδικασία. Επομένως, προκειμένου να έχουμε βιώσιμη χρήση του CO₂ θα πρέπει ως πηγή ενέργειας να χρησιμοποιείται κάποια από τις ανανεώσιμες, όπως η ηλιακή, η αιολική και η πυρηνική. Η φωτοκαταλυτική αναγωγή του CO₂ έχει τη δυνατότητα να λειτουργεί ως μέσο τόσο για την ανακύκλωση του CO₂ όσο και για την αποθήκευση της ηλιακής ενέργειας σε συνθετικά καύσιμα, ουδέτερα ως προς τον άνθρακα, κατάλληλα για την αποθήκευση και χρήση στον οικιακό και στον βιομηχανικό τομέα και στον τομέα των μεταφορών.

Οι ιδιότητες των υποψήφιων φωτοκαταλυτών καθορίζονται από τα οξειδοαναγωγικά δυναμικά των ρυθμορυθμιστικών βημάτων της οξείδωσης του νερού και της αναγωγής του CO₂:



Για να μπορεί ένας φωτοκαταλύτης να θεωρηθεί οικονομικά βιώσιμος, πρέπει να επιδεικνύει κβαντική απόδοση μεγαλύτερη από 10% στην ορατή περιοχή του οπτικού φάσματος. Μέχρι σήμερα, δεν έχουν βρεθεί υλικά που να ικανοποιούν αυτό το κριτήριο.



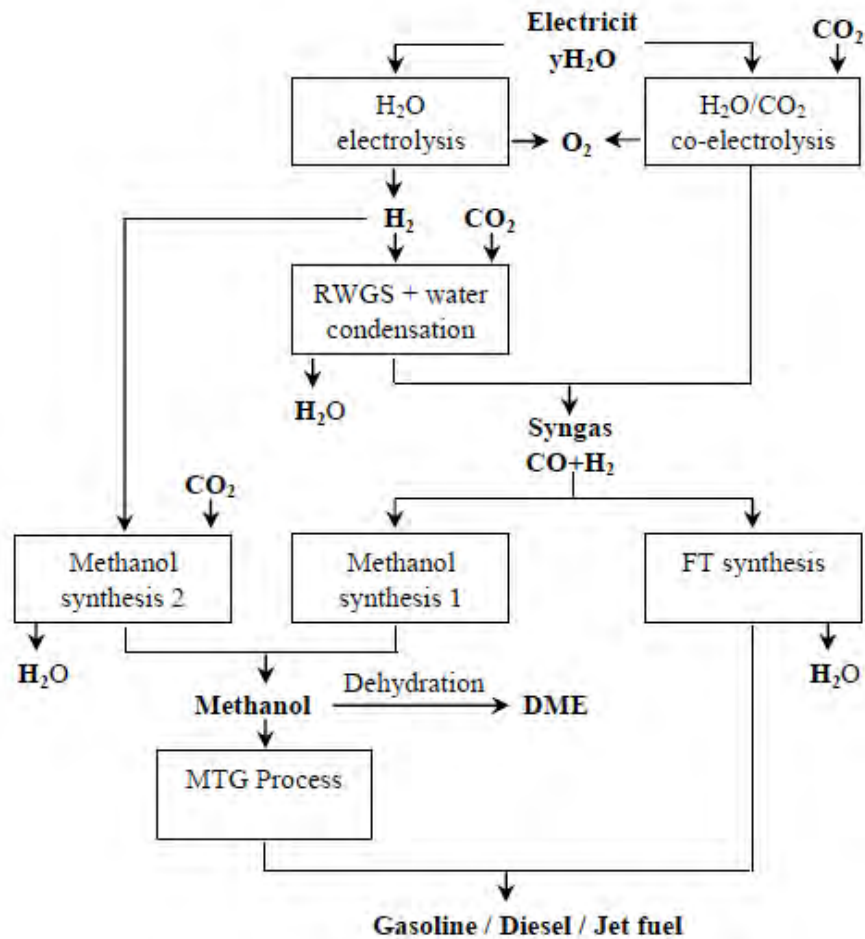
Εικόνα 2.4: Η φυσική φωτοσύνθεση χρησιμοποιεί ηλιακή ενέργεια για να ανακυκλώσει το CO₂ (και το H₂O) σε βιομάζα και, τελικά, σε καύσιμα (βιοκαύσιμα). Το βιώσιμο tri-reforming χρησιμοποιεί CO₂, ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και CH₄ (ή βιοαέριο) για να δώσει αέριο σύνθεσης και, τελικά, συνθετικά καύσιμα και βασικά χημικά προϊόντα. [4]

2.1.3 Ο ρόλος της ηλεκτρόλυσης στην υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα.

Ένας τρόπος για παραγωγή καυσίμων υδρογονανθράκων από ανανεώσιμες πηγές, είναι η μετατροπή της ανανεώσιμης ηλεκτρικής ενέργειας σε χημική ενέργεια αποθηκευμένη σε υγρά καύσιμα. Η ηλεκτρόλυση αποτελεί έναν εναλλακτικό τρόπο για να επιτευχθεί αυτή η διαδικασία. Για παράδειγμα, η ηλεκτρόλυση του νερού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή καυσίμου υδρογόνου με χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Είναι δυνατόν να παραχθεί και πάλι ηλεκτρική ενέργεια σε ένα κελί καυσίμου που χρησιμοποιεί υδρογόνο, αν και η συνολική απόδοση είναι σχετικά χαμηλή, κυρίως λόγω της μεγάλης απώλειας απόδοσης στο στάδιο αναγέννησης του ηλεκτρισμού. Πρόσφατα, ένα αντιστρεπτό κελί στερεού οξειδίου (SOCs) που λειτουργεί με μεθάνιο-οξυγόνο προτάθηκε για μία πιο βελτιωμένη συνολική απόδοση. Εν όψει της ανάγκης βιώσιμων καυσίμων για τη μεταφορά, ωστόσο, μια αντίστροφη μετατροπή του καυσίμου σε ηλεκτρική ενέργεια είναι άνευ σημασίας.

Ξεκινώντας, λοιπόν, από την ηλεκτρόλυση, διάφορες διαδρομές μπορούν να ακολουθηθούν για τη μετατροπή του H_2O και του CO_2 σε υγρά συνθετικά καύσιμα που χρησιμοποιούν ως πηγή ενέργειας ανανεώσιμες πηγές ηλεκτρικής ενέργειας. Ορισμένες οδοί απεικονίζονται στην εικόνα 2.5. Το H_2 που προέρχεται από ηλεκτρόλυση του H_2O μπορεί να αντιδράσει με το CO_2 μέσω αντίστροφης μετατόπισης αερίου ύδατος (RWGS) αντίδρασης, σχηματίζοντας αέριο σύνθεσης ($CO + H_2$), το οποίο μπορεί να μετατραπεί σε μεθανόλη ή σε υγρά καύσιμα υδρογονανθράκων χρησιμοποιώντας τεχνολογικά ώριμες διεργασίες (σύνθεση μεθανόλης και σύνθεση FT, αντίστοιχα). Εναλλακτικά, η άμεση αντίδραση του CO_2 με το H_2 μπορεί επίσης να δώσει μεθανόλη η οποία μπορεί να μετατραπεί περαιτέρω σε βενζίνη χρησιμοποιώντας την μεθανόλη-σε-βενζίνη (MTG) διαδικασία. Ο διμεθυλαιθέρας (DME), ως ένα καλό υποκατάστατο ντίζελ, μπορεί να παραχθεί με αφυδάτωση της μεθανόλης. Εναλλακτικά, το αέριο σύνθεσης μπορεί να παραχθεί μέσω της ταυτόχρονης ηλεκτρόλυσης H_2O/CO_2 , η οποία δίνει τη δυνατότητα απλοποίησης του συστήματος της αντίδρασης με την αποφυγή ενός ξεχωριστού αντιδραστήρα RWGS.

Electrolysis-based Conversion Routes and Processes



Εικόνα 2.5: Διάφορες διαδρομές για την παραγωγή υγρών καυσίμων από ανανεώσιμες πηγές ηλεκτρικής ενέργειας, H₂O και CO₂. [6]

Επί του παρόντος οι τρεις κύριες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την υλοποίηση της ηλεκτρόλυσης H₂O/ CO₂ είναι:

- η αλκαλική ηλεκτρόλυση με υγρό ηλεκτρολύτη,
- η PEM (μεμβράνη πολυμερικού ηλεκτρολύτη) ηλεκτρόλυση με ένα στερεό όξινο πολυμερή ηλεκτρολύτη και
- η υψηλής θερμοκρασίας ηλεκτρόλυση στερεών οξειδίων (SOE) με στερεό ηλεκτρολύτη (κυρίως ύττρια σταθεροποιημένη με ζirkονία, YSZ).

Λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας τους, η αλκαλική και η PEM ηλεκτρόλυση ονομάζονται επίσης ηλεκτρόλυση χαμηλής θερμοκρασίας. Εκτός από την ηλεκτρόλυση στερεού οξειδίου, ένα άλλο είδος ηλεκτρόλυσης υψηλής θερμοκρασίας, στην οποία χρησιμοποιείται ένας τηγμένος ανθρακικός (Li_2CO_3) ηλεκτρολύτης, μία κάθοδος από Ti και μια άνοδος από γραφίτη, αποδείχθηκε πρόσφατα ότι είναι σε θέση να ηλεκτρολύσει CO_2 σε CO και O_2 στους $900\text{ }^\circ\text{C}$. Εδώ το τηγμένο ανθρακικό άλας δρα επίσης και ως αντιδραστήριο.

Στην παρούσα εργασία γίνεται μελέτη της μετατροπής του διοξειδίου του άνθρακα σε συνθετικά καύσιμα με τη βοήθεια της Ηλεκτροχημείας Στερεάς Κατάστασης. Η μετατροπή γίνεται με απευθείας υδρογόνωση του CO_2 , ενώ ως στερεός ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται η ύττρια σταθεροποιημένη με ζιρκονία (YSZ).

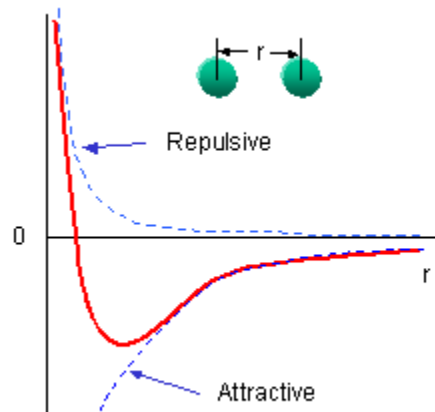
Υποενότητα Β

2.2 Στερεά

2.2.1 Οι δεσμοί στα στερεά

Με το όρο στερεό σώμα εννοούμε έναν μεγάλο αριθμό ατόμων ή μορίων που συγκρατούνται μεταξύ τους. Τα άτομα αυτά μπορεί να είναι περιοδικά διατεταγμένα, οπότε έχουμε κρυσταλλικό στερεό ή μη περιοδικά (τυχαία), οπότε έχουμε άμορφο στερεό.

Οι δεσμοί στα στερεά είναι ανάλογοι με τους δεσμούς στα μόρια. Η αλληλεπίδραση μεταξύ θετικών (από τους πυρήνες) και αρνητικών (από τα ηλεκτρόνια) φορτίων έχει ως αποτέλεσμα ένα δυναμικό παρόμοιας μορφής με αυτό της εικόνας 2.6, το οποίο εξηγείται παρακάτω. Σκοπός μας δεν είναι η ταξινόμηση των στερεών ανάλογα με τους δεσμούς μεταξύ των ατόμων τους, αλλά η κβαντομηχανική μελέτη της συμπεριφοράς των ηλεκτρονίων των στερεών, σε μια προσπάθεια να ερμηνευτεί η αγωγιμότητά τους, η οποία παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις από υλικό σε υλικό και "περίεργη" εξάρτηση από τη θερμοκρασία. [7]



Εικόνα 2.6: Τυπική μορφή μοριακού δυναμικού.[8]

2.2.2 Η θεωρία των ενεργειακών ζωνών

Οι ιδιότητες κάθε μορίου εξαρτώνται από τα άτομα που το αποτελούν και από το είδος των δεσμών μεταξύ τους. Οι δεσμοί αυτοί οφείλονται στα εξωτερικά ηλεκτρόνια, τα οποία ονομάζονται και ηλεκτρόνια σθένους (υπεύθυνα για το "σθένος" των ατόμων στο να σχηματίζουν δεσμούς).

Οι δεσμοί ανάμεσα στα άτομα του μορίου οφείλονται σε ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των ατόμων αυτών. Οι δυνάμεις αυτές είναι συνδυασμός απωστικών και ελκτικών δυνάμεων (λόγω άπωσης των ομώνυμων φορτίων και έλξης των ετερόνυμων φορτίων των ατόμων). Το δυναμικό σε ένα διατομικό μόριο, ως συνάρτηση της απόστασης των πυρήνων, μπορεί να προσεγγιστεί από την έκφραση

$$U(r) = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m} \quad (2.1)$$

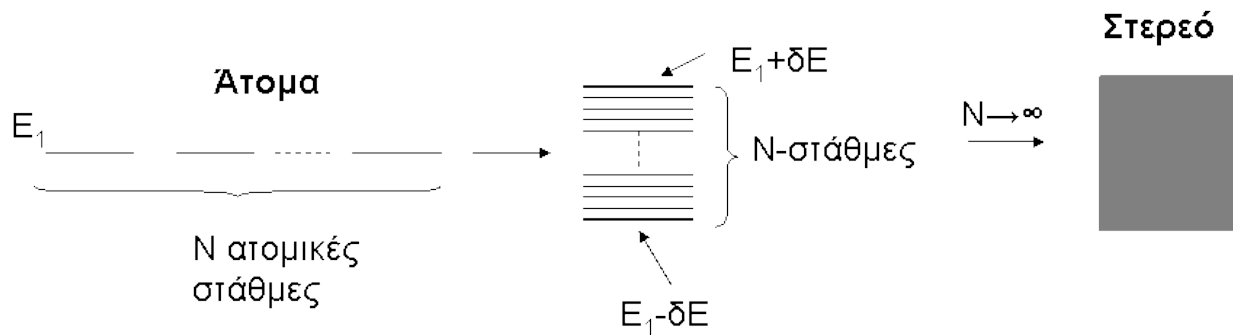
(άθροισμα ενός ελκτικού και ενός απωστικού όρου), και έχει τη μορφή που δείχνεται στην εικόνα 2.6, όπου r είναι η απόσταση μεταξύ των πυρήνων, n και m είναι μικροί ακέραιοι και A και B σταθερές.

Το δυναμικό U είναι αρνητικό (ελκτικό) ή θετικό (απωστικό) ανάλογα με την απόσταση ανάμεσα στα άτομα. Η θέση ισορροπίας του μορίου (απόσταση ισορροπίας των ατόμων του) είναι στο ελάχιστο του δυναμικού, οπότε, η συνολική δύναμη, δηλαδή η παράγωγος του δυναμικού, είναι μηδέν. [8]

Όταν δύο άτομα έρχονται κοντά για να σχηματίσουν ένα μόριο, οι ενεργειακές στάθμες τους αναδιατάσσονται και δίνουν τις στάθμες του μορίου, λόγω της τροποποίησης του δυναμικού που δέχονται τα ηλεκτρόνια. Οι καμπύλες δυναμικής ενέργειας των δύο ατόμων αλληλοαναιρούνται και έτσι γίνεται δυνατή η οριζόντια μετακίνηση των ηλεκτρονίων μεταξύ των δύο ατόμων. Το ίδιο συμβαίνει και όταν έχουμε παραπάνω από δύο άτομα, δηλαδή ένα στερεό σώμα. Η εικόνα είναι ανάλογη με αυτήν που έχουμε στο σχηματισμό μορίου και το αποτέλεσμα παρουσιάζεται στην εικόνα 2.7. [7, 9]

Στα στερεά το πλήθος των ατόμων είναι της τάξης του $N \sim 10^{23}$. Άρα από την επικάλυψη N ατομικών τροχιακών προκύπτουν οι N ενεργειακές στάθμες του στερεού, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.7. Κάθε νέα ατομική στάθμη, E_1 , συνεισφέρει και μία στάθμη του στερεού, στο διάστημα $[E_1 - \delta E, E_1 + \delta E]$, δημιουργώντας ένα σχεδόν συνεχές φάσμα (το εύρος $2\delta E$ είναι ανεξάρτητο από τον αριθμό των ατόμων που συνεισφέρουν και είναι τόσο μεγαλύτερο όσο μεγαλύτερη είναι η δυνατότητα μεταπήδησης των ηλεκτρονίων από το ένα άτομο του στερεού στο άλλο) το οποίο αποτελεί τις ενεργειακές ζώνες. Στην ουσία αυτό που συμβαίνει είναι ότι οι στοιβάδες των ατόμων καταλήγουν σε ενεργειακές ζώνες (πολλαπλών επιπέδων) στα στερεά σώματα. [7, 9]

Οι δε ενεργειακές περιοχές (καταστάσεις) μεταξύ των ενεργειακών ζωνών είναι απαγορευμένες για τα ηλεκτρόνια του στερεού και λέγονται ενεργειακά χάσματα.

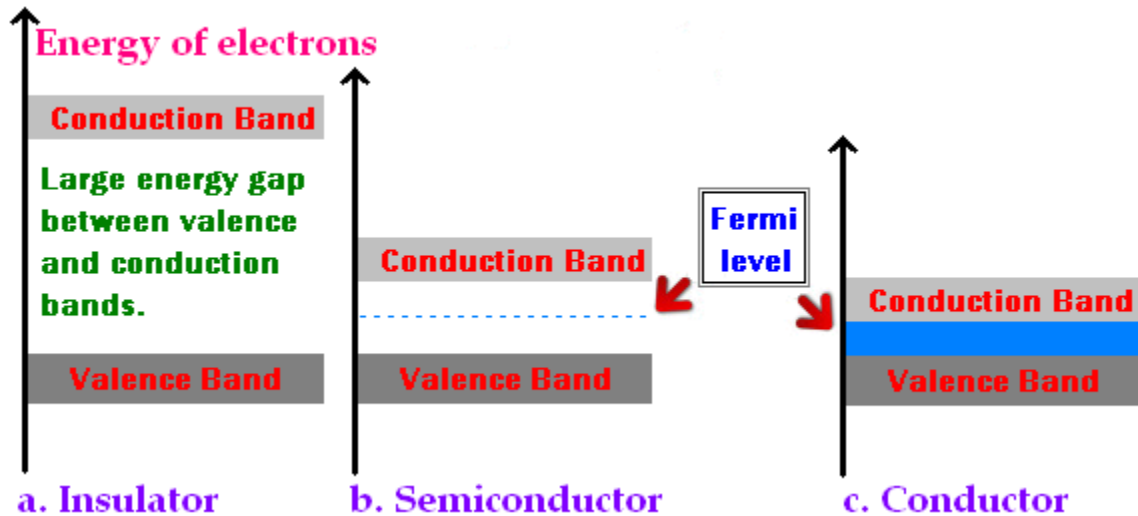


Εικόνα 2.7: Ο σχηματισμός μια ενεργειακής ζώνης στερεού από N άτομα που έρχονται κοντά για να σχηματίσουν το στερεό. [7]

Η αγωγιμότητα ενός υλικού, ηλεκτρική και θερμική, οφείλεται στα ηλεκτρόνια της τελευταίας ζώνης, αν αυτή δεν είναι πλήρως κατειλημμένη. Η τελευταία αυτή μη πλήρως κατειλημμένη ζώνη λέγεται ζώνη αγωγιμότητας και τα ηλεκτρόνια της ηλεκτρόνια αγωγιμότητας. Η αμέσως χαμηλότερη, πλήρως κατειλημμένη ζώνη, λέγεται ζώνη σθένους. Η ενέργεια της τελευταίας κατειλημμένης κατάστασης στο στερεό λέγεται ενέργεια Fermi του στερεού (υπολογίζεται θεωρώντας ότι τα ηλεκτρόνια σθένους κάθε ατόμου του στερεού κινούνται σε ολόκληρο τον κρύσταλλο σαν να ήταν ελεύθερα - μετριέται από το κάτω όριο της τελευταίας κατειλημμένης ζώνης - τυπικές τιμές της είναι ~ 5 eV). [7]

Η ικανότητα ενός υλικού να άγει ηλεκτρικό ρεύμα (ηλεκτρική αγωγιμότητα) εξαρτάται από το πόσα ηλεκτρόνια του έχουν τη δυνατότητα να μεταπηδήσουν σε άδειες (δηλαδή μη κατειλημμένες από άλλα ηλεκτρόνια – Αρχή του Pauli: δεν επιτρέπει σε περισσότερα από δύο ηλεκτρόνια να βρίσκονται στην ίδια ακριβώς ενεργειακή κατάσταση) ενεργειακές καταστάσεις, που μάλιστα θα είναι τόσο υψηλότερες ενεργειακά, όσο τους επιβάλει το εξωτερικά εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Ανάλογα με το αν η τελευταία ενεργειακή ζώνη τους είναι πλήρως κατειλημμένη ή μη πλήρως, τα υλικά διακρίνονται σε μονωτές, αγωγούς (μέταλλα) και ημιαγωγούς. [10]

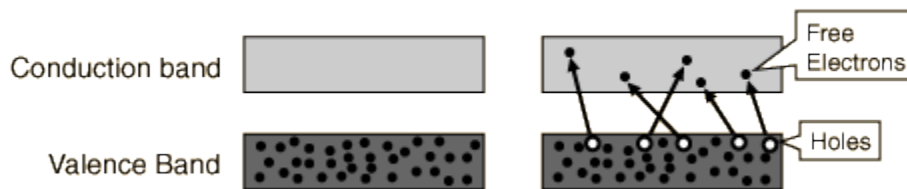
α) Μονωτές: Στους μονωτές (εικόνα 2.8a) δεν υπάρχουν ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας και η ζώνη σθένους είναι πλήρως κατειλημμένη και με μεγάλη απόσταση από τη ζώνη αγωγιμότητας (της τάξης των 10 eV, άρα είναι δύσκολο με θερμική διέγερση ή με μέτρια ηλεκτρικά πεδία να μεταφερθούν ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας). Έτσι, τα υλικά αυτά συμπεριφέρονται ως κακοί αγωγοί της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. [7]



Εικόνα 2.8: Απλοποιημένο ενεργειακό διάγραμμα *a.* Μονωτή, *b.* Ημιαγωγού, *c.* Αγωγού. [11]

β) Αγωγοί (μέταλλα): Στους αγωγούς (μέταλλα) η τελευταία ζώνη δεν είναι πλήρως κατειλημμένη και το επίπεδο Fermi μπορεί να βρίσκεται ακόμα και στο εσωτερικό της ενεργειακής ζώνης (εικόνα 2.8c). Έτσι, τα ηλεκτρόνια της, ειδικά αυτά που βρίσκονται κοντά στην ενέργεια Fermi, με μια πολύ μικρή θερμοκρασιακή διέγερση ή εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, μπορούν να κινηθούν, έχοντας ως αποτέλεσμα το υλικό να είναι αγωγίμο. [7]

γ) Εκτός από τους μονωτές και τους αγωγούς υπάρχει και μια ενδιάμεση κατηγορία υλικών, με σημαντικές τεχνολογικές εφαρμογές, οι ημιαγωγοί (εικόνα 2.8b). Η ηλεκτρονιακή διάταξη των ημιαγωγών είναι όμοια με εκείνη των μονωτών, με διαφορά ότι το χάσμα εδώ είναι πολύ μικρότερο (0.5-3 eV). Έτσι, ενώ σε $T=0$ K οι ημιαγωγοί συμπεριφέρονται ως μονωτές, σε συνηθισμένες θερμοκρασίες αρκετά ηλεκτρόνια μεταφέρονται στη ζώνη αγωγιμότητας και το υλικό γίνεται αγωγίμο. Επιπλέον, στους ημιαγωγούς, όταν ηλεκτρόνια μεταπηδούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας οι κενές θέσεις που αφήνουν, τις οποίες ονομάζουμε οπές, μπορούν να καταλαμβάνονται από γειτονικά ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους και να συνεισφέρουν έτσι στην αγωγιμότητα του υλικού (εικόνα 2.9). Έτσι, εδώ υπάρχει αγωγιμότητα και στη ζώνη σθένους.



Εικόνα 2.9: Ηλεκτρονιακή διάταξη ημιαγωγού σε $T = 0K$ (αριστερά) και $T > 0K$ (δεξιά). [7]

2.3 Στερεοί ηλεκτρολύτες

Η παρατήρηση του Michael Faraday το 1834 ότι ο στερεός φθοριούχος μόλυβδος (PbF_2) όταν θερμαίνεται μεταξύ $500 - 700^\circ C$ γίνεται εξαιρετικός ηλεκτρικός αγωγός, σήμανε την έναρξη της ανάπτυξης της τεχνολογίας των στερεών ηλεκτρολυτών και κατ' επέκταση την εξέλιξη της ηλεκτροχημικής τεχνολογίας από την υγρή στην στερεά κατάσταση. Χρειάστηκε σχεδόν ένας αιώνας μέχρι να εξηγηθεί αυτή η παρατήρηση και να αποδειχθεί ότι ο PbF_2 είναι αγωγός ιόντων φθορίου, F^- . Πολύ αργότερα, το 1910 οι Tubandt και Strock έδειξαν ότι η αγωγιμότητα που οφείλεται στον AgI , πάνω από τους $150^\circ C$, οφείλεται στην κίνηση ιόντων Ag^+ . Γρήγορα έγινε φανερό ότι η διάχυση ιόντων σε μερικά στερεά μπορεί να λάβει χώρα τόσο ακαριαία, όσο και στα διαλύματα υγρών αλάτων. [3, 12, 13, 14]

Η ατομιστική ερμηνεία της ιοντικής αγωγιμότητας των στερεών δόθηκε σε μεγάλο βαθμό από τις πρωτοποριακές για την εποχή τους εργασίες των Joffé, Frenkel, Wagner και Schottky στην δεκαετία του '20 και στις αρχές της δεκαετίας του '30. Οι μελέτες αυτές απέδειξαν ότι η ιοντική αγωγή οφείλεται είτε σε μετακίνηση ιόντων μέσω ενδοπλεγματικών θέσεων (ατέλειες Frenkel), είτε σε μετακίνηση πλεγματικών ατελειών ανάμεσα σε κανονικές πλεγματικές θέσεις (ατέλειες Schottky). Μέχρι και σήμερα ανακαλύπτονται με συνεχώς αυξανόμενο ρυθμό αρκετοί τύποι στερεών ηλεκτρολυτών και έχει γίνει ήδη μεγάλη πρόοδος στην κατανόηση του μηχανισμού αγωγής τους.

Σήμερα, ο όρος στερεός ηλεκτρολύτης ή ταχύς ιοντικός αγωγός ή, μερικές φορές, υπεριοντικός αγωγός χρησιμοποιείται για να περιγράψει στερεά υλικά των οποίων η αγωγιμότητα οφείλεται ολικά ή μερικά σε μετακίνηση ιόντων. Εκτός από τους ιοντικούς αγωγούς, υπάρχουν και οι μικτοί αγωγοί οι οποίοι παρουσιάζουν τόσο ιοντική όσο και

ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Το είδος, η φύση και τα χαρακτηριστικά των στερεών ηλεκτρολυτών ποικίλουν και μπορεί να είναι σκληρά, δύστηκτα υλικά όπως η ντοπαρισμένη με οξείδιο του υτρίου ζirkονία (YSZ) ή η $\beta - Al_2O_3$, μέχρι μαλακοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες, και περιλαμβάνουν στοιχεία τα οποία είναι στοιχειομετρικά (AgI), μη-στοιχειομετρικά ($\beta - Al_2O_3$) ή ντοπαρισμένα (ZrO_2 ντοπαρισμένη με Y_2O_3). [12, 15]

2.3.1 Μηχανισμός αγωγής στους στερεούς ηλεκτρολύτες

Ένας σωστά σχεδιασμένος στερεός ηλεκτρολύτης πρέπει να πληροί τέσσερα βασικά κριτήρια: [15, 16]

- 1) Η ιοντική αγωγιμότητα του στερεού ηλεκτρολύτη πρέπει να είναι υψηλή έτσι ώστε να είναι ανεκτές οι ωμικές αντιστάσεις που εμφανίζονται κάτω από συνθήκες διέλευσης ηλεκτρικού ρεύματος.
- 2) Ο αριθμός ιοντικής μεταφοράς (το κλάσμα του ρεύματος που μεταφέρεται από ένα είδος ιόντων ως προς το συνολικό διερχόμενο ρεύμα), t_i , πρέπει να πλησιάζει τη μονάδα δηλαδή

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_{ολ}} \approx 1 \quad (2.2)$$

όπου σ_i είναι η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη που οφείλεται στο ιόν i και $\sigma_{ολ} = \sigma_e + \sum_i \sigma_i$ είναι το άθροισμα των αγωγιμοτήτων του συγκεκριμένου ιόντος που μετακινείται ($ohm^{-1}cm^{-1}$).

- 3) Ο στερεός ηλεκτρολύτης θα πρέπει να είναι χημικά αδρανής κάτω από τις συνθήκες εργασίας του και ιδιαίτερα κάτω από φόρτιση (ανοχή κατά το δυνατό υψηλών δυναμικών ηλεκτρικού ρεύματος, μη αλληλεπίδραση με το αντιδρών μείγμα υπό συνθήκες αντίδρασης, θερμική αντοχή κλπ).
- 4) Το κόστος παρασκευής του στερεού ηλεκτρολύτη θα πρέπει να είναι σχετικά χαμηλό. Σημειώνεται δε ότι προκειμένου ένας στερεός ηλεκτρολύτης να έχει πρακτική εφαρμογή θα πρέπει η ηλεκτρική του αγωγιμότητα να είναι μεγαλύτερη από $10^{-3}ohm^{-1}cm^{-1}$.

Ένα υλικό θεωρείται στερεός ηλεκτρολύτης όταν ο αριθμός ιοντικής του μεταφοράς προσεγγίζει τη μονάδα. Αυτό σημαίνει, ότι η ηλεκτρονιακή του αγωγιμότητα θα πρέπει να είναι

πάρα πολύ μικρή. Στην περίπτωση που αυτή η προϋπόθεση δεν ισχύει, το υλικό χαρακτηρίζεται (όπως προαναφέρθηκε στους αρχικούς ορισμούς του κεφαλαίου) σαν μεικτός ιοντικός αγωγός. Πρέπει να σημειωθεί, ότι πολλά υλικά είναι δυνατό να εμφανίσουν διαφορετική συμπεριφορά σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και αέριας σύστασης. Δηλαδή σε κάποιες συνθήκες μπορεί να είναι καθαρά ιοντικοί αγωγοί ($t_i \approx 1$) και σε κάποιες άλλες μεικτοί. Επομένως, ο διαχωρισμός σε στερεούς ηλεκτρολύτες και μεικτούς ιοντικούς αγωγούς δεν είναι πάντα τόσο απόλυτος. [16]

Όσον αφορά την ηλεκτρική αγωγιμότητα των στερεών ηλεκτρολυτών, είναι μεγαλύτερη από αυτή των ημιαγωγών ($10^{-5} - 10^{-8} \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$), ωστόσο είναι σαφώς μικρότερη από αυτή των μετάλλων ($10^1 - 10^5 \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$). Επίσης, η αγωγιμότητα των στερεών ηλεκτρολυτών είναι συχνά συγκρίσιμη με την αγωγιμότητα των υδατικών ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων. Η ιοντική αγωγιμότητα των στερεών ηλεκτρολυτών εξαρτάται από την θερμοκρασία και η σχέση εξάρτησης για τους περισσότερους από αυτούς δίνεται από την ακόλουθη ημιεμπειρική εξίσωση

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_A}{k_b T}\right) \quad (2.3)$$

όπου ο όρος σ_0 είναι μία συνάρτηση των ακόλουθων παραμέτρων:

- a) του ιοντικού φορτίου
- b) της συγκέντρωσης των ευκίνητων ιόντων
- c) της συχνότητας με την οποία επιχειρείται η μετακίνηση ενός ιόντος σε κάποια γειτονική θέση (attempt frequency)
- d) της απόστασης της ιοντικής μετατόπισης.

Επιπλέον K_b είναι η σταθερά του Boltzmann ($13.81 \times 10^{-24} \text{ J/K}$) και T η απόλυτη θερμοκρασία.

Η ενέργεια ενεργοποίησης E_A είναι συνήθως της τάξεως των 10-40 Kcal/mol (0.5-2 eV). [15, 16]

Από την μικροσκοπική πλευρά του θέματος, η ιοντική αγωγιμότητα στα στερεά οφείλεται στην ύπαρξη σημειακών ατελειών στο κρυσταλλικό τους πλέγμα. Στην εικόνα 2.11 απεικονίζονται τα διάφορα είδη των σημειακών αταξιών (ανωμαλιών) τα οποία είναι δυνατόν να

εμφανιστούν σ' ένα ιοντικό κρύσταλλο της μορφής M^+X^- , λαμβάνοντας υπόψη την ανάγκη ύπαρξης ηλεκτρικής ουδετερότητας.

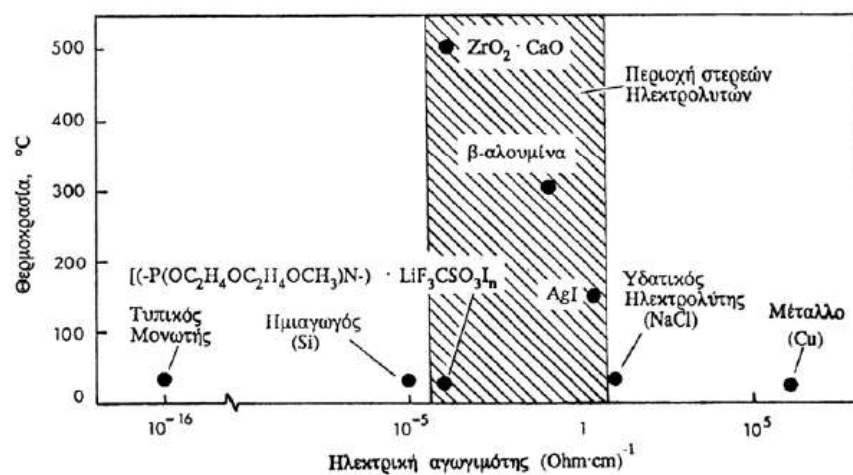
Οι σημειακές ανωμαλίες διακρίνονται ως εξής:

- Πλεγματικό κενό ή οπή (vacancy): Πλεγματική θέση στην οποία δεν υπάρχει το άτομο που έπρεπε να βρίσκεται στην θέση αυτή. Συγκεκριμένα, η έλλειψη ενός ιόντος M^+ από την κανονική του θέση σε έναν καθαρό ιοντικό κρύσταλλο M^+X^- οδηγεί στον σχηματισμό μιας κενής θέσης, η οποία απεικονίζεται με V'_M . Ανάλογα, μια θέση ανιόντος απεικονίζεται με $V_{\dot{X}}$. Πρόκειται για αντιστρεπτές ατέλειες, οι οποίες δημιουργούνται κατά την στερεοποίηση του μετάλλου (τοπική ανωμαλία στην ανάπτυξη των κρυστάλλων) ή κατά την διάχυση σε στερεά κατάσταση ή κατά την πρόσδοση μεγάλου ποσού ενέργειας στο μέταλλο (ανακατανομή των ατόμων μέσα στον κόκκο λόγω της ίδιας τους της κινητικότητας).

Ο αριθμός των πλεγματικών κενών n συναρτῆσει της θερμοκρασίας T παρέχεται από την σχέση του Arrhenius

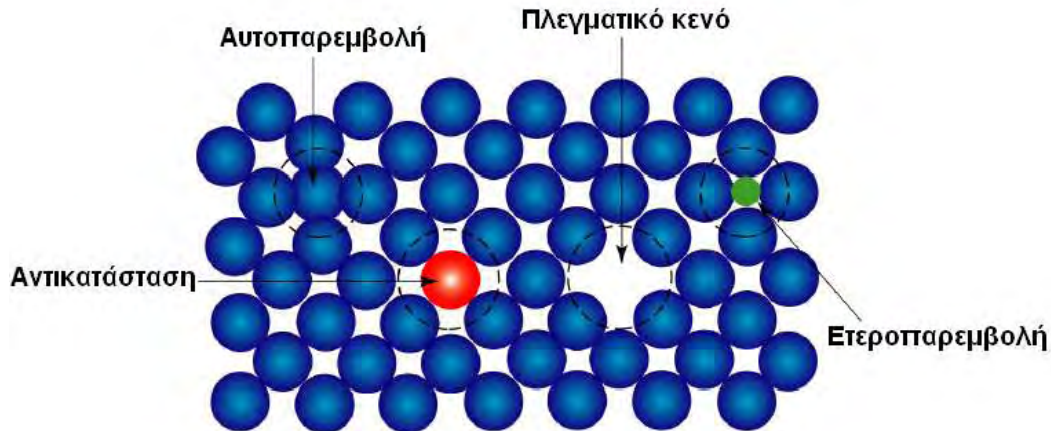
$$n = N \cdot e^{-Q/K_b T} \quad (2.4)$$

όπου N ο αριθμός πλεγματικών κόμβων, K_b η σταθερά Boltzmann και Q η ενέργεια σχηματισμού του πλεγματικού κενού ($\approx 1eV$).



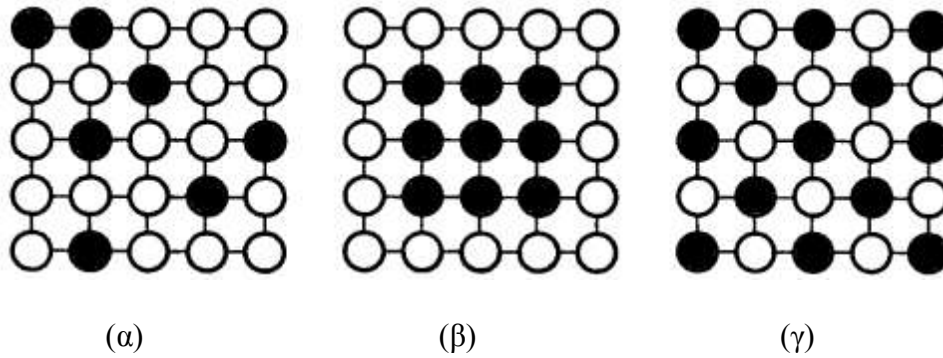
Εικόνα 2.10: Χαρακτηριστικό διάγραμμα σύγκρισης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μεταξύ: ημιαγωγών, στερεών ηλεκτρολυτών, υγρών ηλεκτρολυτών και μετάλλων. [12]

- Παρεμβολή (interstitial atom defect): Κατάληψη παραπλεγματικής θέσης από κάποιο άτομο. Διακρίνουμε τις εξής υποπεριπτώσεις:
 - Αυτοπαρεμβολή (self-interstitial): Κατάληψη παραπλεγματικής θέσης από άτομο μητρικής δομής. Πρόκειται για ατέλεια λιγότερο σημαντική με συγκέντρωση πολύ χαμηλή, δεδομένου ότι η ενέργεια σχηματισμού τους είναι πολύ μεγάλη ($\approx 7\text{eV}$) και προκαλούν πολύ μεγάλες παραμορφώσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα.
 - Ετεροπαρεμβολή: Κατάληψη παραπλεγματικής θέσης από ξένο άτομο με αποτέλεσμα την δημιουργία οκταεδρικών και τετραεδρικών κενών, ενώ η διάμετρος του ξένου ατόμου πρέπει να είναι πολύ μικρότερη από αυτή του μητρικού. Τα συνηθέστερα στοιχεία παρεμβολής είναι C, N, O, H, B.



Εικόνα 2.11: Σημειακές ατέλειες. [18]

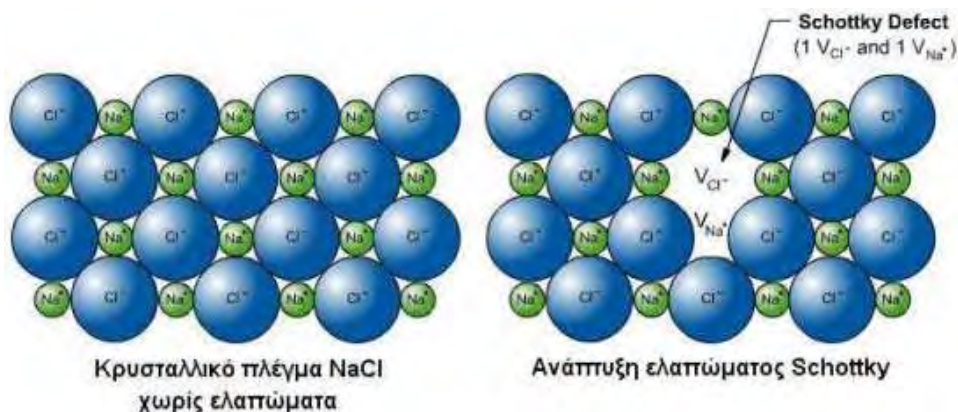
- Αντικατάσταση (substitutional atom defect): Κατάληψη πλεγματικής θέσης από ξένο άτομο. Έτσι, εισάγονται τοπικές παραμορφώσεις στο πλέγμα, γεγονός που προκαλεί την αύξηση της συνολικής ενέργειας του κρυστάλλου. Τα ξένα άτομα καταλαμβάνουν τυχαίες θέσεις στο πλέγμα ή έχουν την μορφή συγκεντρωμένου συγκροτήματος ή ακολουθούν συγκεκριμένη διάταξη.



Εικόνα 2.12: Δομές διαλυμάτων αντικατάστασης: (α) τυχαία διάταξη ατόμων, (β) συγκροτήματα ατόμων κραμάτωσης, (γ) διατεταγμένο στερεό διάλυμα. [18]

- Ατέλειες Frenkel και ατέλειες Schottky: Το κενό που δημιουργείται από την απουσία θετικού ιόντος στο κρυσταλλικό πλέγμα λέγεται κατιοντικό κενό, ενώ ένα ανιοντικό κενό δημιουργείται από την απουσία αρνητικού ιόντος. Για να επιτευχθεί ηλεκτροουδετερότητα στο ιοντικό στερεό, ένα κατιοντικό κενό εξισορροπείται με ένα ανιοντικό κενό.

Ατέλεια Schottky είναι το ζεύγος κατιοντικού και ανιοντικού κενού.



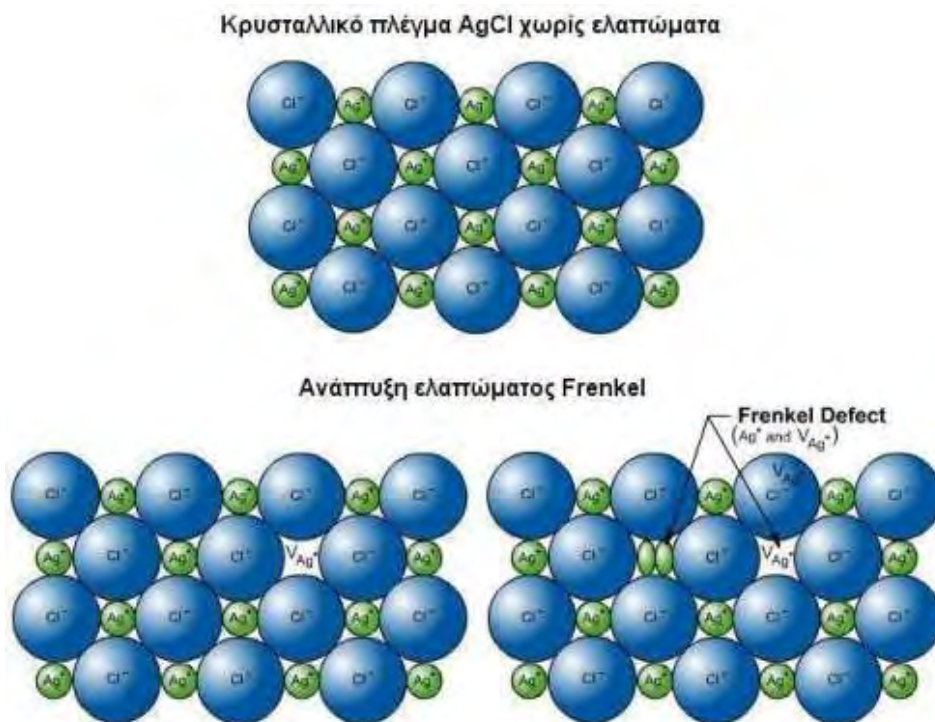
Εικόνα 2.13: Ανάπτυξη αταξίας τύπου Schottky. [18]

Ατέλεια Frenkel είναι το ζεύγος κατιοντικού κενού και παραπλεγματού κατιόντος (το ιόν εγκαταλείπει την κανονική του θέση X, για να καταλάβει μια πλεγματού θέση από εκείνες που κανονικά θα πρέπει να μείνουν κενές).

Στις προαναφερθείσες ιοντικές αταξίες θα πρέπει να προστεθούν και τυχόν ηλεκτρονιακές που μπορεί να οφείλονται σε ύπαρξη:

- ελεύθερων ηλεκτρονίων (e^-)
- οπών (h^+ , holes)

Τα καθαρά ιοντικά στερεά περιέχουν πολύ λίγες ηλεκτρονιακές αταξίες και έχουν πλατιά ενεργειακά και άρα απαγορευτικά χάσματα (Energy gaps) $E_g > 3eV$. Πρακτικά, για να είναι χρήσιμος ένας στερεός ηλεκτρολύτης, θα πρέπει ο λόγος της ιοντικής του αγωγιμότητας προς την ηλεκτρονιακή του αγωγιμότητα να είναι μεγαλύτερος από 100 .



Εικόνα 2.14: Ανάπτυξη αταξίας τύπου Frenkel. [18]

Ο μηχανισμός της ιοντικής μεταφοράς στους στερεούς ηλεκτρολύτες σχετίζεται με το είδος των αταξιών που υπάρχει στο πλέγμα τους.

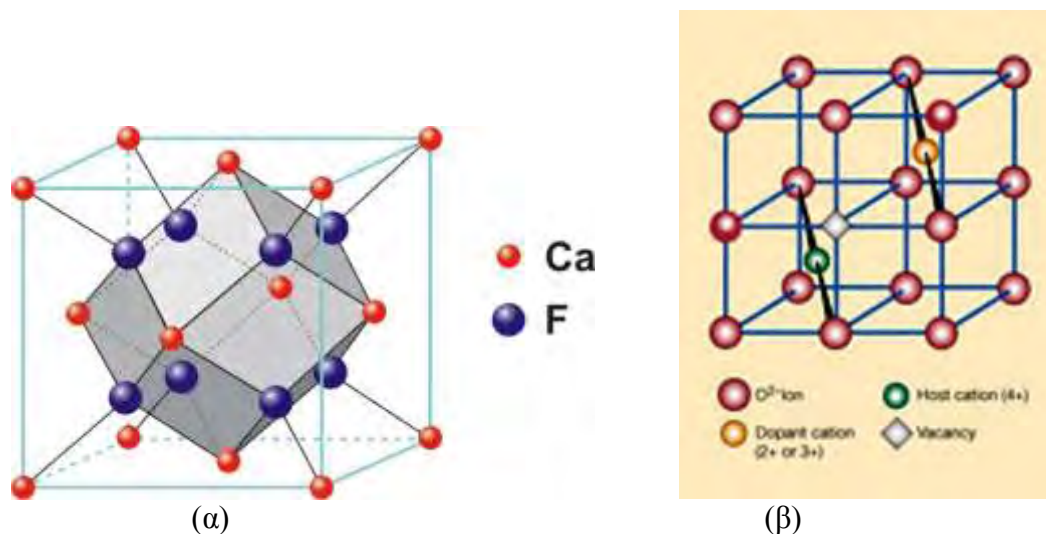
- Στους στερεούς ηλεκτρολύτες με αταξίες Schottky η μεταφορά του φορτίου οφείλεται κυρίως στην κίνηση κενών θέσεων διά μέσου του πλέγματος με την βοήθεια διαδοχικών μετακινήσεων ιόντων (ion hops) προ της αντίθετη κατεύθυνση. Θα πρέπει να τονισθεί ότι αυτός ο τύπος στερεών ηλεκτρολυτών έχει χαμηλή ιοντική αγωγιμότητα.
- Στους στερεούς ηλεκτρολύτες με αταξίες Frenkel η ιοντική αγωγιμότητα είναι πολύ μεγαλύτερη. Η μεταφορά φορτίου γίνεται με μετακίνηση ιόντων διά μέσου ενδοπλεγματικών θέσεων. Ένα ιόν σε ενδοπλεγματική θέση έχει τη δυνατότητα είτε να μετακινηθεί σε γειτονική ενδοπλεγματική θέση, είτε να εκτοπίσει ένα γειτονικό ιόν, που βρίσκεται σε κανονική πλεγματική θέση, υποχρεώνοντάς το να μετακινηθεί στην διπλανή ενδοπλεγματική θέση.

2.3.2 Είδη στερεών ηλεκτρολυτών

Η ταξινόμηση των στερεών ηλεκτρολυτών συνήθως γίνεται με βάση το ιόν που μεταφέρεται διαμέσου του κρυσταλλικού τους πλέγματος και άρα είναι υπεύθυνο για την αγωγιμότητα.

- i. Αγωγοί ιόντων οξυγόνου: Είναι στερεά διαλύματα οξειδίων δισθενών ή τρισθενών μετάλλων (για παράδειγμα Y_2O_3 , CaO , Yb_2O_3) σε οξείδια τετρασθενών μετάλλων (για παράδειγμα ZrO_2 , ThO_2 , CeO_2), τα οποία κρυσταλλώνονται στη δομή του φθορίτη ή στη διαταραγμένη δομή του φθορίτη (εικόνα 2.15). [13, 14, 15, 16, 17]

Η εισαγωγή των κατιόντων στο πλέγμα σταθεροποιεί την κυβική δομή του φθορίτη και οδηγεί έτσι στον σχηματισμό κενών θέσεων ανιόντων με αποτέλεσμα την διατήρηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας του φορτίου.



Εικόνα 2.15: Σχηματική αναπαράσταση (α) της κρυσταλλικής δομής του φθορίτη (CaF_2) και (β) της ημίσειας μοναδιαίας κυψελίδας ενός οξειδίου MO_2 με δομή φθορίτη «ντοπαρισμένου» με κάποιο οξείδιο δισθενούς ή τρισθενούς μετάλλου. [30]

Η δομή αυτή έχει μεγάλα ενδοπλεγματικά κενά, πράγμα το οποίο επιτρέπει την εύκολη μετακίνηση των ιόντων. Λόγω διαφοράς στις ιοντικές ακτίνες (τα κατιόντα έχουν μικρότερη ακτίνα από τα άτομα, ενώ τα ανιόντα μεγαλύτερη), η διάχυση του οξυγόνου είναι πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την διάχυση των κατιόντων. Για παράδειγμα, στους 1000°C , ο συντελεστής διάχυσης του ιόντος οξυγόνου σε σταθεροποιημένη με 15% mol οξείδιο του ασβεστίου ζirkονία, είναι $3.5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, ενώ οι αντίστοιχοι των Zr^{4+} και Ca^{2+} είναι $1.2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ και $4.4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ αντίστοιχα. Επομένως, ο κύριος φορέας ιοντικού φορτίου στην σταθεροποιημένη ζirkονία, καθώς και σε άλλους στερεούς ηλεκτρολύτες αυτής της κατηγορίας είναι το ιόν οξυγόνου. (Πίνακας 2.2)

Αξίζει δε να τονισθεί πως τα ZrO_2 , ThO_2 , CeO_2 από μόνα τους περιέχουν ένα μικρό ποσοστό αταξιών το οποίο αποτελούν κυρίως μικρές συγκεντρώσεις οπών οξυγόνου και ηλεκτρονίων.

- ii. Αγωγοί ιόντων K^+ , Cs^+ , Pd^+ , Tl^+ : Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι υποκατεστημένες β - και β'' - αλουμίνας, οι οποίες παρουσιάζουν σημαντική αγωγιμότητα σε θερμοκρασίες $200 - 400^\circ\text{C}$.

- iii. Αγωγοί Ag^+ , Cu^+ : Οι αγωγοί Ag^+ είναι από τους πρώτους στερεούς ηλεκτρολύτες στους οποίους βρέθηκε ότι διατηρούν υψηλή ιοντική αγωγιμότητα ακόμη και σε θερμοκρασίες δωματίου. Από τους κυριότερους αγωγούς ιόντων Ag^+ είναι ο $\alpha - \text{Ag}^+\text{I}$ και ο $\alpha - \text{Ag}_3\text{SI}$. Το βασικό τους μειονέκτημα, κατά κάποιον τρόπο, είναι ότι παρουσιάζουν υψηλή αγωγιμότητα σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Αντίθετα, όμως, ο RbAg_4 διατηρεί την υψηλότερη αγωγιμότητά του σε θερμοκρασία δωματίου. Ανάλογη συμπεριφορά παρουσιάζουν και οι $\text{Ag}_{19}\text{I}_{15}\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ag}_7\text{I}_4\text{PO}_4$, $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ και $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{CrO}_4$. Τέλος, όσον αφορά τους στερεούς ηλεκτρολύτες χαλκού με υψηλή ιοντική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου, άρχισαν να ανακαλύπτονται το 1973. Ο κυριότερος από αυτούς είναι ο $\text{CuBrC}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{CH}_3\text{Br}$ ο οποίος στους 25°C παρουσιάζει αγωγιμότητα $\sigma = 0.017 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^{-1}$.
- iv. Αγωγοί ιόντων Na^+ : Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν κυρίως οι υποκατεστημένες με Na^+ , $\beta -$ και $\beta'' -$ αλουμίνες, οι οποίες είναι ενώσεις μη - στοιχειομετρικές με γενικό τύπο: $\text{Na}_{1+x}\text{Al}_{11}\text{O}_{7+x/2}$ με x από 0.15 έως 0.3 και $\text{Na}_{1+x}\text{M}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}$ αντίστοιχα, όπου M παριστάνει ένα δισθενές μέταλλο (λ.χ. Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , κλπ). Η αγωγιμότητά τους είναι σημαντική σε θερμοκρασία 300°C και χρησιμοποιούνται στις μπαταρίες Na-S.
- v. Αγωγοί Li^+ , H^+ : Στην κατηγορία αυτή ανήκουν στερεοί ηλεκτρολύτες πολυμερή όπως είναι τα διαλύματα αλάτων αλκαλίων σε πολυαιθυλενοξείδιο. Ειδικά, η αγωγιμότητα των αγωγών ιόντων Li^+ είναι σημαντική και σε θερμοκρασία δωματίου. Τόσο οι στερεοί ηλεκτρολύτες αγωγοί ιόντων Li^+ , όσο και οι αντίστοιχοι αγωγοί ιόντων H^+ χρησιμοποιούνται σε μπαταρίες υψηλής συχνότητας με μεγάλο χρόνο ζωής.

2.3.3 Αγωγοί ιόντων οξυγόνου

Τα τελευταία χρόνια έχει δοθεί ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην ομάδα των στερεών ηλεκτρολυτών αγωγών ιόντων οξυγόνου και ιδιαίτερα στις σταθεροποιημένες ζirkονία ZrO_2 και θόρια ThO_2 . Τα υλικά αυτά έχουν μελετηθεί περισσότερο απ' όλα τα υπόλοιπα και έχει αποδειχθεί ότι είναι κατάλληλα για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Οι στερεοί ηλεκτρολύτες που στηρίζονται στην ZrO_2 έχουν χαμηλή θερμική αγωγιμότητα (20% αυτή της αλουμίνας) και είναι

ηλεκτρικά αγώγιμοι από τους 600°C και πάνω. Αντίθετα, εκείνοι που στηρίζονται στην ThO_2 παρουσιάζουν σαφώς μεγαλύτερη θερμοδυναμική σταθερότητα και είναι χρήσιμοι για εφαρμογές σε χαμηλές πιέσεις. [15, 16, 17]

Ο Nernst στις αρχές του αιώνα (1899) ανακάλυψε τις ηλεκτρολυτικές ιδιότητες της σταθεροποιημένης με Ύττρια Ζιρκονίας, YSZ. Ο Wagner (1943), όμως, ήταν αυτός που καθόρισε τον χαρακτήρα των πλεγματικών αταξιών της. Λεπτομερείς μελέτες της ισορροπίας των ιοντικών ατελειών και της ιοντικής αγωγιμότητας έδειξαν ότι αυτές εξαρτώνται από:

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

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

- ακολουθεί συμπεριφορά Arrhenius και για ένα μεγάλο θερμοκρασιακό διάστημα η ενέργεια ενεργοποίησης είναι $\sim 1\text{eV}$. (Εικόνα 2.17)
- για ένα μεγάλο επίσης θερμοκρασιακό διάστημα η ιοντική της αγωγιμότητα παραμένει ανεξάρτητη από την μερική πίεση του οξυγόνου. (Εικόνα 2.18)

Στον πίνακα 2.1 συνοψίζονται οι ηλεκτρικές ιδιότητες ορισμένων από τους κυριότερους στερεούς ηλεκτρολύτες αγωγούς ιόντων οξυγόνου:

Πίνακας 2.1: Ηλεκτρικές ιδιότητες ορισμένων στερεών ηλεκτρολυτών αγωγών ιόντων οξυγόνου. [15]

Στερεός ηλεκτρολύτης	Ιοντική αγωγιμότητα στους 900°C ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Ενέργεια Ενεργοποίησης, eV
$\text{ZrO}_2 + 12 \text{ mol\% CaO}$	7.2×10^{-6}	1.1
$\text{ZrO}_2 + 9 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$	1.8×10^{-4}	0.8
$\text{ZrO}_2 + 10 \text{ mol\% Sm}_2\text{O}_3$	2.57×10^{-5}	0.95
$\text{ZrO}_2 + 8 \text{ mol\% Yb}_2\text{O}_3$	1.98×10^{-4}	0.75

ZrO ₂ + 10 mol% Sc ₂ O ₃	1.27×10^{-3}	0.65
ThO ₂ + 8 mol% Y ₂ O ₃	6.29×10^{-7}	1.1
ThO ₂ + 5 mol% CaO	6.16×10^{-8}	1.1
CeO ₂ + 11 mol% La ₂ O ₃	4.91×10^{-5}	0.91
CeO ₂ + 15 mol% CaO	5.63×10^{-5}	0.75
HfO ₂ + 8 mol% Y ₂ O ₃	3.8×10^{-6}	1.1
HfO ₂ + 12 mol% CaO	4.57×10^{-8}	1.4

Στους στερεούς ηλεκτρολύτες το ιοντικό είδος στο οποίο οφείλεται κατά κύριο λόγο η μεταφορά φορτίου είναι το O²⁻ ($D_o = 3.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$) (Πίνακας 2.2). Η μεταφορά του ανιόντος αυτού γίνεται διαμέσου φορτισμένων κενών θέσεων οξυγόνου, V_o, (charged oxygen ion vacancies) που υπάρχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα του. Τέτοιες κενές θέσεις ιόντων οξυγόνου δημιουργούνται ακόμη και στα καθαρά τετρασθενή οξείδια, λ.χ. στη ZrO₂, με μεταπήδηση ιόντων O²⁻ του πλέγματος σε ενδοπλεγματικές θέσεις, η δε συγκέντρωσή τους καθορίζεται από την ακόλουθη ισορροπία:

$$O_o^x = V_o + O_i'' \quad (2.5)$$

στην οποία χρησιμοποιούνται οι συμβολισμοί Kröger – Vink για το οξυγόνο του πλέγματος, O_o^x, για τις κενές θέσεις ιόντων οξυγόνου στο πλέγμα, V_o, και για τα ιόντα οξυγόνου σε ενδοπλεγματικές θέσεις, O_i^{''}.

Πίνακας 2.2: Χαρακτηριστικές τιμές του συντελεστή διάχυσης και της ιοντικής ακτίνας των O²⁻, Zr⁴⁺, Ca²⁺ και Y³⁺. [15]

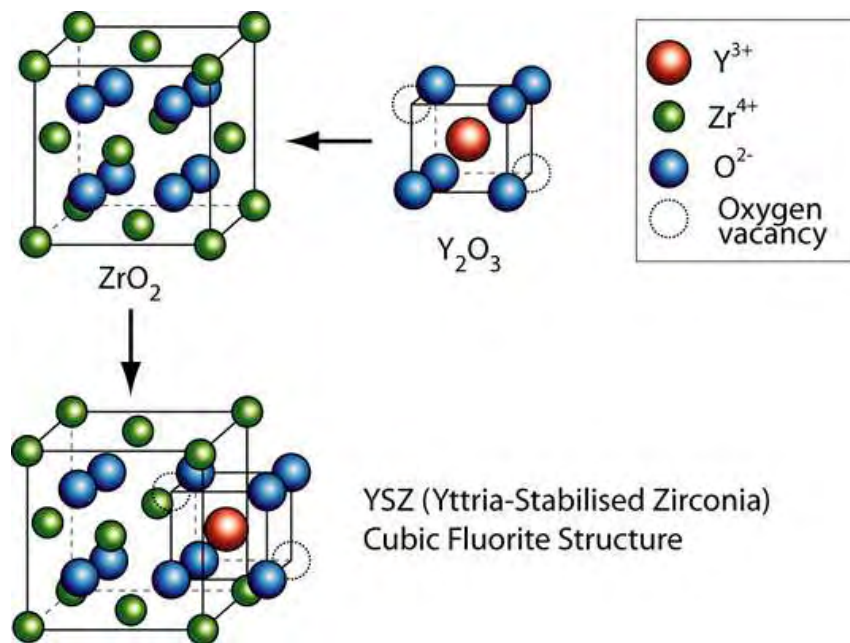
Ιόν	Συντελεστής διάχυσης cm ² /s	Ιοντική ακτίνα
O ²⁻	3.5×10^{-8}	1.3
Zr ⁴⁺	1.2×10^{-13}	0.9
Ca ²⁺	4.1×10^{-14}	1.0
Y ³⁺	3×10^{-14}	1.0

Με την διάλυση στα οξείδια αυτά οξειδίων χαμηλότερου σθένους, δηλαδή με «ντοπάρισμα» ή καλύτερα με σταθεροποίησή τους, γίνεται αντικατάσταση κάποιων κατιόντων τους από κατιόντα χαμηλότερου σθένους, π.χ. αντικατάσταση Zr⁴⁺ από Y³⁺, οπότε αυξάνει ο αριθμός των κενών θέσεων ιόντων οξυγόνου (ενώ ταυτόχρονα μειώνεται ο αριθμός των ιόντων

οξυγόνου σε ενδοπλεγματικές θέσεις), έτσι ώστε να διατηρηθεί συνολικά η ηλεκτρική ουδετερότητα. Για κάθε δισθενές κατιόν ή για κάθε δύο τρισθενή κατιόντα που αντικαθιστούν ένα τετρασθενές κατιόν στο πλέγμα, δημιουργείται μία κενή θέση ιόντος οξυγόνου, όπως συμβαίνει στην περίπτωση της σταθεροποιημένης με οξείδιο του Υτρίου ζιρκονίας, σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:



όπου, όπως φαίνεται, για κάθε εισαγόμενο μόριο Y_2O_3 προκύπτει μια κενή θέση ενός ιόντος οξυγόνου (με Y_{Zr} συμβολίζεται ένα ιόν Υτρίου στο κρυσταλλικό πλέγμα της Ζιρκονίας, με τυπικό φορτίο -1 σε σχέση με τα ιόντα του Ζιρκονίου).



Εικόνα 2.16: Προσομοίωση δημιουργίας της YSZ. [19]

Η αύξηση αυτή της συγκέντρωσης των κενών θέσεων ιόντων οξυγόνου οδηγεί σε μεγάλη αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας καθώς επίσης και σε διεύρυνση της περιοχής των μερικών πιέσεων οξυγόνου, μέσα στην οποία είναι δυνατό να θεωρηθεί αμελητέα η ηλεκτρική αγωγιμότητα που οφείλεται σε ηλεκτρόνια ή οπές.

Πέρα, όμως, από μια ορισμένη συγκέντρωση του προστιθέμενου οξειδίου, η ιοντική αγωγιμότητα του στερεού ηλεκτρολύτη αρχίζει να μειώνεται. Η μείωση αυτή οφείλεται τόσο στην συνένωση αταξιών (defect association) (λόγω ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης των κενών θέσεων ιόντων οξυγόνου με τα προστιθέμενα κατιόντα, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό συμπλόκων αταξιών), όσο και στην εξάρτηση από την συγκέντρωση της κινητικότητας των ιόντων οξυγόνου.

Η προσθήκη ενός ακριβούς ποσοστού του οξειδίου του μετάλλου με το χαμηλότερο σθένος, εκτός από την αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας, σταθεροποιεί την κρυσταλλική δομή του φθορίτη σε οξειδία όπως η ZrO_2 που σε συνήθη θερμοκρασία δεν έχουν την δομή αυτή.

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

Το 1929 οι Ruff και Ebert έδειξαν ότι ένα οξείδιο μπορεί να σταθεροποιήσει την ZrO_2 , αν η ακτίνα του κατιόντος του είναι παρόμοια με αυτή του Zr^{4+} και έχει κυβική δομή. Επιπλέον, οι Dietzel και Tober πρότειναν ότι οι δεσμοί $M - O$ του οξειδίου πρέπει να είναι περισσότερο ιοντικοί σε σύγκριση με αυτόν του $Zr^{4+}O^{2-}$. Αργότερα, το 1961, ο Stocker κατέληξε στο ότι τα οξειδία που μπορούν να σταθεροποιήσουν την ZrO_2 θα πρέπει να ικανοποιούν τις εξής προϋποθέσεις:

- a) Το κατιόν θα πρέπει να είναι ισχυρά ηλεκτροθετικό έτσι ώστε η κυβική του φάση να είναι πολύ σταθερή.
- b) Τα οξειδία αυτά πρέπει να είναι της μορφής MO_n με $n < 2$ και να προκαλούν τον σχηματισμό κενών θέσεων στο υποπλέγμα του ανιόντος.

Το διάγραμμα φάσης του συστήματος $ZrO_2 - Y_2O_3$ παρουσιάζεται στην εικόνα 2.18. Η ζirkονία κρυσταλλώνεται σε τρία κρυσταλλογραφικά συστήματα: σε θερμοκρασίες άνω των $2300^\circ C$ έχει κυβική δομή (c-phase), μεταξύ των $2300^\circ C$ και $1150^\circ C$ έχει τετραγωνική δομή (t-phase) ενώ για χαμηλότερες των $1150^\circ C$ θερμοκρασιών η ζirkονία κρυσταλλώνεται στο μονοκλινές (m-phase). Ο μαρτενσιτικού τύπου μετασχηματισμός από τετραγωνική σε μονοκλινή ζirkονία συνοδεύεται από αύξηση όγκου κατά 3% η οποία προκαλεί ανάπτυξη ρωγμών στη

μάζα του υλικού. Έτσι με την προσθήκη οξειδίων (π.χ. Y_2O_3) τα οποία σταθεροποιούν το πλέγμα, αποτρέπεται η ρηγματώση του κεραμικού. Προσθέτοντας ύττρια σε ποσοστό 3-9% mol έχουμε τη μερικώς σταθεροποιημένη ζirkονία (partially stabilized zirconia, PSZ). Η συνύπαρξη και των τριών φάσεων (μονοκλινή, τετραγωνική, κυβική) είναι χαρακτηριστικό της συγκεκριμένης μικροδομής. Η PSZ χαρακτηρίζεται από χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, είναι αμετάβλητη με τη θερμοκρασία και τέλος έχει υψηλό συντελεστή θερμικής γραμμικής διαστολής.

Οι στερεοί ηλεκτρολύτες εκτός από την ιοντική αγωγιμότητα έχουν και μια ορισμένη p- ή n- τύπου αγωγιμότητα, συνήθως αμελητέα. Η αγωγιμότητα p-τύπου κυριαρχεί στις υψηλές μερικές πιέσεις οξυγόνου, ενώ η αγωγιμότητα n-τύπου εμφανίζεται στις χαμηλές μερικές πιέσεις οξυγόνου. Στην ενδιάμεση περιοχή μερικών πιέσεων η αγωγιμότητα είναι κυρίως ιοντική. Για μια δεδομένη θερμοκρασία και συγκέντρωση ντοπάρωντος ιόντος η περιοχή μερικών πιέσεων οξυγόνου στην οποία η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη είναι πρωτίστως ιοντική ονομάζεται ηλεκτρολυτική περιοχή (electrolytic domain).

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

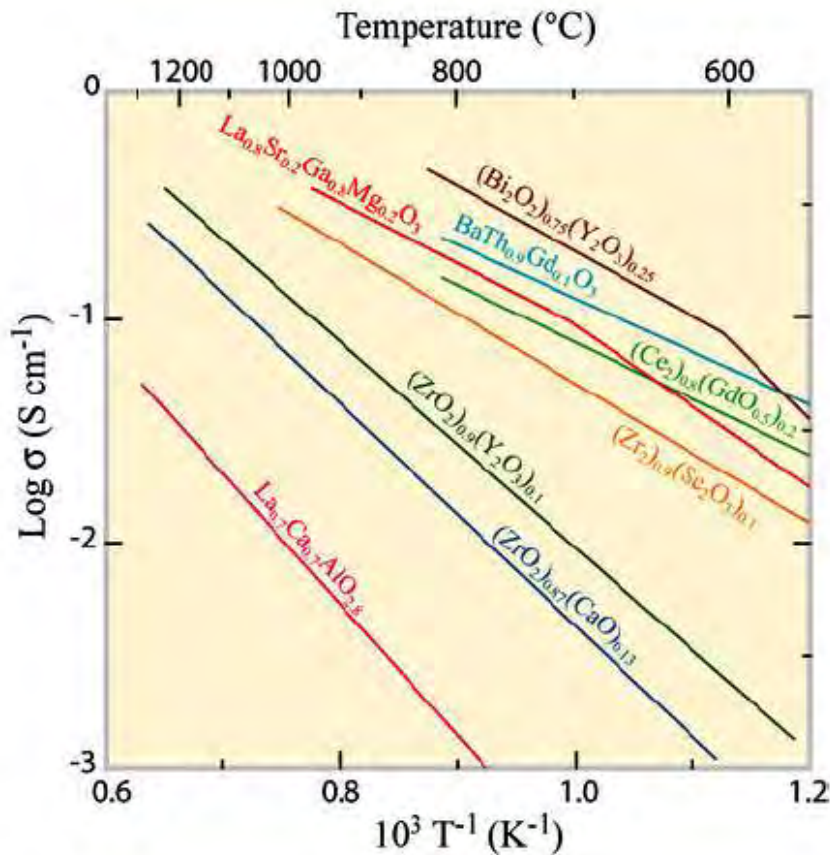
$$K = 240 \exp\left(\frac{-9700}{T}\right) \text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (2.7)$$

2.3.4 Πρωτονιακοί αγωγοί

2.3.4.1 Εισαγωγή

Η ιστορία των πρωτονιακών αγωγών ξεκινάει πολύ πιο πρόσφατα από ότι η ιστορία των άλλων στερεών ηλεκτρολυτών (την δεκαετία του '80). Μόλις πριν μερικές δεκαετίες, ξεκίνησε η ανάπτυξη υλικών που εμφάνιζαν πρωτονιακή αγωγιμότητα και τα οποία ήταν όξινες ή ένυδρες ανόργανες ενώσεις. Με την πάροδο του χρόνου εντελώς διαφορετικές κατηγορίες υλικών άρχισαν να ελκύουν το ενδιαφέρον των ερευνητών, όπως πολυμερή, κεραμικά οξείδια κ.α. [16]

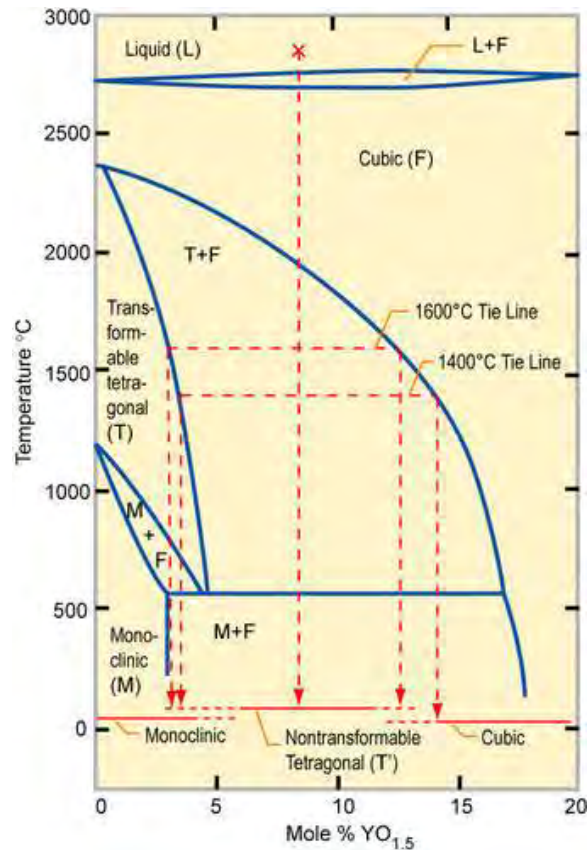
Ως πρωτονιακοί αγωγοί ορίζονται εκείνα τα υλικά στα οποία το υδρογόνο μεταφέρεται μέσα από αυτά με τη μορφή κάποιου θετικά φορτισμένου ιόντος και ελευθερώνεται στην κάθοδο σαν μοριακό H_2 . Έτσι, συμπεριλαμβάνονται ηλεκτρολύτες που μεταφέρουν θετικά φορτισμένα “πρωτονιακά” είδη όπως H^+ , H_3O^+ και NH_4^+ . Γενικότερα λοιπόν, η πρωτονιακή μεταφορά συμπεριλαμβάνει τόσο τη μεταφορά πρωτονίων (H^+), όσο και τη μεταφορά άλλων ειδών που μπορούν να μεταφέρουν πρωτόνια όπως OH^- , H_2O , H_3O^+ , NH_4^+ , HS^- κ.α.



Εικόνα 2.17: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας, σ , των κυριότερων στερεών ηλεκτρολυτών αγωγών ιόντων οξυγόνου O^{2-} . [19]

Οι πρωτονιακοί αγωγοί μπορούν να ταξινομηθούν σε κατηγορίες με διάφορα κριτήρια όπως η μέθοδος παρασκευής τους, η χημική τους σύνθεση, ο μηχανισμός μεταφοράς των ιόντων κ.α. Παρακάτω παρουσιάζεται η διάκρισή τους σύμφωνα με το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας τους στις διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές.

- Πρωτονιακοί αγωγοί χαμηλών θερμοκρασιών ($T < 373 \text{ K}$): σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα υλικά που βρίσκονται σε ένυδρη κατάσταση. Τα περισσότερα από αυτά παρουσιάζουν αγωγιμότητες πάνω από τα $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Χαρακτηριστικός εκπρόσωπος είναι το Nafion (σουλφονικό πολυμερές), το οποίο όμως τείνει να αντικατασταθεί από υβριδικές μεμβράνες λόγω του υψηλού κόστους.



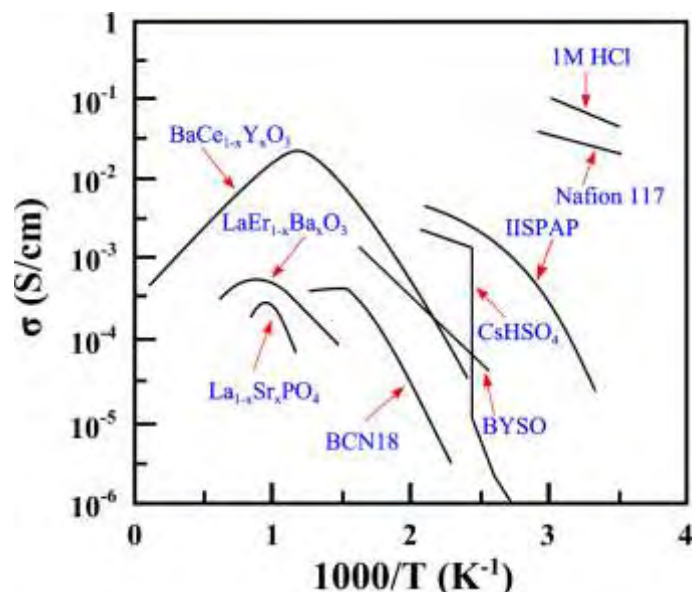
Εικόνα 2.18: Διάγραμμα φάσεως του συστήματος $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$. [19]

- Πρωτονιακοί αγωγοί που λειτουργούν στο θερμοκρασιακό εύρος 373-463 K: τα περισσότερα υλικά αυτής της κατηγορίας είναι ένυδρα πολυμερή με αγωγιμότητες μεγαλύτερες των $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Εξαιρέση αποτελεί το CsHSO_4 , ένωση όμως κρυσταλλική και υδατοδιαλυτή. Το ανώτερο θερμοκρασιακό όριο αυτής της κατηγορίας επιλέχθηκε για τη θερμική σταθερότητα όλων των πολυμερών τα οποία έχουν το μονομερές $-\text{SO}_3\text{H}$, το οποίο αρχίζει να ελευθερώνει SO_3 σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 463 K. Επίσης πρέπει να σημειωθεί, ότι όταν αναφέρεται

κανείς στην αγωγιμότητα αυτών των υλικών, εκτός από τη θερμοκρασία πρέπει να αναφέρει και τη σχετική υγρασία, από την οποία εξαρτάται ισχυρά η αγωγιμότητα του υλικού για δεδομένη θερμοκρασία.

- Πρωτονιακοί αγωγοί που λειτουργούν στο θερμοκρασιακό εύρος 463-623 K: σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα πολυμερή που δεν περιέχουν το ιονομερές $-SO_3H$, αφού αυτό αποσυντίθεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 463 K. Σε θερμοκρασίες ψηλότερες των 500 K είναι δύσκολο να διατηρηθεί υψηλή σχετική υγρασία και επομένως τα υλικά αυτά είναι είτε άνυδρα, είτε λειτουργούν με χαμηλές τιμές σχετικής υγρασίας. Ιδιαίτερη σημασία έχει δοθεί σε υλικά στα οποία το ιονομερές περιέχει ομάδες φωσφονικού οξέος.
- Πρωτονιακοί αγωγοί υψηλών θερμοκρασιών ($T > 673$ K): οι πρωτονιακοί αγωγοί αυτής της κατηγορίας είναι συνήθως μεικτά οξειδία τύπου περοβσκίτη με απλή ABO_3 ή σύνθετη δομή $A(B'B'')O_3$. Επίσης, υποκατεστημένο $LaPO_4$, συνήθως με Sr ή Ca, εμφανίζει πρωτονιακή αγωγιμότητα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (>973 K), χωρίς όμως να ξεπερνά αυτή των περοβσκιτών σε αντίστοιχες συνθήκες. Πολύ σημαντικό για τα υλικά αυτού του τύπου είναι το γεγονός, ότι πρέπει να συνδυάζουν υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα με χαμηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, καθώς επίσης και χαμηλή αγωγιμότητα ιόντων οξυγόνου O^{2-} .

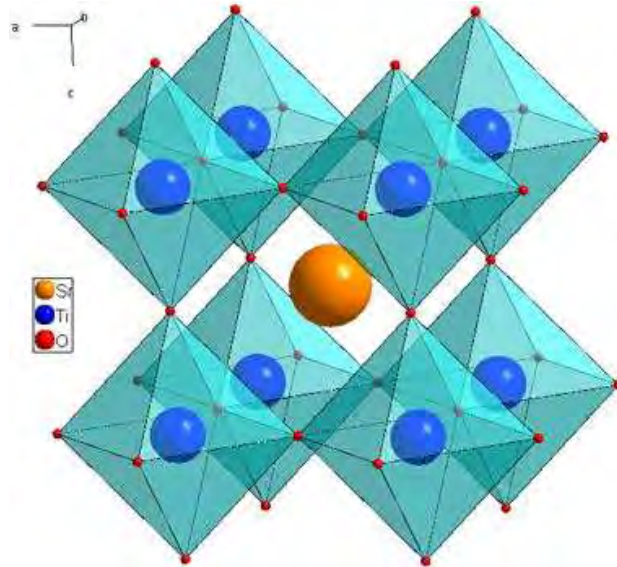
Στην εικόνα 2.19 παριστάνεται ένα διάγραμμα τύπου Arrhenius, για ορισμένους από τους σημαντικότερους πρωτονιακούς αγωγούς όλων των προηγούμενων κατηγοριών.



Εικόνα 2.19: Διάγραμμα τύπου Arrhenius της αγωγιμότητας μερικών σημαντικών πρωτονιακών αγωγών. [16]

2.3.4.2 Περοβσκίτικα οξείδια με πρωτονιακή αγωγιμότητα

Οι περοβσκίτες είναι μια μεγάλη κατηγορία κεραμικών υλικών που παρουσιάζουν ίδια κρυσταλλική δομή με το πρώτο υλικό αυτής της κατηγορίας που μελετήθηκε, το ορυκτό CaTiO_3 , το οποίο ονομαζόταν περοβσκίτης. Η πρώτη δομή που αποδόθηκε στην ένωση αυτή ήταν η απλή κυβική με τα ιόντα ασβεστίου τοποθετημένα στις ακμές του κύβου, ένα ιόν τιτανίου χωροκεντρωμένο και τα οξυγόνα στα κέντρα των εδρών. Αργότερα όμως αποδείχτηκε, ότι η πραγματική δομή είναι η ορθορομβική, και μόνο σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες παρατηρείται η απλή κυβική δομή. Αυτή η δομή είναι χαρακτηριστική όλων των υλικών που χαρακτηρίζονται ως περοβσκίτες. Γενικότερα, μεικτά οξείδια με γενικό τύπο ABO_3 , εμφανίζουν την προαναφερόμενη δομή. Τα A και B είναι μέταλλα διαφορετικής ατομικής ακτίνας, από τα οποία το A έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα από το B. Στην εικόνα 2.20 απεικονίζεται σχηματικά η δομή ενός περοβσκίτη της μορφής ABO_3 . Τα υλικά που ανήκουν στην κατηγορία των περοβσκιτών, καθώς επίσης και υλικά που προκύπτουν από τα προηγούμενα με μερική υποκατάσταση των ιόντων A ή/και B με κάποιο άλλο ιόν, έχουν ευρύτατη εφαρμογή εξαιτίας των ιδιοτήτων τους.



Εικόνα 2.20: Τυπική κρυσταλλική δομή περοβσκίτη γενικού μοριακού τύπου ABO_3 . Εδώ A: Sr και B: Ti. [20]

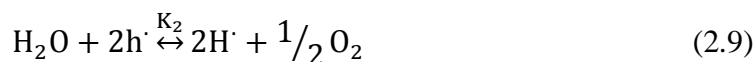
Οι περοβσκίτες της μορφής ABO_3 (π.χ. $SrCeO_3$, $BaCeO_3$, $SrZrO_3$, $CaTiO_3$, $CaZrO_3$) εμφανίζουν πρωτονιακή αγωγιμότητα όταν το τετρασθενές ιόν B (π.χ. Ce, Zr, Ti) υποκατασταθεί από ένα ιόν μικρότερου σθένους με σκοπό τη δημιουργία οπών. Το A είναι συνήθως Sr, Ba, Ca, ενώ ο υποκαταστάτης C είναι ένα τρισθενές ιόν κάποιας σπάνιας γαίας (π.χ. Y, Yb, Gd) [25-30]. Έτσι προκύπτουν ενώσεις του τύπου $AB_{1-x}C_xO_{3-\alpha}$ (π.χ. $SrCe_{1-x}Yb_xO_{3-\alpha}$, $SrZr_{1-x}Y_xO_{3-\alpha}$), με το x να λαμβάνει τιμές μικρότερες του ανώτερου ορίου για τη δημιουργία στερεού διαλύματος (συνήθως είναι μικρότερο του 0.2). Η παράμετρος α παριστάνει το πλήθος των κενών θέσεων οξυγόνου ανά μοναδιαίο κελί του πλέγματος του περοβσκίτη, που εξαρτάται από τη συγκέντρωση του ιόντος C και την ατμόσφαιρα που περιβάλλει τον περοβσκίτη.

Τα κεραμικά αυτά έχουν πορώδες μικρότερο του 0.05 και δεν έχουν ανοικτούς πόρους, οπότε δεν επιτρέπουν τη διείσδυση αερίου διαμέσου αυτών. Παρουσιάζουν πολύ μικρή θερμική διαστολή και ως παράδειγμα αναφέρεται το $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$ το οποίο διαστέλλεται κατά 1% για μεταβολή της θερμοκρασίας από τους 298 μέχρι τους 1273 K.

Οι ιδιότητες της αγωγιμότητας των πρωτονιακών αγωγών με βάση τους περοβσκίτες συνοψίζονται ως ακολούθως [5]:

1. Τα οξειδία αυτά εμφανίζουν ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα τύπου p (αγωγιμότητα οπών) σε οξειδωτική ατμόσφαιρα.
2. Με την εισαγωγή υδρογόνου ή υδρατμού στο χώρο του στερεού ηλεκτρολύτη, η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα ελαττώνεται, ενώ παράλληλα εμφανίζεται πρωτονιακή αγωγιμότητα.
3. Όταν τα κεραμικά αυτά εκτίθενται σε καθαρό υδρογόνο παρουσία μικρής ποσότητας υδρατμών, μετατρέπονται σε σχεδόν καθαρούς αγωγούς πρωτονίων, οι αγωγιμότητες των οποίων κυμαίνονται από $10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ έως $10^{-1} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ σε θερμοκρασίες 873 - 1273K.
4. Από μετρήσεις του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (e.m.f.) του κελίου συγκέντρωσης υδρογόνου στο οποίο ως στερεός ηλεκτρολύτης χρησιμοποιήθηκε $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$, η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας ήταν τουλάχιστον δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη της πρωτονιακής αγωγιμότητας.
5. Η αγωγή στα κεραμικά με βάση το BaCeO_3 είναι μερικώς πρωτονιακή και μερικώς οφειλόμενη στα ιόντα οξυγόνου, όταν αυτά χρησιμοποιούνται ως στερεοί ηλεκτρολύτες σε κελία καυσίμου και σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 1073 K. Τα υλικά που έχουν ως βάση το BaCeO_3 είναι τα περισσότερο υποσχόμενα από τους πρωτονιακούς αγωγούς.
6. Η πρωτονιακή αγωγιμότητα είναι ευθέως ανάλογη της συγκέντρωσης των πρωτονίων.

Όσον αφορά στο μηχανισμό της μεταφοράς πρωτονίων μέσω των αγωγών αυτών, αρκετοί ερευνητές προτείνουν ένα σχήμα μεταφοράς των ιόντων υδρογόνου με 'όχημα' το νερό. Αναλυτικότερα, το οξυγόνο του μορίου του νερού καταλαμβάνει μια κενή πλεγματική θέση και τα πρωτόνια, μέσω του συνδυασμού της μετακίνησης του οξυγόνου μεταξύ διαδοχικών κενών θέσεων και της 'περιστροφής' του δεσμού οξυγόνου-υδρογόνου, μεταφέρονται μέσα στη μάζα του περοβσκίτη. Αρκετές ερευνητικές εργασίες [21] επιβεβαιώνουν ότι κατά την αγωγή πρωτονίων διαμέσου των υλικών αυτών βρίσκονται ταυτόχρονα σε ισορροπία οι τρεις ακόλουθες αντιδράσεις:





όπου $\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}$: πλεγματικό κενό οξυγόνου

$\text{O}_\text{O}^{\times}$: ιόν οξυγόνου που καταλαμβάνει πλεγματική θέση

H^\cdot : πρωτόνιο

h^\cdot : κενό ηλεκτρονίου

K : σταθερά ισορροπίας

Οι μέθοδοι παραγωγής των υλικών που βασίζονται στο BaCeO_3 είναι: [22]

1. Σύνθεση στερεάς κατάστασης: Η πιο κοινή μέθοδος σύνθεσης είναι η παραδοσιακή αντίδραση στερεάς κατάστασης (κεραμικό), η οποία περιλαμβάνει διάφορα βήματα: προεπεξεργασία των αρχικών υλικών, υπολογισμός των στοιχειομετρικών ποσοτήτων τους, άλεση ή κοκκίωση ακολουθούμενη από πύρωση.

2. Υγρές χημικές μέθοδοι: Η μέθοδος σύνθεσης διαλύματος (υγρή χημική), που χρησιμοποιείται ως εναλλακτική λύση για τη μέθοδο στερεάς κατάστασης, έχει πολλά πλεονεκτήματα: υψηλή ομοιογένεια του προϊόντος και λεπτό μέγεθος σωματιδίων (τόσο νανο- και υπομικρομετρικών), το οποίο οδηγεί σε υψηλή αντιδραστικότητα των κόκκων και μειώνει τη θερμοκρασία πυροσυσσώματωσης των αεροστεγών κεραμικών.

- a. Μέθοδος co-precipitation: Η μέθοδος co-precipitation αναφέρεται σε μια πολλά υποσχόμενη υγρή χημική διαδικασία που έχει ως στόχο να ληφθούν λεπτές νανοκλίμακας και υπομικρομετρικές σκόρες οξειδίου με χαμηλή τάση προς συσσωμάτωση.
- b. Μέθοδος καύσης: Η μέθοδος καύσης βασίζεται στην θερμική επεξεργασία ενός υδατικού διαλύματος νιτρικών αλάτων από τα βασικά συστατικά που δρουν ως οξειδωτικό και οργανικά καύσιμα, η οποία ενεργεί ως αναγωγικός παράγοντας, με επακόλουθη εξάτμιση του νερού και ανάφλεξη του οργανομεταλλικού συμπλόκου.

3. Μέθοδος πυροσυσσωμάτωσης γρήγορης αντίδρασης: Η μέθοδος αυτή καλύπτει μία από τις πιο σημαντικές απαιτήσεις των ηλεκτρολυτών στερεάς κατάστασης σε ηλεκτροχημικές εφαρμογές, την στεγανότητα τους. Αποτελεί έναν τρόπο για να αυξηθεί η ένταση της συσσωμάτωσης των BaCeO_3 και BaZrO_3 , με παράλληλη μείωση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης μέσω της προσθήκης μικρών ποσοτήτων προσθέτων πυροσυσσωμάτωσης (για παράδειγμα, ορισμένα οξειδία 3D-στοιχείων) που παρασκευάζονται με συμβατικές μεθόδους εντός των αρχικών υλικών.

- a. Πυροσυσσωμάτωση με προσθήκη Co
- b. Πυροσυσσωμάτωση με προσθήκη Ni
- c. Πυροσυσσωμάτωση με προσθήκη Zn
- d. Πυροσυσσωμάτωση με προσθήκη Cu: Σε αυτή την μέθοδο πυροσυσσωμάτωσης με χαλκό θα σταθούμε παραπάνω μια και είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται ευρύτατα. Έχει βρεθεί ότι η συνδυασμένη χρήση της μεθόδου co - precipitation με μια εισαγωγή 0.5 wt.% CuO οδηγεί σε κεραμικό υψηλής πυκνότητας (95%). Το οξειδίου του χαλκού είναι ένα ευνοϊκό πρόσθετο πυροσυσσωμάτωσης για τα κεραμικά που περιέχουν Ba. Επιπλέον, τα BaCuO_2 και CuO μπορούν να σχηματίσουν ένα εύτηκτο μίγμα στους $\sim 900^\circ\text{C}$. Η ανάλυση των δεδομένων που πάρθηκαν από τα διαγράμματα φάσης του συστήματος BaO – CuO έδειξε ότι το σύστημα χαρακτηρίζεται από σχετικά χαμηλή θερμοκρασία της εμφάνισης σε ένα ευρύ φάσμα αναλογίας συστατικών.

Οι πρωτονιακοί αγωγοί τύπου περοβσκίτη μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές εφαρμογές. Οι εφαρμογές τους στηρίζονται σε δύο ιδιότητές τους. Η μία είναι η ηλεκτρεγερτική δύναμη (HEΔ) και η άλλη είναι η ηλεκτροχημική μεταφορά υδρογόνου μέσω του ηλεκτρολύτη με τη μορφή πρωτονίων. Στον Πίνακα 2.3 παρουσιάζονται οι πιθανές εφαρμογές των πρωτονιακών αγωγών (περοβσκιτών). [16]

Πίνακας 2.3: Πιθανές εφαρμογές των πρωτονιακών αγωγών (περοβσκιτών).

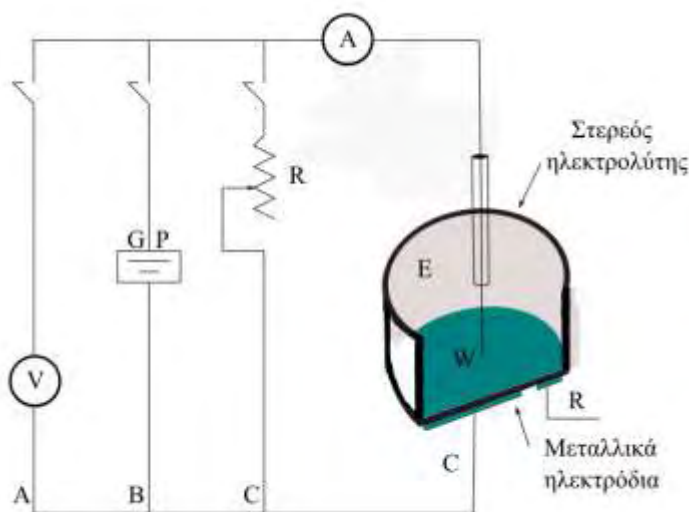
Λειτουργία	Εκμεταλλεύσιμη ιδιότητα	Εφαρμογές
Αναπτυσσόμενη Ηλεκτρεγερτική Δύναμη	Ηλεκτρικό σήμα	Αισθητήρες αέριου υδρογόνου
		Αισθητήρες υδρατμού
		Αισθητήρες υδρογονανθράκων
		Αισθητήρες υδρογόνου σε τήγματα μετάλλων
Αναπτυσσόμενη ισχύς	Διαχωρισμός υδρογόνου	Αισθητήρες ισοτόπων $H^+ - D^+$
		Κελία καυσίμου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

2.3.5 Εφαρμογές στερεών ηλεκτρολυτών

Οι κυριότερες εφαρμογές των στερεών ηλεκτρολυτών διακρίνονται ανάλογα με το αν στηρίζονται στην αναπτυσσόμενη Ηλεκτρεγερτική Δύναμη (ΗΕΔ) ή στην ηλεκτροχημική μεταφορά ιόντων διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη. Ένα γενικότερο κριτήριο διάκρισης αποτελεί ο τρόπος σύνδεσης του ηλεκτροχημικού κελιού με τα υπόλοιπα στοιχεία ενός κυκλώματος. Υπάρχουν δύο μεγάλες κατηγορίες: [15]

- Εφαρμογές ανοιχτού κυκλώματος, στις οποίες γίνεται χρήση της παθητικής λειτουργίας του ηλεκτροχημικού κελιού (SEP, Fuel cells υπό κανονικές συνθήκες, oxygen sensors κλπ.)
- Εφαρμογές κλειστού κυκλώματος, στις οποίες γίνεται χρήση της ενεργητικής λειτουργίας του ηλεκτροχημικού κελιού (EIP και Fuel cells σε εργαστηριακό επίπεδο).

Στην εικόνα 2.21 παριστάνονται σχηματικά οι εφαρμογές ανοιχτού και κλειστού κυκλώματος.



Εικόνα 2.21: Σχηματική αναπαράσταση των κύριων εφαρμογών των στερεών ηλεκτρολυτών στην ετερογενή κατάλυση:

- Ποτενσιομετρία στερεού ηλεκτρολύτη (S.E.P)
- Ηλεκτροχημική άντληση ιόντων (E.I.P)
- Κελί καυσίμου (S.O.F.C)

Στο κύκλωμα Α ένα βολτόμετρο συνδέεται μεταξύ του ανοδικού και του καθοδικού ηλεκτροδίου του κελίου και μετράει την αναπτυσσόμενη διαφορά δυναμικού. Επειδή όμως έχει πολύ μεγάλη αντίσταση (θεωρητικά άπειρη), το κύκλωμα διαρρέεται από ένα ελάχιστο ρεύμα (πρακτικά μηδέν). Η τεχνική η οποία έχει αναπτυχθεί για αυτή τη συνδεσμολογία ονομάζεται Ποτενσιομετρία Στερεού Ηλεκτρολύτη (Solid Electrolyte Potentiometry – S.E.P) και χρησιμοποιείται στους αισθητήρες αερίων. [16]

Στο κύκλωμα Β στα άκρα του κελίου συνδέεται μια ηλεκτρική πηγή (γαλβανοστάτης – ποτενσιοστάτης) και ένα αμπερόμετρο. Η τεχνική που έχει αναπτυχθεί για αυτή την συνδεσμολογία ονομάζεται Ηλεκτροχημική Άντληση Ιόντων (Electrochemical Ion Pumping – E.I.P) και χρησιμοποιείται κυρίως στους αντιδραστήρες μεμβράνης στερεών ηλεκτρολυτών.

Στο κύκλωμα C στα άκρα του κελίου συνδέεται ένας καταναλωτής ηλεκτρικής ενέργειας (ωμική αντίσταση) κι ένα αμπερόμετρο για την μέτρηση της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος που διαρρέει το κύκλωμα. Η συνδεσμολογία αυτή χρησιμοποιείται στα κελία καυσίμου σε εργαστηριακό επίπεδο και είναι ενεργητική λειτουργία του ηλεκτροχημικού κελίου (Solid Oxide Fuel Cell – S.O.F.C). Οι τεχνικές αυτές θα αναλυθούν διεξοδικά στη συνέχεια.

2.3.5.1 Ποτενσιομετρία στερεού ηλεκτρολύτη (S.E.P) [16]

Η βασική τεχνική για την μέτρηση της ενεργότητας του οξυγόνου σε στερεά περιγράφηκε αρχικά από τους Kiukkola και Wagner και αναφερόταν στην χρήση ενός κελίου στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού ιόντων O^{2-} (YSZ) με πορώδη μεταλλικά ηλεκτρόδια. Αργότερα, ο Wagner πρότεινε την χρήση κελίων στερεών ηλεκτρολυτών με σκοπό την επί τόπου (in situ) διερεύνηση της καταλυτικής συμπεριφοράς σε ετερογενή καταλυτικά συστήματα. Οι Vayenas και Saltsburg εφάρμοσαν πρώτοι την τεχνική αυτή χρησιμοποιώντας έναν ηλεκτρολύτη με YSZ και διάφορα ηλεκτρόδια (Pt, Ag και Au) για τη συνεχή μέτρηση της ενεργότητας του ροφημένου οξυγόνου πάνω στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων κατά την οξείδωση του SO_2 . Η τεχνική αυτή ονομάστηκε Ποτενσιομετρία Στερεού Ηλεκτρολύτη (S.E.P) και από τότε έχει χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα στη μελέτη διαφόρων καταλυτικών συστημάτων στο πεδίο της ετερογενούς κατάλυσης.

Η εφαρμογή της μεθόδου περιορίζεται από ένα κατώτερο θερμοκρασιακό όριο λόγω των φαινομένων πόλωσης του ηλεκτροδίου σε χαμηλές θερμοκρασίες. Το όριο αυτό μπορεί να προσδιοριστεί με μετρήσεις ρεύματος ανταλλαγής.

Η τεχνική S.E.P σε αγωγούς O^{2-} επιτρέπει την επί τόπου μέτρηση της θερμοδυναμικής ενεργότητας (a_o) του ροφημένου οξυγόνου πάνω σε καταλυτικές επιφάνειες κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Το εύρος των συνθηκών λειτουργίας (θερμοκρασία, πίεση) στο οποίο μπορεί να εφαρμοστεί καλύπτει ένα ευρύ φάσμα συνθηκών διεξαγωγής καταλυτικών αντιδράσεων βιομηχανικού ενδιαφέροντος.

Στην εικόνα 2.22 παριστάνεται σχηματικά η πειραματική διάταξη που απαιτείται για την εφαρμογή της. Στις δύο πλευρές ενός αγωγού O^{2-} εναποτίθενται δυο πορώδη μεταλλικά ηλεκτρόδια κατά τέτοιο τρόπο ώστε το καθένα από αυτά να είναι εκτεθειμένο σε διαφορετικό αέριο μείγμα στους θαλάμους I και II. Η μερική πίεση του O_2 σε κάθε θάλαμο είναι $P_{O_2(I)}$ και $P_{O_2(II)}$ αντίστοιχα. Το ένα ηλεκτρόδιο, το οποίο ονομάζεται ηλεκτρόδιο εργασίας, έρχεται σε επαφή με το αντιδρόν μείγμα, ενώ παράλληλα λειτουργεί και ως καταλύτης για την υπό μελέτη αντίδραση. Το δεύτερο ηλεκτρόδιο λειτουργεί ως ηλεκτρόδιο αναφοράς (συνήθως ατμοσφαιρικό αέρα). Τα δύο ηλεκτρόδια της διάταξης πρέπει να είναι πορώδη, έτσι ώστε να σχηματίζεται μια τριεπιφάνεια ηλεκτρολύτη/ηλεκτροδίου/αέριας φάσης (three phase boundary – t.p.b), η οποία είναι απαραίτητη για την διεξαγωγή της ηλεκτροδιακής αντίδρασης.

Αν τα δύο ηλεκτρόδια συνδεθούν με ένα διαφορικό βολτόμετρο, τότε η διαφορά δυναμικού E που θα μετρηθεί δίνεται από την εξίσωση (τάση ανοιχτού κυκλώματος V_{WR}^o (e.m.f), όταν τα ηλεκτρόδια αποτελούνται από το ίδιο μέταλλο και βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία):

$$V_{WR}^o = E = \frac{1}{n \cdot F} (\mu_{O_2,W} - \mu_{O_2,R}) \quad (2.11)$$

όπου

E : διαφορά δυναμικού, V

$\mu_{O_2,W}$: το χημικό δυναμικό του O_2 στο ηλεκτρόδιο εργασίας, $J \cdot mol^{-1}$

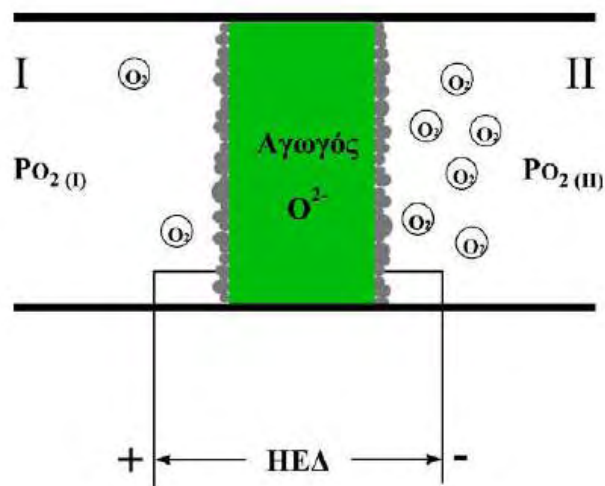
$\mu_{O_2,R}$: το χημικό δυναμικό του O_2 στο ηλεκτρόδιο αναφοράς, $J \cdot mol^{-1}$

F: η σταθερά Faraday, $F = 96460 \text{ Cb} \cdot \text{mol}^{-1}$

n: ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην ηλεκτροδιακή αντίδραση (για την περίπτωση του οξυγόνου $n=4$)

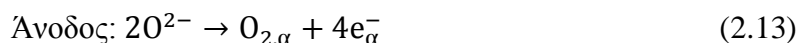
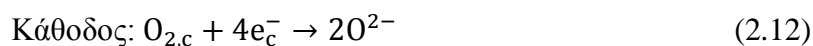
Στη συγκεκριμένη περίπτωση αν θεωρηθεί ότι $P_{O_2(I)} < P_{O_2(II)}$ και ότι το ηλεκτρόδιο εργασίας βρίσκεται στον θάλαμο I, τότε το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι το ανοδικό και το ηλεκτρόδιο αναφοράς το καθοδικό. Η εξαγωγή της σχέσης αυτής στηρίζεται στις εξής παραδοχές:

1) Ο στερεός ηλεκτρολύτης είναι καθαρά αγωγός ιόντων οξυγόνου.



Εικόνα 2.22: Διάταξη Ποτενσιομετρίας Στερεού Ηλεκτρολύτη.

2) Η κύρια ηλεκτροκαταλυτική αντίδραση ανταλλαγής φορτίου που λαμβάνει χώρα στην τριεπιφάνεια (μετάλλου – στερεού ηλεκτρολύτη – αέριας φάσης) είναι η ακόλουθη:



όπου

$O_{2,\alpha}$ και $O_{2,c}$: το προσροφημένο O_2 στο ηλεκτρόδιο της ανόδου και της καθόδου αντίστοιχα.

Θα πρέπει είτε η αντίδραση (2.12) είτε η (2.13) να βρίσκεται σε ισορροπία.

Σύμφωνα με την εξίσωση ορισμού του ηλεκτροχημικού δυναμικού, ισχύει:

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + z_i \cdot F \cdot V^\alpha \quad (2.14)$$

όπου

$\bar{\mu}$: το ηλεκτροχημικό δυναμικό, $J \cdot \text{mol}^{-1}$

μ : το χημικό δυναμικό, $J \cdot \text{mol}^{-1}$

z : το φορτίο

V : το δυναμικό, V

i : το συστατικό

α : η φάση του συστατικού

Ισχύουν επίσης οι εξισώσεις:

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

$$\bar{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha \quad (2.15)$$

- Για ηλεκτρόνια σε μια μεταλλική φάση ισχύει:

$$\bar{\mu}_e = \mu_e^0 - F \cdot V \quad (2.16)$$

- Για το δυναμικό του κελίου ισχύει:

$$V = E = V_{WR} = V_W - V_R = V_\alpha - V_c \quad (2.17)$$

Εξισώνοντας τα ηλεκτροχημικά δυναμικά των αντιδρώντων και προϊόντων στην ανοδική και καθοδική αντίδραση (εξισώσεις (2.12) – (2.13)), αφαιρώντας κατά μέλη και κάνοντας τις απαραίτητες αντικαταστάσεις σύμφωνα με τις εξισώσεις (2.14) – (2.17), προκύπτει η εξίσωση (2.11).

- 3) Τα ηλεκτρόδια εργασίας και αναφοράς πρέπει να είναι κατασκευασμένα από το ίδιο μέταλλο και να βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία και πίεση.
- 4) Μέσα στο πορώδες φιλμ του ηλεκτροδίου εργασίας – καταλύτη δεν πρέπει να υπάρχουν βαθμίδες συγκέντρωσης ή βαθμίδες στα χημικά τους δυναμικά. Έτσι, η τιμή του ηλεκτροχημικού τους δυναμικού $\bar{\mu}_{O_2(\text{καταλύτη})}$ θα πρέπει να παραμείνει σταθερή σ' όλη

την επικράτεια της καταλυτικής επιφάνειας. Αυτό επιτυγχάνεται με την κατασκευή και την χρήση ενός πολύ λεπτού (5 – 20 μm) και αρκετά πορώδους στρώματος μετάλλου έτσι ώστε να αποκλείεται η παρουσία εσωτερικών αντιστάσεων στην μεταφορά μάζας των αντιδρώντων. [15, 16]

Πρέπει να τονισθεί ότι η παραδοχή 2 είναι πάντα σωστή για το ηλεκτρόδιο αναφοράς, δεδομένου ότι στην επιφάνειά του δεν υπάρχει κάποιο αέριο, εκτός από O₂, που να μπορεί να αντιδράσει με το ήδη υπάρχον οξυγόνο, έτσι ώστε να οδηγήσει στη διατάραξη της ισορροπίας. Αντίθετα, όμως, η ίδια παραδοχή θα πρέπει να ελέγχεται πάντα για το ηλεκτρόδιο εργασίας – καταλύτη και αυτό γιατί, αν κάποιο από τα αντιδρώντα ροφάται ισχυρά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας – καταλύτη και έχει μεγάλη τάση για αντίδραση με O²⁻ (λ.χ. H₂, CO κλπ.), τότε θα υφίστανται σίγουρα και άλλες ηλεκτροκαταλυτικές, εκτός των (2.12) και (2.13) αντιδράσεις, όπως λ.χ.:



οι οποίες οδηγούν στην δημιουργία ενός μικτού δυναμικού ανοικτού κυκλώματος με αποτέλεσμα να μην ισχύει πλέον η εξίσωση (2.11). Έτσι, σε αυτή την περίπτωση, η εξίσωση (2.11) παρέχει μόνο ένα ποιοτικό μέτρο της επιφανειακής ενεργότητας του οξυγόνου πάνω στο ηλεκτρόδιο. Αυτή η διαφοροποίηση της συμπεριφοράς έχει ήδη επισημανθεί από τους Vayenas και Okamoto.

Στην πράξη αυτό σημαίνει ότι θα πρέπει κανείς να είναι πολύ προσεχτικός στην χρήση της εξίσωσης (2.11), όταν δουλεύει κυρίως σε περιοχές πολύ αρνητικών V_{WR}^0 ($< -400\text{mV}$), εκτός και αν αποδειχθεί η ισχύς της παραδοχής 3 κάνοντας ηλεκτροκινητικές μετρήσεις χρησιμοποιώντας ένα σύστημα τριών ηλεκτροδίων.

Όταν κατ' αυτόν τον τρόπο είναι δυνατόν να ικανοποιηθεί και η παραδοχή 2, τότε η τιμή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος, V_{WR}^0 , μπορεί να αποτελέσει και “in situ” ποσοτικό μέτρο

του χημικού δυναμικού ή της ενεργότητας του ροφημένου οξυγόνου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας – καταλύτη και κάτω από συνθήκες αντίδρασης.

Τέλος, η εξίσωση (2.11) ισχύει ανεξάρτητα του τρόπου ρόφησης του οξυγόνου (μοριακά ή διασπαστικά) πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη.

Σύμφωνα με τον ορισμό του χημικού δυναμικού ισχύει: [16]

$$\mu_{O_2} = \mu_{O_2(g)}^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln(\alpha_{O_2}) \quad (2.20)$$

όπου

R: η παγκόσμια σταθερά των αερίων, $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

T: η απόλυτη θερμοκρασία, K

μ_{O_2} : το χημικό δυναμικό του O_2 , $J \cdot mol^{-1}$

$\mu_{O_2(g)}^{\circ}$: το πρότυπο χημικό δυναμικό του O_2 σε θερμοκρασία T, $J \cdot mol^{-1}$

α_{O_2} : η θερμοδυναμική ενεργότητα του ροφημένου O_2 στο ηλεκτρόδιο.

Στις θερμοκρασίες λειτουργίας των αγωγών O^{2-} είναι γνωστό ότι το O_2 ροφάται διασπαστικά σύμφωνα με την αντίδραση:



Επομένως ισχύει:

$$\alpha_{O_2} = \alpha_O^2 \quad (2.22)$$

Γράφοντας την εξίσωση (2.20) μια φορά για το ηλεκτρόδιο εργασίας και μια για το ηλεκτρόδιο αναφοράς, χρησιμοποιώντας την εξίσωση (2.22) και κάνοντας αντικατάσταση στην εξίσωση (2.11) προκύπτει τελικά:

$$E = V_{WR} = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \ln \left(\frac{\alpha_{O,W}^2}{\alpha_{O,R}^2} \right) \quad (2.23)$$

Επειδή στο ηλεκτρόδιο αναφοράς υπάρχει ισορροπία μεταξύ αερίου και προσροφημένου οξυγόνου, σύμφωνα με την εξίσωση (2.22) ισχύει

$$\alpha_{O_2} = \alpha_O^2 = P_{O_2,R} \quad (2.24)$$

Οπότε, κάνοντας αντικατάσταση στην εξίσωση (2.23) και λύνοντας ως προς την άγνωστη μεταβλητή προκύπτει

$$\alpha_{O,W} = \sqrt{P_{O_2,R}} \cdot \exp\left(\frac{2 \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right) \quad (2.25)$$

Η τελευταία εξίσωση επιτρέπει τη συνεχή μέτρηση της θερμοδυναμικής ενεργότητας του προσροφημένου στην καταλυτική επιφάνεια οξυγόνου κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Έτσι, αν το αέριο αναφοράς είναι ο αέρας, η εξίσωση (2.25) γίνεται:

$$\alpha_{O,W} = \sqrt{0.21} \cdot \exp\left(\frac{2 \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right) \quad (2.26)$$

Στην περίπτωση που υπάρχει ισορροπία μεταξύ αερίου και προσροφημένου οξυγόνου και στα δύο ηλεκτρόδια τότε προκύπτει μια ειδική περίπτωση της εξίσωσης (2.23), η γνωστή εξίσωση Nernst:

$$E = V_{WR} = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \ln\left(\frac{P_{O_2,W}}{P_{O_2,R}}\right) \quad (2.27)$$

Ισορροπία μεταξύ του οξυγόνου της αέριας φάσης και του ροφημένου υπάρχει μόνο στην περίπτωση που δεν συμβαίνει καμία χημική αντίδραση μεταξύ των ροφημένων ειδών στην καταλυτική επιφάνεια. Για τον λόγο αυτό η εξίσωση Nernst χρησιμοποιείται κυρίως στους αισθητήρες οξυγόνου. Το ζητούμενο σε αυτή την περίπτωση είναι ο υπολογισμός της μερικής πίεσης του οξυγόνου στον έναν θάλαμο έχοντας σαν δεδομένη την μερική πίεση στον άλλο θάλαμο.

Η τεχνική S.E.P. χρησιμοποιείται κυρίως σε συνδυασμό με τις κινητικές μετρήσεις, στην επιλογή (μεταξύ εξίσου πιθανών) μηχανισμών μιας αντίδρασης. Αυτό συμβαίνει επειδή το γεγονός της εξάρτησης της ενεργότητας του ροφημένου οξυγόνου από παραμέτρους, όπως είναι η σύσταση του αντιδρώντος μίγματος και η θερμοκρασία, προσθέτει επιπλέον περιορισμούς τους οποίους πρέπει να ικανοποιεί ο τελικός μηχανισμός της αντίδρασης. [15]

Τέλος, πρόσφατα βρέθηκε θεωρητικά και πειραματικά με την βοήθεια του Kelvin probe ότι το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος V_{WR}^o κελιών στερεού ηλεκτρολύτη δίνει μία άμεση τιμή της διαφοράς του έργου εξόδου των ηλεκτροδίων που είναι εκτεθειμένα στην αέρια φάση. Αποδείχθηκε δε ότι ισχύει η ακόλουθη σχέση:

$$e V_{WR}^o = e \Phi_W - e \Phi_R \quad (2.28)$$

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

Η εξίσωση (2.28) ισχύει υπό την προϋπόθεση ότι ισχύει η παραδοχή 3. Είναι φανερό ότι η δυνατότητα αυτή της απ' ευθείας μέτρησης της μεταβολής του έργου εξόδου του καταλύτη, με την τεχνική της ποτενσιομετρίας στερεού ηλεκτρολύτη δίνει μια άλλη διάσταση στην τεχνική αυτή. Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής S.E.P. συνοψίζονται ως εξής:

Η τεχνική αυτή επιτρέπει

1. Την συνεχή "in situ" μέτρηση της ενεργότητας του ροφημένου στην καταλυτική επιφάνεια οξυγόνου
2. Την μελέτη περιόδων φαινομένων που μπορεί να λαμβάνουν χώρα στις επιφάνειες στερεών καταλυτών κατά τη διάρκεια αντιδράσεων
3. Την συνεχή μέτρηση των μεταβολών του έργου εξόδου του καταλύτη. Πρέπει δε να τονισθεί ότι για την εφαρμογή της τεχνικής αυτής δεν απαιτούνται υψηλά κενά ή χαμηλές θερμοκρασίες υπό την προϋπόθεση βέβαια ότι ισχύουν οι προαναφερθείσες παραδοχές.

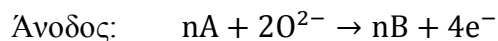
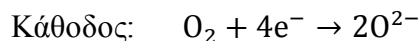
2.3.5.2 Κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) και χημικής συμπαράγωγής

Τα κελία καυσίμου είναι συστήματα που μετατρέπουν απευθείας την χημική ενέργεια σε ηλεκτρική οδηγώντας στην επίτευξη μεγαλύτερων συντελεστών απόδοσης. Πρόκειται για ένα είδος γαλβανικών στοιχείων στα οποία η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας γίνεται αυθόρμητα και αδιάλειπτα για όσο υπάρχουν αντιδρώντα. Θα μπορούσαν να παρομοιαστούν με μπαταρίες συνεχούς λειτουργίας. Απαραίτητη είναι η ύπαρξη δύο ηλεκτροδίων σε επαφή με τον καταλύτη (είτε υγρός, είτε στερεός) όπου στο ένα από τα οποία γίνεται η αντίδραση οξείδωσης (ανοδικό) και στο άλλο η αντίδραση αναγωγής (καθοδικό). Τα ηλεκτρόδια αυτά θα πρέπει να συνδέονται μεταξύ τους με την μεσολάβηση ενός καταναλωτή ηλεκτρικής ενέργειας, με τον οποίο θα κλείνει το κύκλωμα. Στην περίπτωση στοιχείων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού ιόντων οξυγόνου YSZ, το ένα από τα ηλεκτρόδια, η άνοδος, είναι εκτεθειμένο σε κάποιο καύσιμο A (H_2 , CO, CH_4 κ. λ. π), ενώ το άλλο ηλεκτρόδιο, η κάθοδος, είναι εκτεθειμένο σε οξυγόνο ή αέρα. [16]

Εξαιτίας της διαφορετικής ενεργότητας του οξυγόνου πάνω στα δύο ηλεκτρόδια (άνοδο και κάθοδο) αναπτύσσεται μεταξύ τους μία διαφορά δυναμικού. Είναι γνωστό δε ότι το ολικό αντιστρεπτό έργο που παράγεται από μια χημική αντίδραση δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$-\Delta G = W_{rev} \quad (2.29)$$

Αν υποθεθεί ότι η χημική αυτή αντίδραση λαμβάνει χώρα σ' ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο ηλεκτρολύτη (όπως στην εικόνα 2.21, διάταξη C), τότε στα δύο ηλεκτρόδιά του λαμβάνουν χώρα οι ακόλουθες αντιδράσεις [15]:



Όπως φαίνεται, η αντίδραση αυτή συνοδεύεται από μεταφορά φορτίου ($4e^-$) μέσα σε ένα πεδίο δυναμικού, V_{eq} , παράγοντας έργο του οποίου η τιμή, απουσία τριβών (αναντιστρεπτότητες), δίνεται από την σχέση:

$$W_{\text{rev}} = n \cdot F \cdot V_{\text{eq}} \quad (2.31)$$

Έτσι, από τις (2.29) και (2.31) προκύπτει ότι

$$-\Delta G = n \cdot F \cdot V_{\text{eq}} \quad (2.32)$$

Όπου V_{eq} είναι το δυναμικό ισορροπίας (ανοικτού κυκλώματος).

Κατ' αυτόν τον τρόπο, ο μέγιστος συντελεστής απόδοσης ϵ_{max} που επιτυγχάνεται, δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\epsilon_{\text{max}} = (-nFV_{\text{eq}}/\Delta H) \quad (2.33)$$

Όπου ΔH είναι ολική διαφορά ενθαλπίας μεταξύ των προϊόντων και των αντιδρώντων.

Στην πραγματικότητα όμως, ένα μέρος της ελεύθερης ενέργειας, ΔG , της συνολικής αντίδρασης του ηλεκτροχημικού στοιχείου χάνεται προκειμένου να υπερνικηθούν αναντιστρεπτότητες που οφείλονται σε αντιστάσεις στη μεταφορά του φορτίου και της μάζας, καθώς επίσης και σε αντιστάσεις ωμικής φύσης. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε μείωση της τάσης λειτουργίας, V , του στοιχείου σε $V < V_{\text{eq}}$, αυξανόμενου του ρεύματος στο κύκλωμα, μέχρι τελικού της μηδενισμού.

Δεδομένου δε ότι η ισχύς που παράγει ένα στοιχείο καυσίμου δίνεται από γινόμενο της τάσης λειτουργίας επί το ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα, ένα μέγιστο θα παρουσιάζεται στην παραγωγή ισχύος (εικόνα 2.23).

Έτσι, αφού $V_{\text{λειτουργίας}} < V_{\text{eq}}$ ο πραγματικός συντελεστής απόδοσης θα ισούται με:

$$\epsilon = (-nFV_{\text{λειτουργίας}}/\Delta H) = (-nFV_{\text{eq}} \cdot V_{\text{λειτουργίας}}/\Delta H)/V_{\text{eq}} \cdot \Delta H \quad (2.34)$$

δηλαδή, $\epsilon \cdot \epsilon_{\text{max}} < \epsilon_{\text{max}}$.

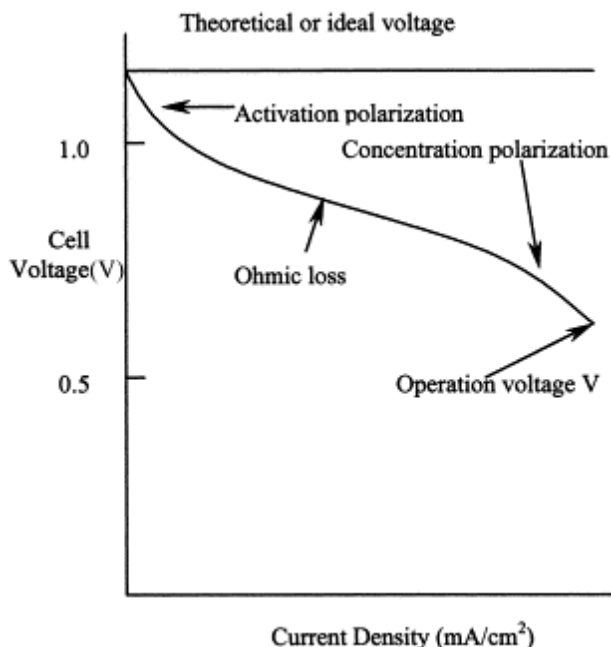
Στην εικόνα 2.23 απεικονίζεται σχηματικά η βασική αυτή αδυναμία της σημερινής τεχνολογίας των κελίων καυσίμου, η οποία έγκειται στην απότομη πτώση του δυναμικού λειτουργίας εξ' αιτίας της εμφάνισης των αναντιστρεπτοτήτων (υπερτάσεων) που ήδη

αναφέρθηκαν. Είναι λοιπόν φανερό ότι ο βασικός στόχος της τεχνολογίας κελίων καυσίμου είναι η διατήρηση του δυναμικού λειτουργίας σε τιμές όσο το δυνατόν παραπλήσιες με αυτές του V_{eq} .

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί ότι τα τελευταία χρόνια έχει αποδειχθεί η δυνατότητα παράλληλης παραγωγής, σε SOFC, ηλεκτρικής ενέργειας και χρήσιμων χημικών προϊόντων. Σε αυτή την περίπτωση που έχει επικρατήσει να ονομάζεται χημική συμπαραγωγή, το στοιχείο θα λειτουργεί ταυτόχρονα σαν στοιχείο καυσίμου, για την παραγωγή χρήσιμων χημικών προϊόντων.

Στον πίνακα 2.4 παρουσιάζονται οι σημαντικότερες περιπτώσεις στοιχείων καυσίμων στερεού ηλεκτρολύτη αγωγού ιόντων οξυγόνου, όπου παράλληλα με την παραγωγή και κάποιου χρήσιμου προϊόντος. Γενικά, η δυνατότητα βιομηχανικής συμπαραγωγής χημικών προϊόντων και ηλεκτρικής ενέργειας σε στοιχεία καυσίμων στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC), συνδέεται άμεσα με την ανάπτυξη των αντίστοιχων κλασικών κελίων που χρησιμοποιούν σαν καύσιμο κυρίως υδρογόνο και μονοξείδιο του άνθρακα, σαν προϊόντα μερικής οξείδωσης του CH_4 (oxyreforming) πάνω σε καταλύτες Ni.

Τα κελιά αυτά αν κάποτε γίνουν διαθέσιμα, εμπορικά, θα είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν από την χημική βιομηχανία για χημική συμπαραγωγή μετά από σχετικά μικρές τροποποιήσεις της ανόδου.



Εικόνα 2.23: Σχηματική απεικόνιση της βασικής αδυναμίας της σημερινής τεχνολογίας των κελίων καυσίμου. [23]

Πίνακας 2.4: Στοιχεία καυσίμων στερεού ηλεκτρολύτη με συμπαραγωγή ηλεκτρικής ισχύος και χρήσιμων προϊόντων. [15]

Άνοδος	Χημική Αντίδραση
Pt	$\text{H}_2\text{S} \xrightarrow{+\text{O}_2} \text{SO}_2, \text{SO}_3$
Ag	$\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{+\text{O}_2} \text{HCHO}$
Pt	$\text{NH}_3 \xrightarrow{+\text{O}_2} \text{NO}, \text{H}_2\text{O}$
Pt (Rh)	$\text{NH}_3, \text{CH}_4 \xrightarrow{+\text{O}_2} \text{HCN}$
Pt	$\text{C}_4\text{H}_8 \xrightarrow{+\text{O}_2} \text{C}_4\text{H}_6$
Fe, Ag – Bi ₂ O ₃	$\text{CH}_4 \xrightarrow{+\text{O}_2} \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6$
Pt	Αιθυλοβενζόλιο $\xrightarrow{+\text{O}_2}$ Στυρένιο
Ni	$\text{CH}_4 \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O}} \text{CO}, \text{H}_2$

2.3.5.3 Ηλεκτροχημική άντληση ιόντων (E.I.P)

Μια άλλη πολύ ενδιαφέρουσα εφαρμογή των στερεών ηλεκτρολυτών είναι η ηλεκτροχημική άντληση ιόντων (E.I.P). Ενώ στην S.E.P γίνεται παθητική χρήση της σταθεροποιημένης ζιρκονίας και συνεχή μέτρηση του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος, V_{WR}^o , στην τεχνική E.I.P επιβάλλεται μία τάση ή ένα ρεύμα επιτρέποντας την μετακίνηση ιόντων διάμεσου του στερεού ηλεκτρολύτη που εκάστοτε χρησιμοποιείται (ιόντα O^{2-} όταν πρόκειται για στερεό ηλεκτρολύτη αγωγό ιόντων O^{2-} ή ιόντα Na^+ όταν πρόκειται για αγωγό ιόντων Na^+ κ.λ.π). [15]

Η τεχνική της ηλεκτροχημικής άντλησης ιόντων χρησιμοποιείται σε συσκευές διαχωρισμού μιας ένωσης από μείγματα αερίων, σε συσκευές ηλεκτρόλυσης ενώσεων και σε ηλεκτροκαταλυτικούς αντιδραστήρες αντιδράσεων οξείδωσης, υδρογόνωσης και αφυδρογόνωσης. Ειδικές περιπτώσεις της τεχνικής E.I.P και οι πλέον συνηθισμένες είναι η ηλεκτροχημική άντληση οξυγόνου (Electrochemical Oxygen Pumping – E.O.P) και η ηλεκτροχημική άντληση υδρογόνου (Electrochemical Hydrogen Pumping – E.H.P). Η τεχνική E.O.P έχει εφαρμοστεί σε πληθώρα αντιδράσεων και είναι πολύ διαδεδομένη, ενώ η τεχνική E.H.P είναι πιο πρόσφατη λόγω του γεγονότος ότι οι πρωτονιακοί αγωγοί υψηλής θερμοκρασίας ανακαλύφθηκαν μετά το 1980. [16]

Μια πειραματική διάταξη για την τεχνική E.O.P φαίνεται στην εικόνα 2.21 b.

Συνήθως χρησιμοποιούνται τρία ηλεκτρόδια, το ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode) που είναι και ο καταλύτης της αντίδρασης, το ηλεκτρόδιο μέτρησης (counter electrode) και το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode). Όταν έχουμε αντιδραστήρα διπλού θαλάμου, όπου στον έναν θάλαμο μπαίνουν τα αντιδρώντα και στον άλλον βγαίνουν τα προϊόντα, τα ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς βρίσκονται στον ίδιο θάλαμο, ενώ στον δεύτερο θάλαμο (προφανώς στην αντίθετη πλευρά του ηλεκτρολύτη) είναι τοποθετημένο το ηλεκτρόδιο εργασίας. Υπάρχει, όμως, και μια απλούστερη διάταξη, αυτή του αντιδραστήρα απλού θαλάμου, στην οποία και τα τρία ηλεκτρόδια έρχονται σε επαφή με το ίδιο αέριο μείγμα. Τέτοιος αντιδραστήρας χρησιμοποιήθηκε και στα πειράματα της παρούσας εργασίας.

Εφαρμόζοντας είτε ένα ρεύμα I είτε μια διαφορά δυναμικού V κατάλληλης πολικότητας μεταξύ των ηλεκτροδίων μέτρησης και εργασίας με μια εξωτερική πηγή συνεχούς ρεύματος, το οξυγόνο αρχίζει να μεταφέρεται με τη μορφή ιόντων από το καθοδικό στο ανοδικό ηλεκτρόδιο. Σύμφωνα με τον νόμο του Faraday η ηλεκτροχημική ροή του O_2 δίνεται από την εξίσωση:

$$F_{O_2} = \frac{I}{n \cdot F} = \frac{I}{4 \cdot F} \quad \text{mol } O_2 \cdot s^{-1} \quad (2.35)$$

όπου,

n : ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην αντίδραση μεταφοράς φορτίου και για την περίπτωση του O_2 είναι ίσος με 4.

Η εξίσωση αυτή ισχύει με την παραδοχή ότι ο αριθμός ιοντικής μεταφοράς είναι ίσος με την μονάδα. Σε διαφορετική περίπτωση εισάγεται στην εξίσωση και ο αριθμός ιοντικής μεταφοράς t_o :

$$F_{O_2} = \frac{I}{4 \cdot F} \cdot t_o \quad \text{mol } O_2 \cdot s^{-1} \quad (2.36)$$

Το λεπτό στρώμα καταλύτη (τυπικό πάχος φιλμ: 3-30μm) συνδέεται με ένα σύρμα το οποίο χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση ή για την τροφοδοσία ηλεκτρονίων. Το φιλμ του καταλύτη θα πρέπει να είναι αρκετά πορώδες έτσι ώστε η επιφάνεια A_c , που είναι καταλυτικά ενεργή και έρχεται σε επαφή με την αέρια φάση, να μπορεί να δώσει έναν μετρούμενο ρυθμό αντίδρασης στην επιθυμητή περιοχή των θερμοκρασιών λειτουργίας. Η ολική επιφάνεια αλλά και το πορώδες του καταλυτικού φιλμ εξαρτώνται κατά ένα μεγάλο βαθμό από την θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης κατά την ετοιμασία του καταλύτη. Αυτό επηρεάζει, όχι μόνο την καταλυτικά ενεργή επιφάνεια A_c αλλά και το μήκος της τριεπιφάνειας μεταξύ του στερεού ηλεκτρολύτη, του καταλυτικού φιλμ και της αέριας φάσης. Κατά την προετοιμασία του καταλύτη θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι το πάχος της καταλυτικής επιφάνειας A_c θα πρέπει να είναι αρκετά μικρό, ώστε η μελετώμενη καταλυτική αντίδραση να μην υπόκειται σε συνθήκες εξωτερικής ή εσωτερικής μεταφοράς μάζας στη συγκεκριμένη περιοχή θερμοκρασιών.

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς πρέπει να πολώνεται το ελάχιστο δυνατό, έτσι ώστε γρήγορα να αποκαθίσταται ισορροπία στην αντίδραση μεταφοράς φορτίου. Το ίδιο πρέπει να ισχύει και για το ηλεκτρόδιο μέτρησης. Μεγάλη πόλωση στο ηλεκτρόδιο μέτρησης θα είχε ως αποτέλεσμα μεγάλο ποσοστό της εφαρμοζόμενης διαφοράς δυναμικού να καταναλώνεται στο ηλεκτρόδιο μέτρησης και όχι στο ηλεκτρόδιο εργασίας το οποίο είναι αυτό που ενδιαφέρει πραγματικά. Για το λόγο αυτό γενικότερα συνίσταται η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης των ηλεκτροδίων μέτρησης και αναφοράς να γίνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από το ηλεκτρόδιο εργασίας.

Η χρησιμοποίηση της τεχνικής της Ηλεκτροχημικής Άντλησης Ιόντων σε ένα πλήθος αντιδράσεων και σε μεγάλο αριθμό καταλυτών έχει δείξει ότι μπορεί να προκαλέσει αντιστρεπτές ηλεκτροχημικές τροποποιήσεις των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων του ηλεκτρολύτη. Η τεχνική αυτή μπορεί λοιπόν να οδηγήσει σε πολύπλοκα φαινόμενα, η εμφάνιση των οποίων εξαρτάται κυρίως από τα εξής:

- Την φύση του ηλεκτροδίου (πορώδες, μέγεθος κόκκων κλπ.).
- Την φύση του ηλεκτρολύτη.
- Την σύνθεση του μείγματος αντιδρόντων.
- Τον λόγο της καταλυτικής επιφάνειας προς την επιφανειακή περιοχή στην οποία γίνεται η μεταφορά των ιόντων.
- Την θερμοκρασία λειτουργίας.
- Τον μηχανισμό της αντίδρασης.

Θα πρέπει, τέλος, να αναφερθεί ότι ένα από τα φαινόμενα στα οποία μπορεί να οδηγήσει η τεχνική της Ηλεκτροχημικής Άντλησης Ιόντων είναι και το φαινόμενο NEMCA (Non – Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity).

2.3.6 Κινητική ηλεκτροχημικών στοιχείων στερεού ηλεκτρολύτη

Η θεαματική ανάπτυξη της επιστημονικής περιοχής των στερεών ηλεκτρολυτών τα τελευταία χρόνια οδήγησε αφενός σε εφαρμογές υψηλού τεχνολογικού ενδιαφέροντος (Fuel cells – chemical cogeneration), αφ' ετέρου στην ανάπτυξη μεθόδων “in situ” μελέτης και επηρεασμού ετεροκαταλυτικών δράσεων (S.E.P, E.I.P). Οπωσδήποτε οι μέθοδοι αυτές

στηρίζονται τόσο στις δυνατότητες που παρέχουν οι στερεοί ηλεκτρολύτες για την εφαρμογή καθαρά ηλεκτροχημικών τεχνικών σε λειτουργούντες καταλύτες όσο και στο γεγονός ότι οι περισσότερες από τις αρχές της υγρής ηλεκτροχημείας εξακολουθούν να ισχύουν και στην ηλεκτροχημεία στερεάς κατάστασης. [15]

Έτσι, αν κανείς θεωρήσει ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο σε επαφή με έναν στερεό ηλεκτρολύτη, σε αναλογία με ό,τι συμβαίνει στην περίπτωση επαφής ενός ηλεκτροδίου με έναν υγρό ηλεκτρολύτη, στην διεπιφάνεια μετάλλου – ηλεκτρολύτη αναπτύσσεται μία διαφορά δυναμικού που προκαλεί ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ του μετάλλου και των ιόντων του στερεού ηλεκτρολύτη.

Στην περίπτωση που το κύκλωμα είναι ανοιχτό, δημιουργείται μία δυναμική ισορροπία που οφείλεται στην ισορροπία των αντιδράσεων ηλεκτρονίωσης και αποηλεκτρονίωσης και το ηλεκτροχημικό στοιχείο δεν διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα. Όταν όμως το ηλεκτροχημικό στοιχείο στερεού καταλύτη διαρρέεται από ρεύμα, η διαφορά δυναμικού που αναπτύσσεται μεταξύ των ηλεκτροδίων του στοιχείου:

Μέταλλο || Στερεός ηλεκτρολύτης || Μέταλλο

διαφέρει από εκείνη που αναπτύσσεται υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος. Υπεύθυνες για την διαφορά αυτή είναι ορισμένες αναντιστρεπτότητες που οφείλονται κυρίως σε αντιστάσεις στη μεταφορά μάζας, φορτίου αλλά και σε ηλεκτρικές αντιστάσεις ωμικής φύσης.

Έτσι, η διαφορά του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος E_0 (δυναμικό ισορροπίας) από το δυναμικό του ηλεκτροχημικού στοιχείου, όταν αυτό διαρρέεται από ρεύμα, ονομάζεται υπέρταση, η , και εκφράζει ποσοτικά τις προαναφερθείσες αναντιστρεπτότητες (εικόνα 2.23) σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$\eta = E - E^0 \quad (2.37)$$

ή

$$\eta = V_{WR} - V_{WR}^0 \quad (2.38)$$

Σύμφωνα λοιπόν με τα προηγούμενα η υπέρταση ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου είναι δυνατόν να θεωρηθεί σαν το άθροισμα των εξής επί μέρους όρων: [12]

- a) Η υπέρταση ενεργοποίησης (activation overpotential), η_{act} 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.

- b) Η υπέρταση συγκέντρωσης (concentration overpotential), η_{conc} , οφείλεται στην αργή μεταφορά μάζας των αντιδρώντων ή/και των προϊόντων που συμμετέχουν στην αντίδραση μεταφοράς φορτίου. Υπάρχουν απλές εξισώσεις για τον υπολογισμό του μεγέθους της, σε όρους συντελεστών μεταφοράς μάζας, ή πιο συχνά, σε όρους οριακού ρεύματος I_L , το οποίο είναι το μέγιστο ρεύμα που παρατηρείται όταν η αντίδραση μεταφοράς φορτίου είναι πλήρως ελεγχόμενη από τη μεταφορά μάζας. 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 κελία στερεών ηλεκτρολυτών όπως π.χ. στην περίπτωση ηλεκτροχημικών στοιχείων σταθεροποιημένης ζιρκονίας, η υπέρταση αυτή είναι συνήθως αμελητέα. Αυτό συμβαίνει διότι οι αντιστάσεις στη μεταφορά μάζας είναι γενικά μικρές και είναι δυνατό να θεωρηθεί, δεδομένου ότι οι διεργασίες ιοντικής μεταφοράς μέσα στον ηλεκτρολύτη είναι εγγενώς ταχείες, ότι για σχετικά μικρά ρεύματα η υπέρταση ενεργοποίησης αποτελεί την κύρια συνεισφορά στην συνολική υπέρταση του στοιχείου.

- c) Η ωμική υπέρταση (ohmic overpotential) η_o η οποία 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. Οφείλεται:
- Στην ηλεκτρονιακή αντίσταση των ηλεκτροδίων.
 - Στις αντιστάσεις επαφών.
 - Στην ιοντική αντίσταση του ηλεκτρολύτη.

Η ωμική υπέρταση ισούται, ως γνωστόν, με το γινόμενο της έντασης I του ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτροχημικό στοιχείο, επί την συνολική ωμική αντίσταση, R_T , του στοιχείου. Έτσι λοιπόν, μπορεί να γραφεί η ακόλουθη σχέση:

$$\eta = \eta_{act} + \eta_{conc} + \eta_o \quad (2.39)$$

Ανάλογα με τα προηγούμενα, μπορεί να ορίσει κανείς την υπέρταση η_j ενός μεμονωμένου ηλεκτροδίου σαν την διαφορά μεταξύ του δυναμικού ισορροπίας του ηλεκτροδίου $\bar{V}_{eq,j}$, και του δυναμικού του \bar{V}_j , όταν αυτό διαρρέεται από ρεύμα I :

$$\eta_j = \bar{V}_j - \bar{V}_{eq,j} \quad (2.40)$$

όπου ο δείκτης j υποδηλώνει το συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο. Κατ' αναλογία λοιπόν, των όσων έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα, η υπέρταση η_j του ηλεκτροδίου, μπορεί επίσης να θεωρηθεί σαν άθροισμα τριών επί μέρους όρων: της υπέρτασης ενεργοποίησης $\eta_{act,j}$, της υπέρτασης συγκέντρωσης $\eta_{conc,j}$ και της ωμικής υπέρτασης $\eta_{o,j}$ του ηλεκτροδίου.

Σε απόλυτη τιμή η συνολική υπέρταση του ηλεκτροχημικού στοιχείου είναι ίση με το άθροισμα των απόλυτων τιμών των υπερτάσεων των ηλεκτροδίων του και της ωμικής πτώσης τάσης $|IR_e|$ διά του ηλεκτρολύτη e . Έτσι:

$$|\eta| = |\eta_a| + |\eta_c| + |IR_e| \quad (2.41)$$

όπου με a και c υποδηλώνονται αντίστοιχα η άνοδος και η κάθοδος και με R_e συμβολίζεται η ιοντική αντίσταση του ηλεκτρολύτη. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να διευκρινιστεί ότι κατά

σύμβαση, άνοδος είναι το ηλεκτρόδιο που γίνεται η οξείδωση και κάθοδος είναι το ηλεκτρόδιο που γίνεται η αναγωγή. Ανάλογα, η ανοδική υπέρταση θεωρείται θετική και η καθοδική υπέρταση αρνητική.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, στα ηλεκτροχημικά στοιχεία στερεού ηλεκτρολύτη που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες, οι αντιστάσεις στη μεταφορά μάζας είναι σχετικά μικρές. Επίσης, για όχι υπερβολικά υψηλές τιμές ρεύματος η υπέρταση συγκέντρωσης μπορεί να αγνοηθεί συγκρινόμενη με τις άλλες δύο μορφές υπέρτασης. Μπορεί λοιπόν να θεωρηθεί στα ίδια στοιχεία, δεδομένου ότι οι διεργασίες ιοντικής μεταφοράς μέσα στον ηλεκτρολύτη είναι πολύ γρήγορες, ότι κυρίως η υπέρταση ενεργοποίησης είναι αυτή που συνεισφέρει στην συνολική υπέρταση του στοιχείου.

Η υπέρταση ενεργοποίησης $\eta_{act,j}$ ενός ηλεκτροδίου περιγράφεται από την εξίσωση των Butler – Volmer:

$$i = i_o [\exp(\alpha_a F \eta_{act,j} / RT) - \exp(-\alpha_c F \eta_{act,j} / RT)] \quad (2.42)$$

όπου:

i	η πυκνότητα ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρόδιο j
i_o	η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής (exchange current density)
α_a, α_c	ο ανοδικός και καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου
T	η απόλυτη θερμοκρασία σε K
F	η σταθερά του Faraday
R	η παγκόσμια σταθερά των αερίων
n	ο αριθμός των ηλεκτρονίων που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση

Οι όροι «ανοδικός» και «καθοδικός» για τους συντελεστές μεταφοράς φορτίου αναφέρονται στην αντίδραση ηλεκτρονίωσης και αποηλεκτρονίωσης, αντίστοιχα, για το συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο. Το ρεύμα ανταλλαγής, i_o , 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, της κάλυψής του από ροφημένα είδη και της θερμοκρασίας. Μεγάλη τιμή του i_o σημαίνει μικρή αντίσταση στη μεταφορά φορτίου ή αλλιώς μικρή πολωσιμότητα του ηλεκτροδίου. Για τα ηλεκτροχημικά στοιχεία στερεού ηλεκτρολύτη το i_o εκφράζει το μέτρο έκτασης της τριεπιφανειακής ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίου-αέριας φάσης (trb). Το ρεύμα ανταλλαγής i_o είναι ευθέως ανάλογο με το μήκος των ορίων των τριών φάσεων I_{trb} . [12]

2.3.6.1 Περιπτώσεις εξίσωσης Butler – Volmer

Στην περίπτωση πολύ μεγάλων ή πολύ μικρών (σε απόλυτη τιμή) υπερτάσεων, η εξίσωση Butler – Volmer καταλήγει σε οριακές μορφές με την χρήση των οποίων είναι δυνατόν να προσδιορισθούν τα α_a , α_c και I_o . [15]

Έτσι, όταν η τιμή της υπέρτασης ενεργοποίησης είναι πολύ μεγάλη και ισχύει ότι $|\eta_{act,j}| \gg RT/F$ το ρεύμα αποηλεκτρονίωσης είναι μεγαλύτερο από το ρεύμα ηλεκτρονίωσης. Τότε, η σχέση (2.42) απλοποιείται σε δύο καινούριες σχέσεις που ονομάζονται εξισώσεις Tafel.

- a) Όταν η $\eta_{act,j}$ είναι θετική, τότε ο δεύτερος όρος της εξίσωσης (2.42) μπορεί να παραληφθεί, δίνοντας

$$i = i_o \exp[\alpha_a F \eta_{act,j} / RT] \quad (2.43)$$

ή

$$\ln i = \ln i_o + \alpha_a F \eta_{act,j} / RT \quad (2.44)$$

- b) Όταν η $\eta_{act,j}$ είναι αρνητική, ο πρώτος όρος της εξίσωσης (2.42) μπορεί να παραληφθεί, δίνοντας

$$i = -i_o \exp[\alpha_c F \eta_{act,j} / RT] \quad (2.45)$$

ή

$$\ln |i| = \ln i_o + \alpha_c F \eta_{act,j} / RT \quad (2.46)$$

Τα αντίστοιχα διαγράμματα $\ln|i| + |\eta_{act,j}|$ είναι γνωστά σαν διαγράμματα Tafel. Ανάλογα, η περιοχή ισχύος ονομάζεται περιοχή Tafel της εξίσωσης Butler – Volmer. Από την κλίση των διαγραμμάτων Tafel σε συνδυασμό με τις σχέσεις (2.44) και (2.46) είναι δυνατόν να υπολογισθούν η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής και οι συντελεστές μεταφοράς για το συγκεκριμένο ηλεκτροχημικό σύστημα (εικόνα 2.25).

Αντίθετα, όταν η τιμή της υπέρτασης $\eta_{act,j}$ είναι πολύ μικρή έτσι ώστε $\eta_{act,j} \ll RT/F$ τότε, μετά από ανάπτυξη κατά Taylor των εκθετικών όρων της εξίσωσης (2.42) και παράλειψη, σαν αμελητέων, των όρων δεύτερης τάξης και πάνω, προκύπτει η ακόλουθη σχέση:

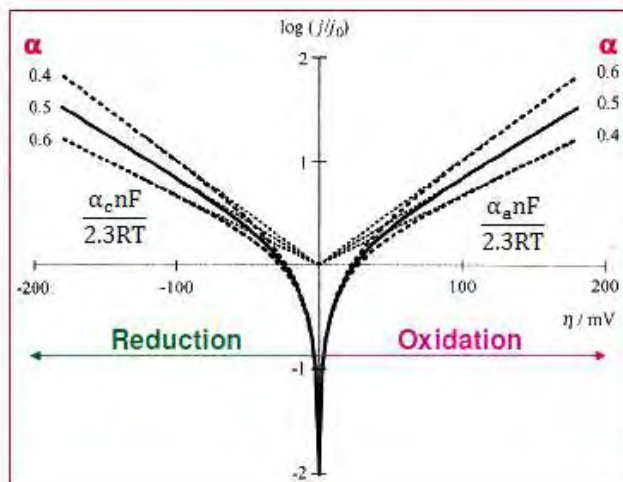
$$i = i_o(\alpha_a + \alpha_c) \cdot F \cdot \eta_{act,j}/RT \quad (2.47)$$

Είναι ενδιαφέρον να πούμε ότι η Tafel αρχικά είχε δοθεί με την μορφή $\eta = a - b \cdot \ln i = b \cdot \ln(i/i_o)$, όπου i η πυκνότητα ρεύματος και a, b εμπειρικές τιμές. Μόνο αργότερα, όταν εκφράστηκε η Butler – Volmer οι τιμές των a και b μπόρεσαν να συσχετισθούν με φυσικές παραμέτρους.

$$\ln i = \ln i_o + \frac{2.303(1 - \alpha)nF}{RT} \eta \Rightarrow \eta = -\frac{RT}{2.303(1 - \alpha)nF} \ln i_o + \frac{RT}{2.303(1 - \alpha)nF} \ln i \quad (2.48)$$

Η περιοχή στην οποία ισχύει η εξίσωση αυτή ονομάζεται ωμική περιοχή της εξίσωσης Butler – Volmer δεδομένου ότι εκεί υπάρχει, μεταξύ i και $\eta_{act,j}$, αναλογία αντίστοιχη προς τον νόμο του Ohm.

Αν είναι γνωστό το άθροισμα των συντελεστών μεταφοράς $\alpha_a + \alpha_c$ μπορεί κανείς από την κλίση των διαγραμμάτων $\log i$ vs $\eta_{act,j}$ να υπολογίσει την πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής (εικόνα 2.24).



Εικόνα 2.24: Σχηματική αναπαράσταση του πειραματικού προσδιορισμού του μέτρου I_0 της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας, της τριεπιφάνειας και των συντελεστών α_a, α_c μεταφοράς φορτίου. Η Tafel δίνεται στη μορφή $\eta = b \cdot \ln(i/i_0)$. [24]

2.3.6.2 Πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής I_0 και οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου α_a και α_c .

Η παράμετρος I_0 είναι μία από τις σημαντικότερες της ηλεκτροχημείας στερεάς κατάστασης. Αυτή αποτελεί μέτρο της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας της τριεπιφάνειας (t.p.b) καταλύτη – στερεού, ηλεκτρολύτη – αέριας φάσης για μία ηλεκτροκαταλυτική αντίδραση, λ.χ.:



όταν πρόκειται για στερεό ηλεκτρολύτη αγωγό ιόντων οξυγόνου.

Έχει βρεθεί ότι η ποσότητα I_0 είναι ανάλογη με το μήκος l της τριεπιφάνειας και εξαρτάται από:

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

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

Η εξάρτηση του I_0 από την P_{O_2} καθώς επίσης από τις μερικές πιέσεις των άλλων αντιδρώντων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μελέτη της χημειορόφησης των αερίων αυτών πάνω στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Όσον αφορά τους συντελεστές μεταφοράς φορτίου α_a και α_c αυτοί είναι ανεξάρτητοι της συγκέντρωσης των αντιδρώντων (μερικών πιέσεων) και της θερμοκρασίας ενώ οι τιμές τους καθορίζουν τον συνολικό μηχανισμό μεταφοράς φορτίου στο ηλεκτρόδιο, συμπεριλαμβανομένων και των καθαρά χημικών βημάτων. Είναι φανερό, λοιπόν, ότι ο ακριβής προσδιορισμός τους βοηθά στην μοντελοποίηση του μηχανισμού των ηλεκτροχημικών φαινομένων που εμφανίζονται στο ηλεκτρόδιο. Ο ανοδικός και ο καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου δίνονται αντίστοιχα από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\alpha_a = (\gamma_a/v) + r - r\beta \quad (2.50)$$

$$\alpha_c = (\gamma_c/v) + r\beta \quad (2.51)$$

όπου

γ_c : ο αριθμός φορτίων που μεταφέρονται πριν το ρυθμορυθμιστικό βήμα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης

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

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

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

Τέλος, ο συνολικός αριθμός n των μεταφερόμενων φορτίων για μια αντίδραση δίνεται από την σχέση:

$$n = \gamma_a + \gamma_c + r\beta \quad (2.52)$$

Συνδυάζοντας τις (2.50), (2.51) και (2.52) καταλήγει κανείς στη σχέση:

$$\alpha_a + \alpha_c = \frac{n}{r \cdot v} \quad (2.53)$$

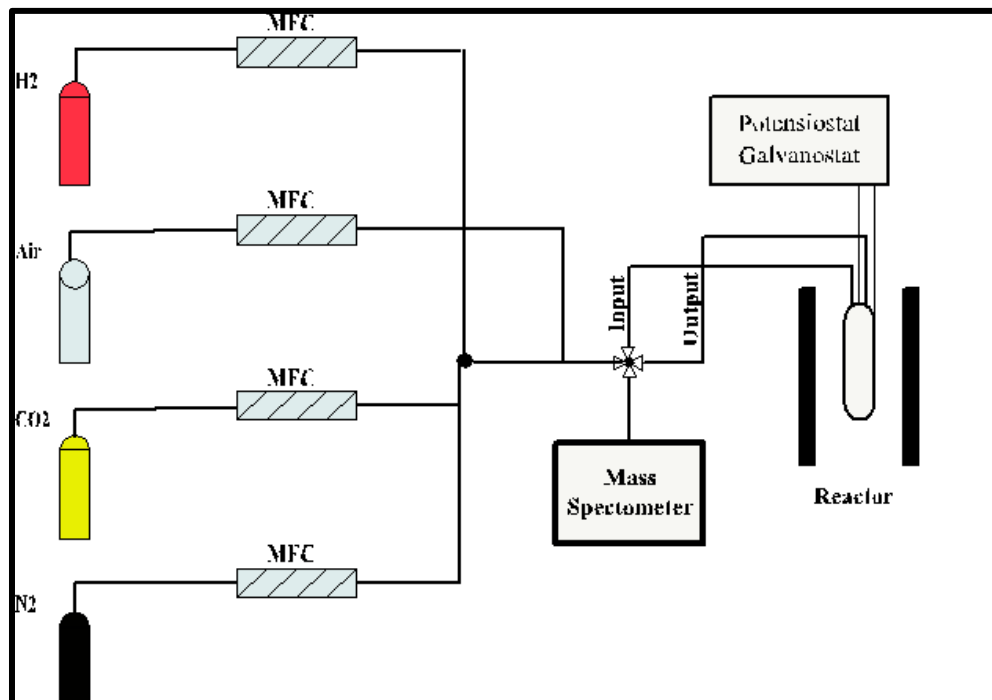
Κεφάλαιο 3

Πειραματική συσκευή

Στο τμήμα αυτό γίνεται εκτενής περιγραφή της πειραματικής διάταξης που δημιουργήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας εργασίας. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην πειραματική συσκευή καθεαυτή, στον τρόπο παρασκευής του συστήματος ηλεκτρολύτη – καταλύτη και γίνεται αναφορά και στα υπόλοιπα όργανα ανάλυσης

3.1 Πειραματική διάταξη

Μια αρκετά απλουστευμένη απεικόνιση του διαγράμματος ροής της πειραματικής συσκευής παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.1. Συνοπτικά, τα αέρια οδηγούνται από τις φιάλες μέσω ενός συστήματος σωληνώσεων σε συσκευές ρύθμισης της ροής μάζας (Mass Flow Controllers) και από εκεί με την βοήθεια μιας τετράοδης βαλβίδας στον αντιδραστήρα ή στον φασματογράφο μάζας (Mass Spectrometer). Πιο αναλυτικές περιγραφές των συσκευών παρουσιάζονται παρακάτω.

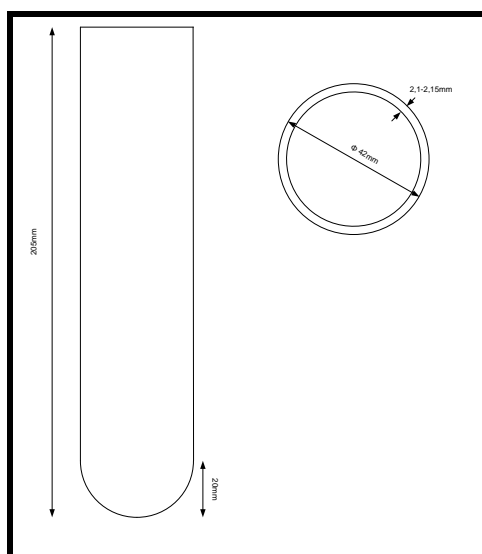


Εικόνα 3.1: Διάγραμμα ροής (flowchart) της πειραματικής συσκευής.

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.1, ο αντιδραστήρας αποτελεί το κεντρικό κομμάτι της πειραματικής διάταξης και γι αυτό η περιγραφή ξεκινάει από αυτόν. Όπως ειπώθηκε στην παράγραφο 2.3.5.3, υπάρχουν δύο ειδών αντιδραστήρες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην τεχνική E.I.P., ο διπλού θαλάμου και ο μονού θαλάμου. Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα της παρούσας εργασίας ήταν η τροποποίηση ενός αντιδραστήρα διπλού θαλάμου (double-chamber reactor) που ήταν ήδη διαθέσιμος στο εργαστήριο στο οποίο έγιναν οι μετρήσεις. Η αρχική μορφή του εν λόγω αντιδραστήρα παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.2. Πρόκειται για έναν σωλήνα από χαλαζία (quartz) που εσωκλείει ράβδο από YSZ, στο εσωτερικό του οποίου βρίσκεται ο δεύτερος θάλαμος. Ο αντιδραστήρας αυτός μετατράπηκε σε μονού θαλάμου (single-chamber reactor) διατηρώντας τις ίδιες εξωτερικές διαστάσεις (Εικόνα 3.3) αλλά αφαιρώντας τον εσωτερικό θάλαμο.



Εικόνα 3.2: Αρχικός αντιδραστήρας διπλού θαλάμου (*double-chamber reactor*).



Εικόνα 3.3: Σχηματική αναπαράσταση και διαστάσεις σωλήνα χαλαζία (*Quartz*) αριστερά και του πολυμερικού δακτυλίου υψηλής θερμοκρασίας δεξιά.

Εντός του αντιδραστήρα τοποθετήθηκε το σύστημα καταλύτη – ηλεκτρολύτη (αναλυτική περιγραφή της κατασκευής του παρουσιάζεται στην παράγραφο 3.2), το οποίο είχε σχήμα πελλέτας. Για την στήριξή του έγινε μια ιδιαίτερη κατασκευή. Πρόκειται για μια τετράγωνη βάση από το αδρανές υλικό «μίκρα» μέσα στο οποίο τοποθετήθηκε η πελλέτα και το σύστημα στερεώθηκε με τέσσερις βίδες στις αντίστοιχες γωνίες του τετραγώνου. Η κατασκευή αυτή

στήριξης της πελλέτας παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.4. Στην εν λόγω εικόνα φαίνεται καθαρά το λεπτό στρώμα καταλύτη το οποίο συνδέεται με σύρμα για την απομάκρυνση ή για την τροφοδοσία ηλεκτρονίων, όπως είχε αναφερθεί στην παράγραφο 2.3.5.3.



Εικόνα 3.4: Βάση στήριξης της βαμμένης με μεταλλικό καταλύτη πελλέτας από αδρανές υλικό μίκας

Στην κορυφή του αντιδραστήρα υπάρχει μια ανοξειδωτή μεταλλική κεφαλή. Αυτό το μεταλλικό περικόχλιο έχει πολλές σημαντικές χρήσεις. Καταρχάς, όσον αφορά την στήριξη της πελλέτας εντός του αντιδραστήρα, τα μεταλλικά σύρματα – ηλεκτρόδια περνούν με μεγάλη προσοχή μέσα από την κεφαλή και στηρίζονται σε αυτή. Δεύτερον, με την βοήθεια ενός πολυμερικού δακτυλίου υψηλής θερμοκρασίας (O-ring) που τοποθετείται στο σημείο επαφής του περικοχλίου με τον σωλήνα από χαλαζία, γίνεται η συνολική στήριξη του ίδιου του σωλήνα. Επιπλέον, μέσω αυτής της κεφαλής περνά κι ένας μεταλλικός φυσητήρας, ο οποίος οδηγεί το αέριο μίγμα εισόδου ακριβώς πάνω στο σύστημα ηλεκτρολύτη – καταλύτη με πίεση. Ο φυσητήρας καταλήγει σε απόσταση περίπου 1cm από την πελλέτα, ένα μήκος που κρίθηκε επαρκές για την καλή πρόσβαση του αερίου μίγματος στην διπλή επιφάνεια της πελλέτας. Μια τελευταία πολύ σπουδαία χρησιμότητα του μεταλλικού περικοχλίου είναι ότι συντελεί στην ψύξη του αντιδραστήρα. Αυτό επιτυγχάνεται με ροή νερού στο εσωτερικό του μεταλλικού περικοχλίου κατά τη διάρκεια της θέρμανσης του αντιδραστήρα, έτσι ώστε η θερμοκρασία στην περιοχή αυτή να μην υπερβαίνει τους 50°C.

Η τελική μορφή του αντιδραστήρα που μόλις περιγράφηκε παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.5.



Εικόνα 3.5: Αντιδραστήρας μονού θαλάμου συνεχούς ροής με ανάδευση με μεταλλικό φουσητήρα που κατασκευάστηκε για την μελέτη των υλικών και την λήψη ηλεκτροχημικών μετρήσεων.

Ολοκληρώνοντας την παρουσίαση του αντιδραστήρα και επιχειρώντας έναν παραλληλισμό τους χημικούς αντιδραστήρες, το παρόν σύστημα κρίνεται ότι προσεγγίζει έναν αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας και πλήρους ανάμιξης (C.S.T.R.), αφού η εισροή, η εκροή και η λήψη μετρήσεων είναι συνεχείς και εδώ όπως σε έναν CSTR.

Γύρω από τον αντιδραστήρα τοποθετήθηκε κάθετος κυλινδρικός κεραμικός φούρνος υψηλών θερμοκρασιών ($> 1350^{\circ}\text{C}$), του οποίου η θερμοκρασία μετριόταν με θερμοστοιχείο Κ συνδεδεμένο με PD ρυθμιστή θερμοκρασίας που τροφοδοτούταν από μετασχηματιστή Variac. Έτσι γινόταν έλεγχος του ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του φούρνου και του αντιδραστήρα.

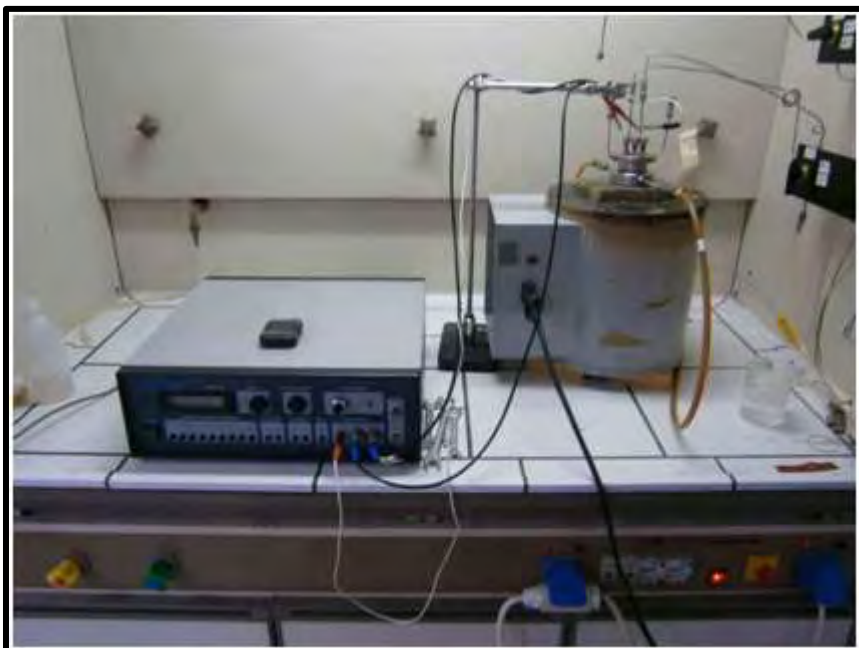
Όσον αφορά στη ροή των αερίων μιγμάτων που εισέρχονται στην τροφοδοσία του αντιδραστήρα, ξεκινούσε από τις φιάλες αερίων οι οποίες βρίσκονταν ασφαλισμένες σε ένα ξεχωριστό δωμάτιο για την ασφάλεια του χώρου του εργαστηρίου. Από εκεί δινόταν εντολή

μέσω ηλεκτρονικών συστημάτων ρύθμισης της ροής για την παροχή και την σύσταση του αέριου μίγματος. Από τις φιάλες, μέσω ενός συστήματος μειωτήρων πίεσης (σωληνώσεων) και βανών τα αέρια οδηγούνται σε μια τετράοδη βαλβίδα όπου γινόταν η τελική τους ανάμιξη και από εκεί διοχετεύονταν στον αντιδραστήρα. Ωστόσο, με την βοήθεια της τετράοδης βαλβίδας, υπήρχε η δυνατότητα παράκαμψης του αντιδραστήρα (bypass). Σε ολόκληρο το σύστημα ροής χρησιμοποιήθηκε σωλήνας από ανοξείδωτο χάλυβα διαμέτρου 1/8 inch, ενώ τα αέρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι το υδρογόνο, το διοξείδιο του άνθρακα, ο συνθετικός αέρας και ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το άζωτο και σε μία περίπτωση το ήλιο. Η δε πίεση του αντιδραστήρα ήταν πάντα στην 1atm.

Κατά την έξοδο από τον αντιδραστήρα, το αέριο μίγμα των προϊόντων κατέληγε στον απαγωγό. Ωστόσο, πριν από αυτό το τελικό στάδιο υπήρχε η δυνατότητα διοχέτευσης του μίγματος σε σύστημα ανάλυσης φασματογράφου μάζας για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση ή σε ροόμετρο φουσαλίδας για την βαθμονόμηση και την εξακρίβωση της σωστής λειτουργίας των ηλεκτρονικών ρυθμιστών ροής.

Στόχος των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν ήταν ο προσδιορισμός των ηλεκτροχημικών παραμέτρων (I_0 , α_a , α_c , E_A) του συστήματος. Όπως είχε παρουσιαστεί στο δεύτερο κεφάλαιο, στην τεχνική E.I.P επιβάλλεται μία τάση ή ένα ρεύμα που επιτρέπει την μετακίνηση ιόντων διάμεσου του στερεού ηλεκτρολύτη. Στα πειράματα της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε ποτενσιοστάτης – γαλβανοστάτης (AMEL2053) με ηλεκτρομετρική είσοδο και εξόδους που επέτρεπαν τη συνεχή καταγραφή ρεύματος και δυναμικού. Η συσκευή αυτή χρησιμοποιήθηκε αρχικά και για την μέτρηση του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (E.M.F) αλλά και μετά για την επιβολή ρεύματος ή δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς.

Η συνολική εικόνα του αντιδραστήρα περιβεβλημένου από τον κεραμικό φούρνο και συνδεδεμένου με τον ποτενσιοστάτη – γαλβανοστάτη παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.6.



Εικόνα 3.6: Σύστημα αντιδραστήρα περιβεβλημένου από τον κεραμικό φούρνο και συνδεδεμένου με τον ποτενσιοστάτη – γαλβανοστάτη.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των αντιδρώντων και των προϊόντων έγινε με τη χρήση του Φασματογράφου Μάζας (Mass Spectrometry) και συγκεκριμένα ενός Omnistar Balzer. Η λογική της φασματομετρίας μάζας είναι η παραγωγή ιόντων σε αέρια φάση από τα μόρια ενός αέριου δείγματος και στη συνέχεια ο διαχωρισμός 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 ταυτοποιούνται, προκύπτουν βασικά συμπεράσματα ως προς τη δομή της προς ανάλυση ένωσης.

3.2 Διαδικασία παρασκευής ηλεκτροδίων

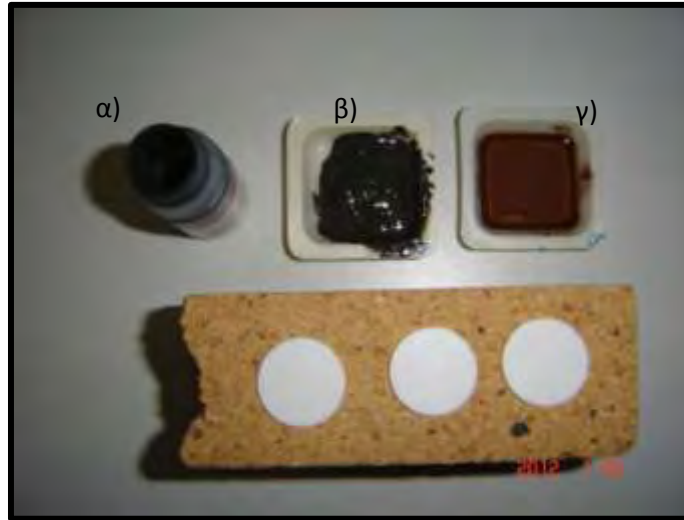
Ένα επίσης σημαντικό στάδιο σχεδιασμού του συστήματός ήταν η επιλογή του ηλεκτρολύτη και των ηλεκτροδίων. Αν και το αρχικό πλάνο ήθελε την χρήση πρωτονιακού αγωγού (περοβσκίτη), το συγκεκριμένο υλικό δεν ήταν άμεσα διαθέσιμο. Δεδομένου επίσης ότι

η μελέτη της ηλεκτροχημικής υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα είναι ακόμη σε ερευνητικό στάδιο, έγινε επιλογή εργασίας με ιοντικό αγωγό - ηλεκτρολύτη από Ζιρκονία ZrO_2 σταθεροποιημένη με 8% mol Ύττρια (Y_2O_3), ένα υλικό σταθερό το οποίο έχει μελετηθεί αρκετά. Περισσότερα στοιχεία για την YSZ υπάρχουν στην παράγραφο 2.3.3. Η πελλέτα από YSZ που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ήταν διαμέτρου 20 ± 1 mm και ύψους 1.5 ± 0.5 mm (εμπορικό προϊόν).



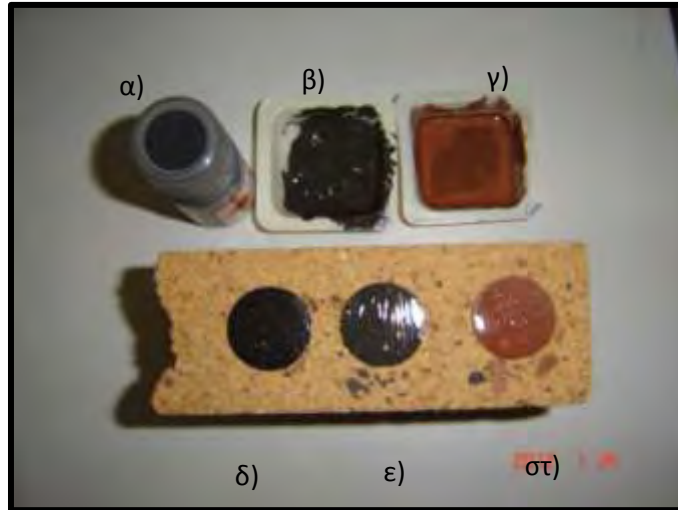
Εικόνα 3.7: Εμπορικές σκόρες καταλυτών που επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν: α) Fe, β) Co, γ) Cu.

Όσον αφορά στους καταλύτες που μελετήθηκαν στα πειράματα της παρούσας εργασίας, αυτοί ήταν ο άργυρος Ag και ο σίδηρος Fe. Και τα δύο υλικά ήταν σε μορφή σκόνης, ο σίδηρος μάλιστα ήταν νανοδομημένος, και διαλύθηκαν σε μη ρητινικό διαλύτη ελαιώδους μορφής. Η μέθοδος με την οποία εναποτέθηκαν πάνω στον ηλεκτρολύτη ήταν η επάλειψη με πινέλο. Επιπλέον, έγινε προετοιμασία συστημάτων καταλύτη – ηλεκτρολύτη και με χαλκό και κοβάλτιο, ενώ ως ηλεκτρολύτες χρησιμοποιήθηκαν η YSZ και η β'' Al_2O_3 , που έχουν παρόμοιες ιδιότητες. Στην Εικόνα 3.7 παρουσιάζονται κάποιες εμπορικές σκόρες των προαναφερθέντων μετάλλων, ενώ στην Εικόνα 3.8 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες οργανομεταλλικές πάστες που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς και η β'' Al_2O_3 .



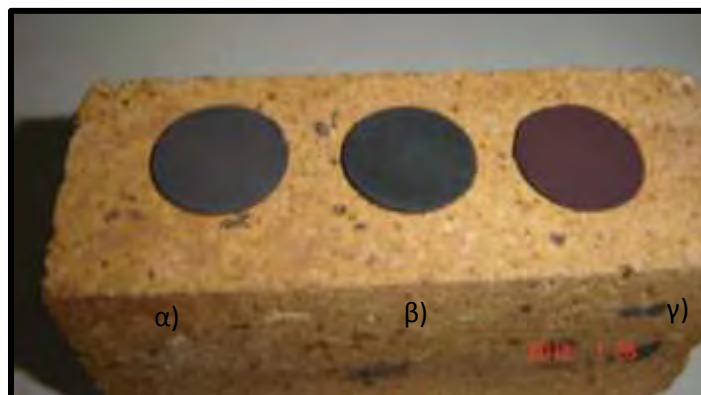
Εικόνα 3.8: Οργανομεταλλική πάστα α) σιδήρου – Fe, β) κοβαλτίου - Co, γ) χαλκού – Cu. Κάτω: Ιοντικοί αγωγοί β'' Al_2O_3 πριν την εφαρμογή οργανομεταλλικής πάστας.

Ωστόσο, υπάρχει συγκεκριμένη διαδικασία για την ολοκλήρωση της κατασκευής του συστήματος καταλύτη – ηλεκτρολύτη. Αρχικά, γίνεται επάλειψη κάθε ηλεκτρολύτη - πελλέτας YSZ ή β'' Al_2O_3 με ένα στρώμα οργανομεταλλικής πάστας με την βοήθεια πινέλου και αφήνεται να στεγνώσει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια ακολουθεί αργή θέρμανση (με βήμα $2^{\circ}C$), μέχρι τους $200^{\circ}C$ και μετά ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στο σημείο αυτό τοποθετούνται τα μεταλλικά ηλεκτρόδια (στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν σύρματα αργύρου ή χρυσού) πάνω στις αντίστοιχες περιοχές της πελλέτας και η διαδικασία της επάλειψης επαναλαμβάνεται περνώντας όμως το πινέλο πάνω και από τα μεταλλικά σύρματα έτσι ώστε να σταθεροποιηθούν πάνω στην πελλέτα. Έπειτα, η διαδικασία ξήρανσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και θέρμανσης στους $200^{\circ}C$ επαναλαμβάνεται και ακολουθεί πύρωση με ρυθμό $2^{\circ}C$. Σε αυτό το σημείο αξίζει να τονισθεί ότι στην περίπτωση του σιδήρου χρειάστηκε και τρίτο στρώμα πάστας λόγω εύκολης αποκόλλησης από την YSZ που παρουσίασε το συγκεκριμένο υλικό. Στην Εικόνα 3.9 φαίνονται οι πελλέτες μετά την επάλειψή τους με τις πάστες, ενώ στην Εικόνα 3.10 παρουσιάζονται οι ίδιες πελλέτες μετά την πύρωσή τους.



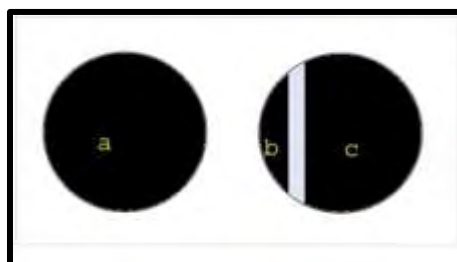
Εικόνα 3.9: Οργανομεταλλική πάστα α) σιδήρου – Fe, β) κοβαλτίου - Co, γ) χαλκού – Cu. Εφαρμογή οργανομεταλλικής πάστας δ) σιδήρου ε) κοβαλτίου, στ) χαλκού, σε ιοντικούς αγωγούς β'' Al_2O_3 . Πριν από την πύρωση.

Επιπλέον, όσον αφορά στην θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης, αυτή δεν είναι δεδομένη, αλλά διαφέρει κατά περίπτωση. Βασικό κριτήριο είναι να είναι μεγαλύτερη από την θερμοκρασία των ηλεκτροχημικών μετρήσεων. Στόχος της πύρωσης είναι η σταθεροποίηση και σωστή συγκόλληση του μεταλλικού καταλύτη που λειτουργεί ως ηλεκτρόδιο πάνω στον στερεό ηλεκτρολύτη και η ολοκλήρωση των όποιων φαινομένων συσσωμάτωσης συμβαίνουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Με αυτό τον τρόπο, δεν θα προκύπτουν περαιτέρω μεταβολές στη διεπιφάνεια καταλύτη - ηλεκτρολύτη και θα έχει ολοκληρωθεί η δημιουργία της τριεπιφάνειας αερίου – καταλύτη - ηλεκτρολύτη. Όπως διαπιστώνεται παρακάτω στην παρουσίαση των πειραμάτων, η έκταση της τριεπιφάνειας αερίου – καταλύτη – ηλεκτρολύτη επηρεάζει την πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής (I_o).



Εικόνα 3.10: Διατάξεις ηλεκτροδίων – ηλεκτρολυτών μετά την πύρωση α) σιδήρου β) κοβαλτίου γ) χαλκού, σε ιοντικούς αγωγούς β'' Al_2O_3 .

Τέλος, στην παράγραφο 2.3.5.3 είχε γίνει αναφορά στην διάταξη των ηλεκτροδίων πάνω στον στερεό ηλεκτρολύτη. Στην Εικόνα 3.11 υπάρχει μια σχηματική απεικόνιση των δύο όψεων της πελλέτας από YSZ μετά την επάλειψη με την οργανομεταλλική πάστα. Φαίνονται καθαρά τα ηλεκτρόδια εργασίας, αναφοράς και μέτρησης σύμφωνα με το αρχικό πλάνο της πειραματικής διαδικασίας. Στο κεφάλαιο 5 θα εξηγηθεί, ωστόσο, ότι προκειμένου να ελεγχθεί το σύστημα, στην πορεία των πειραμάτων έγιναν και κάποιες τροποποιήσεις ως προς την γεωμετρία των ηλεκτροδίων.



Εικόνα 3.11: Οι δύο όψεις της πελλέτας μετά την βαφή της με την πάστα. α) Ηλεκτρόδιο εργασίας β) Ηλεκτρόδιο αναφοράς γ) Ηλεκτρόδιο μέτρησης-βοηθητικό.

Κεφάλαιο 4

Θερμοδυναμική ανάλυση υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα

Εισαγωγή

Η αντίδραση της υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα μπορεί να δώσει μία πληθώρα προϊόντων τα οποία μπορεί 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 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.

Στο πρώτο μέρος του τέταρτου κεφαλαίου παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο της θερμοδυναμικής που χρησιμοποιήθηκε για την θερμοδυναμική μελέτη της υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα και δίνεται η μελέτη αυτή με πίνακες αποτελεσμάτων και διαγράμματα. Η μέθοδος που ακολουθήθηκε κάνει χρήση της σταθεράς ισορροπίας μιας αντίδρασης ως συνάρτηση με την θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Πιο αναλυτικές

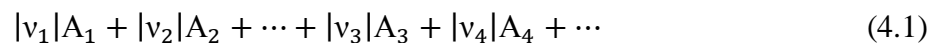
πληροφορίες για την μέθοδο που ακολουθήθηκε υπάρχουν στο παράρτημα της παρούσας εργασίας. Στο δεύτερο μέρος του κεφαλαίου γίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων της πρώτης μεθόδου με τα αποτελέσματα που εξάχθηκαν από την μέθοδο της ελαχιστοποίηση της ενέργειας Gibbs (Gibbs free energy minimization).

Υποενότητα Α

4.1 Θεωρητικό υπόβαθρο [25]

4.1.1 Η συντεταγμένη της αντίδρασης

Η γενική μορφή μιας αντίδρασης μπορεί να γραφεί:



Όπου $|v_i|$ είναι οι στοιχειομετρικοί συντελεστές και τα A_i εκφράζουν τους χημικούς τύπους. Τα v_i ονομάζονται και στοιχειομετρικοί αριθμοί. Το πρόσημό τους λαμβάνεται θετικό για τα προϊόντα και αρνητικό για τα αντιδρώντα. Οι δε στοιχειομετρικοί αριθμοί των αδρανών συστατικών που συμμετέχουν είναι μηδέν.

Για την αντίδραση που παριστάνεται με την εξίσωση (4.1) οι μεταβολές στους αριθμούς των γραμμομορίων των συστατικών που παίρνουν μέρος είναι κατ' ευθείαν ανάλογες των στοιχειομετρικών αριθμών. Με άλλα λόγια ισχύει ότι:

$$\frac{dn_1}{v_1} = \frac{dn_2}{v_2} = \frac{dn_3}{v_3} = \frac{dn_4}{v_4} = \dots = d\varepsilon \quad (4.2)$$

Αφού όλοι οι όροι είναι ίσοι, μπορούν να ταυτοποιηθούν με μία μόνο ποσότητα $d\varepsilon$, αυθαίρετα προσδιοριζόμενη να παριστάνει το ποσό της αντίδρασης.

Η γενική σχέση μεταξύ της διαφορικής μεταβολής dn_i του αριθμού των γραμμομορίων των αντιδρώντων συστατικών και του $d\varepsilon$ είναι:

$$dn_i = v_i d\varepsilon \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (4.3)$$

Η νέα αυτή μεταβλητή ε αποτελεί την συντεταγμένη της αντίδρασης και εκφράζει την έκταση ή τον βαθμό με τον οποίο η αντίδραση λαμβάνει χώρα. Ο ορισμός της ε είναι πλήρης για κάθε εφαρμογή αν προσδιοριστεί ότι είναι μηδέν στην αρχική κατάσταση του συστήματος, πριν δηλαδή την αντίδραση. Ολοκληρώνοντας της (4.3) και αθροίζοντας για όλα τα συστατικά παίρνουμε:

$$n = n_0 + v\varepsilon \quad (4.4)$$

όπου

$$n \equiv \sum n_i \quad n_0 \equiv \sum n_{i0} \quad v \equiv \sum v_i$$

Οπότε το κλάσμα y_i των γραμμομορίων των συστατικών που συμμετέχουν σχετίζεται με το ε με την σχέση:

$$y_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_{i0} + v_i \varepsilon}{n_0 + v\varepsilon} \quad (4.5)$$

Όταν δύο ή περισσότερες ανεξάρτητες αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα, αφήνουμε τον δείκτη j να είναι ο δείκτης της αντίδρασης και αντιστοιχούμε μια συντεταγμένη αντίδρασης ε_j σε κάθε αντίδραση. Οι στοιχειομετρικοί αριθμοί θα έχουν επομένως δύο δείκτες, έναν για το συστατικό i και έναν για την αντίδραση j . Έτσι το v_{ij} είναι ο στοιχειομετρικός αριθμός του συστατικού i στην αντίδραση j . Τώρα το γραμμομοριακό κλάσμα γίνεται:

$$y_i = \frac{n_{i0} + \sum_j v_{i,j} \varepsilon_j}{n_0 + \sum_j v_j \varepsilon_j} \quad (4.6)$$

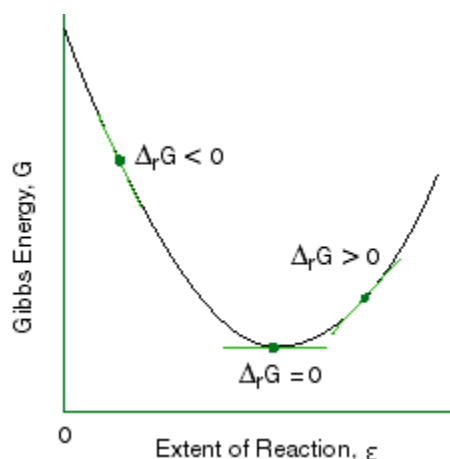
4.1.2 Χημική ισορροπία

Η ολική ενέργεια Gibbs ενός κλειστού συστήματος με σταθερή θερμοκρασία και πίεση πρέπει να μειώνεται σε μια αντιστρεπτή διαδικασία. Η συνθήκη ισορροπίας είναι:

$$(dG^t)_{T,P} = 0 \quad (4.7)$$

Έτσι, αν ένα μίγμα από χημικά συστατικά δεν είναι σε χημική ισορροπία, κάθε πραγματοποιούμενη αντίδραση είναι μη-αντιστρεπτή και αν το σύστημα διατηρείται σε σταθερά T και P , η ολική ενέργεια Gibbs πρέπει να μειώνεται. Η σημασία των παραπάνω για μια αντίδραση δίνεται στην εικόνα 4.1. Η συντεταγμένη της αντίδρασης έχει μια τιμή ισορροπίας στο ελάχιστο της καμπύλης. Η σημασία της εξίσωσης (4.7) είναι ότι μπορούν να πραγματοποιηθούν διαφορικές μετατοπίσεις της χημικής αντίδρασης στην κατάσταση ισορροπίας χωρίς να αλλάξει η ολική ενέργεια Gibbs του συστήματος.

Η κατάσταση ισορροπίας ενός κλειστού συστήματος με σταθερά T και P είναι η κατάσταση για την οποία η ολική ενέργεια Gibbs είναι ελάχιστη σε σχέση με κάθε πιθανή μεταβολή. Η Εικόνα 4.1 παριστάνει το κριτήριο αυτό για την ειδική περίπτωση μιας απλής αντίδρασης. Οι καταστάσεις ισορροπίας των συστημάτων στα οποία δύο ή περισσότερες χημικές αντιδράσεις συμβαίνουν ταυτόχρονα αντιμετωπίζονται με λίγο διαφορετικό τρόπο. Η διαδικασία συνίσταται στο να γράψουμε μια έκφραση για την ολική ενέργεια Gibbs του συστήματος και μετά να βρούμε τη σύσταση που ελαχιστοποιεί το G^t για τα δεδομένα T και P με βάση τους περιορισμούς του ισοζυγίου ύλης.



Εικόνα 4.1: Η ολική ενέργεια Gibbs σαν συνάρτηση της συντεταγμένης της αντίδρασης. [26]

Τα δύο αυτά κριτήρια ισορροπίας, τα οποία ισχύουν για κλειστά συστήματα με σταθερά T και P , δεν περιορίζονται μόνο στην εφαρμογή σε συστήματα τα οποία είναι κλειστά και προσεγγίζουν την κατάσταση ισορροπίας με σταθερά T και P . Όταν μια κατάσταση ισορροπίας επιτυγχάνεται δεν υπάρχουν παραπέρα μεταβολές και το σύστημα συνεχίζει να υπάρχει στην κατάσταση αυτή για σταθερά T και P .

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

$$\Delta G^\circ = \sum \nu_i G_i^\circ = -RT \ln K \quad (4.8)$$

Επειδή η θερμοκρασία της πρότυπης κατάστασης είναι αυτή του μίγματος ισορροπίας, οι μεταβολές των πρότυπων ιδιοτήτων της αντίδρασης, όπως η ΔG° και η ΔH° εξαρτώνται από την θερμοκρασία ισορροπίας. Η εξάρτηση της ΔG° από την T δίνεται από την σχέση:

$$\frac{d(\Delta G^\circ/RT)}{dT} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (4.9)$$

η οποία σε συνδυασμό με την (4.8) οδηγεί στην σχέση:

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (4.10)$$

Η εξίσωση (4.10) μας δίνει το αποτέλεσμα της μεταβολής της θερμοκρασίας επάνω στη σταθερά ισορροπίας K και επομένως στην παραγόμενη ισορροπία. Αν $\Delta H^\circ < 0$, δηλαδή εξώθερμη αντίδραση, η K μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αντίστροφα, η K αυξάνεται με την θερμοκρασία για μια ενδόθερμη αντίδραση.

Αν υποθέσουμε ότι η ΔH° , η μεταβολή της πρότυπης ενθαλπίας της αντίδρασης, είναι ανεξάρτητη από την θερμοκρασία, η ολοκλήρωση της (4.10) οδηγεί στο απλό αποτέλεσμα:

$$\ln \frac{K}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (4.11)$$

Η προσεγγιστική αυτή εξίσωση σημαίνει ότι το γράφημα του $\ln K$ ως προς την αντίστροφη απόλυτη θερμοκρασία είναι ευθεία γραμμή. Έτσι, η εξίσωση (4.11) παρέχει μια αρκετά ικανοποιητική σχέση για την εσωτερική ή εξωτερική επέκταση των δεδομένων της σταθεράς ισορροπίας.

Αν η πρότυπη θερμότητα είναι γνωστή σαν συνάρτηση της T , η εξίσωση (4.10) μπορεί να ολοκληρωθεί με αυστηρότητα:

$$\ln K = \int \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT + I \quad (4.12)$$

όπου I είναι η σταθερά ολοκλήρωσης. Η γενική έκφραση της ΔH° δίνεται από την σχέση:

$$\Delta H^\circ = J + \int \Delta C_p^\circ dT \quad (4.13)$$

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

$$\frac{\Delta H^o}{R} = \frac{J}{R} + (\Delta A)T + \frac{\Delta B}{2}T^2 + \frac{\Delta C}{3}T^3 - \frac{\Delta D}{T} \quad (4.14)$$

Αντικαθιστώντας αυτή την εξίσωση στην (4.12) και ολοκληρώνοντας έχουμε:

$$\ln K = \frac{-J}{RT} + \Delta A \ln T + \frac{\Delta B}{2}T + \frac{\Delta C}{6}T^2 + \frac{\Delta D}{2T^2} + I \quad (4.15)$$

Για την θερμοδυναμική ανάλυση των περιπτώσεων που ακολουθούν χρησιμοποιήθηκαν οι σχέσεις (4.8), (4.14) και (4.15). Οι πίνακες από τους οποίους πάρθηκαν οι τιμές για τα A, B, C, D, ΔH και ΔG είναι οι πίνακες 4.1, 4.4 και 15.1 των τόμων «Εισαγωγή στη Θερμοδυναμική» των J. M. Smith και H. C. Van Ness, τέταρτη έκδοση.

4.2 Θερμοδυναμική ανάλυση υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα

Τα K κάθε αντίδρασης που παρουσιάζεται παρακάτω υπολογίστηκαν με τρία υπολογιστικά εργαλεία για να γίνει σύγκριση της ακρίβειας των αποτελεσμάτων. Τα εργαλεία αυτά είναι το OriginLab, το Excel και η γλώσσα προγραμματισμού C. Τα αποτελέσματα δίνονται σε συγκεντρωτικούς πίνακες στους οποίους η θερμοκρασία αναφέρεται πάντα σε τιμές της κλίμακας Kelvin. Στην συνέχεια υπολογίστηκε η έκταση κάθε αντίδρασης σε κάθε εξεταζόμενη θερμοκρασία και από εκεί τα τελικά γραμμομοριακά κλάσματα αντιδρώντων και προϊόντων. Αναλυτικά ο τρόπος υπολογισμού δίνεται στο Παράρτημα A της παρούσας εργασίας.



Η αντίδραση παραγωγής του μονοξειδίου είναι ενδόθερμη αντίδραση ($\Delta H_{298}^\circ > 0$) και κατά συνέπεια η K πρέπει να αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι τιμές των K για τις θερμοκρασίες 673-973 K. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν την θεωρία.

$$\Delta A = -1.86$$

$$\Delta B = 0.54 \times 10^{-3}$$

$$\Delta C = 0$$

$$\Delta D = 1.164 \times 10^5$$

$$\Delta H_{298}^\circ = 41166 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = 28618 \text{ J/mol}$$

Με χρήση των σχέσεων (4.8), (4.14) και (4.15) οδηγούμαστε στην τελική έκφραση $K - T$:

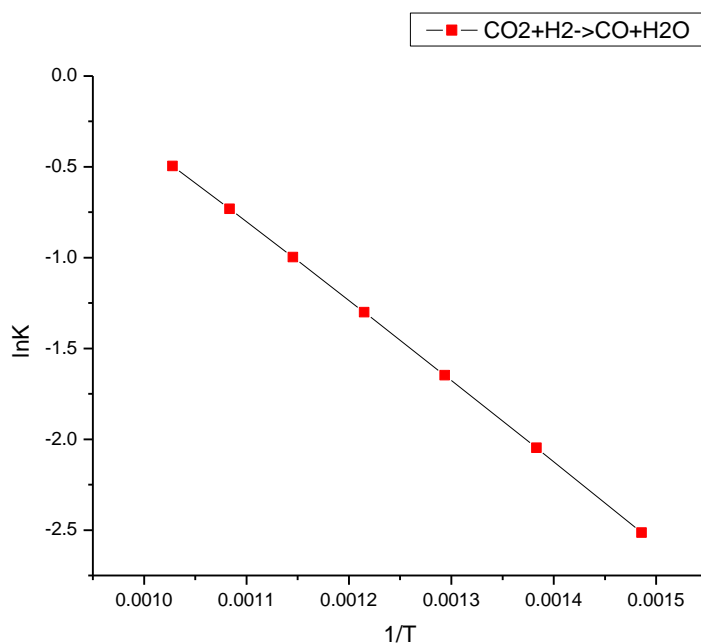
$$\ln K = -\frac{5932.5158}{T} - 1.86 \ln T + (0.27 \times 10^{-3})T + \frac{58200}{T^2} + 17.986$$

Πίνακας των K :

Πίνακας 4.1: Σταθερές ισορροπίας της αντίδρασης $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$.

T	K Origin	K Excel	K C
673	0.0720301672138555	0.08094616	0.08094624391
723	0.115555027380097	0.129058508	0.12905843405
773	0.173414155485366	0.192639584	0.19264040779
823	0.246506739313012	0.272544179	0.27254541996
873	0.335116899732539	0.368966318	0.36896628783
923	0.438983891719373	0.481524283	0.48152361706
973	0.557402260761824	0.609374289	0.60937587581

Το διάγραμμα των σταθερών ισορροπίας ως συνάρτηση της αντίστροφης θερμοκρασίας είναι:

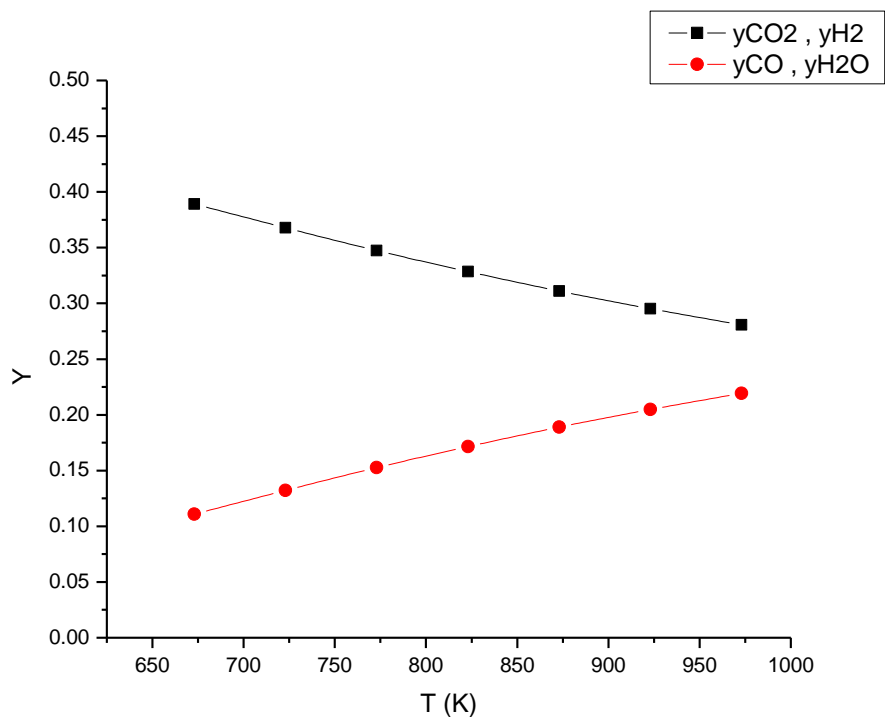


Εικόνα 4.2: Σταθερές ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας για την αντίδραση $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$.

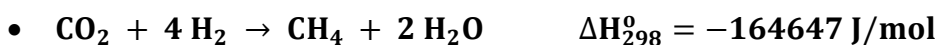
Πίνακας γραμμομοριακών κλασμάτων:

Πίνακας 4.2: Γραμμομοριακά κλάσματα της αντίδρασης $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$.

T	yCO ₂ = yH ₂	yCO = yH ₂ O
673	0.389253328	0.110746672
723	0.367850719	0.132149281
773	0.347485684	0.152514316
823	0.328502414	0.171497586
873	0.311056319	0.188943681
923	0.295173495	0.204826505
973	0.280800232	0.219199768



Εικόνα 4.3: Γραμμομοριακά κλάσματα συναρτήσει της θερμοκρασίας για την αντίδραση $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$.



Η αντίδραση παραγωγής μεθανίου από υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα είναι εξώθερμη αντίδραση ($\Delta H_{298}^{\circ} < 0$). Σε αντίθεση λοιπόν με την προηγούμενη περίπτωση που εξετάσαμε, η K πρέπει να μειώνεται, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τα παρακάτω αποτελέσματα.

$$\Delta A = -9.811$$

$$\Delta B = 9.248 \times 10^{-3}$$

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

$$\Delta D = 1.067 \times 10^5$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -164647 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -113245 \text{ J/mol}$$

Με χρήση των σχέσεων (4.8), (4.14) και (4.15) οδηγούμαστε στην τελική έκφραση $K - T$:

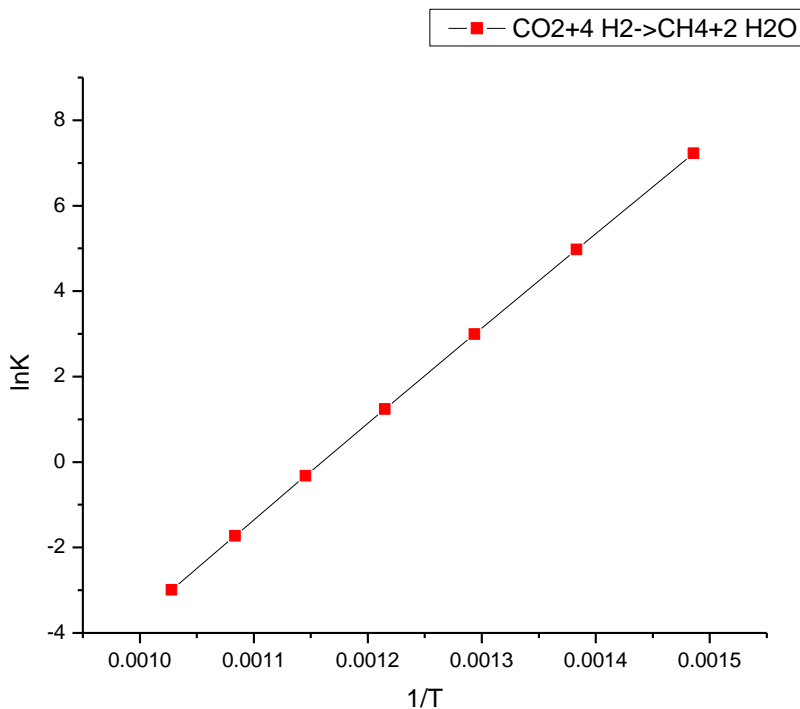
$$\ln K = -\frac{16912.48277}{T} - 9.811 \ln T + (4.624 \times 10^{-3})T - (0.361 \times 10^{-6})T^2 + \frac{53350}{T^2} + 42.914$$

Πίνακας των K :

Πίνακας 4.3: Σταθερές ισορροπίας της αντίδρασης $CO_2 + 4 H_2 \rightarrow CH_4 + 2 H_2O$.

T	K Origin	K Excel	K C
673	1371.26553380276	1369.674578	1612.72407459
723	144.426660083743	144.2623977	174.192324147
773	19.9865801493507	19.9643399	24.7657091302
823	3.46525082511548	3.461485927	4.41933839281
873	0.725421410263174	0.724653561	0.9539061382
923	0.178091303980011	0.177908082	0.24190020836
973	0.0500905783483055	0.050040616	0.07040647821

Το διάγραμμα των σταθερών ισορροπίας ως συνάρτηση της αντίστροφης θερμοκρασίας είναι:

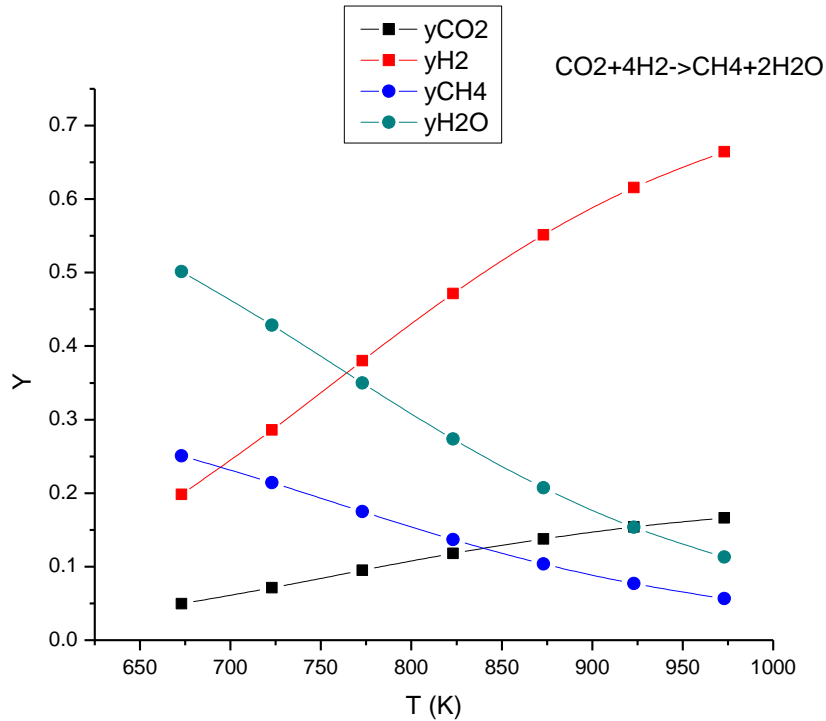


Εικόνα 4.4: Σταθερές ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας για την αντίδραση $CO_2 + 4 H_2 \rightarrow CH_4 + 2 H_2O$.

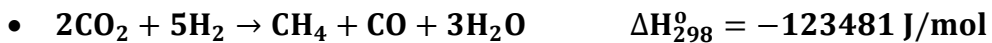
Πίνακας γραμμομοριακών κλασμάτων:

Πίνακας 4.4: Γραμμομοριακά κλάσματα της αντίδρασης $CO_2 + 4 H_2 \rightarrow CH_4 + 2 H_2O$.

T	yCO2	yH2	yCH4	yH2O
673	0.049572	0.198287	0.250714	0.501428
723	0.071462	0.285848	0.21423	0.42846
773	0.095049	0.380195	0.174919	0.349837
823	0.117853	0.471413	0.136911	0.273822
873	0.137813	0.551253	0.103645	0.207289
923	0.153899	0.615594	0.076836	0.153671
973	0.166105	0.664419	0.056492	0.112984



Εικόνα 4.5: Γραμμομοριακά κλάσματα συναρτήσει της θερμοκρασίας για την αντίδραση $CO_2 + 4 H_2 \rightarrow CH_4 + 2 H_2O$



Η αντίδραση κατά την οποία έχουμε παραγωγή και μεθανίου και μονοξειδίου του άνθρακα από την υδρογόνωση του διοξειδίου, ισχύει ότι ($\Delta H_{298}^{\circ} < 0$), άρα μιλάμε και πάλι για μια εξώθερμη αντίδραση. Αυτό διαπιστώνεται και στον πίνακα 4.5 στο οποίο φαίνεται ότι η σταθερά ισορροπίας μειώνεται.

$$\Delta A = -11.671$$

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

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

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

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

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

Με χρήση των σχέσεων (4.8), (4.14) και (4.15) οδηγούμαστε στην τελική έκφραση $K - T$:

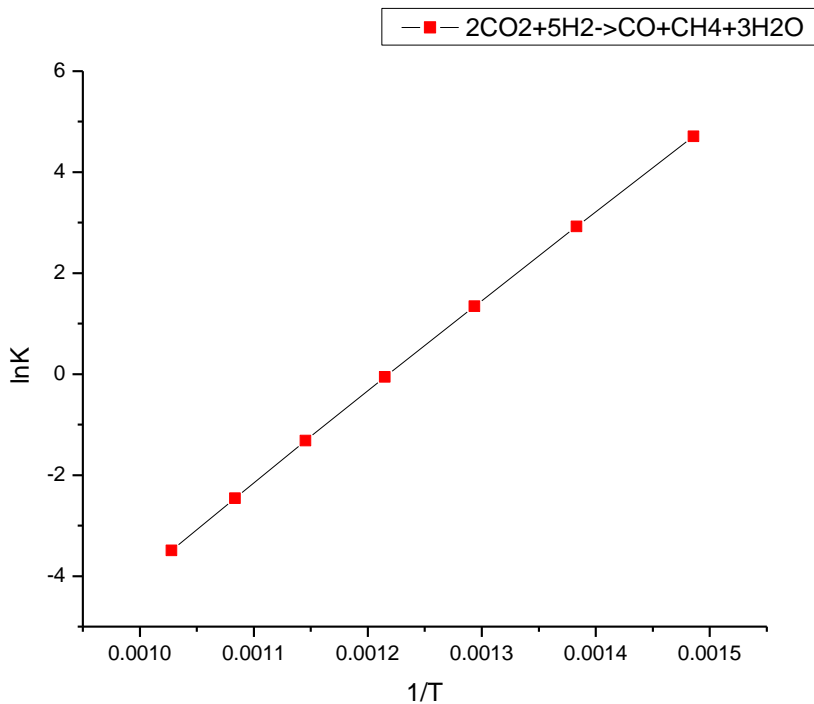
$$\ln K = -\frac{11040.1104}{T} - 11.671 \ln T + (4.894 \times 10^{-3})T - (0.361 \times 10^{-6})T^2 + \frac{111550}{T^2} + 60.9263$$

Πίνακας των K (αν θεωρήσουμε ολόκληρη την αντίδραση) :

T	K Origin	K Excel	K C
673	110.884070709348	110.8698976	130.543956309
723	18.6202432319402	18.61828982	22.4812133902
773	3.84623091688302	3.845922125	4.77082859759
823	0.943458744752128	0.94340784	1.20445839359
873	0.26737968936851	0.267372756	0.35195920675
923	0.0856667368386292	0.085667062	0.11648182811
973	0.0304923913717899	0.030493465	0.04290400932

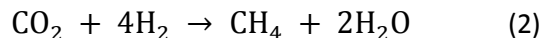
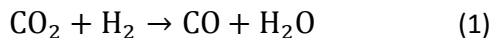
Πίνακας 4.5: Σταθερές ισορροπίας της αντίδρασης $2CO_2 + 5H_2 \rightarrow CH_4 + CO + 3H_2O$

Το διάγραμμα των σταθερών ισορροπίας ως συνάρτηση της αντίστροφης θερμοκρασίας είναι:



Εικόνα 4.6: Σταθερές ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας για την αντίδραση $2CO_2 + 5H_2 \rightarrow CH_4 + CO + 3H_2O$.

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

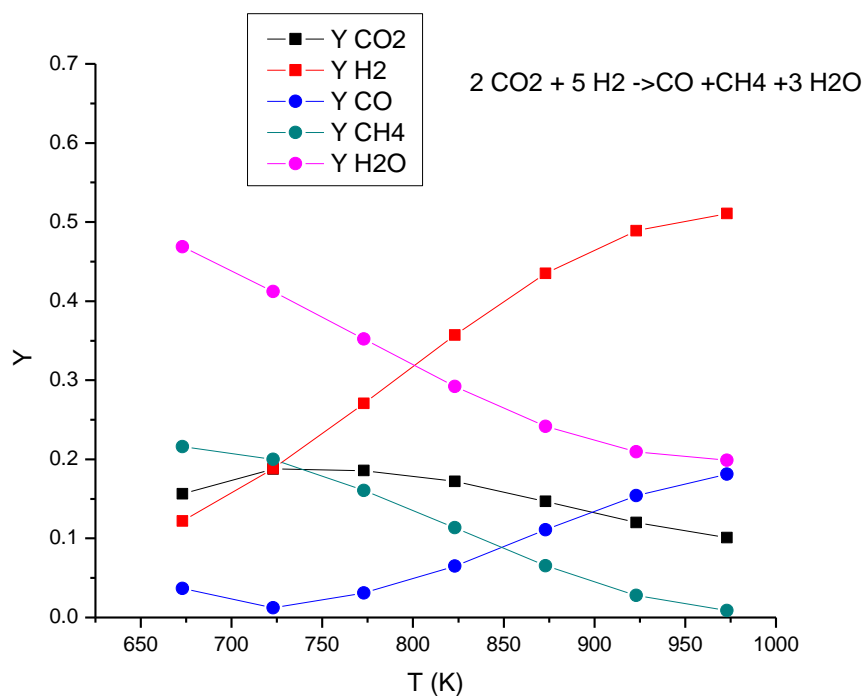
$$\Delta H_{298}^{\circ} = -164647 + 41166 = -123481 \text{ J/mol}$$

Δεδομένου ότι οι δύο επιμέρους αντιδράσεις έχουν ήδη μελετηθεί, επιλέγουμε να τις χρησιμοποιήσουμε για την μελέτη της συνολικής αντίδρασης.

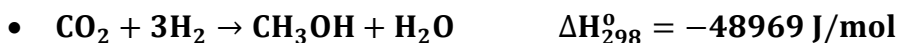
Πίνακας γραμμομοριακών κλασμάτων:

T	yCO ₂	yH ₂	yCO	yCH ₄	yH ₂ O
673	0.156363926	0.122000319	0.036763352	0.21603635	0.468836052
723	0.187661455	0.188081337	0.012422522	0.199804055	0.412030631
773	0.185846386	0.270484997	0.031081336	0.160501982	0.352085299
823	0.172013604	0.357192946	0.065022264	0.113582974	0.292188212
873	0.146664513	0.435228558	0.111048296	0.065336779	0.241721854
923	0.119873341	0.488992762	0.153950543	0.02774427	0.209439083
973	0.100761291	0.510711555	0.181228762	0.008689876	0.198608515

Πίνακας 4.6: Γραμμομοριακά κλάσματα της αντίδρασης $2CO_2 + 5H_2 \rightarrow CH_4 + CO + 3H_2O$.



Εικόνα 4.7: Γραμμομοριακά κλάσματα συναρτήσει της θερμοκρασίας για την αντίδραση $2CO_2 + 5H_2 \rightarrow CH_4 + CO + 3H_2O$



Η αντίδραση παραγωγής της μεθανόλης, όπως είχε αναφερθεί και στο δεύτερο κεφάλαιο, έχει συγκεντρώσει μεγάλο ερευνητικό και εμπορικό ενδιαφέρον. Θερμοδυναμικά, πρόκειται για μια εξώθερμη αντίδραση ($\Delta H_{298}^\circ < 0$), στην οποία, με αύξηση της θερμοκρασίας η σταθερά ισορροπίας μειώνεται.

$$\Delta A = -9.523$$

$$\Delta B = 11.523 \times 10^{-3}$$

$$\Delta C = -3.45 \times 10^{-6}$$

$$\Delta D = 1.029 \times 10^5$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -48969 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_{298}^\circ = 3827 \text{ J/mol}$$

Με χρήση των σχέσεων (4.8), (4.14) και (4.15) οδηγούμαστε στην τελική έκφραση $K - T$:

$$\ln K = \frac{3179.74978}{T} - 9.523 \ln T + (5.6775 \times 10^{-3})T - (0.575 \times 10^{-6})T^2 + \frac{51450}{T^2} + 39.828705$$

Πίνακας των K :

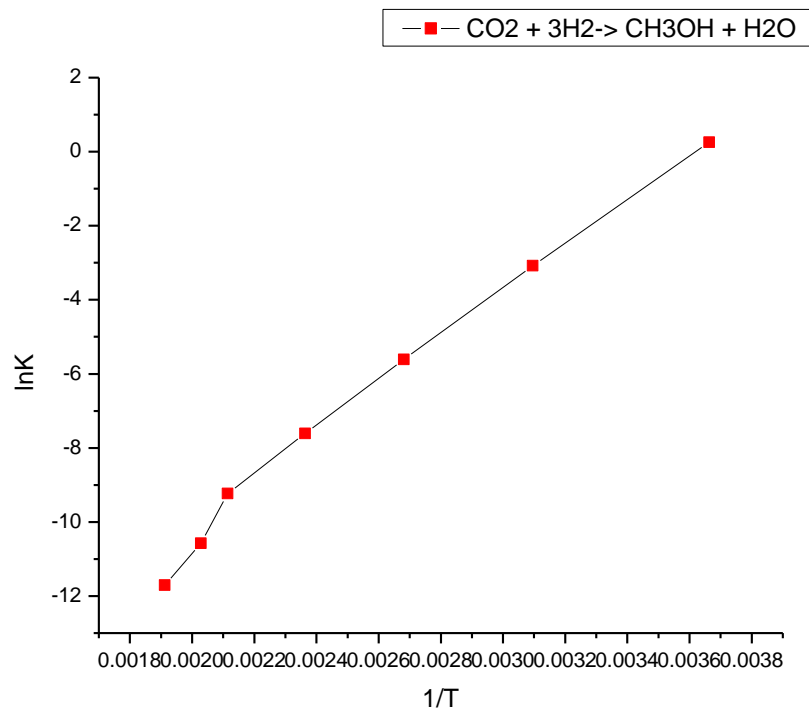
Πίνακας 4.7: Σταθερές ισορροπίας της αντίδρασης $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

T	K Origin	K Excel	K C
273	1.28992	1.293269565	1.3467711676
323	0.04594	0.046044104	0.04879194701
373	0.00359	0.003649537	0.003887846
423	4.72705E-4	0.00049371	0.00052407801
473	9.00572E-5	9.75348E-05	10.244955e-5
523	2.25154E-5	2.5506E-05	2.63577e-5
573	6.92511E-6	8.27068E-06	8.36645e-6
623	2.50535E-6	3.17791E-06	3.13268e-6
673	1.03223E-6	1.40042E-06	1.33969e-6
723	4.72883E-7	6.90835E-07	6.38873096e-7

773	2.36539E-7	3.74554E-07	3.33611065e-7
823	1.2738E-7	2.20032E-07	1.8809099e-7
873	7.30318E-8	1.38486E-07	1.13228266e-7
923	4.4183E-8	9.25458E-08	7.2131139e-8
973	2.8001E-8	6.51852E-08	4.82741315e-8

Λόγω πολύ μικρών K επιλέγουμε να δουλέψουμε στην περιοχή 273-573 K.

Το διάγραμμα των σταθερών ισορροπίας ως συνάρτηση της αντίστροφης θερμοκρασίας είναι:

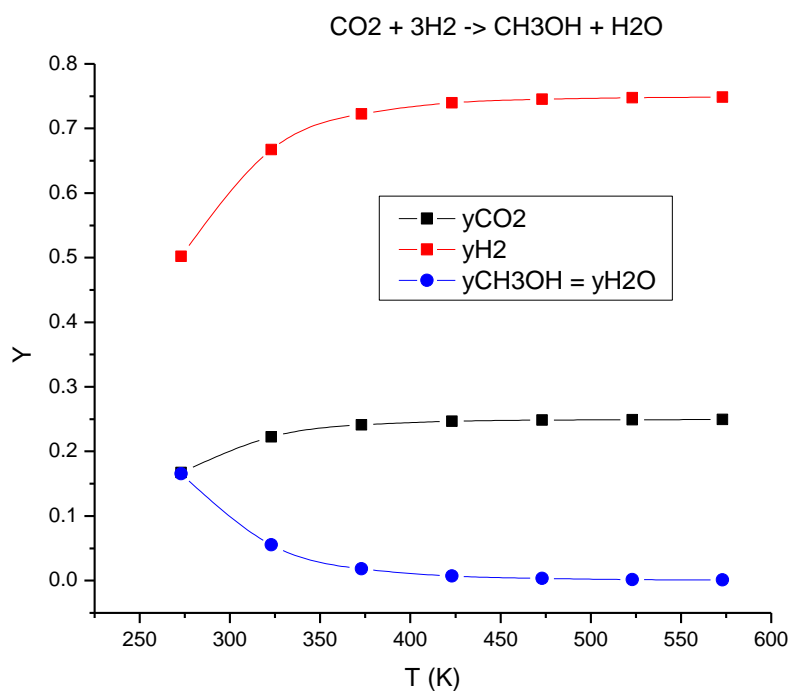


Εικόνα 4.8: Σταθερές ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας για την αντίδραση $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$.

Πίνακας γραμμομοριακών κλασμάτων:

Πίνακας 4.8: Γραμμομοριακά κλάσματα της αντίδρασης $CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$.

T	yCO ₂	yH ₂	yCH ₃ OH = yH ₂ O
273	0.16730987	0.50193	0.165380265
323	0.22242269	0.667268	0.055154611
373	0.24089237	0.722677	0.018215267
423	0.24649273	0.739478	0.007014546
473	0.24841628	0.745249	0.003167439
523	0.24918523	0.747556	0.001629544
573	0.24953476	0.748604	0.000930478



Εικόνα 4.9: Γραμμομοριακά κλάσματα συναρτήσει της θερμοκρασίας για την αντίδραση $CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$.



Τέλος, εξετάζουμε την αντίδραση υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα από την οποία παράγονται μεθανόλη και μονοξείδιο του άνθρακα. Είναι και αυτή εξώθερμη αντίδραση ($\Delta H_{298}^{\circ} < 0$), το οποίο και πάλι παρουσιάζει στον πίνακα 4.9.

$$\Delta A = -11.383$$

$$\Delta B = 11.895 \times 10^{-3}$$

$$\Delta C = -3.45 \times 10^{-6}$$

$$\Delta D = 2.193 \times 10^5$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -7803 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = 32445 \text{ J/mol}$$

Με χρήση των σχέσεων (4.8), (4.14) και (4.15) οδηγούμαστε στην τελική έκφραση $K - T$:

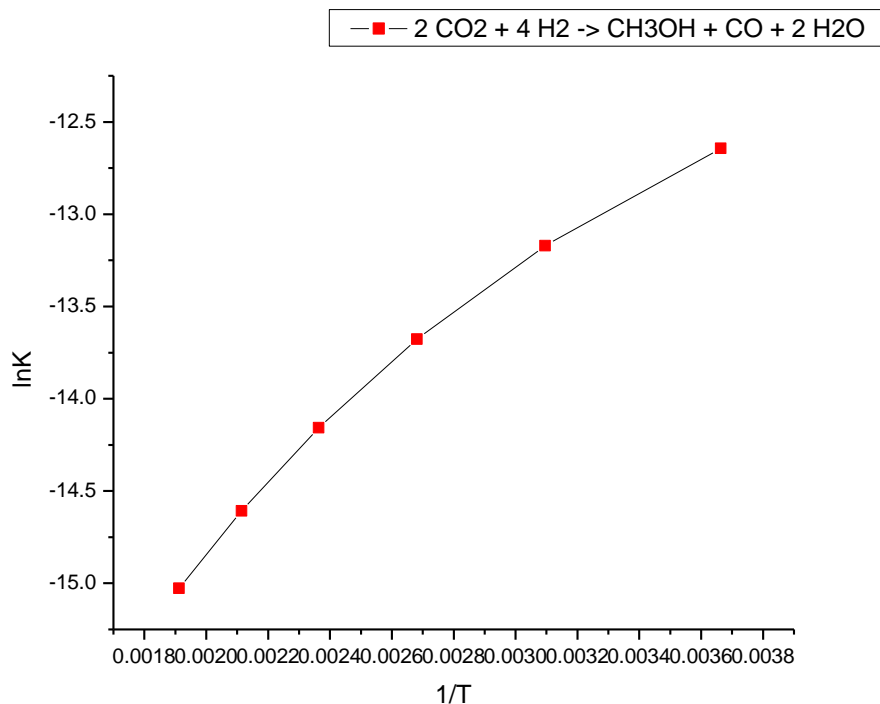
$$\ln K = \frac{-2692.62533}{T} - 11.383 \ln T + (5.9475 \times 10^{-3})T - (0.575 \times 10^{-6})T^2 + \frac{109650}{T^2} + 58.02$$

Πίνακας των K (αν θεωρήσουμε ολόκληρη την αντίδραση) :

Πίνακας 4.9: Σταθερές ισορροπίας της αντίδρασης $2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$.

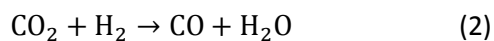
T	K Origin	K Excel	K C
273	3.22796E-6	2.70089E-06	0.00000282082
323	1.90455E-6	1.59374E-06	0.00000169309
373	1.14784E-6	9.57304E-07	0.00000104102
423	7.10668E-7	5.89396E-07	6.59456385e-7
473	4.53164E-7	3.7317E-07	4.31482018e-7
523	2.97722E-7	2.43165E-07	2.91711657e-7

Το διάγραμμα των σταθερών ισορροπίας ως συνάρτηση της αντίστροφης θερμοκρασίας είναι:



Εικόνα 4.10: Σταθερές ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας για την αντίδραση $2CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_3OH + CO + 2H_2O$.

Όπως και σε προηγούμενη περίπτωση, 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

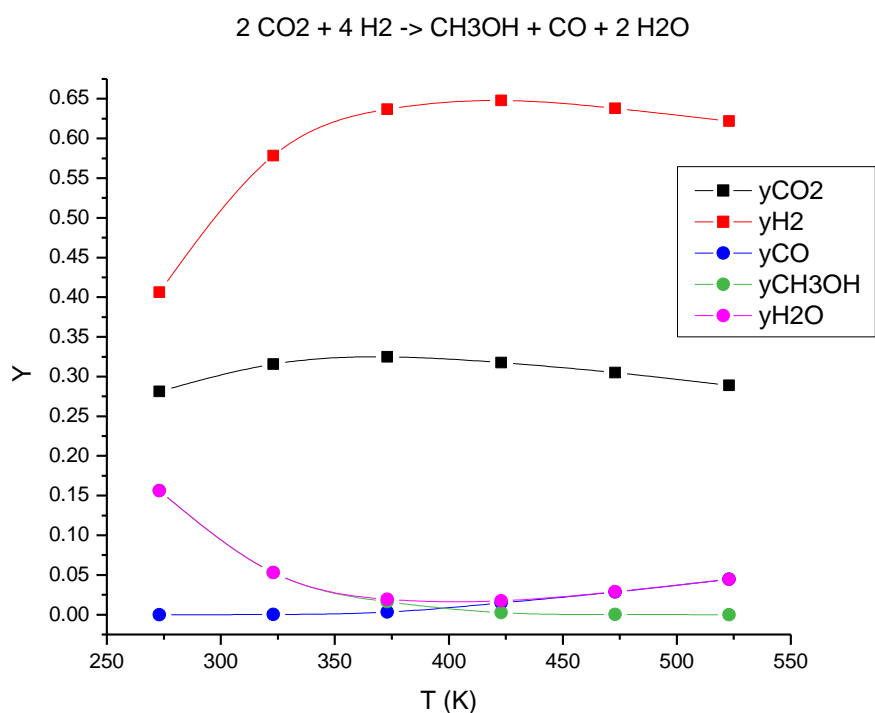
$$\Delta H_{298}^{\circ} = -48969 + 41166 = -7803 \text{ J/mol}$$

Δεδομένου ότι οι δύο επιμέρους αντιδράσεις έχουν ήδη μελετηθεί, επιλέγουμε να τις χρησιμοποιήσουμε για την μελέτη της συνολικής αντίδρασης.

Πίνακας γραμμομοριακών κλασμάτων:

Πίνακας 4.10: Γραμμομοριακά κλάσματα της αντίδρασης $2 CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_3OH + CO + 2 H_2O$

T	yCO ₂	yH ₂	yCO	yCH ₃ OH	yH ₂ O
273	0.281266	0.406337	0.00000153	0.156197	0.156198
323	0.315562	0.57829	0.000119	0.052955	0.053074
373	0.32486	0.636714	0.003104	0.016109	0.019213
423	0.317608	0.647669	0.014908	0.002454	0.017361
473	0.304762	0.637738	0.028482	0.000268	0.02875
523	0.28875	0.62203	0.04457	3.97E-05	0.04461



Εικόνα 4.11: Γραμμομοριακά κλάσματα συναρτήσει της θερμοκρασίας για την αντίδραση $2 CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_3OH + CO + 2 H_2O$.

Υποενότητα Β:

Σύγκριση των ανωτέρω αποτελεσμάτων με τα αποτελέσματα της μεθόδου της ελαχιστοποίησης της ενέργειας Gibbs.

Όταν η σύνθεση ενός μείγματος ισορροπίας καθορίζεται από έναν αριθμό ταυτόχρονων αντιδράσεων, οι υπολογισμοί που βασίζονται στις σταθερές ισορροπίας γίνονται πολύπλοκες και δύσκολες. Μια εναλλακτική προσέγγιση πιο άμεση και πιο γενικευμένη είναι εκείνη που βασίζεται στην ελαχιστοποίηση της συνολικής ενέργειας Gibbs σύμφωνα με την εξίσωση (4.7). Σε αυτήν την περίπτωση όμως, περιοριζόμαστε στην αέρια φάση και το πρόβλημα προς επεξεργασία είναι να βρεθεί η σύνθεση ισορροπίας για δεδομένη T και P και για δεδομένη αρχική τροφοδοσία.

Η αναλυτική μεθοδολογία της ελαχιστοποίησης της ενέργειας Gibbs εξηγείται παρακάτω [27] :

1. Διατυπώνουμε τις περιοριστικές εξισώσεις της ισορροπίας του υλικού, με βάση τη διατήρηση του συνολικού αριθμού των ατόμων του κάθε στοιχείου σε ένα σύστημα που αποτελείται από w στοιχεία. Έστω k εντοπισμό ένα συγκεκριμένου άτομο, και A_k ο συνολικός αριθμός των ατομικών μαζών του k-οστού στοιχείου στην τροφοδοσία. Επιπλέον, έστω α_{ik} ο αριθμός των ατόμων του k-οστού στοιχείου που υπάρχει σε κάθε μόριο των χημικών ειδών i. Το ισοζύγιο μάζας για το στοιχείο k είναι:

$$\sum_i n_i \alpha_{ik} = A_k \quad (k=1, 2, \dots, w) \quad (4.16)$$

ή

$$\sum_i n_i \alpha_{ik} - A_k = 0 \quad (k=1, 2, \dots, w)$$

2. Πολλαπλασιάζουμε κάθε ισοζύγιο στοιχείων με λ_k , έναν πολλαπλασιαστή Lagrange:

$$\lambda_k (\sum_i n_i \alpha_{ik} - A_k) = 0 \quad (k=1, 2, \dots, w)$$

Αν προσθέσουμε και τις k εξισώσεις, έχουμε:

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

3. Δημιουργούμε μια συνάρτηση F προσθέτοντας το παραπάνω άθροισμα με το G^t :

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

Η συνάρτηση F είναι πανομοιότυπη με την G^t , επειδή ο αθροιστικός όρος είναι μηδέν. Ωστόσο, οι μερικές παράγωγοι της F και της G^t ως προς το n_i είναι διαφορετικές, επειδή η συνάρτηση F περιέχει και τους περιορισμούς των ισοζυγίων μάζας.

4. Η ελάχιστη τιμή και της F και της G^t βρίσκεται θέτοντας τις μερικές παραγώγους της F ως προς n_i ίσες με μηδέν:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial G^t}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} + \sum_k \lambda_k \alpha_{ik} = 0$$

Ο πρώτος όρος στα δεξιά αποτελεί τον ορισμό του χημικού δυναμικού. Επομένως,

$$\mu_i + \sum_k \lambda_k \alpha_{ik} = 0 \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (4.17)$$

Όμως, το χημικό δυναμικό δίνεται και από την εξίσωση $\mu_i = G_i^\circ + RT \ln \hat{a}_i$. Για αντιδράσεις στην αέρια φάση και πρότυπες συνθήκες όπως τα καθαρά ιδανικά αέρια σε P° , αυτή η εξίσωση γίνεται:

$$\mu_i = G_i^o + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{p^o}$$

Αν το G_i^o τεθεί αυθαίρετα ίσο με μηδέν για όλα τα στοιχεία στις πρότυπες συνθήκες τους, τότε για ενώσεις $G_i^o = \Delta G_{f_i}^o$ είναι η πρότυπη μεταβολή της ενέργειας Gibbs του σχηματισμού των ειδών i . Επιπλέον, η πτητικότητα παραλείπεται και μπαίνει στην θέση της ο συντελεστής πτητικότητας $\hat{f}_i = y_i \hat{\phi}_i P$. Μετά από αυτές τις αντικαταστάσεις, οι εξίσωση για το μ_i γίνεται:

$$\mu_i = \Delta G_{f_i}^o + RT \ln \frac{y_i \hat{\phi}_i P}{p^o}$$

Συνδυάζοντας την παραπάνω με την (4.17) προκύπτει:

$$\Delta G_{f_i}^o + RT \ln \frac{y_i \hat{\phi}_i P}{p^o} + \sum_k \lambda_k \alpha_{ik} = 0 \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (4.18)$$

Αν το είδος I είναι στοιχείο, τότε $\Delta G_{f_i}^o$ είναι μηδέν. Υπάρχουν N εξισώσεις ισορροπίας (τύπου (4.18)), μία για κάθε χημικό είδος και υπάρχουν w εξισώσεις ισοζυγίου μάζας (τύπου (4.16)), μία για κάθε στοιχείο – στο σύνολο $N + w$ εξισώσεις. Οι άγνωστοι σε αυτές τις εξισώσεις είναι n_i (σημειώνουμε ότι $y_i = n_i / \sum_i n_i$), από τους οποίους είναι οι N και οι λ_k , από τους οποίους υπάρχουν σύνολο $w - a$ από τους $N + w$ αγνώστους. Επομένως, ο αριθμός των εξισώσεων είναι αρκετός για τον προσδιορισμό όλων των αγνώστων.

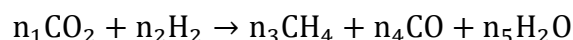
Η εξίσωση (4.18) προέρχεται από την υπόθεση ότι τα $\hat{\phi}_i$ είναι γνωστά. Αν η φάση είναι ιδανικού αερίου τότε κάθε $\hat{\phi}_i$ είναι ίσο με τη μονάδα. Αν η φάση είναι ιδανικό διάλυμα, κάθε $\hat{\phi}_i$ γίνεται ϕ_i και τουλάχιστον μπορεί να προσδιοριστεί. Για πραγματικά αέρια κάθε ϕ_i είναι συνάρτηση των y_i , των ποσοτήτων δηλαδή που θέλουμε να υπολογίσουμε. Επομένως, χρειάζεται μια επαναληπτική διαδικασία, η οποία ξεκινάει με το κάθε ϕ_i να τίθεται ίσο με το μηδέν. Η λύση των εξισώσεων παρέχει ένα πρώτο σετ από y_i . Για χαμηλές πιέσεις ή υψηλές θερμοκρασίες αυτά τα αποτελέσματα συνήθως επαρκούν. Όταν όμως δεν συμβαίνει αυτό, μια εξίσωση κατάστασης με τα πρωταρχικά y_i δίνει ένα καινούριο και πιο σωστό σετ από $\hat{\phi}_i$ για να χρησιμοποιηθούν στην (4.18). Έτσι καθορίζεται ένα καινούριο σετ από y_i . Αυτή η διαδικασία

επαναλαμβάνεται μέχρι οι τιμές να συγκλίνουν. Όλοι αυτοί οι υπολογισμοί είναι κατάλληλοι για λύση με υπολογιστή.

Σε αυτή την διαδικασία δεν τίθεται ποτέ θέμα για το τι χημικές αντιδράσεις συμμετέχουν άμεσα στις αντιδράσεις. Ωστόσο, η επιλογή ενός σετ από είδη είναι απόλυτα ισοδύναμη με την επιλογή ενός σετ ανεξάρτητων αντιδράσεων ανάμεσα στα είδη. Σε κάθε περίπτωση, πρέπει πάντα να θεωρείται ένα σύνολο από είδη ή ένα ισοδύναμο σύνολο από ανεξάρτητες εξισώσεις και διαφορετικές υποθέσεις δίνουν διαφορετικά αποτελέσματα.

Για να κάνουμε σύγκριση των δύο μεθόδων θερμοδυναμικής ανάλυσης, με την μέθοδο των σταθερών ισορροπίας και την μέθοδο της ελαχιστοποίησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, επιλέξαμε την αντίδραση $2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + 3\text{H}_2\text{O}$ για μελέτη και με τους δύο τρόπους. Η μελέτη με την μέθοδο της σταθεράς ισορροπίας παρουσιάστηκε στην πρώτη υποενότητα του κεφαλαίου. Παρακάτω δίνεται αναλυτικά ο τρόπος υπολογισμού των συστάσεων ισορροπίας μέσω της μεθόδου της ελαχιστοποίησης της ενέργειας Gibbs που περιγράφηκε προηγουμένως.

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 είναι 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 δίνονται 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	$\alpha_{CO_2,C} = 1$	$\alpha_{CO_2,O} = 2$	$\alpha_{CO_2,H} = 0$
H_2	$\alpha_{H_2,C} = 0$	$\alpha_{H_2,O} = 0$	$\alpha_{H_2,H} = 2$
CH_4	$\alpha_{CH_4,C} = 1$	$\alpha_{CH_4,O} = 0$	$\alpha_{CH_4,H} = 4$
CO	$\alpha_{CO,C} = 1$	$\alpha_{CO,O} = 1$	$\alpha_{CO,H} = 0$
H_2O	$\alpha_{H_2O,C} = 0$	$\alpha_{H_2O,O} = 1$	$\alpha_{H_2O,H} = 2$

Αν υποθέσουμε ότι η αντίδραση γίνεται σε ατμοσφαιρική πίεση και στους 800 Kelvin και ότι τα αέρια είναι ιδανικά τότε η εξίσωση (4.18) γράφεται

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

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

CO_2 (1):

$$\frac{\Delta G_{f1}^0}{RT} + \ln \frac{n_1}{\sum_i n_i} + \frac{\lambda_C}{RT} + 2 \frac{\lambda_O}{RT} = 0$$

H_2 (2):

$$\ln \frac{n_2}{\sum_i n_i} + 2 \frac{\lambda_H}{RT} = 0$$

CH_4 (3):

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

CO (4):

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

H₂O (5):

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

Τα ισοζύγια των τριών στοιχείων γράφονται :

$$\text{C: } n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} = 2$$

$$\text{O: } n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}} = 4$$

$$\text{H: } n_{\text{CH}_4} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} = 10$$

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

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

Αν θεωρήσουμε ότι

$$y_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

τότε προκύπτει ένα σύστημα 8×8 , η λύση του οποίου δίνει τις ζητούμενες συστάσεις των χημικών ενώσεων στην ισορροπία:

$$y_{\text{H}_2} = 0.1183, y_{\text{CO}} = 0.00376, y_{\text{CO}_2} = 0.1833, y_{\text{H}_2\text{O}} = 0.4644, y_{\text{CH}_4} = 0.2303$$

και τις τιμές των πολλαπλασιαστών Lagrange λ :

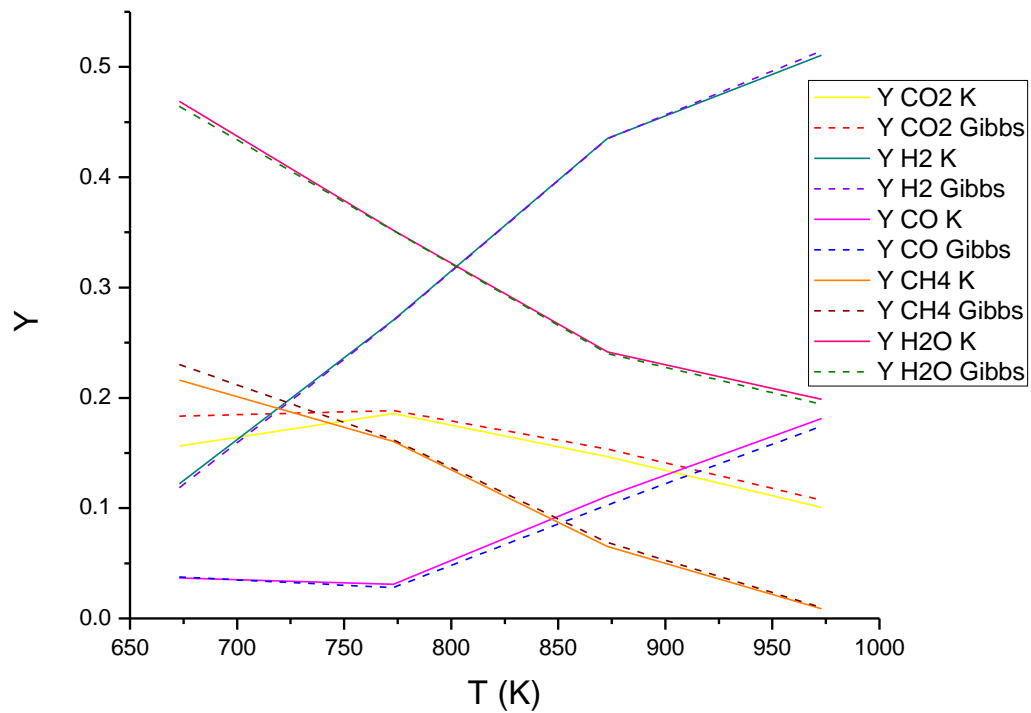
$$\lambda_C = 24786, \lambda_H = 180868, \lambda_O = 869415$$

Ο συνολικός πίνακας γραμμομοριακών κλασμάτων της μεθόδου Gibbs μαζί με τα αποτελέσματα που είχαν βρεθεί νωρίτερα με την μέθοδο των σταθερών ισορροπίας είναι:

T (Kelvin)	yCO2 K	yCO2 Gibbs	yH2 K	yH2 Gibbs	yCO K	yCO Gibbs
673	0.1563	0.1833	0.1220	0.1183	0.0367	0.0376
773	0.1858	0.1885	0.2704	0.27	0.0310	0.02785
873	0.1466	0.1535	0.4352	0.4348	0.1110	0.1028
973	0.1007	0.1072	0.5107	0.5145	0.1812	0.1743

T (Kelvin)	yCH4 K	yCH4 Gibbs	yH2O K	yH2O Gibbs
673	0.2160	0.2303	0.4688	0.4644
773	0.1605	0.1619	0.3520	0.3517
873	0.0653	0.0687	0.2417	0.2402
973	0.0086	0.00992	0.1986	0.1941

Πίνακας 4.11: Γραμμομοριακά κλάσματα της αντίδρασης $2 CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_3OH + CO + 2 H_2O$ με τις μεθόδους της ελαχιστοποίησης της ενέργειας Gibbs και της χρήσης των σταθερών ισορροπίας K.



Εικόνα 4.12: Γραμμομοριακά κλάσματα συναρτήσει της θερμοκρασίας για την αντίδραση $2CO_2 + 5H_2 \rightarrow CH_4 + CO + 3H_2O$ με τις μεθόδους της ελαχιστοποίησης της ενέργειας Gibbs και της χρήσης των σταθερών ισορροπίας K.

Κεφάλαιο 5

Μελέτη αργύρου.

Πειραματικές τεχνικές

5.1 Προτυποποίηση συνθηκών/Διερεύνηση κατάλληλης περιοχής διεξαγωγής ηλεκτροχημικών μετρήσεων και ανάλυσης των αποτελεσμάτων.

Όπως ειπώθηκε και στο τρίτο κεφάλαιο, όταν έγινε η περιγραφή της πειραματικής συσκευής, η παρούσα μελέτη είναι καινούρια κι επομένως ήταν αναγκαίο να σχεδιαστεί εξ' αρχής το σωστό πρωτόκολλο για την υλοποίηση των πειραμάτων.

Το πρωτόκολλο αυτό αφορά τις εξής παραμέτρους:

- 5.1.1 Την παρασκευή και την σταθεροποίηση των ηλεκτροδίων στον ηλεκτρολύτη και σταθεροποίηση της συμπεριφοράς τους.
- 5.1.2 Τον σχεδιασμό και την κατασκευή του αντιδραστήρα.
- 5.1.3 Την σταθεροποίηση του συστήματος τριών ηλεκτροδίων στον αντιδραστήρα.

5.1.4 Την διερεύνηση περιοχών ρεύματος και δυναμικού για την προστασία του ηλεκτρολύτη (από αναγωγές).

5.1.5 Την επαρκή τροφοδοσία αντιδρώντος μίγματος στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων.

Αξίζει να σημειωθεί ότι ο έλεγχος όλων αυτών μπορεί να γίνει μόνο κατά τη λειτουργία του συστήματος (in situ), η οποία αποτελεί και την καλύτερη, κατά κάποιο τρόπο, ακτινογραφία του. Για παράδειγμα, στην περίπτωση μη καλής συγκόλλησης των ηλεκτροδίων στην επιφάνεια του στερεού ηλεκτρολύτη θα απαιτούνται πάρα πολύ μεγάλα δυναμικά για την εμφάνιση έστω και μικρών ρευμάτων. Επίσης, δεδομένου ότι πρόκειται για ένα σύστημα τριών ηλεκτροδίων απλού θαλάμου (single chamber), τα ηλεκτρόδια βλέπουν το ίδιο αντιδρών μίγμα, επομένως σύμφωνα με την εξίσωση του Nernst, πρέπει σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος το δυναμικό να μηδενίζεται (ή περίπου). Εάν αυτό δεν συμβαίνει, τότε θα υπάρχει κάποιο πρόβλημα στην ανάμειξη των αντιδρώντων, στη συγκόλληση/σταθερότητα των ηλεκτροδίων κλπ. Από την άλλη, επειδή εάν επιβληθούν στο σύστημα υψηλά δυναμικά (>1.9 V), τα συστατικά του στερεού ηλεκτρολύτη (π.χ. η ZrO_2 ή Y_2O_3) μπορεί να αναχθούν οδηγώντας σε βραχυκυκλώματα (και σε αλλαγή του χρώματος του ηλεκτρολύτη), θα πρέπει κανείς κατά τη διάρκεια των πειραμάτων να είναι ιδιαίτερα προσεχτικός στις τιμές των διαφορών δυναμικού μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας - ηλεκτροδίου αναφοράς και ηλεκτροδίου εργασίας - ηλεκτροδίου μέτρησης.

Για αυτούς τους λόγους έπρεπε στην αρχή να διερευνηθούν τα παραπάνω, ώστε να εξακριβωθεί η σταθερότητα και η λειτουργικότητα του ηλεκτροχημικού συστήματος (αντιδραστήρα, μεμβράνης, μίκας, κλπ) μονού θαλάμου. Τα πειράματα που παρουσιάζονται στο παρόν κεφάλαιο έγιναν σε δίσκους YSZ διαμέτρου 20 ± 1 mm και ύψους 1.5 ± 0.5 mm, στους οποίους έχει επιστρωθεί με πινέλο διπλό στρώμα πολυκρυσταλλικού Ag ύψους περίπου 10 μ m με τον ίδιο τρόπο που περιγράφεται στην παράγραφο 3.2. Οι μετρήσεις ηλεκτροχημικής κινητικής του συστήματος Ag//YSZ//Ag πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες 425 – 775°C.

Από τις τρεις εφαρμογές των στερεών ηλεκτρολυτών που είχαμε περιγράψει στο δεύτερο κεφάλαιο, αυτή που χρησιμοποιείται τώρα είναι η ηλεκτροχημική άντληση ιόντων οξυγόνου. Για τις ηλεκτροχημικές μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε γαλβανοστάτης/ποτενσιοστάτης 2053

AMEL. Στόχος των ηλεκτροχημικών μετρήσεων ήταν ο προσδιορισμός της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής I_0 και των συντελεστών μεταφοράς α_a, α_c .

Πιο συγκεκριμένα, στο τέλος του κεφαλαίου 2 έγινε αναφορά στην ηλεκτροχημική κινητική των αντιδράσεων και ιδιαίτερα στην εξίσωση Butler – Volmer:

$$i = i_0 [\exp(n\alpha_a F \eta_{act,j} / RT) - \exp(n\alpha_c F \eta_{act,j} / RT)] \quad (2.42)$$

όπου:

I	η πυκνότητα ρεύματος που διαρρέει το ηλεκτρόδιο j
I_0	η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής (exchange current density)
α_a, α_c	ο ανοδικός και καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου
T	η απόλυτη θερμοκρασία σε K
F	η σταθερά του Faraday
R	η παγκόσμια σταθερά των αερίων
n	ο αριθμός των ηλεκτρονίων που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση

και πως αυτή απλοποιείται στην Tafel. Για την ακρίβεια, όταν η τιμή της υπέρτασης ενεργοποίησης είναι πολύ μεγάλη και ισχύει ότι $|\eta_{act,j}| \gg RT/F$ το ρεύμα αποηλεκτρονίωσης είναι μεγαλύτερο από το ρεύμα ηλεκτρονίωσης. Τότε, η σχέση (2.42) απλοποιείται σε δύο καινούριες σχέσεις που ονομάζονται εξισώσεις Tafel.

- c) Όταν η $\eta_{act,j}$ είναι θετική, τότε ο δεύτερος όρος της εξίσωσης (2.42) μπορεί να παραληφθεί, δίνοντας

$$i = i_0 \exp[\alpha_a F \eta_{act,j} / RT] \quad (2.43)$$

ή

$$\ln i = \ln i_0 + \alpha_a F \eta_{act,j} / RT \quad (2.44)$$

d) Όταν η $\eta_{act,j}$ είναι αρνητική, ο πρώτος όρος της εξίσωσης (2.42) μπορεί να παραληφθεί, δίνοντας

$$i = -i_o \exp[\alpha_c F \eta_{act,j} / RT] \quad (2.45)$$

ή

$$\ln|i| = \ln i_o + \alpha_c F \eta_{act,j} / RT \quad (2.46)$$

Τα αντίστοιχα διαγράμματα $\ln|i| + |\eta_{act,j}|$ είναι γνωστά σαν διαγράμματα Tafel.

Με την βοήθεια της Tafel μπορεί κανείς να προσδιορίσει για κάθε ηλεκτροκαταλύτη τις τιμές των α_a , α_c και I_o . Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η παράμετρος I_o είναι μία από τις σημαντικότερες της ηλεκτροχημείας στερεάς κατάστασης. Αυτή αποτελεί μέτρο της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας της τριεπιφάνειας (t.p.b) καταλύτη – στερεού ηλεκτρολύτη – αέριας φάσης για μία ηλεκτροκαταλυτική αντίδραση. Σε αυτή την τριεπιφάνεια (πρόκειται ι για μια γραμμή - interline) πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις ηλεκτρονίωσης ή αποηλεκτρονίωσης, με άλλα λόγια οι αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου. Η ένταση των αντιδράσεων αυτών επηρεάζεται από το μέγεθος της τριεπιφάνειας αυτής. (Στην ουσία το I_o δείχνει πόσο εύκολα ή όχι γίνεται η αντίδραση στην άνοδο και στην κάθοδο). Τα δε α_a και α_c αποτελούν τους συντελεστές μεταφοράς φορτίου, είναι ανεξάρτητοι της συγκέντρωσης των αντιδρώντων (μερικών πιέσεων) και της θερμοκρασίας, ενώ οι τιμές τους καθορίζουν τον συνολικό μηχανισμό μεταφοράς φορτίου στο ηλεκτρόδιο, συμπεριλαμβανομένων και των καθαρά χημικών βημάτων.

Στη συνέχεια συνοψίζονται οι εξισώσεις και η αναλυτική διαδικασία που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία των δεδομένων για την εύρεση των α_a , α_c και I_o και της ενέργειας ενεργοποίησης E_A ενώ, στην πορεία των πειραμάτων, η διαδικασία αυτή δείχνεται αναλυτικά στο Παράρτημα Β για δύο διαγράμματα Tafel, ένα για το μίγμα H_2/CO_2 πριν την πύρωση στους 750 °C και ένα για το μίγμα αέρα μετά από την πύρωση. Όλες οι επόμενες Tafel που θα ακολουθήσουν επεξεργάστηκαν με τον ίδιο ακριβώς τρόπο.

Μετά τη δημιουργία των διαγραμμάτων Tafel από τα πειραματικά δεδομένα ρεύματος – δυναμικού, σε κάθε κλάδο της εντοπίζεται μία πιο γραμμική περιοχή η οποία απομονώνεται και γραμμικοποιείται (εδώ χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα OriginLab). Αυτή η γραμμική περιοχή ή αλλιώς η λεγόμενη περιοχή Tafel των διαγραμμάτων Butler-Volmer είναι τυπικά η περιοχή τιμών τάσης από 0 έως ± 0.250 V, οπότε και οι τιμές ρεύματος που εφαρμόστηκαν έπρεπε να επαρκούν ώστε οι τιμές των δυναμικών να πιάσουν αυτή την περιοχή. Σύμφωνα με την θεωρία που παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 2, θα ισχύουν οι εξισώσεις $\ln I = \ln I_0 + \alpha_a F \eta_{act,j} / RT$ (2.44) ή $\ln |I| = \ln I_0 + \alpha_c F \eta_{act,j} / RT$ (2.46) οι οποίες είναι της μορφής $y=ax+b$. Επομένως, τα σημεία κλειδιά που χρειαζόμαστε για να βρούμε τα α_a , α_c και I_0 είναι το σημείο τομής κάθε ευθείας με τον άξονα y και η κλίση της ευθείας καθώς:

$$\text{Intercept} = \log (I_0)$$

Και

$$\text{Slope} = \frac{\alpha \cdot F}{R \cdot T}$$

Μετά την εύρεση των παραπάνω δεδομένων (α_a , α_c και I_0), μπορούμε να προχωρήσουμε στον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης E_A . Ως ενέργεια ενεργοποίησης ορίζεται η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για να ξεκινήσει η μεταφορά των ηλεκτρονίων ή των ιόντων από την άνοδο στην κάθοδο. Ο ποσοτικός προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης δίνεται από την εξίσωση του Arrhenius:

$$\ln I_0 = A - \frac{E_A}{RT}$$

Δημιουργώντας τα διαγράμματα $\ln I_0 - 1/T$, από την κλίση της κάθε ευθείας μπορούμε να βρούμε την ενέργεια ενεργοποίησης καθώς:

$$\text{Slope} = - \frac{E_A}{R}$$

5.1.1 Παρασκευή και σταθεροποίηση των ηλεκτροδίων στον ηλεκτρολύτη και σταθεροποίηση της συμπεριφοράς τους.

Προκειμένου να καθοριστεί το σωστό πρωτόκολλο για την υλοποίηση των πειραμάτων έπρεπε αρχικά να γίνει η παρασκευή των ηλεκτροδίων και να εξετασθεί η σωστή τους συγκόλληση πάνω στον στερεό ηλεκτρολύτη. Ο ιοντικός αγωγός που επιλέχθηκε ήταν ηλεκτρολύτης από Ζιρκονία ZrO_2 σταθεροποιημένη με 8% mol Ύττρια (Y_2O_3). Ο δε καταλύτης ήταν μεταλλική πάστα Ag σε σκόνη σε μη ρητινικό διαλύτη ελαιώδους μορφής. Η παρασκευή των ηλεκτροδίων έγινε με την τεχνική της εναπόθεσης λεπτών στρωμάτων (με διαδοχικές επαλείψεις) καταλύτη πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη. Η αναλυτική περιγραφή της παρασκευής των ηλεκτροδίων φαίνεται στην παράγραφο 3.2.

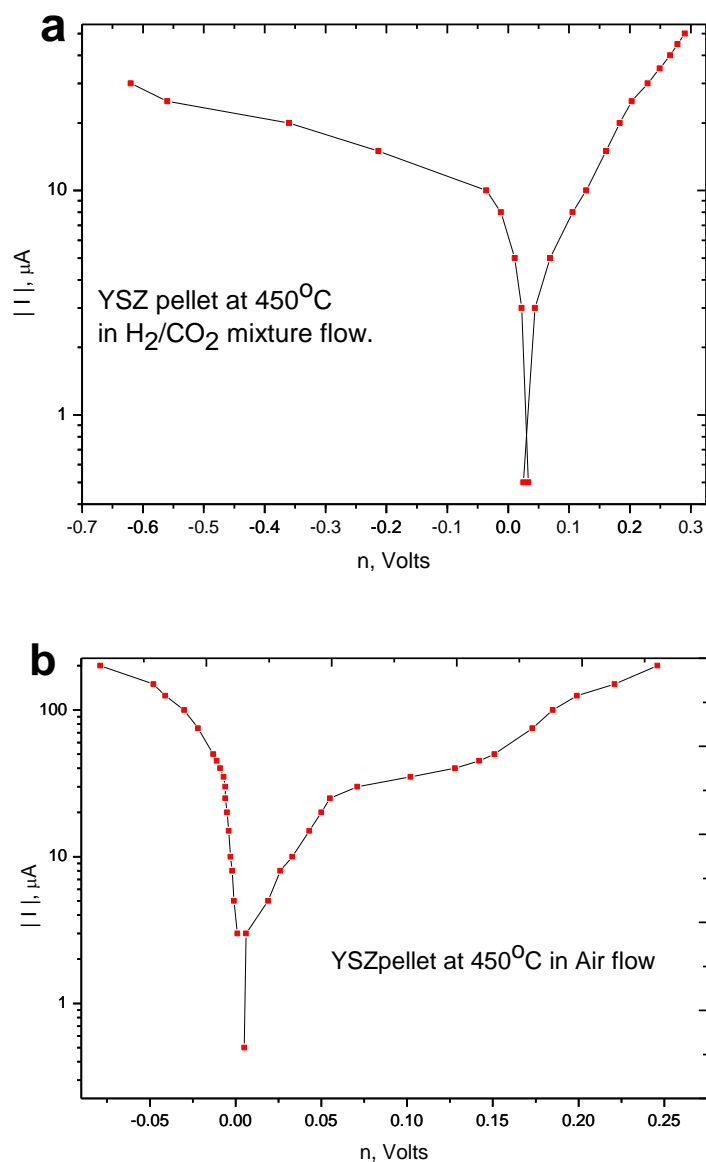
Χρησιμοποιήθηκαν τρία ηλεκτρόδια, το ηλεκτρόδιο εργασίας (working), το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference) και το ηλεκτρόδιο μέτρησης (counter). Όσον αφορά στις γεωμετρικές επιφάνειες των ηλεκτροδίων, σύμφωνα με τον αρχικό σχεδιασμό η μία πλευρά της πελλέτας καλύφθηκε εξ' ολοκλήρου από το ηλεκτρόδιο εργασίας, ενώ η άλλη πλευρά είχε τα ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς σε αναλογία 2/1 (Εικόνα 3.6). Στα τέσσερα πρώτα πειράματα που παρουσιάζονται στην παράγραφο 5.2 του παρόντος κεφαλαίου χρησιμοποιείται σύστημα ηλεκτρολύτη – καταλύτη το οποίο έχει δημιουργηθεί με αυτόν τον τρόπο.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων στα οποία η γεωμετρία των ηλεκτροδίων είναι η προαναφερθείσα διαπιστώθηκε ότι στις χαμηλές θερμοκρασίες και ειδικά όταν χρησιμοποιούμε στην τροφοδοσία μίγμα H_2/CO_2 (όλα τα πειράματα που έγιναν είχαν ως αέρια εισόδου ή μίγμα αέρα ή μίγμα H_2/CO_2) δεν υπάρχει μεγάλη συμμετρία. Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στο γεγονός ότι η YSZ που χρησιμοποιούμε είναι αγωγός ιόντων οξυγόνου και ο αέρας στην ουσία είναι ένα μίγμα αζώτου και οξυγόνου. Αντίθετα στο μίγμα H_2/CO_2 θα πρέπει να γίνει πρώτα διάσπαση του διοξειδίου του άνθρακα και τα ιόντα οξυγόνου που θα προκύψουν είναι σαφώς λιγότερα. Ωστόσο, δεδομένου ότι όλα τα ηλεκτρόδια είναι από το ίδιο μέταλλο και βλέπουν το ίδιο μίγμα αερίων, τέθηκε το ερώτημα κατά πόσο η αναλογία των ηλεκτροδίων θα μπορούσε να επηρεάσει τα αποτελέσματα.

Στην πορεία της εργασίας και βασιζόμενοι στην παραπάνω παρατήρηση, έγινε τροποποίηση στην γεωμετρία των ηλεκτροδίων μειώνοντας την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας στο μισό ενώ παράλληλα διατηρήθηκαν οι επιφάνειες των άλλων δύο ηλεκτροδίων σύμφωνα με τον αρχικό σχεδιασμό. Στα πειράματα 5 και 6 της παραγράφου 5.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που έδωσε το τροποποιημένο σύστημα ηλεκτροδίων – ηλεκτρολύτη.

Ένα ακόμα βασικό θέμα που έπρεπε να εξετασθεί ήταν η σταθεροποίηση των ηλεκτροδίων πάνω στον ηλεκτρολύτη που έπεται ως συνέχεια της παρασκευής τους. Στο κεφάλαιο 3 έγινε λόγος για αργή πύρωση του ηλεκτρολύτη στον οποίο έχει γίνει επάλειψη με άργυρο. Στόχος της πύρωσης είναι η σταθεροποίηση του μεταλλικού καταλύτη που λειτουργεί ως ηλεκτρόδιο πάνω στον στερεό ηλεκτρολύτη. Και για τον άργυρο, όπως και άλλα μεταλλικά ηλεκτρόδια, ο αργός ρυθμός θέρμανσης θεωρείται απαραίτητος προκειμένου να αποφύγει κανείς τόσο την πιθανή θραύση του ηλεκτρολύτη, όσο και τον πιθανό σχηματισμό «σχισμάτων» (blistering) στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Η θερμοκρασία πύρωσης κατά περίπτωση μπορεί να μεταβάλλεται αφού θα πρέπει να είναι απαραίτητα υψηλότερη από τη θερμοκρασία των ηλεκτροχημικών μετρήσεων (400 – 775°C). Επιπλέον, με αυτή τη διαδικασία ο καταλύτης υφίσταται ως ένα βαθμό πυροσυσσωμάτωση (sintering) η οποία με την σειρά της οδηγεί στον σχηματισμό χονδρόκοκκων κρυσταλλιτών Ag με αποτέλεσμα η έκταση της τριεπιφάνειας (Ag – YSZ – αέριας φάσης) να είναι μεγάλη.

Κατά την πορεία των πειραμάτων υπήρξαν περιπτώσεις στις οποίες με την εφαρμογή πολύ υψηλών τιμών δυναμικού λαμβάνονταν πολύ μικρά ρεύματα. Ένα τέτοιο παράδειγμα παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.1. Αυτό υποδεικνύει κακή συγκόλληση των ηλεκτροδίων με τον ηλεκτρολύτη. Επομένως, ήταν απαραίτητο να ελεγχθεί το μέγεθος της τριεπιφάνειας το οποίο έχει άμεση σχέση με το μέγεθος της ηλεκτροκαταλυτικής ενεργότητας, μέσω του ελέγχου της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης. Στα πειράματα 2 και 4 της παραγράφου 5.2, στα οποία η θερμοκρασία πύρωσης της πελλέτας γίνεται στους 750 °C τα αποτελέσματα είναι εμφανώς καλύτερα από τα αντίστοιχα των πειραμάτων 1 και 3 στα οποία είχε γίνει πύρωση στους 600 °C.



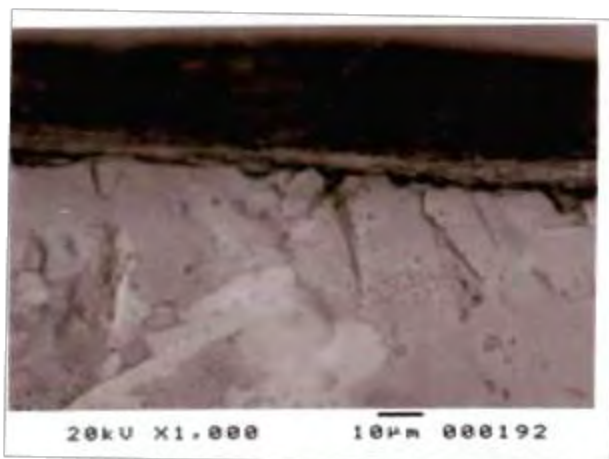
Εικόνα 5.1: Γραφική αναπαράσταση της μεταβολής καθοδικού και ανοδικού ρεύματος με την μεταβολή της τάσης. Περιπτώσεις κακής επαφής ηλεκτροδίων - ηλεκτρολύτη .

c. Στους 450°C σε μίγμα H₂/CO₂.

d. Στους 450°C σε μίγμα αέρα.

Στην εικόνα 5.2 παρουσιάζεται ένα τυπικό μικρογράφημα Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) καθέτου τομής στην διεπιφάνεια Ag – YSZ. Το σκούρο κομμάτι στο πάνω μέρος της εικόνας είναι το στρώμα του αργύρου και από κάτω το πιο λευκό είναι ο στερεός ηλεκτρολύτης. Η συγκεκριμένη τεχνική δίνει δυσδιάστατη απεικόνιση και κάθε πιο σκούρα

περιοχή στην εικόνα δηλώνει κάποιο κενό ή ακαθαρσία. Οι κάθετες σκούρες γραμμές είναι ρωγμές που έγιναν όταν έσπασε η πελλέτα προκειμένου να ληφθεί η SEM εικόνα. Όμως η οριζόντια σκούρα γραμμή δηλώνει ένα κενό που αποδεικνύει και την κακή συγκόλληση του στρώματος Ag πάνω στην YSZ.



Εικόνα 5.2: Τυπικό μικρογράφημα Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (S.E.M) καθέτου τομής στην διεπιφάνεια Ag – YSZ. Απεικόνιση κακής συγκόλλησης στρώματος Ag πάνω σε YSZ.

5.1.2 Σχεδιασμός και κατασκευή του αντιδραστήρα.

Ο σχεδιασμός και η κατασκευή του αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα του παρόντος κεφαλαίου αναφέρεται λεπτομερώς στην παράγραφο 3.1.2 του τρίτου κεφαλαίου. Πρόκειται για μια διάταξη που μπορεί να λειτουργεί μόνο σε ατμοσφαιρική πίεση.

Συνοπτικά επαναλαμβάνεται ότι ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε ήταν η τροποποίηση ενός αντιδραστήρα διπλού θαλάμου από χαλαζία (double-chamber reactor) που ήταν ήδη διαθέσιμος. Ο αντιδραστήρας αυτός μετατράπηκε σε μονού θαλάμου (single-chamber reactor) διατηρώντας τις ίδιες εξωτερικές διαστάσεις αλλά αφαιρώντας τον εσωτερικό θάλαμο ο οποίος ήταν ένας σωλήνας YSZ. Ο αντιδραστήρας, διαθέτει μια ανοξείδωτη μεταλλική κεφαλή αντιδραστήρα. Η ψύξη της κεφαλής του αντιδραστήρα επιτεύχθηκε με ροή νερού στο εσωτερικό του μεταλλικού περικοχλίου. Τα αέρια εισόδου οδηγήθηκαν μέσω ενός μεταλλικού φυσητήρα στο εσωτερικό του αντιδραστήρα με πίεση. Το τελείωμα του φυσητήρα βρισκόταν περίπου 1 cm κάτω από την πελλέτα στο κάτω τμήμα του σωλήνα χαλαζία. Η πειραματική διάταξη, τέλος,

περιελάμβανε έναν κυλινδρικό κάθετο κεραμικό φούρνο υψηλών θερμοκρασιών (>1350°C), του οποίου η θερμοκρασία μετριέται με θερμοστοιχείο K συνδεδεμένο με PD ρυθμιστή θερμοκρασίας του τροφοδοτείται από μετασχηματιστή Variac. Εικόνες από τον αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 3.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ωστόσο, έγιναν κάποιες παρατηρήσεις, όπως η έλλειψη συμμετρίας ή το μη μηδενικό EMF κυρίως όταν χρησιμοποιείτο στην είσοδο μίγμα H_2/CO_2 . Κανονικά, δεδομένου ότι πρόκειται για ένα σύστημα τριών ηλεκτροδίων απλού θαλάμου (single chamber), τα ηλεκτρόδια βλέπουν το ίδιο αντιδρών μίγμα, επομένως σύμφωνα με την εξίσωση του Nernst, πρέπει σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος το δυναμικό να μηδενίζεται (ή περίπου). Αυτό οδήγησε στο συμπέρασμα ότι ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε σε αυτά τα πειράματα είχε πολύ μεγάλο όγκο ή ότι η ροή των αντιδρώντων αερίων δεν ήταν επαρκής (κάτι που θα εξετασθεί παρακάτω). Στα πλαίσια αυτής της παρατήρησης κατασκευάστηκε ένας δεύτερος αντιδραστήρας μικρότερου όγκου και με σύρμα χρυσού προκειμένου να γίνει μια δεύτερη σειρά πειραμάτων και να συγκριθούν τα αποτελέσματα. Ο μικρότερος όγκος θεωρητικά δίνει τα πλεονεκτήματα της καλύτερης ανάμιξης των αερίων, της αποφυγής προβλημάτων ταχύτητας και ροής των αερίων και της οικονομίας. Τελικά, ο συγκεκριμένος αντιδραστήρας χρησιμοποιήθηκε στο τρίτο πείραμα με σίδηρο το οποίο παρουσιάζεται στο κεφάλαιο 6. Στις εικόνες 5.3 και 5.4 δείχνεται ο δεύτερος αντιδραστήρας μικρότερου όγκου που κατασκευάστηκε.



Εικόνα 5.3: Αντιδραστήρας μονού θαλάμου μικρότερου όγκου. Μακρινή λήψη.



Εικόνα 5.4: Αντιδραστήρας μονού θαλάμου μικρότερου όγκου. Κοντινή λήψη.

5.1.3 Σταθεροποίηση του συστήματος τριών ηλεκτροδίων στον αντιδραστήρα.

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 3, μετά την πρώτη επάλειψη της πελλέτας με την οργανομεταλλική πάστα, τα μεταλλικά ηλεκτρόδια (σύρματα αργύρου) τοποθετούνται πάνω στις αντίστοιχες περιοχές της πελλέτας και η διαδικασία της επάλειψης επαναλαμβάνεται περνώντας όμως το πινέλο πάνω και από τα μεταλλικά σύρματα έτσι ώστε να σταθεροποιηθούν πάνω στην πελλέτα. Έπειτα γίνεται πάλι η διαδικασία της ξήρανσης.

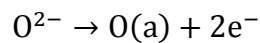
Για την στήριξη της πελλέτας YSZ και των ηλεκτροδίων σχεδιάστηκε ο τρόπος στήριξης που είχε παρουσιαστεί στην Εικόνα 3.5. Συγκεκριμένα, κατασκευάστηκε μια τετράγωνη βάση από αδρανές υλικό από μίκα μέσα στο οποίο ενσωματώθηκε η πελλέτα μαζί με τα σύρματα του αργύρου για ασφάλεια και σταθερότητα και το σύστημα στερεώθηκε με τέσσερις βίδες. Στην συνέχεια έγινε πύρωση σε ολόκληρο αυτό το σύστημα. Σε αυτό το σημείο βέβαια καλό είναι να αναφερθεί ότι τα μεταλλικά μέρη (βίδες/παξιμάδια που στηρίζουν την μίκα, σωλήνες φουσητήρα), είναι δυνατόν να δρουν καταλυτικά, ιδιαίτερα σε υψηλές θερμοκρασίες, κάτι το οποίο πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν.

Στη συνέχεια, το σύστημα πελλέτας, μίκας, ηλεκτροδίων τοποθετήθηκε μέσα στον σωλήνα από χαλαζία, με πολύ μεγάλη προσοχή όμως, ώστε τα ηλεκτρόδια να μην έρχονται σε επαφή μεταξύ τους. Από εκεί, τα σύρματα οδηγήθηκαν στο εξωτερικό του αντιδραστήρα σε

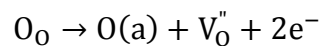
κατάλληλες υποδοχές όπου εφαρμόστηκαν κατάλληλες τιμές δυναμικού ή ρεύματος και έγινε η λήψη των πειραματικών μετρήσεων.

5.1.4 Διερεύνηση περιοχών ρεύματος και δυναμικού για την προστασία του ηλεκτρολύτη (από αναγωγές).

Όπως έχει αναφερθεί, η μετατροπή του O^{2-} από το πλέγμα της ζirkονίας σε οξυγόνο προσροφημένο στο στρώμα του καταλύτη ή κοντά στις τριεπιφάνειες, λαμβάνει χώρα σε όλες τις τριεπιφάνειες μετάλλου – ηλεκτρολύτη - καταλύτη. Μια τέτοια αντίδραση είναι η



ή με τον συμβολισμό Kroger – Vink :



όπου

$O(a)$: το προσροφημένο οξυγόνο

O_O : ανιόν οξυγόνου O^{2-} στο πλέγμα της YSZ

V_O'' : κενό O^{2-} στο πλέγμα με διπλό θετικό φορτίο

Ωστόσο, υπάρχουν πειραματικές ενδείξεις ότι η αντίδραση $O^{2-} \leftrightarrow O(a) + 2e^{-}$ μπορεί επίσης να λάβει χώρα ως ένα βαθμό και στην διεπιφάνεια ανάμεσα στην YSZ και τον μεταλλικό καταλύτη ακολουθούμενη από διάχυση του οξυγόνου διαμέσου του μετάλλου ή της διεπιφάνειας στην τριεπιφάνεια. Βέβαια, κάτι τέτοιο προφανώς αποκτά σημασία μόνο όταν χρησιμοποιούνται μέταλλα με μεγάλη διαλυτότητα οξυγόνου, όπως εν προκειμένω ο Ag. Επίσης, υπάρχουν ενδείξεις ότι υπό συνθήκες αναγωγικής αέριας φάσης και υψηλών ρευμάτων στην κάθοδο, τέτοιες ώστε το εφαρμοζόμενο δυναμικό να είναι κοντά σε τιμές δυναμικού που απαιτούνται για την διάσπαση του πλέγματος της ζirkονίας ($\sim 2.4 V$ στους 800 K), η ηλεκτροκαταλυτική αντίδραση μπορεί επίσης να λάβει χώρα απευθείας στην διεπιφάνεια ζirkονίας – αερίου. Αυτό που στην ουσία συμβαίνει είναι αλλοίωση του πλέγματος της YSZ με αποτέλεσμα την ελεύθερη

κίνηση των ιόντων οξυγόνου και την μετατροπή του διοξειδίου του ζirkονίου σε ζirkόνιο και αντίστοιχα του τριοξειδίου του υτρίου σε ύτριο [28, 29, 32]. Αποτέλεσμα της αναγωγής του ηλεκτρολύτη είναι η δημιουργία βραχυκυκλώματος ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας και το ηλεκτρόδιο μέτρησης, διέλευση του φορτίου χωρίς καμία αντίσταση και απώλεια του ελέγχου της αντίδρασης. Επιπλέον, η ηλεκτροχημική αναγωγή της πελλέτας παρατηρείται και οπτικά με το φαινόμενο του «μαυρίσματος» (πράγματι εμφανίζεται μια μαύρη περιοχή), φαινόμενο που πρώτη φορά είχε παρατηρηθεί σε μαγνητουδροδυναμικές συσκευές [33].

Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων με χρήση της κλασικής συνδεσμολογίας των τριών ηλεκτροδίων η σταθερή εφαρμογή δυναμικού, V_{WR} , μπορεί να προκαλέσει την ανάπτυξη δυναμικού, V_{WC} , μεγαλύτερου του V_{WR} και πιθανόν μεγαλύτερου του δυναμικού αναγωγής του δείγματος YSZ (2.4V), κάτι που με βάση όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, πρέπει να αποφευχθεί. Επομένως, πρέπει να υπάρχει η κατάλληλη παρακολούθηση του δυναμικού V_{WC} , η τιμή του οποίου πρέπει πάντα να παραμένει μικρότερη από τα 2.4V.

Στις εικόνες 5.5 και 5.6 φαίνονται οι δύο όψεις μιας πελλέτας που έχει αναχθεί. Οι αλλοιώσεις στον άργυρο είναι εμφανείς.

Όταν υφίσταται αναγωγή, λαμβάνονται υψηλές τιμές ρεύματος με την εφαρμογή μικρής τάσης μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και αναφοράς. Τάσεις για αναγωγή εμφανίστηκαν στα πειράματα 4 και 6 που παρουσιάζονται στην παράγραφο 5.2 του κεφαλαίου. Επιπλέον, στα πειράματα 1 και 3, στα οποία η πελλέτα δεν είχε πυρωθεί σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία, το εύρος των μετρήσεων ήταν περιορισμένο ειδικά στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η εξήγηση που δόθηκε, είναι ότι το V_{WC} αυξάνεται με σαφώς μεγαλύτερο ρυθμό σε σχέση με το V_{WR} και προσεγγίζει γρήγορα την τιμή των 2 Volts που έχει τεθεί ως άνω όριο των μετρήσεων προς αποφυγή της αναγωγής της πελλέτας.



Εικόνα 5.5: Ηλεκτρόδιο εργασίας πελλέτας μετά από αναγωγή.



Εικόνα 5.6: Ηλεκτρόδια μέτρησης (μεγάλο) και αναφοράς (μικρό) πελλέτας μετά από αναγωγή.

5.1.5 Επαρκής τροφοδοσία αντιδρώντος μίγματος στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων.

Ένα τελευταίο στοιχείο που τέθηκε υπό διερεύνηση κατά την διάρκεια των πειραμάτων, ήταν η τροφοδοσία των αερίων εισόδου στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Λόγω του μεγάλου όγκου (250 ml) του αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκε, ο χρόνος για να επέλθει ισορροπία στην σύσταση του αέριου μίγματος ήταν σχετικά μεγάλος. Επιπλέον, κρίθηκε απαραίτητο να γίνουν μεταβολές στην ταχύτητα και τη ροή του αέριου μίγματος που βγαίνει από τον φυσητήρα, καθώς δεν ήταν σίγουρο αν ήταν ικανοποιητική για την συγκεκριμένη ηλεκτροχημική αντίδραση.

Όσον αφορά στην τροφοδοσία των πειραμάτων, περιελάμβανε ή μίγμα αέρα (N_2/O_2) ή μίγμα H_2/CO_2 . Οι ροές του αέρα που δοκιμάστηκαν ήταν 150 cc/min (πείραμα 1 και 2) και 250 cc/min (πείραμα 5). Οι ροές μίγματος H_2/CO_2 που δοκιμάστηκαν ήταν $\frac{CO_2}{H_2} = \frac{75 \text{ cc/min}}{115 \text{ cc/min}}$ (πείραμα 3) και $\frac{CO_2}{H_2} = \frac{230 \text{ cc/min}}{150 \text{ cc/min}}$ (πείραμα 4 και 6). Με μεγαλύτερες συνολικές ροές τα αποτελέσματα ήταν καλύτερα και η ανάμειξη γινόταν ταχύτερα. Στο δε μίγμα H_2/CO_2 , η ενίσχυση του ποσοστού του CO_2 σε σχέση με το H_2 βελτίωσε τα αποτελέσματα των μετρήσεων σε σύγκριση με τις μετρήσεις του πειράματος 3, καθώς η YSZ είναι αγωγός ιόντων οξυγόνου, τα οποία προέρχονται από το διοξείδιο του άνθρακα.

5.2 Παρουσίαση – Σχολιασμός πειραματικών αποτελεσμάτων σε YSZ/Ag.

Στο δεύτερο κομμάτι του κεφαλαίου γίνεται η αναλυτική παρουσίαση των πειραμάτων. Σε όλα τα πειράματα που θα παρουσιαστούν και θα σχολιαστούν στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκε ως στερεός ηλεκτρολύτης η Yttria stabilized Zirconia (YSZ), ο οποίος ήταν επικαλυμμένος με καταλυτικό στρώμα αργύρου (Ag), σε μίγματα αέρα (N_2/O_2) και υδρογόνου με διοξείδιο του άνθρακα (H_2/CO_2).

Στα πλαίσια ανάλυσης των πειραματικών μετρήσεων, δίνονται τα διαγράμματα υπέρτασης – δυναμικού ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας και αναφοράς (διαγράμματα Tafel), οι πίνακες των α_a , α_c και I_0 και στην συνέχεια ο προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης E_A .

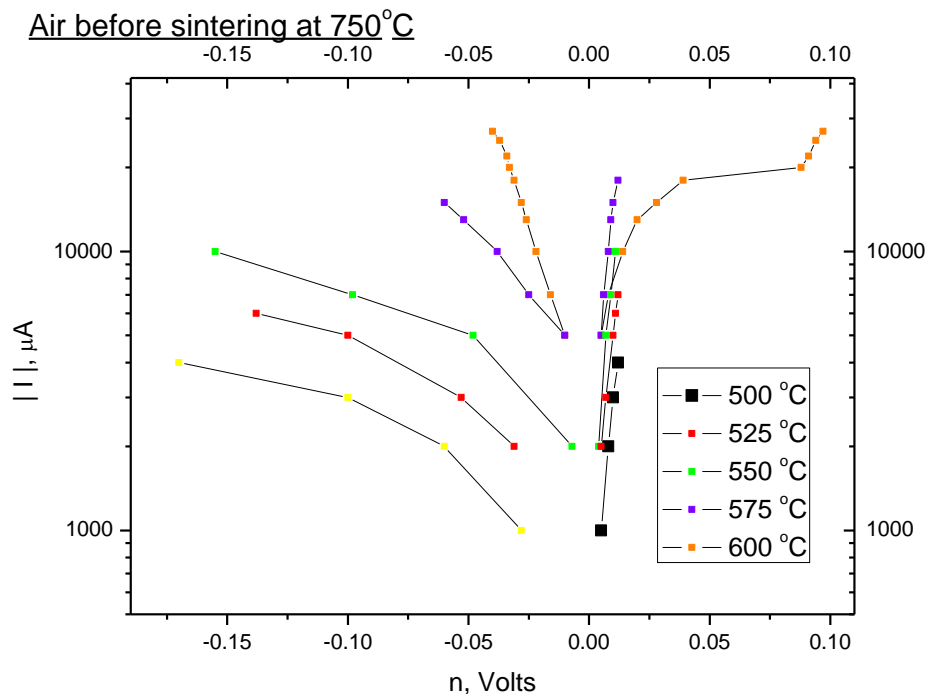
Τα πειράματα που παρουσιάζονται είναι τα εξής:

1. Μίγμα αέρα πριν την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.
2. Μίγμα αέρα μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.
3. Μίγμα H_2/CO_2 πριν την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.
4. Μίγμα H_2/CO_2 μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.

5. Μίγμα αέρα μετά την πύρωση στους 750 °C σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας.
6. Μίγμα H₂/CO₂ (η πελλέτα πυρωμένη στους 750 °C) με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας.

Παρουσιάζοντας ένα – ένα τα πειράματα και σχολιάζοντάς τα θα καταλήξουμε και στα ανάλογα συμπεράσματα.

1. Μίγμα αέρα πριν την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.



Εικόνα 5.7: Διάγραμμα Tafel σε πείραμα με αέρα πριν την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.

Τα αποτελέσματα του πρώτου πειράματος παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.7. Η ροή του αέρα ήταν 150 cc/min, ενώ η πελλέτα δεν είχε πυρωθεί στους 750 °C αλλά η πύρωση είχε γίνει μέχρι τους 600 °C.

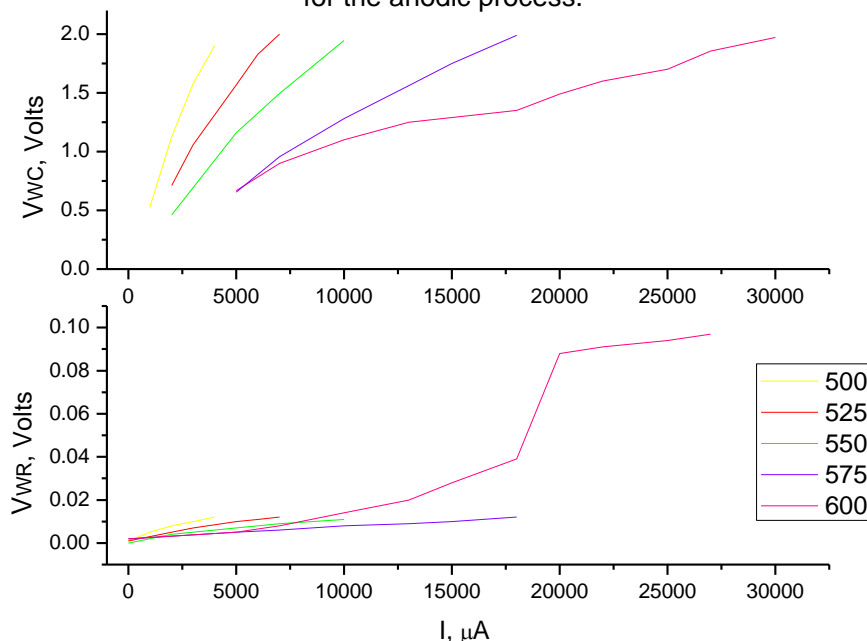
Αυτά τα πρώτα αποτελέσματα δεν είναι καθόλου ικανοποιητικά. Συγκεκριμένα παρατηρούνται:

- Έλλειψη συμμετρίας: Δεδομένου ότι χρησιμοποιείται αντιδραστήρας μονού θαλάμου, η πελλέτα βλέπει το ίδιο αέριο μίγμα και από τις δύο πλευρές, κατά συνέπεια, το

διάγραμμα θα έπρεπε να παρουσιάζει κάποια σχετική συμμετρία, γεγονός όμως το οποίο δεν παρατηρείται. Επομένως, φαίνεται ότι άλλες αντιδράσεις πραγματοποιούνται στην άνοδο και άλλες στην κάθοδο. Αυτό οφείλεται στην χαμηλή θερμοκρασία πύρωσης, το οποίο θα γίνει περισσότερο αντιληπτό όταν παρουσιαστούν τα αποτελέσματα του ίδιου μίγματος μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C (πείραμα 2) και γίνει η μεταξύ τους σύγκριση.

- Περιορισμένο εύρος μετρήσεων: Οι τιμές που λήφθηκαν είναι πολύ λίγες ειδικά στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η εξήγηση σε αυτή την παρατήρηση φαίνεται στις εικόνες 5.8 και 5.9 όπου παρουσιάζεται η μεταβολή του V_{WC} και του V_{WR} ως προς την μεταβολή του ρεύματος για την ανοδική και την καθοδική αντίδραση αντίστοιχα. Πρόκειται για ένα σημείο το οποίο είχε τονιστεί στην παράγραφο 5.1.4 ότι το V_{WC} δεν πρέπει να ξεπερνά την τιμή των 2 Volts που έχει τεθεί ως άνω όριο των μετρήσεων προς αποφυγή της αναγωγής της πελλέτας. Επομένως, οι μετρήσεις σε υψηλότερα ρεύματα δεν ήταν εφικτές.

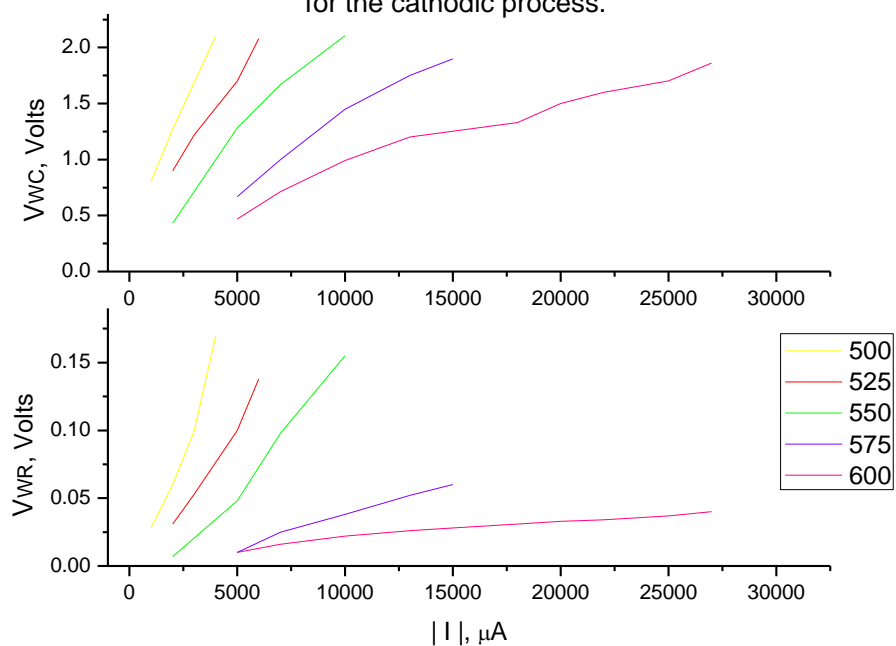
Comparison of the change of V_{WC} and V_{WR} with the change of the current for the anodic process.



Εικόνα 5.8: Σύγκριση της μεταβολής του V_{WC} και του V_{WR} ως προς την μεταβολή του ρεύματος για την ανοδική αντίδραση σε μίγμα αέρα πριν την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.

Εξαιτίας αυτών των μη ικανοποιητικών αποτελεσμάτων δεν έγινε ο προσδιορισμός των ηλεκτροχημικών παραμέτρων γιατί δεν θα έδιναν καμία απολύτως πληροφορία.

Comparison of the change of V_{WC} and V_{WR} with the change of the current for the cathodic process.



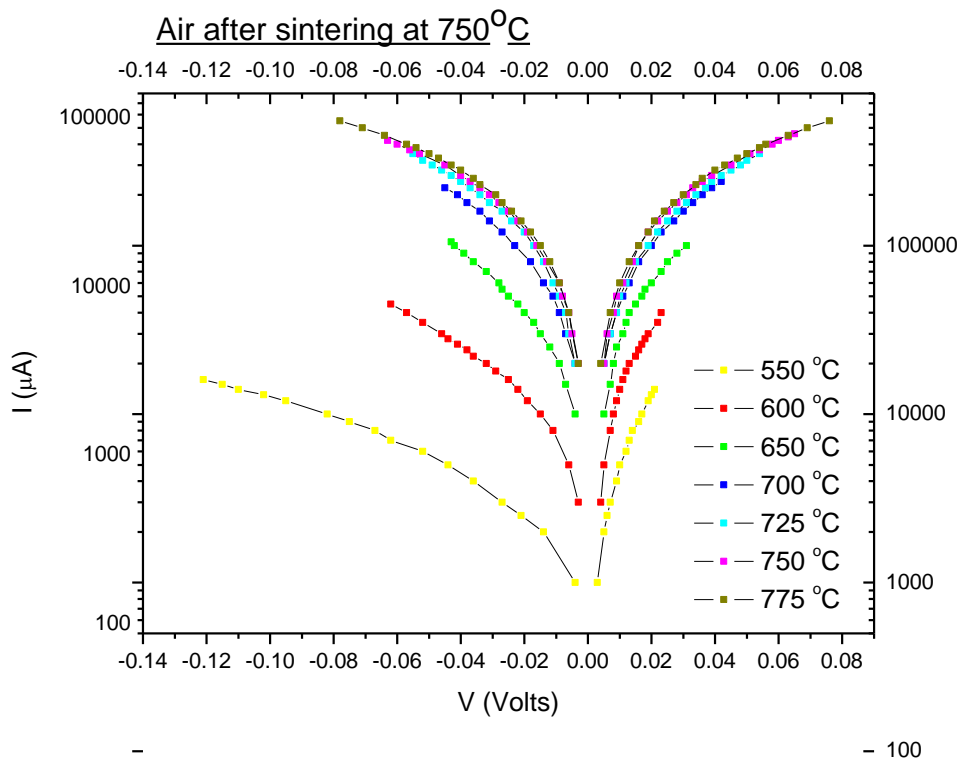
Εικόνα 5.9: Σύγκριση της μεταβολής του V_{WC} και του V_{WR} ως προς την μεταβολή του ρεύματος για την καθοδική αντίδραση σε μίγμα αέρα πριν την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.

2. Μίγμα αέρα μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.

Στην Εικόνα 5.10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πειράματος με τροφοδοσία αέρα αλλά αυτή την φορά αφού είχε γίνει πύρωση της πελλέτας στους 750 °C. Η ροή του αέρα ήταν και πάλι στα 150 cc/min. Τα αποτελέσματα είναι εμφανώς βελτιωμένα.

- Αυξημένη συμμετρία: Αποδεικνύει ότι η πύρωση τώρα είναι καλή, έχει γίνει σωστή συγκόλληση του καταλύτη πάνω στον ηλεκτρολύτη και η τριεπιφάνεια είναι μεγαλύτερη. Επομένως και ενώ πριν γινόταν λήψη μετρήσεων το πολύ μέχρι τους 600 °C, τώρα λαμβάνονται μετρήσεις και σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Έτσι, αποδεικνύεται ότι ο παράγοντας «θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης» παίζει σημαντικό ρόλο στην ποιότητα των αποτελεσμάτων, όπως ακριβώς ειπώθηκε στην παράγραφο 5.1.1.

- Επιβεβαίωση καλύτερης λειτουργίας YSZ ως στερεός ηλεκτρολύτης σε θερμοκρασίες κοντά στους 800 °C: Τυπικά, η YSZ έχει δύο καθεστώτα, που ορίζονται από δύο διαφορετικές ενέργειες ενεργοποίησης. Σε θερμοκρασίες κάτω από 600 ° C, οι κενές θέσεις οξυγόνου σχηματίζουν συγκεντρώσεις ατελειών. Αυτό οδηγεί σε α) λιγότερες διαθέσιμες κενές θέσεις για την αγωγιμότητα και β) μια ηλεκτροστατική αντίσταση που κάνει την μετακίνηση των κενών θέσεων πιο δύσκολη. Το αποτέλεσμα είναι μια ελαφρώς υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης. Πάνω από αυτή τη θερμοκρασία, η θερμική ενέργεια είναι αρκετά υψηλή ώστε τα σύμπλοκα ατελειών να διαχωρίζονται και όλες οι κενές θέσεις που προκύπτουν από το ντοπάρισμα με ύττρια να είναι διαθέσιμες ως φορείς φορτίου. Αυτό οδηγεί σε χαμηλότερες ενέργειες ενεργοποίησης σε υψηλή θερμοκρασία. [31]



Εικόνα 5.10: Διάγραμμα Tafel σε πείραμα με αέρα μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.

Τα αποτελέσματα αυτά κρίνονται ικανά να δώσουν ηλεκτροχημικές πληροφορίες κι επομένως έγινε ο προσδιορισμός των α_a , α_c και I_0 δεδομένου ότι το παρόν διάγραμμα έχει

αποτελέσματα από περισσότερες θερμοκρασίες και παρουσιάζει μεγαλύτερη συμμετρία σε σχέση με το προηγούμενο.

Ο τρόπος προσδιορισμού των παραμέτρων περιγράφηκε στην αρχή του κεφαλαίου. Στο Παράρτημα Β παρουσιάζεται αναλυτικά η διαδικασία για να γίνει πιο σαφής η μεθοδολογία για το παρόν πείραμα και το επόμενο. Σε όλα τα πειράματα έχει ακολουθηθεί η ίδια διαδικασία.

Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται οι τιμές των I_0 και των a για την καθοδική (negative) και ανοδική (positive) αντίδραση αντίστοιχα.

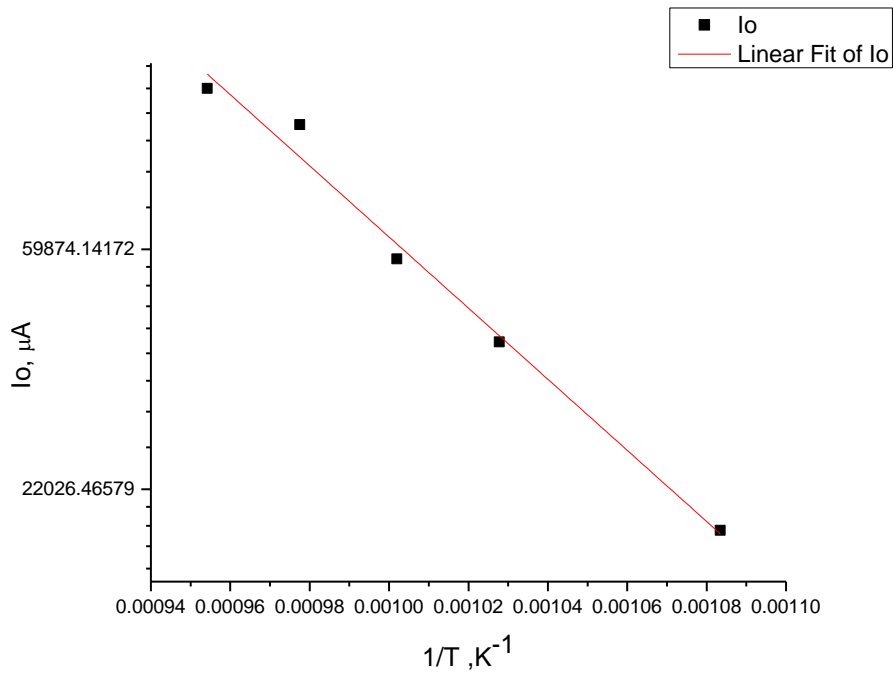
Πίνακας 5.1: Τιμές ρευμάτων ανταλλαγής και των συντελεστών μεταφοράς φορτίου για την καθοδική και την ανοδική αντίδραση μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα αέρα.

T (°C)	I_0c (μΑ)	I_0a (μΑ)	a_c	a_a
650	18235.18	18561.37	-1.4258	2.040789
700	37017.75	40712.71	-1.56999	1.66886
725	62580.64	57530.75	-1.27407	1.357319
750	95964.37	100598.2	-0.95205	0.929154
775	121355.6	117022.7	-0.81929	0.852835

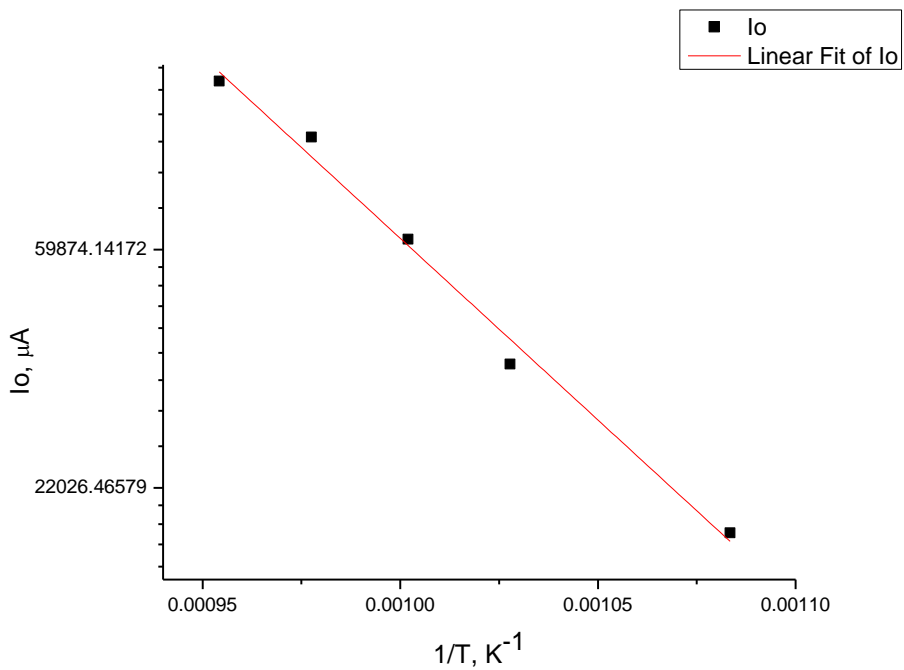
Στην συνέχεια έγιναν τα διαγράμματα Arrhenius και βρέθηκαν οι αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης.

Πίνακας 5.2: Ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα αέρα.

	Joule/mol	kcal/mol	eV
Ανοδική αντίδραση	123184.405	29.46995	1.278576
Καθοδική αντίδραση	126700.145	30.31104	1.315067



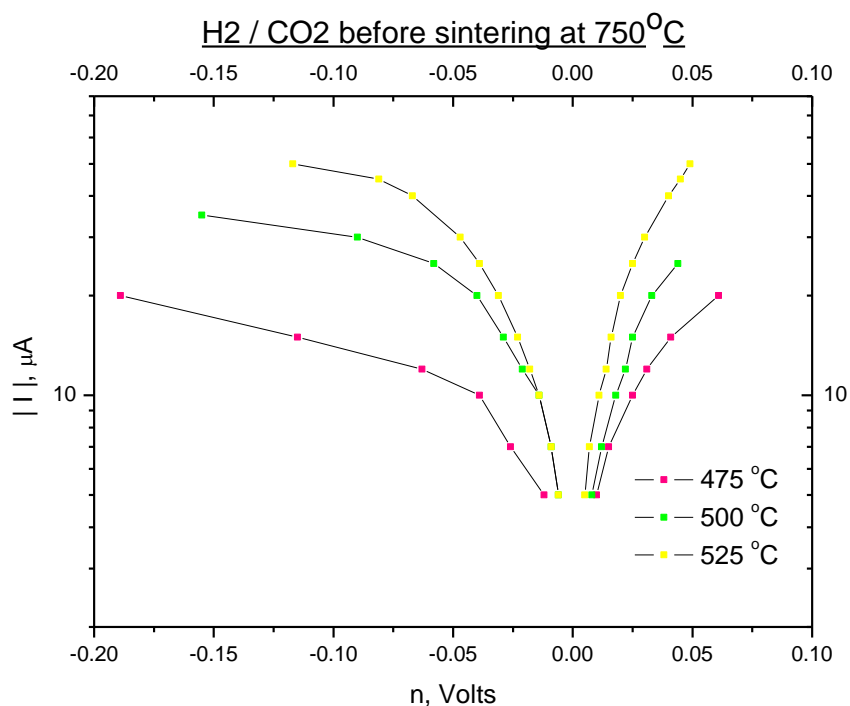
Εικόνα 5.11: *I- Διάγραμμα Arrhenius για την ανοδική αντίδραση μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα αέρα.*



Εικόνα 5.12: *Διάγραμμα Arrhenius για την καθοδική αντίδραση μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα αέρα.*

3. Μίγμα H₂/CO₂ πριν την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.

Αφού εξετάστηκαν οι περιπτώσεις τροφοδοσίας του αντιδραστήρα με αέρα πριν και μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C, η μελέτη συνεχίστηκε με πειράματα στα οποία το αέριο εισόδου ήταν ένα μίγμα υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα. Σε αυτό το σημείο πρέπει να διευκρινιστεί ότι αυτό το τρίτο πείραμα που παρουσιάζεται τώρα έγινε πριν από το δεύτερο, δεδομένου ότι η πελλέτα είναι η ίδια και είχε πυρωθεί όπως είχε ειπωθεί παραπάνω μέχρι τους 600 °C. Για χάρην όμως σύγκρισης των αποτελεσμάτων παρουσιάζεται τώρα. Το μίγμα H₂/CO₂ παρέχονταν με ροή με αναλογία $\frac{\text{CO}_2}{\text{H}_2} = \frac{75 \text{ cc/min}}{115 \text{ cc/min}}$.



Εικόνα 5.13: Διάγραμμα Tafel σε πείραμα με μίγμα H₂/CO₂ πριν την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.

Στην Εικόνα 5.13 φαίνεται το διάγραμμα Tafel όπως προσδιορίστηκε από τις πειραματικές τιμές. Κάνοντας σύγκριση με το αντίστοιχο διάγραμμα του αέρα πριν από την πύρωση, εντοπίζονται κάποιες ομοιότητες.

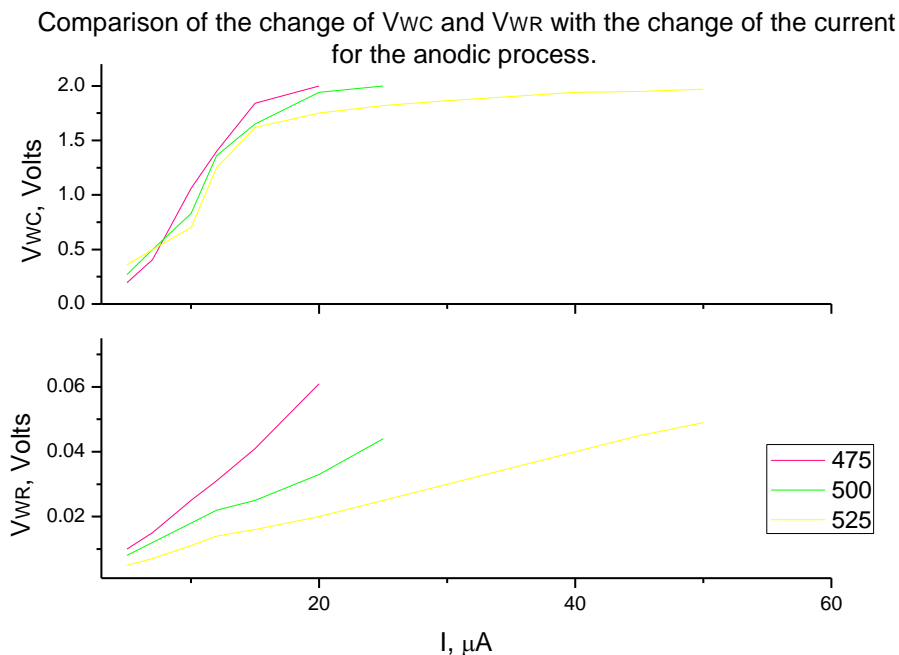
- Χαμηλές θερμοκρασίες: Δεν υπήρχε δυνατότητα λήψης μετρήσεων σε υψηλές θερμοκρασίες, γεγονός λογικό αφού η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης πρέπει

να είναι πάντα μεγαλύτερη από την θερμοκρασία των μετρήσεων προκειμένου το σύστημα ηλεκτρολύτη – καταλύτη να είναι καλά σταθεροποιημένο.

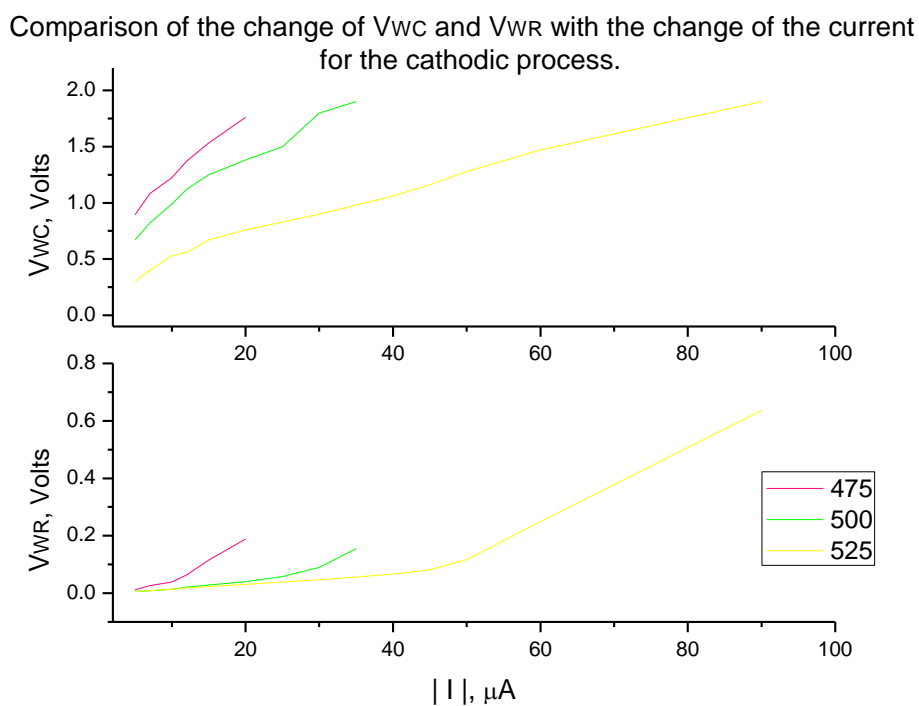
- Έλλειψη καλής συμμετρίας: Αυτό εντοπίζεται ιδιαίτερα στους 500 και τους 525 °C , αν και στην ανοδική αντίδραση (θετικές τάσεις) παρουσιάζεται μια πιο φυσιολογική συμπεριφορά σύμφωνα με τα αναμενόμενα αποτελέσματα μιας Tafel.
- Τάση για αναγωγή: Εφαρμόζεται περιορισμένο εύρος δυναμικών, γεγονός που έχει την ίδια αιτία με την περίπτωση του πειράματος 1. Το V_{WC} αυξάνεται με μεγαλύτερο ρυθμό σε σχέση με το V_{WR} και προσεγγίζει γρήγορα την τιμή των 2 Volts όπως και στο πρώτο πείραμα και προς υποστήριξη αυτού παρουσιάζονται τα διαγράμματα των εικόνων 5.14 και 5.15.

Διαφορά με βάση το αντιδρών μίγμα.

- Κάνοντας σύγκριση του αέρα που χρησιμοποιήθηκε νωρίτερα ως αντιδρών με το μίγμα H_2/CO_2 , διαπιστώνεται ότι τα ρεύματα που εμφανίζονται στην δεύτερη περίπτωση είναι μικρότερα σε σχέση με τον αέρα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η YSZ που χρησιμοποιείται είναι αγωγός ιόντων οξυγόνου και ο αέρας στην ουσία είναι ένα μίγμα αζώτου και οξυγόνου. Αντίθετα στο μίγμα H_2/CO_2 θα πρέπει να γίνει πρώτα διάσπαση του διοξειδίου του άνθρακα και τα ιόντα οξυγόνου που θα προκύψουν είναι σαφώς λιγότερα.



Εικόνα 5.14: Σύγκριση της μεταβολής του V_{WC} και του V_{WR} ως προς την μεταβολή του ρεύματος για την ανοδική αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 πριν την πύρωση της πελλέτας στους $750\text{ }^\circ\text{C}$.



Εικόνα 5.15: Σύγκριση της μεταβολής του V_{WC} και του V_{WR} ως προς την μεταβολή του ρεύματος για την καθοδική αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 πριν την πύρωση της πελλέτας στους $750\text{ }^\circ\text{C}$.

Στην συνέχεια, γίνεται η εύρεση των ηλεκτροχημικών παραμέτρων η οποία επίσης παρουσιάζεται στο Παράρτημα Β. Στα επόμενα πειράματα που ακολουθούν δίνονται απευθείας τα αποτελέσματα. Η μέθοδος όμως που ακολουθείται κάθε φορά είναι ίδια. Οι τιμές των I_0 και των a δίνονται στον πίνακα 5.3

Πίνακας 5.3: Τιμές ρευμάτων ανταλλαγής και των συντελεστών μεταφοράς φορτίου για την καθοδική και την ανοδική αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 πριν την πύρωση στους 750 °C.

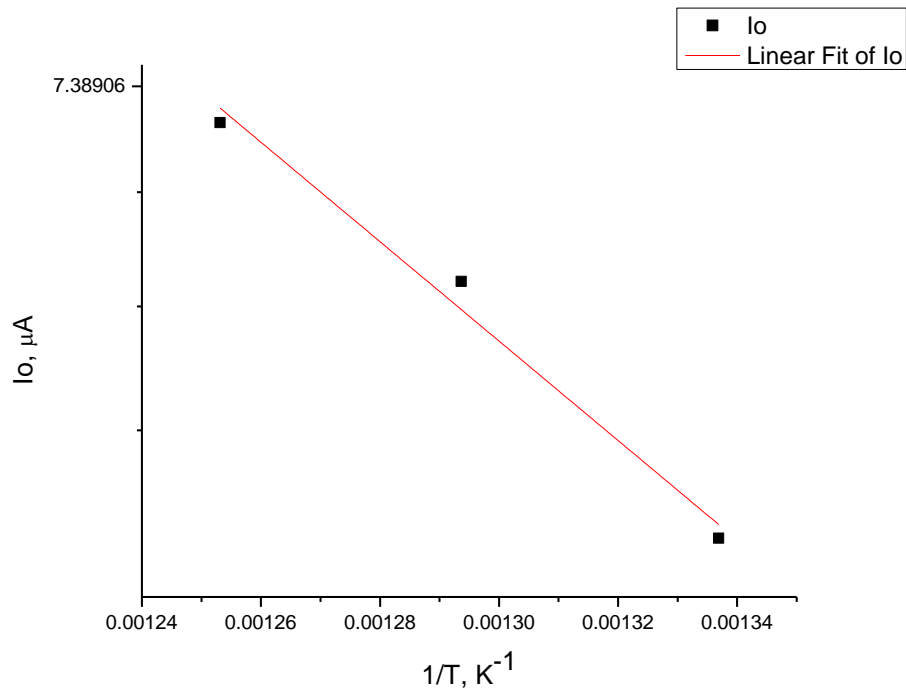
T (°C)	I_{0c} (μA)	I_{0a} (μA)	a_c	a_a
475	5.365374	5.41477	-0.38341	0.700718
500	6.868944	6.461301	-0.77415	0.920139
525	7.163413	7.207257	-0.9382	1.451651

Στην συνέχεια έγιναν τα διαγράμματα Arrhenius και βρέθηκαν οι αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης.

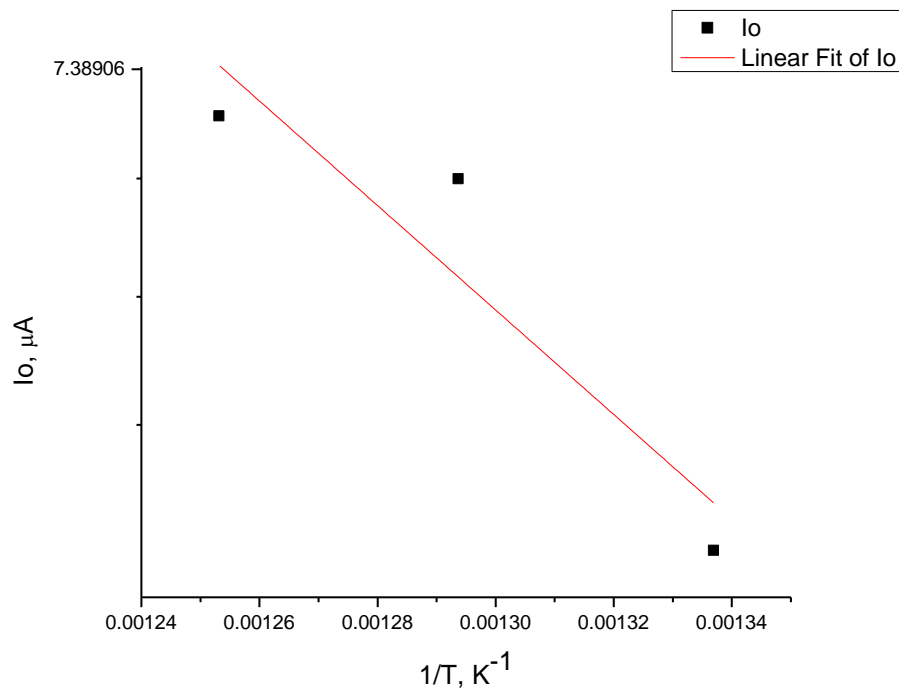
Πίνακας 5.4: Ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 πριν την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.

	Joule/mol	kcal/mol	eV
Ανοδική αντίδραση	28444.4963	6.804903	0.295236
Καθοδική αντίδραση	28895.5551	6.912812	0.299918

Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι η ενέργεια ενεργοποίησης για την καθοδική αντίδραση βγαίνει πολύ κατά προσέγγιση το οποίο δικαιολογείται από την έλλειψη συμμετρικότητας και την μη φυσιολογική συμπεριφορά της Tafel στις καθοδικές αντιδράσεις.

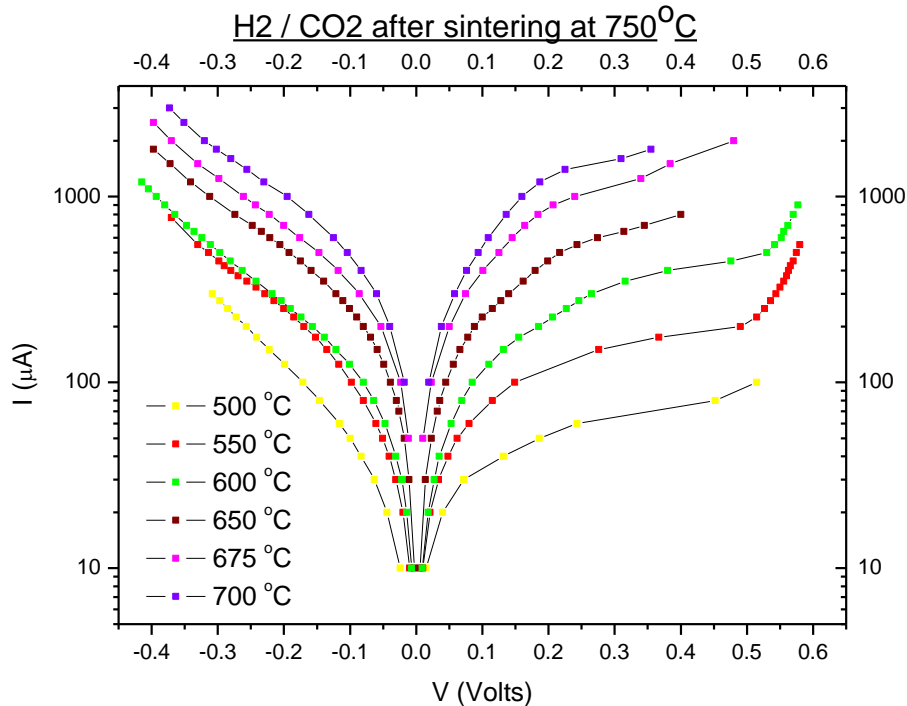


Εικόνα 5.16: Διάγραμμα Arrhenius για την ανοδική αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 πριν την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.



Εικόνα 5.17: Διάγραμμα Arrhenius για την καθοδική αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 πριν την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.

4. Μίγμα H₂/CO₂ μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.



Εικόνα 5.18: Διάγραμμα Tafel σε πείραμα με μίγμα H₂/CO₂ μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.

Μετά την πύρωση της πελλέτας YSZ με τον άργυρο στους 750 °C, εκτός από τον αέρα που μελετήθηκε νωρίτερα (πείραμα 2), μελετήθηκε και το μίγμα H₂/CO₂. Αυτή την φορά το μίγμα H₂/CO₂ όμως είχε ροή με αναλογία $\frac{CO_2}{H_2} = \frac{230 \text{ cc/min}}{150 \text{ cc/min}}$. Η παροχή CO₂ αυξήθηκε αισθητά για να ενισχυθεί η λειτουργία του αγωγού ιόντων οξυγόνου. Το διάγραμμα Tafel σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα που λήφθηκαν παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.18.

Συγκρίνοντας με το πείραμα με αέρα μετά την πύρωση αλλά και με τα πειράματα που είχαν γίνει πριν από την πύρωση κάνουμε τις εξής παρατηρήσεις.

- Καλή συμμετρία: Ειδικά από τους 600 °C και πάνω. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης είναι μεγαλύτερη από την μέγιστη θερμοκρασία λήψης πειραματικών μετρήσεων. Επομένως, είχαν ήδη ολοκληρωθεί όλα τα φαινόμενα σταθεροποίησης και δημιουργίας της

τριεπιφάνειας. Λόγω της καλής γενικής συμμετρίας δίνεται η δυνατότητα εξαγωγής καλής πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής.

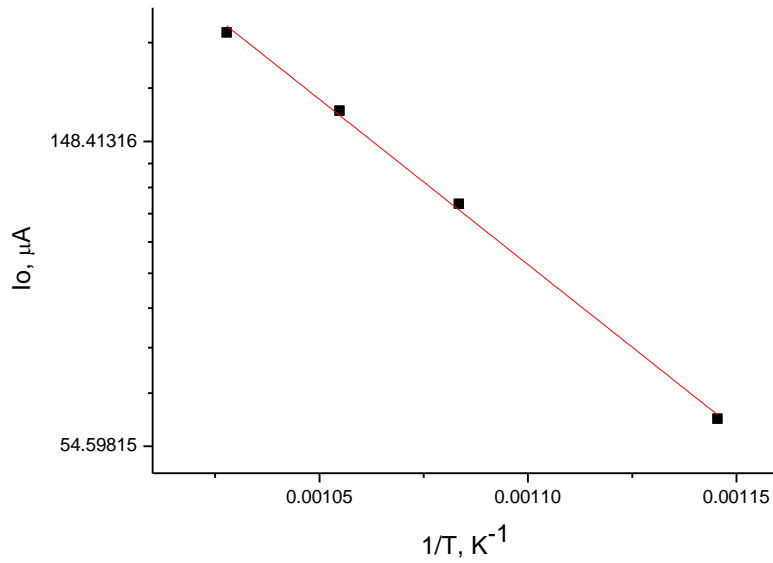
- Ωστόσο: Στους 500 °C και στους 550 °C η συμμετρία της ανοδικής και της καθοδικής αντίδρασης δεν είναι τόσο καλή, μια πιθανή εξήγηση για το οποίο είναι ότι η αγωγιμότητα της YSZ βελτιώνεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Παρόλα αυτά, δεδομένου ότι μπορεί να αποδίδεται σε άλλες αιτίες, διερευνάται περαιτέρω στα επόμενα πειράματα.
- Λήψη μετρήσεων σε υψηλότερες θερμοκρασίες: Που φτάνουν και τους 700 °C γεγονός που αποδίδεται και πάλι στην πύρωση της πελλέτας σε υψηλότερη θερμοκρασία.
- Τάση για αναγωγή: Στους 550 °C και στους 600 °C εντοπίζεται μία τάση για αναγωγή από τα 0.5 Volts και πάνω στην ανοδική αντίδραση γεγονός που φαίνεται από την απότομη αύξηση του ρεύματος σε αυτά τα δυναμικά.

Ακολουθώντας την διαδικασία που δείχθηκε αναλυτικά σε προηγούμενα πειράματα, προσδιορίστηκαν τα ρεύματα ανταλλαγής και οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου, τα οποία και παρουσιάζονται συγκεντρωμένα στον πίνακα 5.5.

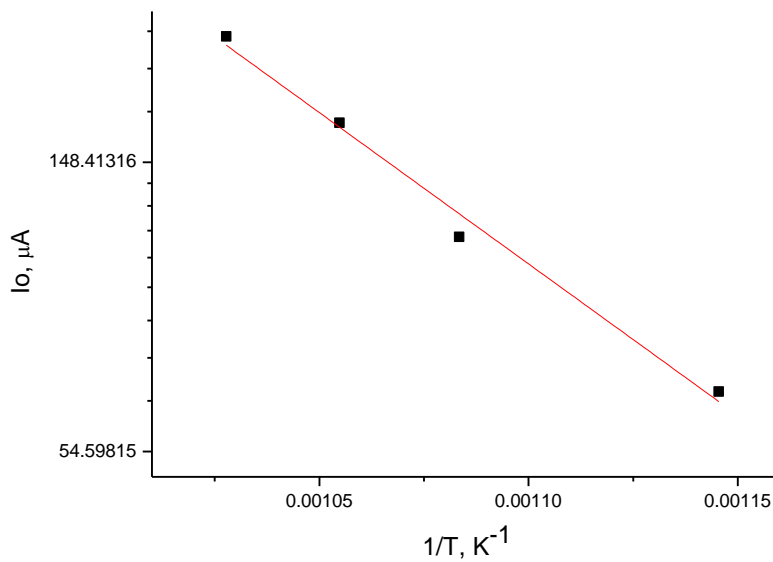
Πίνακας 5.5: Τιμές ρευμάτων ανταλλαγής και των συντελεστών μεταφοράς φορτίου για την καθοδική και την ανοδική αντίδραση μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα αέρα.

T (°C)	I _{oc} (μA)	I _{oa} (μA)	a _c	a _a
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

Στην συνέχεια, όπως και νωρίτερα, έγιναν τα διαγράμματα Arrhenius και βρέθηκαν οι αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης.



Εικόνα 5.19: Διάγραμμα Arrhenius για την ανοδική αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.



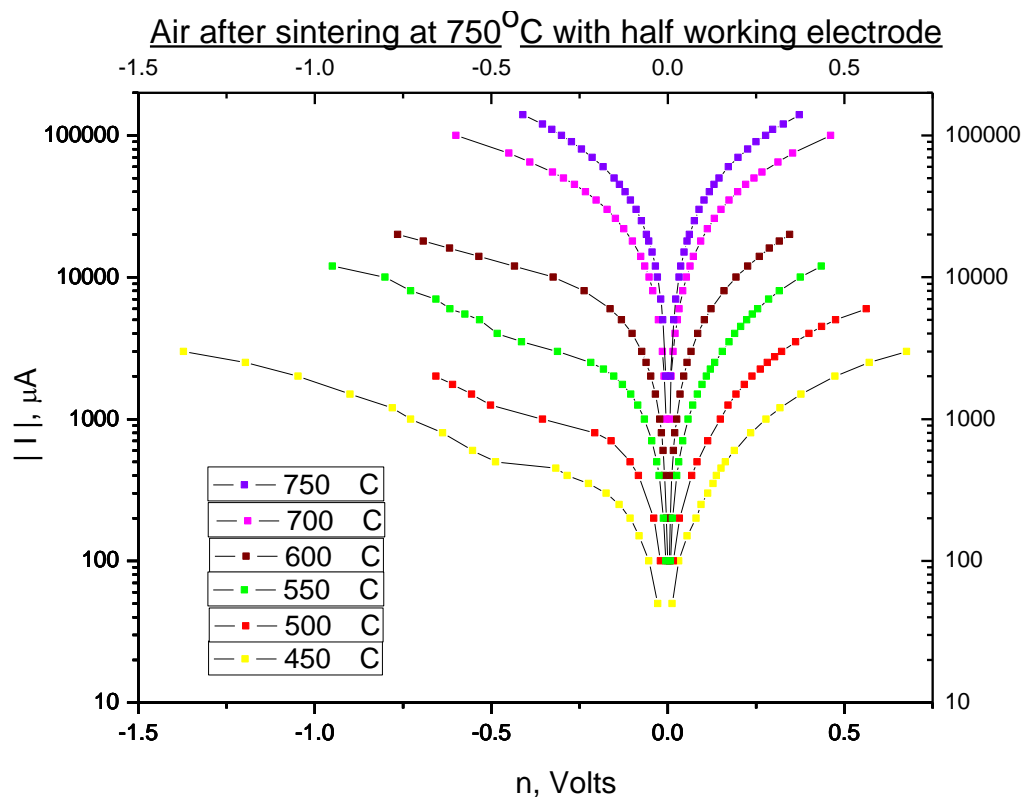
Εικόνα 5.20: Διάγραμμα Arrhenius για την καθοδική αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.

Πίνακας 5.6: Η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης για την αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.

	Joule/mol	kcal/mol	eV
Ανοδική αντίδραση	90080	21.53	0.93
Καθοδική αντίδραση	87015	20.8	0.9

5. Μίγμα αέρα μετά την πύρωση στους 750 °C σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας.

Μια ακόμη παράμετρος που εξετάστηκε με σκοπό την ολοκλήρωση του πρωτοκόλλου, όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 5.1.1, είναι το μέγεθος των ηλεκτροδίων. Σε όλα τα προηγούμενα πειράματα η μία πλευρά της πελλέτας είχε καλυφθεί εξ' ολοκλήρου από του ηλεκτρόδιο εργασίας, ενώ η άλλη πλευρά είχε τα ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς σε αναλογία 2/1. Αυτό ήταν το αρχικό πρωτόκολλο που είχε σχεδιαστεί με βάση την υπάρχουσα βιβλιογραφία. Από τα προηγούμενα αποτελέσματα, όμως, διαπιστώθηκε ότι στις χαμηλές θερμοκρασίες και ειδικά όταν χρησιμοποιείται μίγμα αέρα δεν υπάρχει μεγάλη συμμετρία. Αν και υπάρχει η υπόθεση ότι αυτό οφείλεται στην λειτουργία του στερεού ηλεκτρολύτη, ωστόσο, δεδομένου ότι όλα τα ηλεκτρόδια είναι από το ίδιο μέταλλο και βλέπουν το ίδιο μίγμα αερίων, τέθηκε το ερώτημα κατά πόσο η αναλογία των ηλεκτροδίων θα μπορούσε να επηρεάσει τα αποτελέσματα.



Εικόνα 5.21: Διάγραμμα Tafel σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας σε σχέση με πριν, σε μίγμα αέρα με πελλέτα πυρωμένη στους 750 °C.

Στο διάγραμμα της Εικόνας 5.21 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων που έγιναν με αυξημένη ροή μίγματος αέρα στα 250 cc/min σε πελλέτα πυρωμένη στους 750 °C, αλλά αυτή την φορά το ηλεκτρόδιο εργασίας έχει την μισή επιφάνεια σε σχέση με πριν, ενώ τα ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς έχουν την ίδια επιφάνεια με τα προηγούμενα πειράματα. Επομένως, τα κριτήρια σύγκρισης είναι δύο. Συγκρίνοντας τα διαγράμματα των εικόνων 5.21 και 5.10 διαπιστώνεται τα εξής.

- Καλή συμμετρία: Από τους 600 °C και πάνω η συμμετρία διατηρήθηκε, ενώ βελτιώθηκε σημαντικά στους 500 °C και στους 550 °C..
- Μεγάλο εύρος θερμοκρασιών: Είναι σημαντικό να προσεχθούν οι μετρήσεις στους 450 °C και στους 500 °C, οι οποίες δεν είχαν ληφθεί στο προηγούμενο πείραμα της εικόνας 5.10 και οι οποίες παρουσιάζουν ικανοποιητική συμμετρία μέχρι και τα ± 0.25 Volt.

Κατά συνέπεια, φαίνεται ότι στις χαμηλές θερμοκρασίες, όπου η λειτουργία του στερεού ηλεκτρολύτη δεν είναι τόσο καλή, το μέγεθος του ηλεκτροδίου εργασίας παίζει ρόλο. Σε αυτά τα αποτελέσματα πιθανό να βοήθησε και η αυξημένη παροχή αέρα, η οποία ενισχύει την καλύτερη ανάμειξη του μίγματος εισόδου.

Ακολουθώντας την διαδικασία που δείχθηκε αναλυτικά σε προηγούμενα πειράματα, προσδιορίστηκαν τα ρεύματα ανταλλαγής και οι συντελεστές μεταφοράς φορτίου, τα οποία και παρουσιάζονται συγκεντρωμένα στον πίνακα 5.10.

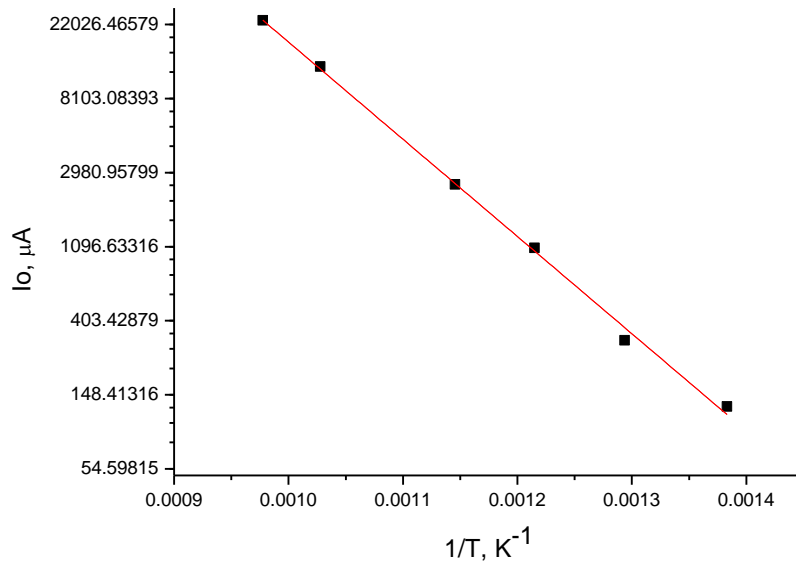
Πίνακας 5.7: Τιμές ρευμάτων ανταλλαγής και των συντελεστών μεταφοράς φορτίου για την καθοδική και την ανοδική αντίδραση μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα αέρα με ηλεκτρόδιο μισής επιφάνειας.

T (°C)	I_{0c} (μA)	I_{0a} (μA)	a_c	a_a
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

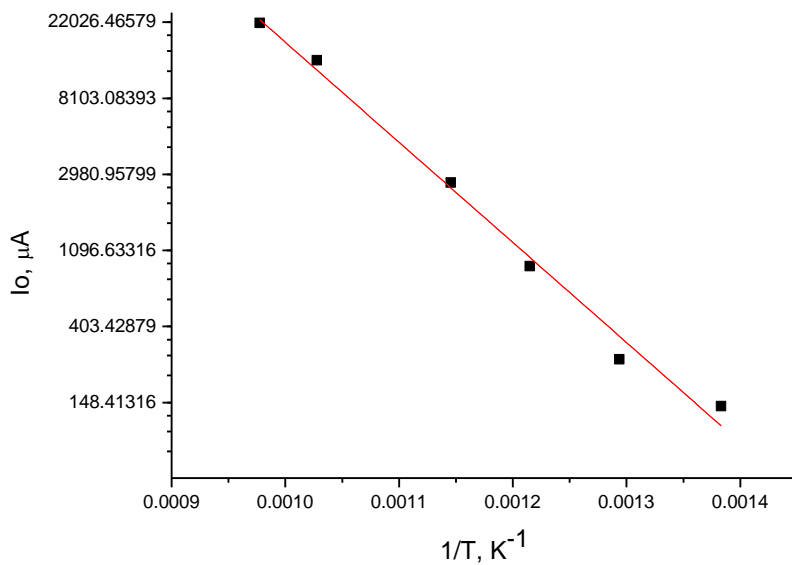
Στην συνέχεια, όπως και νωρίτερα, έγιναν τα διαγράμματα Arrhenius και βρέθηκαν οι αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης.

Πίνακας 5.8: Ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση σε μίγμα αέρα μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C με ηλεκτρόδιο μισής επιφάνειας.

	Joule/mol	kcal/mol	eV
Ανοδική αντίδραση	109127	26.08	1.13
Καθοδική αντίδραση	109400	26.14725006	1.13



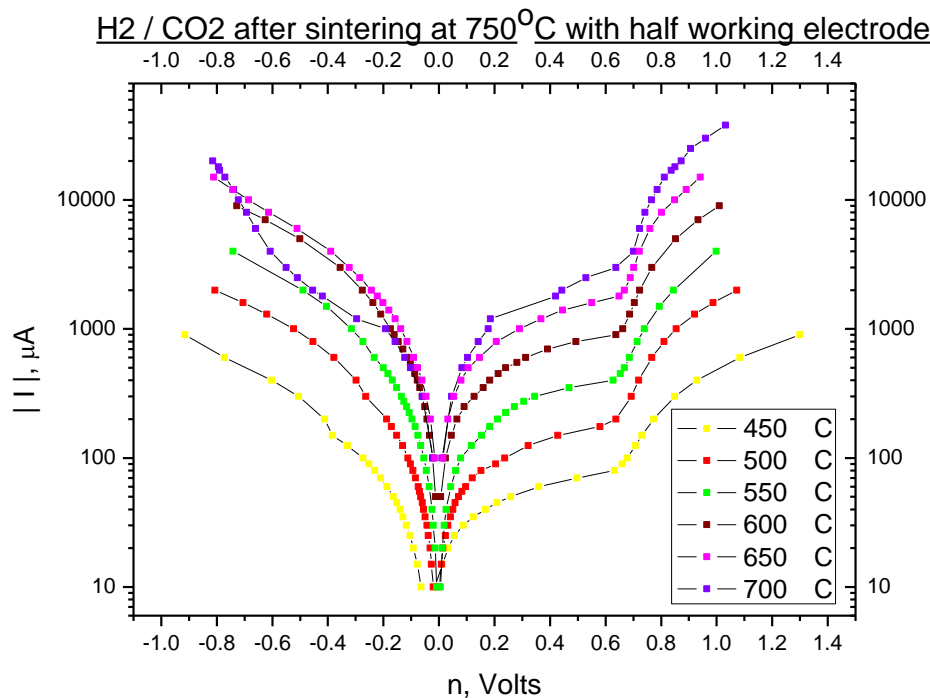
Εικόνα 5.22: Διάγραμμα Arrhenius για την ανοδική αντίδραση σε μίγμα αέρα μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C με ηλεκτρόδιο μισής επιφάνειας.



Εικόνα 5.23: Διάγραμμα Arrhenius για την καθοδική αντίδραση σε μίγμα αέρα μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C με ηλεκτρόδιο μισής επιφάνειας.

6. Μίγμα H₂/CO₂ μετά την πύρωση στους 750 °C με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας

Τέλος, με την ίδια λογική εξετάστηκε στην συνέχεια και η περίπτωση ηλεκτροδίου εργασίας μισής επιφάνειας με τροφοδοσία H₂/CO₂ ροής $\frac{CO_2}{H_2} = \frac{230 \text{ cc/min}}{150 \text{ cc/min}}$. Η ροή διατηρήθηκε ίδια με την περίπτωση του ολόκληρου ηλεκτροδίου, αφού απέδειξε βελτιωμένη λειτουργία της YSZ. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.24.



Εικόνα 5.24: Διάγραμμα Tafel σε πελλέτα με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας σε σχέση με πριν, σε μίγμα H₂/CO₂ με πελλέτα πυρωμένη στους 750 °C.

Συγκρίνοντας τα παρόντα αποτελέσματα με αποτελέσματα προηγούμενων πειραμάτων, τα κριτήρια στα οποία γίνεται εστίαση είναι το μέγεθος του ηλεκτροδίου και το μίγμα της τροφοδοσίας. Με βάση αυτά διαπιστώνονται τα εξής.

- Καλή συμμετρία: Όπως και στην περίπτωση τροφοδοσίας αέρα με μισό ηλεκτρόδιο εργασίας, η συμμετρία βελτιώνεται σε ικανοποιητικό βαθμό ακόμη και στις χαμηλές θερμοκρασίες. Η αιτία συζητήθηκε παραπάνω.

- Μεγάλο εύρος θερμοκρασιών: Η λήψη των μετρήσεων ξεκινάει και πάλι από τους 450 °C..
- Τάση για αναγωγή: Σε όλες τις ανοδικές αντιδράσεις πάνω από τα 0.7 Volts υπάρχει τάση για αναγωγή της πελλέτας, σε αντίθεση με τις μετρήσεις με αέρα που δεν είχε γίνει τέτοια παρατήρηση. Παρόλα αυτά, ήδη το εύρος των δυναμικών έχει αυξηθεί, καθώς στην Εικόνα 5.18 είχε εντοπισθεί αυτή η τάση από τα 0.5 Volts.

Στον Πίνακα 5.9 δίνονται οι τιμές των I_o και των a για την καθοδική (negative) και ανοδική (positive) αντίδραση αντίστοιχα.

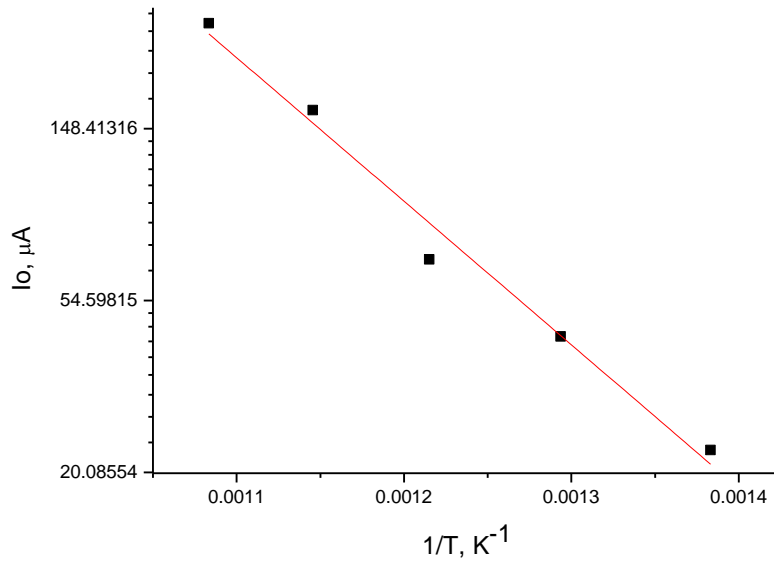
Πίνακας 5.9: Τιμές ρευμάτων ανταλλαγής και των συντελεστών μεταφοράς φορτίου για την καθοδική και την ανοδική αντίδραση μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C σε μίγμα H_2/CO_2 με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας.

T (°C)	I_{oc} (μA)	I_{oa} (μA)	a_c	a_a
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

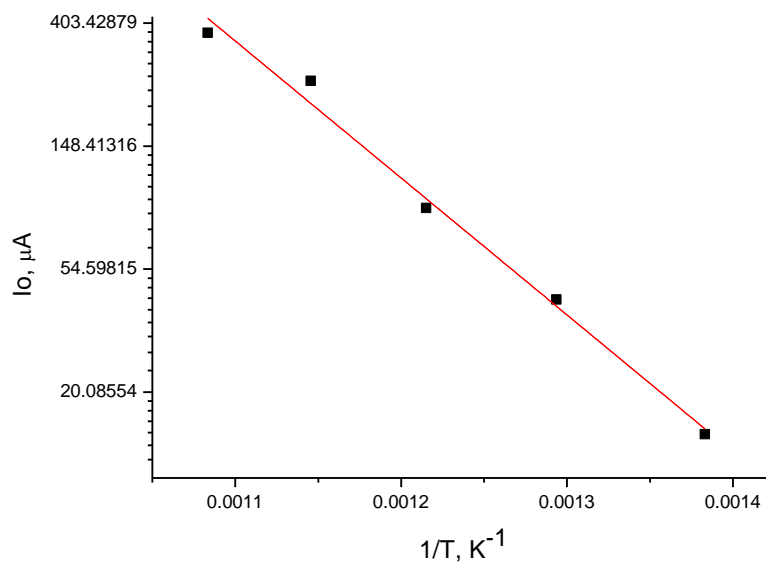
Τέλος, υπολογίσθηκαν κατά τα γνωστά τα διαγράμματα Arrhenius και οι αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης και παρουσιάζονται ακριβώς παρακάτω:

Πίνακας 5.10: Ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.

	Joule/mol	kcal/mol	eV
Ανοδική αντίδραση	69446.18	16.59	0.72
Καθοδική αντίδραση	92552.6	22.12	0.95



Εικόνα 5.25: Διάγραμμα Arrhenius για την ανοδική αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας μετά την πύρωση της πελλέτας στους $750\text{ }^\circ C$.



Εικόνα 5.26: Διάγραμμα Arrhenius για την καθοδική αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 με ηλεκτρόδιο εργασίας μισής επιφάνειας μετά την πύρωση της πελλέτας στους $750\text{ }^\circ C$.

5.3 Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό έγιναν πειραματικές μετρήσεις στερεού ηλεκτρολύτη YSZ με ηλεκτρόδια αργύρου σε αντιδραστήρα μονού θαλάμου με τροφοδοσία αέρα ή μίγματος H_2/CO_2 . Σε όλα τα πειράματα παρατηρήθηκε ότι το ρεύμα που άγεται είναι μεγαλύτερο όταν χρησιμοποιείται αέρας σε σχέση με το μίγμα H_2/CO_2 , γεγονός που αποδόθηκε στο ότι η YSZ είναι αγωγός ιόντων οξυγόνου και επομένως ο αέρας που είναι πλούσιος σε οξυγόνο δίνει μεγαλύτερα ρεύματα. Επίσης στα πειράματα με μίγμα H_2/CO_2 λήφθηκαν καλύτερα αποτελέσματα όταν το ποσοστό του CO_2 στο μίγμα ήταν μεγαλύτερο από το ποσοστό του H_2 .

Αρχικά προσδιορίστηκε η περιοχή των ρευμάτων και των τάσεων εργασίας για την οποία σημαντικό ρόλο παίζει η τιμή του δυναμικού ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας και το ηλεκτρόδιο μέτρησης η μέγιστη τιμή της οποίας ορίζεται στα 2.4 Volts. Πάνω από αυτή την τιμή η πελλέτα ανάγεται.

Όσον αφορά την θερμοκρασία πυρωσυσσωμάτωσης, αποδείχθηκε ότι όσο μεγαλύτερη ήταν αυτή η θερμοκρασία, τόσο καλύτερες τιμές πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής παίρναμε. Αυτό αντίστοιχα σημαίνει ότι στις μεγάλες θερμοκρασίες πύρωσης μεγαλώνει η έκταση της τριεπιφάνειας αερίου – καταλύτη – ηλεκτρολύτη, όπου συμβαίνει κύρια η αντίδραση μεταφοράς φορτίου. Επιπλέον, μεγαλώνοντας την θερμοκρασία πύρωσης, είχαμε και μεγαλύτερο εύρος μετρήσεων καθώς μειώθηκαν οι υπερτάσεις. Αντίθετα, στις χαμηλές θερμοκρασίες πύρωσης εμφανιζόταν πολωσιμότητα στον στερεό ηλεκτρολύτη, η οποία οφείλεται και στην μη καλή συγκόλληση του ηλεκτρολύτη με τον καταλύτη.

Στους πειραματισμούς με τα μεγέθη των ηλεκτροδίων για τον προσδιορισμό του βέλτιστου πρωτοκόλλου παρατηρήθηκε ότι όταν μειώσαμε την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας στο μισό, η συμμετρία ανάμεσα στις ανοδικές και στις καθοδικές αντιδράσεις αυξήθηκε, ακόμα και στις πιο χαμηλές θερμοκρασίες, ανεξάρτητα από τα αέρια της τροφοδοσίας.

Τέλος, όταν είχαμε μίγμα H_2/CO_2 , στην τιμή των $\sim +0.5V$ υπήρχε μία τάση για αναγωγή της πελλέτας, το οποίο παρατηρήθηκε και όταν είχαμε ολόκληρο το ηλεκτρόδιο εργασίας και στην περίπτωση που ήταν το μισό. Αυτή η συμπεριφορά, όμως, δεν παρατηρήθηκε στα πειράματα που χρησιμοποιείτο αέριο μίγμα, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οφείλεται στην παρουσία του μίγματος H_2/CO_2 .

Κεφάλαιο 6

Μελέτη σιδήρου.

Πειραματικές τεχνικές

6.1 Προτυποποίηση συνθηκών/Διερεύνηση κατάλληλης περιοχής διεξαγωγής ηλεκτροχημικών μετρήσεων και ανάλυσης των αποτελεσμάτων.

Στο προηγούμενο κεφάλαιο πραγματοποιήθηκαν πειράματα με στόχο την μελέτη του αργύρου. Σχεδιάστηκε το πρωτόκολλο υλοποίησης των πειραμάτων μέσα από την τεχνική της δοκιμής και του σφάλματος και βγήκαν κάποια πρώτα αποτελέσματα και αντίστοιχα συμπεράσματα. Οι παράμετροι που καθορίζουν το συγκεκριμένο πρωτόκολλο, ωστόσο, εξακολουθούν να βρίσκονται σε πειραματικό στάδιο κι επομένως κρίθηκε απαραίτητο να συνεχιστούν οι μελέτες και με άλλα υλικά. Στα πλαίσια της μελέτης και του καθορισμού του βέλτιστου τρόπου υλοποίησης της ηλεκτρολυτικής υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα, μία παράμετρος που πρέπει επίσης να ελεγχθεί είναι το υλικό που αποτελεί τον καταλύτη. Σε δεύτερο στάδιο, λοιπόν, έγιναν κάποιες τροποποιήσεις στο πρωτόκολλο του 5^{ου} κεφαλαίου και η προσοχή στράφηκε στην μελέτη του σιδήρου.

Και σε αυτά τα πειράματα στόχος των ηλεκτροχημικών μετρήσεων ήταν ο προσδιορισμός της πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής I_0 και των συντελεστών μεταφοράς α_a, α_c .

Η μέθοδος προσδιορισμού αυτών των παραμέτρων είναι αυτή που περιγράφηκε αναλυτικά στην παράγραφο 5.1 και δόθηκαν παραδείγματα με σκοπό την πλήρη κατανόησή της στα πειράματα 2 και 3 της παραγράφου 5.2. Στην συνέχεια περιγράφονται οι τροποποιήσεις που έγιναν στο πρωτόκολλο που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 5.

6.1.1 Παρασκευή και σταθεροποίηση των ηλεκτροδίων στον ηλεκτρολύτη και σταθεροποίηση της συμπεριφοράς τους.

Ο ιοντικός αγωγός που επιλέχθηκε ήταν και πάλι ηλεκτρολύτης από Ζιρκονία ZrO_2 σταθεροποιημένη με 8% mol Ύττρια (Y_2O_3). Ο καταλύτης που εξετάστηκε ήταν μεταλλική πάστα νανοδομημένου Fe σε σκόνη, που εξασφαλίζει καλύτερη και σταθερότερη εφαρμογή της οργανομεταλλικής πάστας πάνω στον ηλεκτρολύτη, σε διαλύτη αιθυλενογλυκόλης. Η παρασκευή των ηλεκτροδίων έγινε πάλι με την τεχνική της εναπόθεσης λεπτών στρωμάτων (με διαδοχικές επαλείψεις) καταλύτη πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη. Η αναλυτική περιγραφή της παρασκευής των ηλεκτροδίων υπάρχει στην παράγραφο 3.2.

Χρησιμοποιήθηκαν τρία ηλεκτρόδια, το ηλεκτρόδιο εργασίας (working), το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference) και το ηλεκτρόδιο μέτρησης (counter). Η μία πλευρά της πελλέτας καλύφθηκε εξ' ολοκλήρου από το ηλεκτρόδιο εργασίας, ενώ η άλλη πλευρά είχε τα ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς σε αναλογία 2/1 (Εικόνα 3.6). Ωστόσο, έγινε μια πολύ σημαντική τροποποίηση όσον αφορά το υλικό των ηλεκτροδίων. Ενώ στα πειράματα μελέτης του αργύρου στην πελλέτα είχε γίνει επάλειψη αργύρου και τα ηλεκτρόδια ήταν επίσης από το ίδιο υλικό, στα πειράματα που ακολουθούν για την μελέτη του σιδήρου διακρίνονται δύο διαφορετικές περιπτώσεις: στα πειράματα 1 και 2 η πελλέτα ήταν επαλειμμένη με σίδηρο και τα ηλεκτρόδια (σύρματα) ήταν από άργυρο, ενώ στο πείραμα 3 μόνο το ηλεκτρόδιο εργασίας της πελλέτας ήταν από σίδηρο, ενώ τα ηλεκτρόδια αναφοράς, μέτρησης και τα τρία σύρματα ήταν από χρυσό. Ο λόγος που χρησιμοποιήθηκε αυτή η τεχνική ιδιαίτερα στο τρίτο πείραμα είναι για διευκολυνθεί η μελέτη του σιδήρου. Η λογική πίσω από αυτή την τεχνική είναι το ηλεκτρόδιο εργασίας να κατασκευάζεται από το προς μελέτη μέταλλο, ενώ τα υπόλοιπα ηλεκτρόδια να κατασκευάζονται από κάποιο ευγενές μέταλλο και κυρίως χρυσό, ο οποίος έχει ήδη μελετηθεί

αρκετά. Έτσι θα είναι πιο εύκολο να εξαχθούν συμπεράσματα για το μέταλλο που κάθε φορά μελετάται.

Όσον αφορά στην συγκόλληση της πάστας του σιδήρου πάνω στην πελλέτα, κατά την διάρκεια των πειραμάτων διαπιστώθηκε ότι ο σίδηρος εξαιτίας της παρουσίας υδρογόνου από το μίγμα H_2/CO_2 εισόδου και των υψηλών θερμοκρασιών αναγόταν με αποτέλεσμα το στρώμα πάνω στην πελλέτα να γίνεται πιο λεπτό και να φθείρεται εύκολα. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την μερική ή και την πλήρη αποκόλληση του σιδήρου από την πελλέτα. Προκειμένου να αποφευχθεί αυτό, η επάλειψη της πάστας σιδήρου έγινε σε τρεις επαναλήψεις. Στην Εικόνα 6.1 παρουσιάζεται η αποκόλληση σιδήρου ενός στρώματος από την YSZ.



Εικόνα 6.1: Πελλέτα YSZ με αποκόλληση σιδήρου.

6.1.2 Σχεδιασμός και κατασκευή του αντιδραστήρα.

Τα δύο πρώτα πειράματα που παρουσιάζονται στην παράγραφο 6.2 πραγματοποιήθηκαν στον ίδιο αντιδραστήρα στον οποίο είχαν γίνει και τα πειράματα του αργύρου και ο οποίος έχει περιγραφεί αναλυτικά στην παράγραφο 3.1.2 αλλά έχει γίνει και αναφορά στην παράγραφο 5.1.2.

Όπως επίσης αναφέρεται, όμως, στην παράγραφο 5.1.2, η έλλειψη συμμετρίας και το μη μηδενικό EM,F κυρίως όταν χρησιμοποιείτο στην είσοδο μίγμα H_2/CO_2 , που παρατηρήθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων οδήγησε στην κατασκευή ενός δεύτερου αντιδραστήρα

μικρότερου όγκου, ο οποίος παρουσιάζεται στις εικόνες 5.3 και 5.4 και χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα 3 της μελέτης του σιδήρου. Το πείραμα αυτό εκτελέστηκε σε χαμηλές θερμοκρασίες 300 – 450°C και τα αποτελέσματα ήταν μέτριας ποιότητας. Η μελέτη του καινούριου αντιδραστήρα θα πρέπει συνεχιστεί και σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες με ταυτόχρονες δοκιμές διαφορετικών αναλογιών H_2/CO_2 προκειμένου να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα.

6.1.3 Σταθεροποίηση του συστήματος τριών ηλεκτροδίων στον αντιδραστήρα.

Η μέθοδος κατασκευής του συστήματος καταλύτη – ηλεκτρολύτη είναι η ίδια που χρησιμοποιήθηκε και στα προηγούμενα πειράματα με τον άργυρο. Οι μοναδικές αλλαγές αφορούσαν στα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην επιστροφή της πελλέτας και στα ηλεκτρόδια και στον αριθμό των επαλείψεων που στον σίδηρο ήταν τρεις, όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, προκειμένου να ενισχυθεί η σταθερότητα του υλικού. Ο τρόπος στήριξης της πελλέτας και σταθεροποίησης των ηλεκτροδίων είναι ο ίδιος με αυτόν που περιγράφεται στην παράγραφο 5.1.3.

6.1.4 Διερεύνηση περιοχών ρεύματος και δυναμικού για την προστασία του ηλεκτρολύτη (από αναγωγές).

Δεδομένου ότι ο ιοντικός αγωγός που χρησιμοποιήθηκε ήταν YSZ όπως και στην μελέτη του αργύρου, το δυναμικό αναγωγής (δυναμικού ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο αναφοράς και το ηλεκτρόδιο μέτρησης V_{WC}) είναι περίπου 2.4 V, όπως και πριν. Στα πειράματα τέθηκε άνω όριο η τιμή των 2 Volts και το V_{WC} μετριόταν συγχρόνως με το V_{WR} καθ' όλη την διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων. Μια μικρή τάση για αναγωγή εντοπίστηκε πάνω από τιμή υπέρτασης 1.1 Volts στα πειράματα 1 και 2 αλλά και στην καθοδική αντίδραση του τρίτου πειράματος κάτω από τα -0.18 Volts.

6.1.5 Επαρκής τροφοδοσία αντιδρώντος μίγματος στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων.

Όπως και στην προηγούμενη σειρά πειραμάτων, ένα τελευταίο στοιχείο που τέθηκε υπό διερεύνηση κατά την διάρκεια των πειραμάτων, ήταν η τροφοδοσία των αερίων εισόδου στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Στα δύο πρώτα πειράματα χρησιμοποιήθηκε ο αντιδραστήρας των 250 ml και με αυτόν χρησιμοποιήθηκαν δύο μίγματα, ένα πλούσιο σε H_2 κι ένα πλούσιο σε CO_2 . Αναλυτικές πληροφορίες υπάρχουν στους σχολιασμούς των πειραμάτων στην παράγραφο 6.2.

Όσον αφορά στο τρίτο πείραμα με τον καινούριο αντιδραστήρα μικρότερου όγκου, η σύσταση του αέριου μίγματος ήταν 7% H_2 και 1% CO_2 σε μια συνολική ροή 100ccm με φέρον αέριο 92% He. Παρόλο που ωρίτερα αναφέρθηκε ότι στις περιπτώσεις τροφοδοσίας με μίγμα H_2/CO_2 όταν το CO_2 υπερισχύει του H_2 τα αποτελέσματα είναι καλύτερα δεδομένου ότι η YSZ είναι αγωγός ιόντων οξυγόνου, θα πρέπει να γίνει κατανοητό ότι τώρα με τον σίδηρο εκτελείται μια καινούρια σειρά πειραμάτων και ειδικά με τον καινούριο αντιδραστήρα οι αναλογίες των αερίων θα πρέπει να εξετασθούν εξ' αρχής. Εν προκειμένω, δεδομένου ότι ο καινούριος αντιδραστήρας είναι σαφώς μικρότερος από τον προηγούμενο, θεωρήθηκε ότι δεν απαιτείται μεγάλη ποσότητα CO_2 στο μίγμα εισόδου. Επιπλέον, το ήλιο που χρησιμοποιείται ως φέρον αέριο είναι πολύ γρήγορο με αποτέλεσμα να επιταχύνει την μεταφορά των ιόντων οξυγόνου και κατά συνέπεια όλη την διαδικασία.

6.2 Παρουσίαση – Σχολιασμός πειραματικών αποτελεσμάτων σε YSZ/Fe.

Στο δεύτερο κομμάτι του κεφαλαίου γίνεται η αναλυτική παρουσίαση των τριών πειραμάτων μελέτης του σιδήρου. Σε όλα τα πειράματα που θα παρουσιαστούν και θα σχολιαστούν στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκε ως στερεός ηλεκτρολύτης η Yttria stabilized Zirconia (YSZ) και η είσοδος ήταν μίγμα υδρογόνου με διοξείδιο του άνθρακα (H_2/CO_2).

Στα πλαίσια ανάλυσης των πειραματικών μετρήσεων, δίνονται τα διαγράμματα υπέρτασης – δυναμικού ανάμεσα στα ηλεκτρόδια εργασίας και αναφοράς (διαγράμματα Tafel), οι πίνακες των α_a , α_c και I_0 και στην συνέχεια ο προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης E_A .

Τα πειράματα που παρουσιάζονται είναι τα εξής:

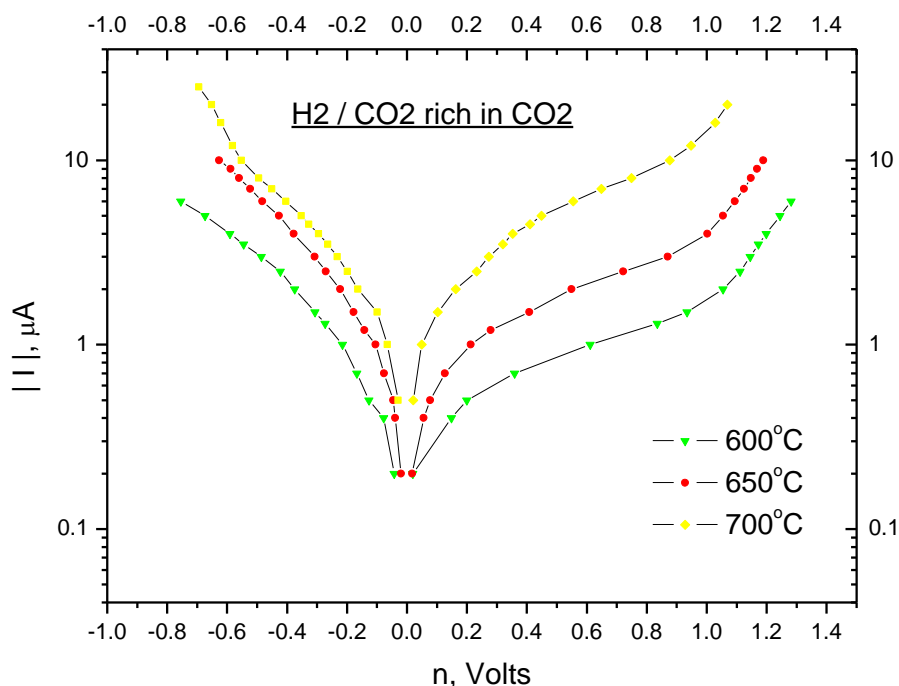
1. Μίγμα H_2/CO_2 σε αναλογία 81% CO_2 και 19% H_2 . Επάλειψη πελλέτας με Fe, ηλεκτρόδια από Ag.
2. Μίγμα H_2/CO_2 σε αναλογία 37% CO_2 και 63% H_2 . Επάλειψη πελλέτας με Fe, ηλεκτρόδια από Ag.
3. Μίγμα H_2/CO_2 σε αναλογία 1% CO_2 και 7% H_2 . Counter και Reference electrode από Au, Working electrode από Fe. Ηλεκτρόδια από Au.

Στα πειράματα 1 και 2 που ακολουθούν έχει χρησιμοποιηθεί μία καινούρια πελλέτα Fe/YSZ με τρεις στρώσεις σιδήρου (σταθεροποίηση ηλεκτροδίων με μία επιπλέον στρώση Fe) για τα ηλεκτρόδια εργασίας, μέτρησης και αναφοράς. Αντίθετα, τα μεταλλικά σύρματα – ηλεκτρόδια είναι από άργυρο. Η πελλέτα είχε θερμανθεί μέχρι τους 700°C.

1. Μίγμα H_2/CO_2 σε αναλογία 81% CO_2 και 19% H_2 . Επάλειψη πελλέτας με Fe, σύρματα από Ag.

Στο πρώτο πείραμα η ροή του μίγματος H_2/CO_2 ήταν $\frac{CO_2}{H_2} = \frac{315 \text{ cc/min}}{75 \text{ cc/min}}$, ένα μίγμα πλούσιο σε CO_2 . Λήφθηκαν μετρήσεις σε τρεις θερμοκρασίες 600, 650 και 700 °C, ακριβώς μέχρι την θερμοκρασία πύρωσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα Tafel της Εικόνας 6.2. Υπάρχει σχετικά ικανοποιητική συμμετρία ανάμεσα στις αντιδράσεις ανόδου και καθόδου στα μικρότερα ρεύματα μέχρι τα 1.3μΑ, όχι όμως όσο ανεβαίνουν οι τιμές του ρεύματος. Ωστόσο, παρατηρεί εύκολα κανείς ότι οι τιμές του ρεύματος που μπόρεσαν να τεθούν είναι πάρα πολύ μικρές (μέγιστη τιμή τα 25 μΑ στην καθοδική αντίδραση στους 700°C). Πάνω από αυτές τις τιμές υπήρχε κίνδυνος αναγωγής ο οποίος διακρίνεται και στην Tafel κυρίως στην ανοδική αντίδραση πάνω από τα 0.9 Volts στα θετικά και σε ευρύτερη περιοχή στα αρνητικά. Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι στους 600°C, που ήταν και η χαμηλότερη θερμοκρασία που

εξετάσθηκε, στα 6mA (μέγιστη τιμή ρεύματος σε αυτή την θερμοκρασία) το V_{WC} έπιασε τιμή 1.690 Volts στις θετικές τάσεις και 1.850 Volts στις αρνητικές.



Εικόνα 6.2: Διάγραμμα Tafel για την αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 σε αναλογία 81% CO_2 και 19% H_2 . Επάλειψη πελλέτας με Fe, ηλεκτρόδια από Ag.

Παρόλα αυτά, τα αποτελέσματα αυτά κρίθηκαν ικανά για να δώσουν ηλεκτροχημικές πληροφορίες κι επομένως έγινε ο προσδιορισμός των α_a , α_c και I_0 . Ο τρόπος προσδιορισμού των παραμέτρων περιγράφηκε στην αρχή του κεφαλαίου 5. Στον Πίνακα 6.1 δίνονται με λεπτομέρεια οι τιμές των I_0 (ρευμάτων ανταλλαγής) σε όλες τις θερμοκρασίες του διαγράμματος της Εικόνας 6.2 και των α (συντελεστών μεταφοράς φορτίου) για την καθοδική (negative) και ανοδική (positive) αντίδραση αντίστοιχα.

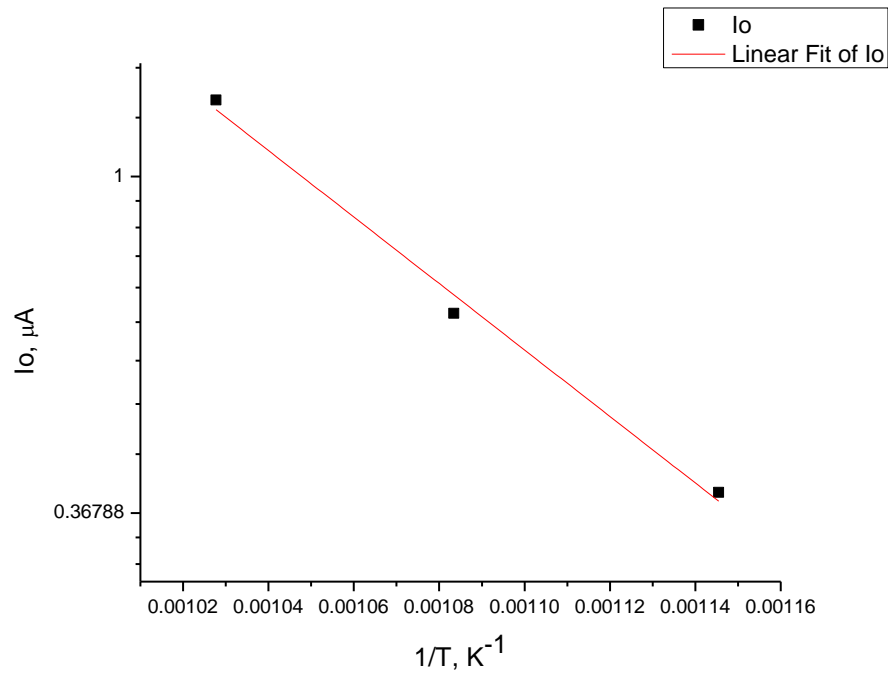
Πίνακας 6.1: Τιμές ρευμάτων ανταλλαγής και των συντελεστών μεταφοράς φορτίου για την καθοδική και την ανοδική αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 σε αναλογία 81% CO_2 και 19% H_2 . Επάλειψη πελλέτας με Fe, ηλεκτρόδια από Ag.

T (°C)	I_{oc} (μA)	I_{oa} (μA)	a_c	a_a
600	0.390229	0.390985	-0.14329	0.048375
650	0.679767	0.665764	-0.16304	0.069326
700	1.261218	1.254874	-0.14021	0.114441

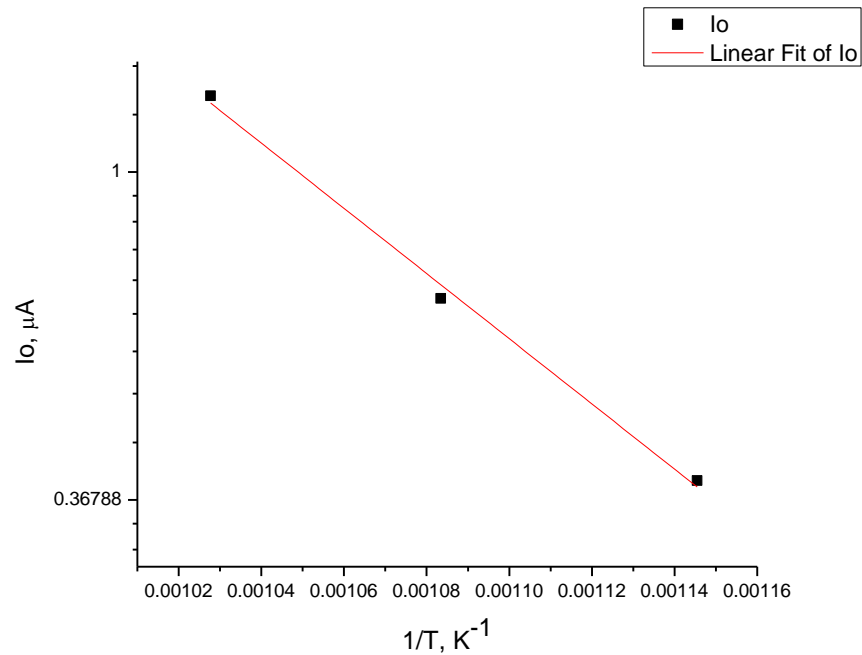
Στην συνέχεια έγιναν τα διαγράμματα Arrhenius και βρέθηκαν οι αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης.

Πίνακας 6.2: Ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 σε αναλογία 81% CO_2 και 19% H_2 . Επάλειψη πελλέτας με Fe, ηλεκτρόδια από Ag.

	Joule/mol	kcal/mol	eV
Ανοδική αντίδραση	82143.3593	19.65152	0.852596
Καθοδική αντίδραση	82684.6672	19.78102	0.858214

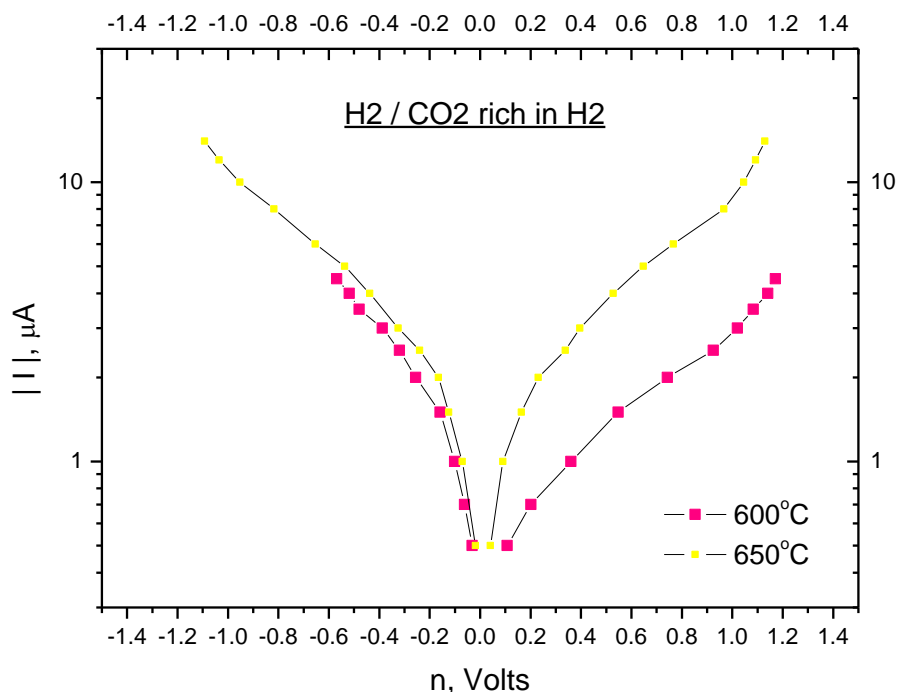


Εικόνα 6.3: Διάγραμμα Arrhenius για την ανοδική αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 σε αναλογία 81% CO_2 και 19% H_2 . Επάλειψη πελλέτας με Fe , ηλεκτρόδια από Ag .



Εικόνα 6.4: Διάγραμμα Arrhenius για την καθοδική αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 σε αναλογία 81% CO_2 και 19% H_2 . Επάλειψη πελλέτας με Fe , ηλεκτρόδια από Ag .

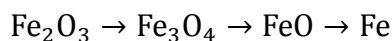
2. Μίγμα H₂/CO₂ σε αναλογία 37% CO₂ και 63% H₂. Επάλειψη πελλέτας με Fe, σύρματα από Ag.



Εικόνα 6.5: Διάγραμμα Tafel για την αντίδραση σε μίγμα H₂/CO₂ σε αναλογία 37% CO₂ και 63% H₂. Επάλειψη πελλέτας με Fe, ηλεκτρόδια από Ag.

Στο δεύτερο πείραμα η ροή του μίγματος H₂/CO₂ ήταν $\frac{\text{CO}_2}{\text{H}_2} = \frac{150 \text{ cc/min}}{250 \text{ cc/min}}$, ένα μίγμα πλούσιο σε H₂. Λήφθηκαν μετρήσεις σε δύο μόνο θερμοκρασίες 600 και 650 °C. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα Tafel της Εικόνας 6.5. Στους 600 °C υπάρχει μεν συμπεριφορά Tafel αλλά όχι καλή συμμετρία. Η συμμετρία ανάμεσα στις ανοδικές και τις καθοδικές τιμές βελτιώνεται πάρα πολύ στους 650 °C. Οι τιμές του ρεύματος που μπόρεσαν να τεθούν είναι και πάλι πολύ μικρές (μέγιστη τιμή τα 14 μA στους 650°C), ενώ οι μετρήσεις στην ανοδική σταματάνε στα 4.5 μA μια και τότε η ένδειξη V_{WC} ήταν ήδη αρκετά μεγάλη. Και πάλι διακρίνεται τάση για αναγωγή στα πιο υψηλά δυναμικά.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των δύο πρώτων πειραμάτων, στα οποία η διαφορά εντοπίζεται στην σύσταση του μίγματος H_2/CO_2 , διαπιστώνεται ότι τα ρεύματα που εμφανίζονται στην δεύτερη περίπτωση όπου υπάρχει περίσσεια H_2 είναι μεγαλύτερα σε σχέση με την περίπτωση περίσσειας CO_2 . Αυτό είναι αναμενόμενο για τον εξής λόγο: Όταν η πάστα του Fe με την πελλέτα πυρώνονται σε υψηλές θερμοκρασίες, λόγω της θερμοκρασίας και της παρουσίας οξυγόνου, ο σίδηρος οξειδώνεται σε τρισθενές οξείδιο σιδήρου Fe_2O_3 . Κατά την διάρκεια διεξαγωγής πειραμάτων με μίγμα H_2/CO_2 το Fe_2O_3 ανάγεται (προσλαμβάνει τα ηλεκτρόνια που είχε χάσει στο sintering) λόγω της παρουσίας του υδρογόνου το οποίο διασπάται σε ένα πρωτόνιο κι ένα ηλεκτρόνιο. Έτσι επανέρχεται στην αρχική του μορφή Fe και αποδίδει καλύτερα ως καταλύτης. Επομένως, όσο πιο πλούσιο το μίγμα σε H_2 , τόσο καλύτερα και τα αποτελέσματα που θα λαμβάνονται, αν και υπάρχει και για αυτό κάποιο άνω όριο. Η αλληλουχία των φάσεων μετατροπής του οξειδίου του σιδήρου σε καθαρό σίδηρο είναι:



Στην συνέχεια, γίνεται η εύρεση των ηλεκτροχημικών παραμέτρων. Τα δεδομένα αφορούν μόνο δύο θερμοκρασίες, επομένως η ενέργεια ενεργοποίησης δεν προσδιορίστηκε, διότι δεν θα ήταν αξιόπιστη.

Στον Πίνακα 6.3 δίνονται οι τιμές των I_0 (ρευμάτων ανταλλαγής) σε μA σε όλες τις θερμοκρασίες του διαγράμματος που παρουσιάζεται στην Εικόνα 6.5 και των a (συντελεστών μεταφοράς φορτίου) για την καθοδική (negative) και ανοδική (positive) αντίδραση αντίστοιχα.

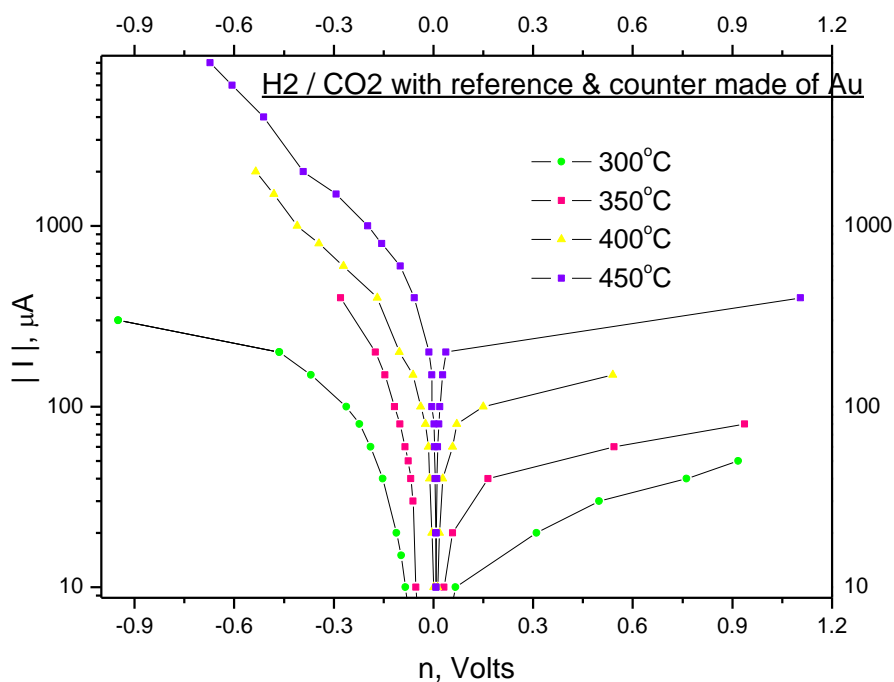
Πίνακας 6.3: Τιμές ρευμάτων ανταλλαγής και των συντελεστών μεταφοράς φορτίου για την καθοδική και την ανοδική αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 σε αναλογία 37% CO_2 και 63% H_2 . Επάλειψη πελλέτας με Fe, ηλεκτρόδια από Ag.

T (°C)	I_{0c} (μA)	I_{0a} (μA)	a_c	a_a
600	0.719532	0.720941	-0.13035	0.044199
650	1.377209	1.321843	-0.08334	0.069795

Στο σημείο αυτό και πριν παρουσιαστεί το επόμενο πείραμα πρέπει να αναφερθεί ότι κατά την διάρκεια των πειραμάτων έγιναν και μετρήσεις των πιθανών προϊόντων με την χρήση φασματογράφου μάζας. Οι μετρήσεις αυτές έδειξαν παραγωγή CO που έφτασε μέχρι και τα 3000 ppm στο μίγμα που ήταν πλούσιο σε CO₂. Για να γίνει σαφής η αιτία σχηματισμού του (αν προέρχεται όντως από την υδρογόνωση του CO₂ ή από άλλη αιτία), έγιναν κάποια πειράματα σε κενό αντιδραστήρα στην αέρια φάση τα οποία επίσης έδειξαν παραγωγή CO. Επομένως θα πρέπει μελλοντικά να γίνει περαιτέρω μελέτη για να οριστούν οι συνθήκες θερμοκρασίας, σύστασης αντιδρώντων και πίεσης και το ποσοστό του CO που παράγεται σε αυτές από την αέρια φάση, ώστε να μην συγχέεται το αποτέλεσμα με το ποσοστό του CO που παράγεται λόγω της παρουσίας του συστήματος καταλύτη – ηλεκτρολύτη.

3. Μίγμα H₂/CO₂ σε αναλογία 1% CO₂ και 7% H₂. Ηλεκτρόδιο μέτρησης και αναφοράς από Au, Ηλεκτρόδιο εργασίας από Fe. Σύρματα από Au.

Το τρίτο πείραμα εκτελέστηκε υπό διαφορετικές συνθήκες. Καταρχάς, χρησιμοποιήθηκε ο καινούριος αντιδραστήρας που έχει μικρότερο όγκο σε σχέση με τον προηγούμενο δίνοντας την δυνατότητα μικρότερης συνολικής παροχής η οποία ορίστηκε στα 100cc/min και μικρότερης ανάγκης για CO₂. Το συγκεκριμένα μίγμα είχε αναλογίες 7% H₂, 1% CO₂ και το υπόλοιπο 92% ήταν He. Το ήλιο ως φέρον αέριο διευκολύνει την διαδικασία γιατί είναι πολύ γρήγορο. Επιπλέον η κατασκευή των ηλεκτροδίων ήταν διαφορετική. Προκειμένου να μελετηθούν καλύτερα οι ιδιότητες του σιδήρου, μόνο η πλευρά του ηλεκτροδίου εργασίας της πελλέτας έγινε με σίδηρο, ενώ τα ηλεκτρόδια αναφοράς και μέτρησης καθώς και τα τρία σύρματα κατασκευάστηκαν από χρυσό, ένα ευγενές μέταλλο ήδη καλά μελετημένο.



Εικόνα 6.6: Διάγραμμα Tafel για την αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 σε αναλογία 1% CO_2 και 7% H_2 . Ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς από Au, Ηλεκτρόδιο εργασίας από Fe. Ηλεκτρόδια από Au. Μικρός αντιδραστήρας.

Στο διάγραμμα της Εικόνας 6.8 φαίνονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων. Οι θερμοκρασίες κυμαίνονται από 300 έως 450 °C. Αν και είναι γνωστό γενικά ότι η YSZ έχει καλύτερη λειτουργία σε υψηλότερες θερμοκρασίες, δεδομένου ότι οι συνθήκες τώρα είναι διαφορετικές και ξεκινάει καινούρια σειρά πειραμάτων, κρίνεται σκόπιμο να μελετηθεί όλο το εύρος των θερμοκρασιών ξεκινώντας από τις χαμηλότερες. Τα αποτελέσματα παρουσιάζουν κακή συμμετρία σε όλες τις θερμοκρασίες, ακραίες τιμές στις ανοδικές αντιδράσεις και τάση για αναγωγή στις καθοδικές. Ωστόσο, φαίνεται ήδη ότι η μείωση του μεγέθους του αντιδραστήρα και η αλλαγή της σύστασης του αέριου μίγματος εισόδου βελτιώνουν τα αποτελέσματα, καθώς ήδη παρατηρείται σημαντική αύξηση στα ρεύματα που μπόρεσαν να εφαρμοστούν.

Παρά τα μειονεκτήματα που παρουσιάζουν τα παραπάνω αποτελέσματα όσον αφορά στη συμμετρικότητα και στις ακραίες τιμές, το πείραμα σε αυτές τις συνθήκες είναι μοναδικό και για αυτό έγινε περαιτέρω ηλεκτροχημική μελέτη. Στον Πίνακα 6.4 δίνονται οι τιμές των I_0

(ρευμάτων ανταλλαγής) σε μA σε όλες τις θερμοκρασίες του διαγράμματος που παρουσιάζεται στην Εικόνα 6.8 και των a (συντελεστών μεταφοράς φορτίου) για την καθοδική (negative) και ανοδική (positive) αντίδραση αντίστοιχα.

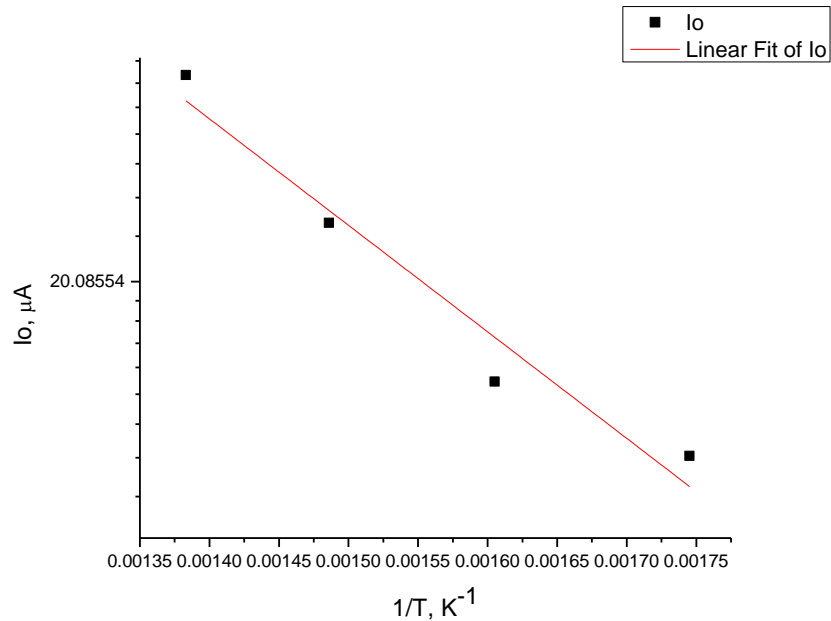
Πίνακας 6.4: Τιμές ρευμάτων ανταλλαγής και των συντελεστών μεταφοράς φορτίου για την καθοδική και την ανοδική αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 σε αναλογία 1% CO_2 και 7% H_2 . Ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς από Au , Ηλεκτρόδιο εργασίας από Fe . Ηλεκτρόδια από Au . Μικρός αντιδραστήρας.

T (°C)	I_{0c} (μA)	I_{0a} (μA)	a_c	a_a
300	11.68746	10.2849	-0.17985	0.046002
350	14.10263	13.68737	-0.3942	0.152455
400	44.90038	25.19823	-0.54565	0.401176
450	90.31502	44.46108	-1.65299	1.103076

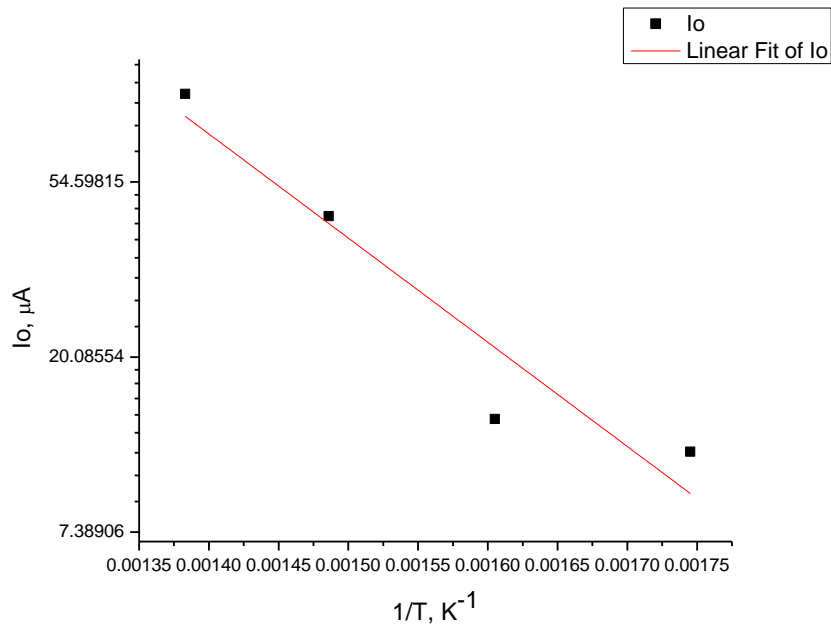
Στην συνέχεια έγιναν τα διαγράμματα Arrhenius και βρέθηκαν οι αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης.

Πίνακας 6.5: Ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 σε αναλογία 1% CO_2 και 7% H_2 . Ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς από Au , Ηλεκτρόδιο εργασίας από Fe . Ηλεκτρόδια από Au . Μικρός αντιδραστήρας.

	Joule/mol	kcal/mol	eV
Ανοδική αντίδραση	34025.6289	8.140103	0.353164
Καθοδική αντίδραση	49476.7353	11.83654	0.513537



Εικόνα 6.7: Διάγραμμα Arrhenius για την ανοδική αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 σε αναλογία 1% CO_2 και 7% H_2 . Ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς από Au, Ηλεκτρόδιο εργασίας από Fe. Ηλεκτρόδια από Au. Μικρός αντιδραστήρας.



Εικόνα 6.8: Διάγραμμα Arrhenius για την καθοδική αντίδραση σε μίγμα H_2/CO_2 σε αναλογία 1% CO_2 και 7% H_2 . Ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς από Au, Ηλεκτρόδιο εργασίας από Fe. Ηλεκτρόδια από Au. Μικρός αντιδραστήρας.

6.3 Συμπεράσματα.

Στο κεφάλαιο αυτό έγιναν πειραματικές μετρήσεις στερεού ηλεκτρολύτη YSZ με ηλεκτρόδια σιδήρου σε αντιδραστήρα μονού θαλάμου δύο μεγεθών με τροφοδοσία μίγματος H_2/CO_2 με διαφορετικές αναλογίες. Αν και ο αριθμός των πειραμάτων δεν είναι μεγάλος, ώστε τα αποτελέσματα να είναι ασφαλή και οριστικά, ωστόσο εξήχθησαν κάποια πρώτα συμπεράσματα.

Καταρχάς, παρατηρήθηκε ότι το ρεύμα που άγεται είναι μεγαλύτερο όταν χρησιμοποιείται μίγμα H_2/CO_2 πλούσιο σε υδρογόνο σε σχέση με το αντίστοιχο μίγμα πλούσιο σε διοξείδιο του άνθρακα, γεγονός που οφείλεται στην αναγωγή του οξειδίου του σιδήρου που δημιουργήθηκε από την διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης λόγω παρουσίας ελεύθερων ηλεκτρονίων από το υδρογόνο. Επομένως, η παρουσία H_2 ευνοεί τον σχηματισμό καθαρού Fe και την καλύτερη απόδοση του καταλύτη.

Η περιοχή των ρευμάτων και των τάσεων εργασίας παρέμεινε η ίδια με τα πειράματα μελέτης του αργύρου, καθώς σχετίζεται άμεσα με τον ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται ο οποίος εξακολουθεί να είναι YSZ. Αυτός ο ιοντικός αγωγός πάνω από τα 2.4 Volts ανάγεται. Επιπλέον, όσα ισχύουν για τον άργυρο όσον αφορά στη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης, ισχύουν και στα πειράματα με τον σίδηρο. Γι αυτό το σύστημα καταλύτη – ηλεκτρολύτη πυρώθηκε εξ' αρχής στους 700°C και οι πειραματικές μετρήσεις δεν υπερέβησαν αυτή την τιμή.

Για την διευκόλυνση εξαγωγής αποτελεσμάτων για το προς μελέτη μέταλλο (σίδηρος), σταδιακά άρχισε να χρησιμοποιείται όλο και λιγότερο για την κατασκευή των ηλεκτροδίων με σκοπό την τελική απομόνωσή του στο ηλεκτρόδιο εργασίας της πελλέτας στο τρίτο πείραμα. Για τα υπόλοιπα ηλεκτρόδια χρησιμοποιήθηκε αρχικά άργυρος και στο τρίτο πείραμα προτιμήθηκε ο χρυσός, που αν και πιο ακριβός, είναι ένα ευγενές μέταλλο καλά μελετημένο.

Μία άλλη τροποποίηση που έγινε στο πειραματικό πρωτόκολλο αφορούσε στο μέγεθος του αντιδραστήρα. Στα δύο πρώτα πειράματα χρησιμοποιήθηκε ο αντιδραστήρας των 250 ml που περιγράφεται στα κεφάλαια 3 και 5, ενώ στο τρίτο πείραμα χρησιμοποιήθηκε

αντιδραστήρας μικρότερου μεγέθους. Αποδείχθηκε ότι η συνολική παροχή που χρειαζόταν ήταν λιγότερη, γεγονός το οποίο μειώνει το κόστος αλλά και τον χρόνο του πειράματος. Στο τρίτο πείραμα επίσης κρατήθηκε η τακτική της περίσσειας H_2 έναντι του CO_2 το οποίο είχε προκύψει ως παρατήρηση από την σύγκριση των πειραμάτων 1 και 2. Επίσης, προστέθηκε στο μίγμα εισόδου ήλιο σε μεγάλο ποσοστό, ένα ευγενές αέριο, πολύ ελαφρύ και πολύ γρήγορο που επιταχύνει την μετακίνηση των ιόντων. Αν και τα αποτελέσματα του πειράματος δεν παρουσίασαν καλή συμμετρία κι εμφανίστηκαν και κάποιες ακραίες τιμές, φάνηκε ότι οι παρεμβάσεις που έγιναν στο πρωτόκολλο είχαν ευνοϊκή επίδραση μια και τα ρεύματα που μπόρεσαν να εφαρμοστούν ήταν μεγαλύτερα σε σχέση με το πρώτο και το δεύτερο πείραμα.

Τέλος, υπήρχε μία τάση για αναγωγή της πελλέτας από κάποιες τιμές δυναμικού και πάνω, το οποίο είχε παρατηρηθεί και όταν είχαμε μίγμα H_2/CO_2 στα πειράματα μελέτης του αργύρου στο Κεφάλαιο 5. Αυτή η συμπεριφορά, τότε, δεν είχε παρατηρηθεί στα πειράματα στα οποία χρησιμοποιείτο αέριο μίγμα.

Κεφάλαιο 7

Γενικά σχόλια και παρατηρήσεις για μελλοντική εργασία.

7.1 Γενικά συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα μέσω της Ηλεκτροχημείας Στερεάς Κατάστασης ως πρόταση αντιμετώπισης των ενεργειακών απαιτήσεων με αποφυγή περαιτέρω περιβαλλοντικής επιβάρυνσης και στόχο την παραγωγή συνθετικών καυσίμων.

Το πρώτο σημαντικό κομμάτι της έρευνας αφορούσε την θερμοδυναμική (Κεφάλαιο 4) μελέτη ενός αριθμού πιθανών αντιδράσεων υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα με στόχο την θεωρητική πρόβλεψη των αναμενόμενων τιμών των συστάσεων των προϊόντων. Με αυτή την ανάλυση δίνεται η δυνατότητα μιας πρώτης εικόνας – οδηγού για τον προσδιορισμό των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας και κατά δεύτερο λόγω των καταλυτών που θα δώσουν τα βέλτιστα αποτελέσματα. Στην παρούσα εργασία η πίεση ήταν πάντα στην 1 atm και στα ίδια πλαίσια έγινε και η θερμοδυναμική ανάλυση. Η θερμοδυναμική ανάλυση έγινε εκτενώς με την μέθοδο της σταθεράς ισορροπίας. Στην συνέχεια επιλέχθηκε μία εκ των αντιδράσεων, αντιπροσωπευτική της συγκεκριμένης διαδικασίας και επιθυμητή ως αποτέλεσμα, η οποία εξετάστηκε θερμοδυναμικά με μία δεύτερη μέθοδο, αυτή της ελαχιστοποίησης της ελεύθερης

ενέργειας Gibbs. Τα αποτελέσματα των αναλογιών των γραμμομοριακών κλασμάτων συμφωνούν σε πολύ μεγάλο βαθμό, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με την θεωρία.

Το δεύτερο κομμάτι της έρευνας περιλαμβάνει τον σχεδιασμό του πρωτοκόλλου υλοποίησης των πειραμάτων υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα και τα πειράματα με τα αποτελέσματά τους (Κεφάλαια 3, 5 και 6). Οι καταλύτες που εξετάστηκαν ήταν ο άργυρος (Ag) και ο σίδηρος (Fe). Τα πειράματα έγιναν σε δίσκους YSZ διαμέτρου 20 ± 1 mm και ύψους 1.5 ± 0.5 mm. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα εργασία είναι:

1. Η εφαρμογή της οργανομεταλλικής πάστας όσον αφορά στον άργυρο γίνεται με επάλειψη δύο διαδοχικών στρωμάτων πάνω σε ιοντικό αγωγό YSZ, εξαιτίας του ότι το πορώδες των ηλεκτρολυτών είναι πάρα πολύ μικρό. Στον σίδηρο, όμως η επάλειψη της πάστας σιδήρου γίνεται σε τρεις επαναλήψεις με στόχο την αποφυγή της μερικής ή και της πλήρους αποκόλλησης του σιδήρου από την πελλέτα.
2. Η γεωμετρία των ηλεκτροδίων της πελλέτας είναι το ηλεκτρόδιο μέτρησης να καλύπτει ολόκληρη την μία πλευρά της πελλέτας, ενώ τα ηλεκτρόδια μέτρησης και αναφοράς καλύπτουν την άλλη πλευρά σε αναλογία 2/1. Αυτό το μοντέλο χρησιμοποιείται σε όλα τα πειράματα του σιδήρου και σε κάποια του αργύρου. Με τον άργυρο γίνεται στην συνέχεια τροποποίηση στην γεωμετρία των ηλεκτροδίων με μείωση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας στο μισό και παράλληλη διατήρηση των επιφανειών των άλλων δύο ηλεκτροδίων σύμφωνα με τον αρχικό σχεδιασμό. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι στις χαμηλές θερμοκρασίες, όπου η λειτουργία του στερεού ηλεκτρολύτη δεν είναι τόσο καλή, η συμμετρία βελτιώνεται και το εύρος των δυναμικών εφαρμογής αυξάνεται.
3. Το υλικό κατασκευής των ηλεκτροδίων τροποποιείται. Στα πειράματα μελέτης του αργύρου όλα τα ηλεκτρόδια (επάλειψης της πελλέτας και σύρματα) είναι κατασκευασμένα από αυτό το υλικό. Στα πειράματα μελέτης του σιδήρου χρησιμοποιείται σίδηρος, άργυρος και χρυσός σε διαφορετικές κάθε φορά θέσεις με στόχο την απομόνωση του προς μελέτη μετάλλου και την πιο εύκολη εξαγωγή συμπερασμάτων.

4. Επιβεβαιώθηκε πειραματικά η θεωρεία ότι η θερμοκρασία πύρωσης που απαιτείται πρέπει να είναι πάντοτε ίση ή μεγαλύτερη από την μέγιστη θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων έτσι ώστε να έχει γίνει σταθεροποίηση του μεταλλικού καταλύτη που λειτουργεί ως ηλεκτρόδιο πάνω στον στερεό ηλεκτρολύτη και να έχει δημιουργηθεί μεγάλη έκταση της τριεπιφάνειας (Μέταλλο – YSZ – αέριας φάση) χωρίς καμία περαιτέρω μεταβολή.
5. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιείται αρχικά αντιδραστήρας μονού θαλάμου και όχι διπλού λόγω δυσκολίας στήριξης της πελλέτας του ιοντικού αγωγού σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο αντιδραστήρας έχει όγκο 250 ml και χρησιμοποιείται σε όλα τα πειράματα μελέτης του αργύρου και σε δύο πειράματα μελάτης του σιδήρου. Στο τελευταίο πείραμα του σιδήρου χρησιμοποιείται μικρότερος αντιδραστήρας που δίνει τα πλεονεκτήματα της γρήγορης ανάμειξης των αερίων εισόδου, της αποφυγής προβλημάτων ταχύτητας και ροής των αερίων και της οικονομίας. Τα πρώτα αποτελέσματα αν και όχι συμμετρικά λόγω εφαρμογής χαμηλών θερμοκρασιών, δίνουν μεγαλύτερες τιμές ρεύματος σε σχέση με τα αντίστοιχα με τον μεγάλο αντιδραστήρα.
6. Για την στήριξη και την καλύτερη επαφή του ιοντικού αγωγού/μεταλλικού καταλύτη με το αέριο μίγμα κατασκευάζονται βάσεις από αδρανές υλικό μίκας που αγοράστηκε για τον σκοπό αυτό και πάνω στις οποίες στηρίζονται οι βαμμένες με καταλύτη πελλέτες και τα ηλεκτρόδια. Το σύστημα πελλέτας, μίκας, ηλεκτροδίων τοποθετείται μέσα στον σωλήνα από χαλαζία και τα σύρματα οδηγούνται στο εξωτερικό του αντιδραστήρα σε κατάλληλες υποδοχές για λήψη των πειραματικών μετρήσεων.
7. Κατά την διάρκεια των πειραμάτων γίνεται ταυτόχρονη μέτρηση της τιμής του δυναμικού ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας και το ηλεκτρόδιο μέτρησης V_{WC} με την μέτρηση της τιμής του δυναμικού ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας και το ηλεκτρόδιο αναφοράς V_{WR} . Το δεύτερο δίνει την τιμή της υπέρτασης που χρησιμοποιείται στη συνέχεια για την δημιουργία της Tafel, ενώ το πρώτο εξετάζεται για την αποφυγή της αναγωγής της πελλέτας που πραγματοποιείται πάνω από τα 2.4 Volts.

8. Η τροφοδοσία του αντιδραστήρα γίνεται ή με μίγμα αέρα ή με μίγμα H_2/CO_2 για τα πειράματα του αργύρου αλλά μόνο με μίγμα H_2/CO_2 για τα πειράματα του σιδήρου. Όσον αφορά στον άργυρο, ο ρεύμα που άγεται είναι μεγαλύτερο όταν χρησιμοποιείται αέρας σε σχέση με το μίγμα H_2/CO_2 , γεγονός που αποδίδεται στο ότι η YSZ είναι αγωγός ιόντων οξυγόνου και επομένως ο αέρας που είναι πλούσιος σε οξυγόνο δίνει μεγαλύτερα ρεύματα. Επίσης στα πειράματα με μίγμα H_2/CO_2 λαμβάνονται καλύτερα αποτελέσματα όταν το ποσοστό του CO_2 στο μίγμα είναι μεγαλύτερο από το ποσοστό του H_2 . Αντίθετα, στα πειράματα με τον σίδηρο, όπου χρησιμοποιείται μόνο H_2/CO_2 ως μίγμα αντιδρώντων, παρατηρείται ότι το ρεύμα που άγεται είναι μεγαλύτερο όταν χρησιμοποιείται μίγμα H_2/CO_2 πλούσιο σε υδρογόνο σε σχέση με το αντίστοιχο μίγμα πλούσιο σε διοξείδιο του άνθρακα. Αυτό οφείλεται στην αναγωγή του οξειδίου του σιδήρου που δημιουργείται από την διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης της πελλέτας λόγω παρουσίας ελεύθερων ηλεκτρονίων από το υδρογόνο. Επομένως, η παρουσία H_2 ευνοεί τον σχηματισμό καθαρού Fe και την καλύτερη απόδοση του καταλύτη.
9. Στα πειράματα του σιδήρου οι αναλύσεις με φασματογράφο μάζας δείχνουν παραγωγή CO για αέριο μίγμα H_2/CO_2 σε διαφορετικές αναλογίες. Για τον προσδιορισμό της προέλευσης του CO γίνονται πειράματα στην αέρια φάση με κενό αντιδραστήρα, τα οποία δίνουν αντίδραση και παραγωγή CO σε σημαντικό ποσοστό. Αυτό δείχνει ότι ο μηχανισμός με τον οποίο εκδηλώνεται η αντίδραση σε κάθε περίπτωση δεν είναι απλός, κυρίως εξ' αιτίας του ότι συμμετέχουν σε αυτήν τόσο φαινόμενα της αέριας φάσης όσο και της καταλυτικής φάσης.

7.2 Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Η προοπτική της χρήσης CO₂ το οποίο υπάρχει άφθονο στην ατμόσφαιρα και επιβαρύνει το περιβάλλον για την παραγωγή συνθετικών καυσίμων μέσω της ηλεκτρολυτικής υδρογόνωσης του αποτελεί ισχυρό κίνητρο για την λεπτομερέστερη εξέταση της διαδικασίας και σε άλλα καταλυτικά συστήματα με εφαρμογή πειραματισμών και τροποποιήσεων στο αρχικό πρωτόκολλο.

Μια στρατηγική που πρέπει να μελετηθεί στο άμεσο μέλλον είναι η χρήση πελλετών που έχουν επιστρωθεί με ηλεκτρόδια διαφορετικών μεγεθών. Μπορεί να ποικίλει το μέγεθος της επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας καθώς επίσης η αναλογία ηλεκτροδίου αναφοράς και μέτρησης στην άλλη πλευρά του ηλεκτρολύτη, προκειμένου να ανιχνευθεί ποιος συνδυασμός δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα. Επίσης, όσον αφορά στα ηλεκτρόδια, είναι σημαντικό να διερευνηθεί και η μέθοδος κατασκευής τους σε σχέση με το καταλυτικό υλικό και τυχόν άλλα μέταλλα που μπορεί να χρησιμοποιηθούν βοηθητικά. Ένα άλλο θέμα μελλοντικής έρευνας είναι να γίνουν πειράματα με διαφορετικές αναλογίες H₂/CO₂ σε κάθε καταλύτη και να διερευνηθεί η απόδοσή τους, διότι όπως φάνηκε η σύσταση του μίγματος έχει διαφορετική συμπεριφορά σε κάθε υλικό. Όταν χρησιμοποιήθηκε άργυρος ως καταλύτης, η περίσσεια CO₂ ευνόησε την αντίδραση λόγω καλύτερης λειτουργίας του ηλεκτρολύτη. Αντίθετα, όταν χρησιμοποιήθηκε άργυρος, η περίσσεια H₂ ενίσχυε την απόδοση του καταλύτη δίνοντας καλύτερα αποτελέσματα. Σε αυτό το σημείο πρέπει να μελετηθεί και ο ρόλος των ευγενών αερίων, όπως το ήλιο, και η διευκόλυνση που πιθανόν προσφέρει στην αντίδραση αποτελώντας μέρος του μίγματος αερίων εισόδου. Το μέγεθος του αντιδραστήρα είναι μία επόμενη παράμετρος που πρέπει να τεθεί υπό εξέταση στα μελλοντικά πειράματα. Φαίνεται ότι ένας αντιδραστήρας μικρότερου μεγέθους κάνει την διαδικασία της αντίδρασης πιο αποτελεσματική και πιο γρήγορη. Τέλος, πρέπει να γίνουν παραπάνω έρευνες για να ξεκαθαριστεί το ποσοστό της αντίδρασης παραγωγής CO που προέρχεται από τις αντιδράσεις στην αέρια φάση και το ποσοστό από το σύστημα M//YSZ όπου M είναι ο εκάστοτε μεταλλικός καταλύτης.

Βιβλιογραφία

1. Joachim Maier, *Fundamentals, Applications, and Perspectives of Solid-State Electrochemistry: A Synopsis*, Solid State Electrochemistry I: Fundamentals, Materials and their Applications. Editor: Vladislav V. Kharton, (2009) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
2. Mamantos Prodromidis, Efarmosmeni Hlektroximeia (slide show [p1 eisagwgikes ennoies ilektroximika stoixeia]), Panepistimio Ioanninon.
3. N. Kotsionopoulos, «*Ηλεκτροχημική ενίσχυση και συμπαράγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και χρήσιμων χημικών προϊόντων σε κυψελίδες στερεού ηλεκτρολύτη.*», PhD Thesis, University of Patras, (2007).
4. Z. Jiang, T. Xiao, V. L. Kuznetsov and P. P. Edwards, *Turning carbon dioxide into fuel*, Phil. Trans. R. Soc. A (2010) **368**, 3343–3364.
5. G. Karagiannakis, «*Χρήση κελλιών στερεών ηλεκτρολυτών στη μελέτη της υδρογόνωσης του CO₂ και της αποσύνθεσης του C₃H₈.*», PhD Thesis, Aristotle University of Thessaloniki, (2005).
6. Qingxi Fu, *Role of electrolysis in regenerative syngas and synfuel production*, Syngas: Production, Applications and Environmental Impact, Editor: A. Indarto and J. Palgunadi, (2011) Nova Science Publishers, Inc.
7. Kafesaki Maria, Introduction to modern physics (Εισαγωγή στην σύγχρονη Φυσική), (lecture), 7. *Solids (Στερεά)*, University of Crete.

8. Kafesaki Maria, Introduction to modern physics (Εισαγωγή στην σύγχρονη Φυσική), (lecture), 6. *Molecules (Μόρια)*, University of Crete.
9. Evaggelia Maratou, «Σύνθεση και χαρακτηρισμός χαμηλοδιάστατων ημιαγωγών αλογονιδίων του μολύβδου και χαλκογεμιδίων.» Graduate diploma thesis, University of Patra, (2010).
10. Solid materials laboratory (Εργαστήριο στερεών υλικών), *Conductors, Semiconductors Insulators*, (lecture), University of Crete.
11. Nuclear Physics, Fermi Energy, <http://physics.tutorvista.com/modern-physics/fermi-energy.html>
12. C. Koutsodontis, «Η επίδραση του πάχους και της μεθόδου εναπόθεσης του καταλυτικού υμενίου στο φαινόμενο της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης και νέοι ηλεκτροχημικά ενισχυόμενοι αντιδραστήρες για την μελέτη αντιδράσεων περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος.», PhD Thesis, University of Patras, (2008).
13. I. Konstantinou, «Εφαρμογή του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης στην αναγωγή των οξειδίων του αζώτου από C_3H_6 παρουσία O_2 σε καταλυτικά ηλεκτρόδια Rh και στην οξείδωση του αιθυλενίου και του τουλουολίου σε καταλυτικά ηλεκτρόδια RuO_2 .», PhD Thesis, University of Patras, (2005).
14. S. Souentie, «Νέοι αντιδραστήρες και λεπτά υμένια για την πρακτική εφαρμογή του φαινομένου της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης της κατάλυσης σε αντιδράσεις περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος.», PhD Thesis, University of Patras, (2009).
15. P. Tsiakaras, «Καταλυτική και ηλεκτροκαταλυτική ενεργοποίηση του μεθανίου με την χρήση ηλεκτροχημικών τεχνικών & Σχεδιασμός και Παρασκευή καταλυτών με μη ομοιόμορφη κατανομή του ενεργού τους συστατικού: Η μεγιστοποίηση του παράγοντα

- αποτελεσματικότητας της αντίδρασης καύσης του αιθυλενίου.» PhD Thesis, University of Patras, (1992).
16. Ch. Kokkofitis, «Χρήση στερεών ιοντικών αγωγών στην μελέτη καταλυτικών οξειδώσεων και υδρογονώσεων.» , PhD Thesis, Aristotle University of Thessaloniki, (2007).
17. S. Bebelis, «Μη – Φαρανταϊκή ηλεκτροχημική τροποποίηση της ενεργότητας καταλυτών οξείδωσης του αιθυλενίου.» PhD Thesis, Aristotle University of Thessaloniki, (1989).
18. Technical materials (Τεχνικά υλικά), *Lattice imperfections (Ατέλειες κρυσταλλικού πλέγματος)*, National Technical University of Athens.
19. Fuel cells, <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/printall.php>, University of Cambridge.
20. Robert J. Cava, Solid State Chemistry Research Group, *Perovskite Structure and Derivatives*, Princeton University.
21. H. Uchida, N. Maeda, H. Iwahara, *Relation between proton and hole conduction in SrCeO₃ - based solid electrolytes under water – containing atmospheres at high temperatures*, Solid State Ionics 11 (1983) 117-124.
22. D. Medvedev, A. Murashkina, E. Pikalova, A. Demin, A. Podias and P. Tsiakaras, *BaCeO₃: materials development, properties and application*, Progress in Materials Science, (2013).
23. W.Z. Zhu, S.C. Deevi, *Development of interconnect materials for solid oxide fuel cells*, Materials Science and Engineering A348 (2003) 227_ 243.
24. Structural chemistry group, *Electrochem Notes 3 2012*, University of the Witwatersrand.

25. J.M. Smith, H.C. Van Ness, *Introduction to chemical engineering thermodynamics*, chapters 4 and 15, 4th greek edition, Tziola (1990).
26. Chapter 4 Lecture Notes,
http://www.public.asu.edu/~laserweb/woodbury/classes/chm341/lecture_set5/lecture_set5.html, chm341, lecture_set5, Arizona state University.
27. Robert H. Perry, Don W. Green, *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, p.4-33, 7th edition, McGraw-Hill (1997).
28. M. A. Laguna-Bercero, R. Campana, A. Larrea, J. A. Kilner, V. M. Orera, *Steam electrolysis using a microtubular solid oxide fuel cell*, *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (6) B852-B855 (2010).
29. D. Klotz, B. Butz, A. Leonide, D. Gerthsen, E. Ivers – Tiffée, Increase of anode performance of SOFC by reverse current treatment, *Ionic and Mixed Conducting Ceramics 7*, Volume 11, ECS Transactions, 28 (11) 141-150 (2010).
30. Mineralogy, lecture: *Mineral structure*, Geology department, Aristotle University of Thessaloniki.
31. J. A. McNutt Downs, "Mechanisms of flash sintering in cubic zirconia." *PhD Thesis*, University of Trento, (2013).
32. Katsaounis, «Μελέτη της ηλεκτροχημικής ενίσχυσης μετάλλων χρησιμοποιώντας θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση (TPD), θερμοπρογραμματιζόμενη οξείδωση (TPO) και πειράματα δυναμικής απόκρισης υπό συνθήκες υψηλού κενού.», *PhD Thesis*, University of Patras, (2004).

33. J. Janek, C. Korte, *Electrochemical blackening of yttria-stabilized zirconia - morphological instability of the moving reaction front*, *Solid State Ionics* 116 (1999) 181-195.
34. G. Polymeros, *Diploma Thesis*, University of Thessaly, 2013.

Παράρτημα Α

Αναλυτικοί υπολογισμοί θερμοδυναμικής ανάλυσης.

Θερμοδυναμική ανάλυση υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα

Τα Κ κάθε αντίδρασης που παρουσιάζεται παρακάτω υπολογίστηκαν με τρία υπολογιστικά εργαλεία για να γίνει σύγκριση της ακρίβειας των αποτελεσμάτων. Τα εργαλεία αυτά είναι το OriginLab, το Excel και η γλώσσα προγραμματισμού C. Τα αποτελέσματα δίνονται σε συγκεντρωτικούς πίνακες στους οποίους η θερμοκρασία δίνεται σε τιμές Kelvin. Στην συνέχεια υπολογίστηκε η έκταση κάθε αντίδρασης σε κάθε εξεταζόμενη θερμοκρασία και από εκεί τα τελικά γραμμομοριακά κλάσματα αντιδρώντων και προϊόντων. Αναλυτικά ο τρόπος υπολογισμού δίνεται στο παράρτημα της παρούσας εργασίας. Όλα τα διαγράμματα έγιναν με το πρόγραμμα OriginLab.

Ο κώδικας της γλώσσας προγραμματισμού C είναι:

```
#include <stdio.h>
#include <math.h>

#define R 8.314
#define To 298.15

int main ( int argc, char *argv [] ) {
```

```

/* O xristis tha dinei ta DA, DB, DC, DD, DH kai DG ta opoia eksartontai
kathe fora apo tin antidrasi.
To programma ypologizei to lnK gia tis diafores times tis thermokrasias */

double DA, DB, DC, DD;
double lnK, J, I; /* Os J simbolisa ton logo J/R. */
int T, DH, DG, i;

printf("Dose timi gia DA\n");
scanf("%Lf", &DA);

printf("Dose timi gia DB\n");
scanf("%Lf", &DB);

printf("Dose timi gia DC\n");
scanf("%Lf", &DC);

printf("Dose timi gia DD\n");
scanf("%Lf", &DD);

printf("Dose timi gia DHo\n");
scanf("%d", &DH);

printf("Dose timi gia DGo\n");
scanf("%d", &DG);

lnK=-DG/(R*To);
J=(DH/R)-(DA*To)-((DB/2)*(pow(To,2)))-((DC/3)*(pow(To,3)))+(DD/To);
I=lnK+(J/To)-(DA*log(To))-((DB/2)*To)-((DC/6)*(pow(To,2)))-
(DD/(2*(pow(To,2))));

for(T=273; T<=973; T=T+50){
    lnK=-
(J/T)+(DA*log(T))+((DB/2)*T)+((DC/6)/(pow(T,2)))+(DD/(2*(pow(T,2))))+I;

    printf("Gia T=%d, lnK=%9.5Lf\n", T, lnK);
}

for(i=1; i<=6; i++){

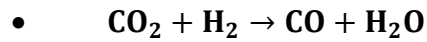
    getchar();

}

return(0);
}

```


Τα αναλυτικά αποτελέσματα για κάθε αντίδραση που εξετάστηκε δίνονται αμέσως παρακάτω:



$$\Delta = (\text{CO}) + (\text{H}_2\text{O}) - (\text{CO}_2) - (\text{H}_2)$$

$$\Delta A = 3.376 + 3.47 - 5.457 - 3.249 = -1.86$$

$$\Delta B = (0.557 + 1.45 - 1.045 - 0.422) \times 10^{-3} = 0.54 \times 10^{-3}$$

$$\Delta C = 0$$

$$\Delta D = (-0.031 + 0.121 + 1.157 - 0.083) \times 10^5 = 1.164 \times 10^5$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -110525 - 241818 + 393509 - 0 = 41166 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -137169 - 228572 + 394359 - 0 = 28618 \text{ J/mol}$$

Με χρήση των σχέσεων (4.8), (4.14) και (4.15) έχουμε:

$$\circ \ln K = \frac{-\Delta G^{\circ}}{RT} = \frac{-28618}{8.314 \times 298.15} \approx -11.545$$

$$\circ \frac{\Delta H^{\circ}}{R} = \frac{J}{R} + (\Delta A)T + \frac{\Delta B}{2}T^2 + \frac{\Delta C}{3}T^3 - \frac{\Delta D}{T} \Rightarrow \frac{41166}{8.314} = \frac{J}{R} = -554.559 + 24 - 390.41 \Rightarrow \frac{J}{R} = 5872.369$$

$$\circ \ln K = \frac{-J}{RT} + \Delta A \ln T + \frac{\Delta B}{2}T + \frac{\Delta C}{6}T^2 + \frac{\Delta D}{2T^2} + I \Rightarrow -11.545 = -\frac{5872.369}{298.15} - 1.86 \ln 298.15 + (0.27 \times 10^{-3})298.15 + \frac{58200}{88893.4225} + I \Rightarrow I = 17.986$$

Η τελική έκφραση K – T:

$$\ln K = -\frac{5932.5158}{T} - 1.86 \ln T + (0.27 \times 10^{-3})T + \frac{58200}{T^2} + 17.986$$

Για τον υπολογισμό των γ σύμφωνα με την K για την αντίδραση $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ακολουθούμε την εξής διαδικασία:

Αρχικά θεωρούμε ότι έχουμε 1 mol CO₂ και 1 mol H₂.

$$n_{\text{CO}_2} = 1 - \varepsilon = n_{\text{H}_2}$$

$$n_{\text{CO}} = \varepsilon = n_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\sum n_i = 2$$

$$y_i = \frac{n_i}{2}$$

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{1 - \varepsilon}{2} = y_{\text{H}_2}$$

$$y_{\text{CO}} = \frac{\varepsilon}{2} = y_{\text{H}_2\text{O}}$$

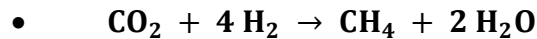
$$\sum y_i = 1$$

Βρίσκουμε την συντεταγμένη της αντίδρασης (εκφράζει την έκταση ή τον βαθμό με τον οποίο η αντίδραση λαμβάνει χώρα):

$$K = \frac{\varepsilon^2}{(1 - \varepsilon)^2} \Rightarrow K(1 - \varepsilon)^2 = \varepsilon^2 \Rightarrow \varepsilon^2(K - 1) - 2K\varepsilon + K = 0$$

$$\varepsilon = \frac{K \pm \sqrt{K}}{K - 1}$$

K	ε1	ε2	nCO2=nH2	nCO=nH2O	yCO2=yH2	yCO=yH2O
0.0809462	-0.39764	0.221493	0.778506656	0.221493344	0.389253328	0.110746672
0.1290584	-0.56066	0.264299	0.735701438	0.264298562	0.367850719	0.132149281
0.1926404	-0.78224	0.305029	0.694971368	0.305028632	0.347485684	0.152514316
0.2725454	-1.09231	0.342995	0.657004829	0.342995171	0.328502414	0.171497586
0.3689663	-1.54729	0.377887	0.622112638	0.377887362	0.311056319	0.188943681
0.4815236	-2.26711	0.409653	0.59034699	0.40965301	0.295173495	0.204826505
0.6093759	-3.55841	0.4384	0.561600464	0.438399536	0.280800232	0.219199768



$$\Delta = (\text{CH}_4) + 2(\text{H}_2\text{O}) - (\text{CO}_2) - 4(\text{H}_2)$$

$$\Delta A = 1.702 + 2 \times 3.47 - 5.457 - 4 \times 3.249 = -9.811$$

$$\Delta B = (9.081 + 2 \times 1.45 - 1.045 - 4 \times 0.422) \times 10^{-3} = 9.248 \times 10^{-3}$$

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

$$\Delta D = (0 + 2 \times 0.121 + 1.157 - 4 \times 0.083) \times 10^5 = 1.067 \times 10^5$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -74520 - 2 \times 241818 + 393509 - 0 = -164647 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -50460 - 2 \times 228572 + 394359 - 0 = -113245 \text{ J/mol}$$

$$\circ \ln K = \frac{-\Delta G^{\circ}}{RT} = \frac{113245}{8.314 \times 298.15} \approx 45.685$$

$$\circ \frac{\Delta H^{\circ}}{R} = \frac{J}{R} + (\Delta A)T + \frac{\Delta B}{2}T^2 + \frac{\Delta C}{3}T^3 - \frac{\Delta D}{T} \Rightarrow \frac{-164647}{8.314} = \frac{J}{R} - 2925.14965 + 411.043 - 19.117027 - 357.87355 \Rightarrow \frac{J}{R} = -16912.48277$$

$$\circ \ln K = \frac{-J}{RT} + \Delta A \ln T + \frac{\Delta B}{2}T + \frac{\Delta C}{6}T^2 + \frac{\Delta D}{2T^2} + I \Rightarrow 45.685 = \frac{16912.48277}{298.15} - 9.811 \ln 298.15 + (4.624 \times 10^{-3})298.15 + (-0.361 \times 10^{-6})298.15^2 + \frac{53350}{88893.4225} + I \Rightarrow I = 42.914$$

Η τελική έκφραση K – T:

$$\ln K = -\frac{16912.48277}{T} - 9.811 \ln T + (4.624 \times 10^{-3})T - (0.361 \times 10^{-6})T^2 + \frac{53350}{T^2} + 42.914$$

Για τον υπολογισμό των y σύμφωνα με την K για την αντίδραση $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ ακολουθούμε την εξής διαδικασία:

Αρχικά θεωρούμε 1 mol CO_2 και 4 mol H_2 .

$$n_{\text{CO}_2} = 1 - \varepsilon$$

$$n_{\text{H}_2} = 4 - 4\varepsilon$$

$$n_{\text{CH}_4} = \varepsilon$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 2\varepsilon$$

$$\sum n_i = 5 - 2\varepsilon$$

$$y_i = \frac{n_i}{5 - 2\varepsilon}$$

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{1 - \varepsilon}{5 - 2\varepsilon}$$

$$y_{\text{H}_2} = \frac{4 - 4\varepsilon}{5 - 2\varepsilon}$$

$$y_{\text{CH}_4} = \frac{\varepsilon}{5 - 2\varepsilon}$$

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2\varepsilon}{5 - 2\varepsilon}$$

$$\sum y_i = 1$$

$$K = \frac{y_{\text{CH}_4} \times y_{\text{H}_2\text{O}}^2}{y_{\text{CO}_2} \times y_{\text{H}_2}^4} = \frac{2\varepsilon^5(5 - 2\varepsilon)^2}{(1 - \varepsilon)(4 - 4\varepsilon)^4}$$

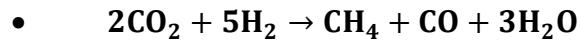
Βρίσκουμε την συντεταγμένη της αντίδρασης (εκφράζει την έκταση ή τον βαθμό με τον οποίο η αντίδραση λαμβάνει χώρα):

T	K Excel	ε1	ε2
673	1369.674578	0.834918	21917.3
723	144.2623977	0.749863	2310.7
773	19.9643399	0.647925	321.941
823	3.461485927	0.537403	57.9482
873	0.724653561	0.429245	14.3486

923	0.177908082	0.333005	5.88947
973	0.050040616	0.253786	3.9075

T	ϵ_1	nCO2	nH2	nCH4	nH2O
673	0.834918	0.165082	0.660328	0.834918	1.669836
723	0.749863	0.250137	1.000548	0.749863	1.499726
773	0.647925	0.352075	1.4083	0.647925	1.29585
823	0.537403	0.462597	1.850388	0.537403	1.074806
873	0.429245	0.570755	2.28302	0.429245	0.85849
923	0.333005	0.666995	2.66798	0.333005	0.66601
973	0.253786	0.746214	2.984856	0.253786	0.507572

T	yCO2	yH2	yCH4	yH2O
673	0.049572	0.198287	0.250714	0.501428
723	0.071462	0.285848	0.21423	0.42846
773	0.095049	0.380195	0.174919	0.349837
823	0.117853	0.471413	0.136911	0.273822
873	0.137813	0.551253	0.103645	0.207289
923	0.153899	0.615594	0.076836	0.153671
973	0.166105	0.664419	0.056492	0.112984



$$\Delta = (\text{CO}) + (\text{CH}_4) + 3(\text{H}_2\text{O}) - 2(\text{CO}_2) - 5(\text{H}_2)$$

$$\Delta A = 3.376 + 1.702 + 3 \times 3.47 - 2 \times 5.457 - 5 \times 3.249 = -11.671$$

$$\Delta B = (0.557 + 9.081 + 3 \times 1.45 - 2 \times 1.045 - 5 \times 0.422) \times 10^{-3} = 9.788 \times 10^{-3}$$

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

$$\Delta D = (-0.031 + 0 + 3 \times 0.121 + 2 \times 1.157 - 5 \times 0.083) \times 10^5 = 2.231 \times 10^5$$

$$\Delta H_{298}^0 = -110525 - 74520 - 3 \times 241818 + 2 \times 393509 - 0 = -123481 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_{298}^0 = -137169 - 50460 - 3 \times 228572 + 2 \times 394359 - 0 = -84627 \text{ J/mol}$$

$$\circ \ln K = \frac{-\Delta G^0}{RT} = \frac{84627}{8.314 \times 298.15} \approx 34.14$$

$$\circ \frac{\Delta H^\circ}{R} = \frac{J}{R} + (\Delta A)T + \frac{\Delta B}{2}T^2 + \frac{\Delta C}{3}T^3 - \frac{\Delta D}{T} \Rightarrow \frac{-123481}{8.314} = \frac{J}{R} = -3479.70865 + 435.04 - 19.117 - 748.281 \Rightarrow \frac{J}{R} = -11040.1104$$

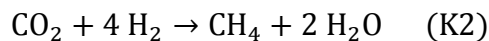
$$\circ \ln K = \frac{-J}{RT} + \Delta A \ln T + \frac{\Delta B}{2}T + \frac{\Delta C}{6}T^2 + \frac{\Delta D}{2T^2} + I \Rightarrow 34.14 = 37.0287 - 11.671 \ln 298.15 + 1.459 - 0.032 + 1.255 + I \Rightarrow I = 60.9263$$

Η τελική έκφραση $K - T$:

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

Από την παραπάνω σχέση υπολογίζουμε την σταθερά ισορροπίας ολόκληρης της αντίδρασης. Ωστόσο για τον υπολογισμό των y σύμφωνα με την K για την αντίδραση $2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + 3\text{H}_2\text{O}$ ακολουθούμε την εξής διαδικασία:

Η εξίσωση $2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ είναι σύνθετη και αποτελείται από τις δύο επιμέρους εξισώσεις:



j	CO ₂	H ₂	CO	CH ₄	H ₂ O	v _j
1	-1	-1	1	0	1	0
2	-1	-4	0	1	2	-2

Αρχικά για 2 mol CO₂ και 5 mol H₂

$$y_i = \frac{n_i}{7 - 2\varepsilon_2}$$

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{2 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2}{7 - 2\varepsilon_2}$$

$$y_{\text{H}_2} = \frac{5 - \varepsilon_1 - 4\varepsilon_2}{7 - 2\varepsilon_2}$$

$$y_{\text{CO}} = \frac{\varepsilon_1}{7 - 2\varepsilon_2}$$

$$y_{\text{CH}_4} = \frac{\varepsilon_2}{7 - 2\varepsilon_2}$$

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}{7 - 2\varepsilon_2}$$

$$\sum y_i = 1$$

Οπότε:

$$K_1 = \frac{y_{\text{CO}} \times y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{CO}_2} \times y_{\text{H}_2}} = \frac{\varepsilon_1(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2)}{(2 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2)(5 - \varepsilon_1 - 4\varepsilon_2)}$$

$$K_2 = \frac{y_{\text{CH}_4} \times y_{\text{H}_2\text{O}}^2}{y_{\text{CO}_2} \times y_{\text{H}_2}^4} = \frac{\varepsilon_2(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2)^2(7 - 2\varepsilon_2)^2}{(2 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2)(5 - \varepsilon_1 - 4\varepsilon_2)^4}$$

Πρόκειται για ένα σύστημα 2x2. Τα K1 και K2 είναι γνωστά (βρέθηκαν νωρίτερα) για κάθε θερμοκρασία.

Βρίσκουμε την συντεταγμένη της αντίδρασης (εκφράζει την έκταση ή τον βαθμό με τον οποίο η αντίδραση λαμβάνει χώρα):

➤ Στους 673K: $K_1=0.903856$, $K_2=1371.265533$

Λύσεις του συστήματος:

1. $\varepsilon_1 = -5, \varepsilon_2 = \frac{5}{2}$
2. $\varepsilon_1 = 4, \varepsilon_2 = -2$
3. $\varepsilon_1 = -0.001767, \varepsilon_2 = 1.99916$
4. $\varepsilon_1 = -0.1518, \varepsilon_2 = 1.45368$
5. $\varepsilon_1 = -4.97955, \varepsilon_2 = 2.50307$
6. $\varepsilon_1 = 0.1797, \varepsilon_2 = 1.05599$
7. $\varepsilon_1 = -5.02061, \varepsilon_2 = 2.49696$

ε_1	ε_2	y_{CO_2}	y_{H_2}	y_{CO}	y_{CH_4}	y_{H_2O}
-5	2.5	4.5	0	0	2.25	0
-5	2.5	2.25	0	-2.5	1.25	0
4	-2	0	0.818181818	0.363636364	-0.181818182	0
-0.001767	1.99916	0.000868514	-0.99773227	-0.00058867	0.666013699	1.331438728
-0.1518	1.45368	0.170579382	-	-	0.355193714	0.673296454
-4.97955	2.50307	2.245132557	-	-	1.255389044	0.013335941
0.1797	1.05599	0.156363926	0.122000319	0.036763352	0.21603635	0.468836052

➤ Στους 723K: $K_1=0.1450019$, $K_2=144.42666$

Λύσεις του συστήματος:

1. $\varepsilon_1 = -5, \varepsilon_2 = \frac{5}{2}$
2. $\varepsilon_1 = 4, \varepsilon_2 = -2$
3. $\varepsilon_1 = -0.002997, \varepsilon_2 = 1.97484$
4. $\varepsilon_1 = -0.02676, \varepsilon_2 = 1.60714$
5. $\varepsilon_1 = -4.98795, \varepsilon_2 = 2.49292$
6. $\varepsilon_1 = 0.06213, \varepsilon_2 = 0.9993$
7. $\varepsilon_1 = -5.01188, \varepsilon_2 = 2.50698$

ϵ_1	ϵ_2	y_{CO_2}	y_{H_2}	y_{CO}	y_{CH_4}	y_{H_2O}
-5	2.5	2.25	0	-2.5	1.25	0
4	-2	0	0.818181818	0.363636364	-0.181818182	0
-0.002997	1.97484	0.009230835	-	-0.00098252	0.647420598	1.293858677
-0.02676	1.60714	0.110842852	-	-	0.424526906	0.841985144
-4.88795	2.49292	2.182065973	-0.04157068	2.426793303	1.237697105	0.048600906
0.06213	0.9993	0.187661455	0.188081337	0.012422522	0.199804055	0.412030631
-5.01188	2.50698	2.268282613	-	-2.52355441	1.26230086	0.00104731

➤ Στους 773K: $K_1=0.2176$, $K_2=19.98658$

Λύσεις του συστήματος:

1. $\epsilon_1 = -5, \epsilon_2 = \frac{5}{2}$
2. $\epsilon_1 = 4, \epsilon_2 = -2$
3. $\epsilon_1 = -4.95929, \epsilon_2 = 2.47304$
4. $\epsilon_1 = 0.1647, \epsilon_2 = 0.8505$
5. $\epsilon_1 = -5.03878, \epsilon_2 = 2.52558$

ϵ_1	ϵ_2	y_{CO_2}	y_{H_2}	y_{CO}	y_{CH_4}	y_{H_2O}
-5	2.5	2.25	0	-2.5	1.25	0
4	-2	0	0.818181818	0.363636364	-0.181818182	0
-4.95929	2.47304	2.184237945	0.032683844	2.414548765	1.204058581	0.006431604
0.1647	0.8505	0.185846386	0.270484997	0.031081336	0.160501982	0.352085299
-5.03878	2.52558	2.315839166	0.032604011	2.585527801	1.295940149	0.006352497

➤ Στους 823K: $K_1=0.309324$, $K_2=3.46525$

Λύσεις του συστήματος:

1. $\epsilon_1 = -5, \epsilon_2 = \frac{5}{2}$

2. $\varepsilon_1 = 4, \varepsilon_2 = -2$
3. $\varepsilon_1 = -4.89478, \varepsilon_2 = 2.41302$
4. $\varepsilon_1 = 0.3709, \varepsilon_2 = 0.6479$
5. $\varepsilon_1 = -5.09291, \varepsilon_2 = 2.57471$

ε_1	ε_2	γ_{CO_2}	γ_{H_2}	γ_{CO}	γ_{CH_4}	γ_{H_2O}
-5	2.5	2.25	0	-2.5	1.25	0
4	-2	0	0.818181818	0.363636364	-0.181818182	0
-4.89478	2.41302	2.06156507	0.111639589	-	1.109965225	0.031619717
0.3709	0.6479	0.172013604	0.357192946	0.065022264	0.113582974	0.292188212
-5.09291	2.57471	2.441504826	0.111278626	-	1.391298944	0.030536372

➤ Στους 873K: $K_1=0.42051, K_2=0.72542$

Λύσεις του συστήματος:

1. $\varepsilon_1 = -5, \varepsilon_2 = \frac{5}{2}$
2. $\varepsilon_1 = 4, \varepsilon_2 = -2$
3. $\varepsilon_1 = -4.83385, \varepsilon_2 = 2.25402$
4. $\varepsilon_1 = 0.6875, \varepsilon_2 = 0.4045$
5. $\varepsilon_1 = -5.14748, \varepsilon_2 = 2.67389$

ε_1	ε_2	γ_{CO_2}	γ_{H_2}	γ_{CO}	γ_{CH_4}	γ_{H_2O}
-5	2.5	2.25	0	-2.5	1.25	0
4	-2	0	0.818181818	0.363636364	-0.181818182	0
-4.83385	2.25402	1.837842501	0.328163373	1.939778327	0.904516926	0.130744474
0.6875	0.4045	0.146664513	0.435228558	0.111048296	0.065336779	0.241721854
-5.14748	2.67389	2.707623682	0.331723378	-	1.618361961	0.121230829

➤ Στους 923K: $K_1=0.55085$, $K_2=0.1781$

Λύσεις του συστήματος:

1. $\varepsilon_1 = -5, \varepsilon_2 = \frac{5}{2}$
2. $\varepsilon_1 = 4, \varepsilon_2 = -2$
3. $\varepsilon_1 = 1.021, \varepsilon_2 = 0.184$
4. $\varepsilon_1 = -5.092, \varepsilon_2 = 2.824$
5. $\varepsilon_1 = -5.276, \varepsilon_2 = 1.95$

ε_1	ε_2	y_{CO_2}	y_{H_2}	y_{CO}	y_{CH_4}	y_{H_2O}
-5	2.5	2.25	0	-2.5	1.25	0
4	-2	0	0.818181818	0.363636364	-0.181818182	0
1.021	0.184	0.119873341	0.488992762	0.153950543	0.02774427	0.209439083
-5.092	2.824	3.156804734	0.890532544	3.766272189	2.088757396	0.411242604
-5.276	1.95	1.718064516	0.798709677	1.701935484	0.629032258	0.443870968

➤ Στους 973K: $K_1=0.699445$, $K_2=0.05$

Λύσεις του συστήματος:

1. $\varepsilon_1 = -5, \varepsilon_2 = \frac{5}{2}$
2. $\varepsilon_1 = 4, \varepsilon_2 = -2$
3. $\varepsilon_1 = -4.76384, \varepsilon_2 = 2.99643$
4. $\varepsilon_1 = 1.24693, \varepsilon_2 = 0.05979$
5. $\varepsilon_1 = 9.45046, \varepsilon_2 = -5.84832$
6. $\varepsilon_1 = -7.41106, \varepsilon_2 = 1.75096$
7. $\varepsilon_1 = -10.6862, \varepsilon_2 = 7.82741$

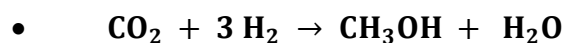
ε_1	ε_2	y_{CO_2}	y_{H_2}	y_{CO}	y_{CH_4}	y_{H_2O}
-5	2.5	2.25	0	-2.5	1.25	0
4	-2	0	0.818181818	0.363636364	-0.181818182	0

-4.76384	2.99643	3.740701392	-	-	2.975187164	1.220307008
1.24693	0.05979	0.100761291	2.206128244	4.730067319	0.008689876	0.198608515
9.45046	-5.84832	0.085691333	1.013167072	0.505463014	-0.312800589	0.120138164
-7.41106	1.75096	2.189801262	1.545767964	2.118607922	0.500548873	1.117510177
-10.6862	7.82741	0.561397002	1.805172147	1.234710832	-0.904398936	0.574087041

Συνολικοί πίνακες:

T	ε1	ε2	nCO2	nH2	nH2O
673	0.1797	1.05599	0.76431	0.59634	2.29168
723	0.06213	0.9993	0.93857	0.94067	2.06073
773	0.1647	0.8505	0.9848	1.4333	1.8657
823	0.3709	0.6479	0.9812	2.0375	1.6667
873	0.6875	0.4045	0.908	2.6945	1.4965
923	1.021	0.184	0.795	3.243	1.389
973	1.24693	0.05979	0.69328	3.51391	1.36651

T	yCO2	yH2	yCO	yCH4	yH2O
673	0.156363926	0.122000319	0.036763352	0.21603635	0.468836052
723	0.187661455	0.188081337	0.012422522	0.199804055	0.412030631
773	0.185846386	0.270484997	0.031081336	0.160501982	0.352085299
823	0.172013604	0.357192946	0.065022264	0.113582974	0.292188212
873	0.146664513	0.435228558	0.111048296	0.065336779	0.241721854
923	0.119873341	0.488992762	0.153950543	0.02774427	0.209439083
973	0.100761291	0.510711555	0.181228762	0.008689876	0.198608515



$$\Delta = (\text{CH}_3\text{OH}) + (\text{H}_2\text{O}) - (\text{CO}_2) - 3(\text{H}_2)$$

$$\Delta A = 2.211 + 3.47 - 5.457 - 3 \times 3.249 = -9.523$$

$$\Delta B = (12.216 + 1.45 - 1.045 - 3 \times 0.422) \times 10^{-3} = 11.355 \times 10^{-3}$$

$$\Delta C = -3.45 \times 10^{-6}$$

$$\Delta D = (0 + 0.121 + 1.157 - 3 \times 0.083) \times 10^5 = 1.029 \times 10^5$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -200660 - 241818 + 393509 - 0 = -48969 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -161960 - 228572 + 394359 - 0 = 3827 \text{ J/mol}$$

$$\circ \ln K = \frac{-\Delta G^{\circ}}{RT} = \frac{-3827}{8.314 \times 298.15} \approx -1.54388$$

$$\circ \frac{\Delta H^{\circ}}{R} = \frac{J}{R} + (\Delta A)T + \frac{\Delta B}{2}T^2 + \frac{\Delta C}{3}T^3 - \frac{\Delta D}{T} \Rightarrow \frac{-48696}{8.314} = \frac{J}{R} - 2839.28 + 504.6924 - 30.479 - 345.12829 \Rightarrow \frac{J}{R} = -3179.74978$$

$$\circ \ln K = \frac{-J}{RT} + \Delta A \ln T + \frac{\Delta B}{2}T + \frac{\Delta C}{6}T^2 + \frac{\Delta D}{2T^2} + I \Rightarrow 34.14 = 37.0287 - 11.671 \ln 298.15 + 1.459 - 0.032 + 1.255 + I \Rightarrow I = 60.9263$$

Η τελική έκφραση K – T:

$$\ln K = \frac{3179.74978}{T} - 9.523 \ln T + (5.6775 \times 10^{-3})T - (0.575 \times 10^{-6})T^2 + \frac{51450}{T^2} + 39.828705$$

Για τον υπολογισμό των y σύμφωνα με την K για την αντίδραση $\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ακολουθούμε την εξής διαδικασία:

Αρχικά θεωρούμε 1 mol CO_2 και 3 mol H_2 .

$$n_{\text{CO}_2} = 1 - \varepsilon$$

$$n_{\text{H}_2} = 3 - 3\varepsilon$$

$$n_{\text{CH}_3\text{OH}} = n_{\text{H}_2\text{O}} = \varepsilon$$

$$\sum n_i = 4 - 2\varepsilon$$

$$y_i = \frac{n_i}{4 - 2\varepsilon}$$

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{1 - \varepsilon}{4 - 2\varepsilon}$$

$$y_{\text{H}_2} = \frac{3 - 3\varepsilon}{4 - 2\varepsilon}$$

$$y_{\text{CH}_3\text{OH}} = y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\varepsilon}{4 - 2\varepsilon}$$

$$\sum y_i = 1$$

$$K = \frac{y_{\text{CH}_3\text{OH}} \times y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{CO}_2} \times y_{\text{H}_2}^3} = \frac{\varepsilon^2(4 - 2\varepsilon)^2}{(1 - \varepsilon)(3 - 3\varepsilon)^3}$$

T	K Excel	$\varepsilon 1$	$\varepsilon 2$	$\varepsilon 3$	$\varepsilon 4$
273	1.293269565	0.4971	1.50286	-	-
323	0.046044104	0.1987	1.80129	-0.5033	2.50328
373	0.003649537	0.0703	1.9297	-0.08912	2.08912
423	0.00049371	0.02767	1.97233	-0.03018	2.03018
473	9.75348E-05	0.01259	1.98741	-0.01308	2.01308
523	2.5506E-05	0.006497	1.9935	-0.006626	2.00663
573	8.27068E-06	0.003715	1.99628	-0.003757	2.00376

T	ε	n CO2	n H2	y CO2	y H2	yCH3OH, yH2O
273	0.4971	0.5029	1.5087	0.16730987	0.50193	0.165380265
323	0.1987	0.8013	2.4039	0.22242269	0.667268	0.055154611
373	0.0703	0.9297	2.7891	0.24089237	0.722677	0.018215267
423	0.02767	0.97233	2.91699	0.24649273	0.739478	0.007014546
473	0.01259	0.98741	2.96223	0.24841628	0.745249	0.003167439
523	0.006497	0.993503	2.980509	0.24918523	0.747556	0.001629544
573	0.003715	0.996285	2.988855	0.24953476	0.748604	0.000930478



$$\Delta = (\text{CH}_3\text{OH}) + (\text{CO}) + (\text{H}_2\text{O}) - (\text{CO}_2) - 3(\text{H}_2)$$

$$\Delta A = 2.211 + 3.376 + 2 \times 3.47 - 2 \times 5.457 - 4 \times 3.249 = -11.383$$

$$\Delta B = (12.216 + 0.557 + 2 \times 1.45 - 2 \times 1.045 - 4 \times 0.422) \times 10^{-3} = 11.895 \times 10^{-3}$$

$$\Delta C = -3.45 \times 10^{-6}$$

$$\Delta D = (0 - 0.032 + 2 \times 0.121 + 2 \times 1.157 - 4 \times 0.083) \times 10^5 = 2.193 \times 10^5$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -200660 - 110525 - 2 \times 241818 + 2 \times 393509 - 0 = -7803 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -161960 - 137169 - 2 \times 228572 + 2 \times 394359 - 0 = 32445 \text{ J/mol}$$

$$\circ \ln K = \frac{-\Delta G^{\circ}}{RT} = \frac{-32445}{8.314 \times 298.15} \approx -13.09$$

$$\circ \frac{\Delta H^{\circ}}{R} = \frac{J}{R} + (\Delta A)T + \frac{\Delta B}{2}T^2 + \frac{\Delta C}{3}T^3 - \frac{\Delta D}{T} \Rightarrow \frac{-7803}{8.314} = \frac{J}{R} - 3393.84145 + 528.69363 - 30.47911 - 735.5358 \Rightarrow \frac{J}{R} = 2692.62533$$

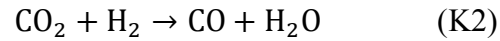
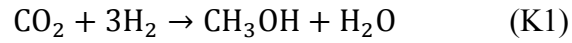
$$\circ \ln K = \frac{-J}{RT} + \Delta A \ln T + \frac{\Delta B}{2}T + \frac{\Delta C}{6}T^2 + \frac{\Delta D}{2T^2} + I \Rightarrow -13.09 = -9.0311 - 64.8557 + 1.773247125 - 0.051 + 1.233 + I \Rightarrow I = 58.02$$

Η τελική έκφραση K – T:

$$\ln K = \frac{-2692.62533}{T} - 11.383 \ln T + (5.9475 \times 10^{-3})T - (0.575 \times 10^{-6})T^2 + \frac{109650}{T^2} + 58.02$$

Για τον υπολογισμό των γ σύμφωνα με την K για την αντίδραση $2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} + 3\text{H}_2\text{O}$ ακολουθούμε την εξής διαδικασία:

Η εξίσωση $2 \text{CO}_2 + 5 \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ είναι σύνθετη και αποτελείται από τις δύο επιμέρους εξισώσεις:



$$K1 = \frac{y_{\text{CH}_3\text{OH}} \times y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{CO}_2} \times y_{\text{H}_2}^3}$$

$$K2 = \frac{y_{\text{CO}} \times y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{CO}_2} \times y_{\text{H}_2}}$$

T	K1 Excel
273	1.293269565
323	0.046044104
373	0.003649537
423	0.00049371
473	9.75348E-05
523	2.5506E-05

T	K2 Excel
273	2.09451E-06
323	3.47004E-05
373	0.000267765
423	0.00125832
473	0.004211645
523	0.011067422

j	CO ₂	H ₂	CO	CH ₃ OH	H ₂ O	v _j
1	-1	-3	0	1	1	-2
2	-1	-1	1	0	1	0

Αρχικά για 2 mol CO₂ και 4 mol H₂:

$$y_i = \frac{n_i}{6 - 2\varepsilon_1}$$

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{2 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2}{6 - 2\varepsilon_1}$$

$$y_{\text{H}_2} = \frac{4 - 3\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{6 - 2\varepsilon_1}$$

$$y_{\text{CO}} = \frac{\varepsilon_2}{6 - 2\varepsilon_1}$$

$$y_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{\varepsilon_1}{6 - 2\varepsilon_1}$$

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{6 - 2\varepsilon_1}$$

$$\sum y_i = 1$$

Οπότε:

$$K_1 = \frac{y_{\text{CH}_3\text{OH}} \times y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{CO}_2} \times y_{\text{H}_2}^3} = \frac{\varepsilon_1(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)(6 - 2\varepsilon_1)^2}{(2 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2)(4 - 3\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^3}$$

$$K_2 = \frac{y_{\text{CO}} \times y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{CO}_2} \times y_{\text{H}_2}} = \frac{\varepsilon_2(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}{(2 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2)(4 - 3\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}$$

Πρόκειται για ένα σύστημα 2x2. Τα K₁ και K₂ είναι γνωστά για κάθε θερμοκρασία.

➤ Στους 273K: $K_1=1.293269565$, $K_2=2.09451E-06$

Λύσεις του συστήματος:

1. $\varepsilon_1 = 2, \varepsilon_2 = -2$
2. $\varepsilon_1 = 0.7141, \varepsilon_2 = 7.005484 \times 10^{-6}$
3. $\varepsilon_1 = 2.31092, \varepsilon_2 = 8.264642 \times 10^{-7}$

ε_1	ε_2	γ_{CO_2}	γ_{H_2}	γ_{CO}	γ_{CH_3OH}	γ_{H_2O}
2	-2	1	0	-1	1	0
0.7141	7.00548E-06	0.281266	0.406337	1.53E-06	0.156197	0.156198
2.31092	8.26464E-07	-0.22561	-2.12803	6E-07	1.676815	1.676816

➤ Στους 323K: $K_1=0.046044104$, $K_2=3.47004E-05$

Λύσεις του συστήματος:

1. $\varepsilon_1 = 2, \varepsilon_2 = -2$
2. $\varepsilon_1 = 0.2873, \varepsilon_2 = 6.473842 \times 10^{-4}$
3. $\varepsilon_1 = -0.7333, \varepsilon_2 = 8.013534 \times 10^{-4}$
4. $\varepsilon_1 = 2.71715, \varepsilon_2 = 3.802326 \times 10^{-5}$
5. $\varepsilon_1 = 3.72892, \varepsilon_2 = 1.156329 \times 10^{-4}$

ε_1	ε_2	γ_{CO_2}	γ_{H_2}	γ_{CO}	γ_{CH_3OH}	γ_{H_2O}
2	-2	1	0	-1	1	0
0.2873	0.000647384	0.315562	0.57829	0.000119	0.052955	0.053074
-0.7333	0.000801353	0.365963	0.830244	0.000107	-0.09821	-0.0981
2.71715	3.80233E-05	-1.26779	-7.33867	6.72E-05	4.803164	4.803231
3.72892	0.000115633	1.186026	4.929811	-7.9E-05	-2.55784	-2.55792

➤ Στους 373K: $K_1=0.003649537$, $K_2=0.000267765$

Λύσεις του συστήματος:

1. $\varepsilon_1 = 2, \varepsilon_2 = -2$

2. $\varepsilon_1 = 0.09364, \varepsilon_2 = 0.01804$
3. $\varepsilon_1 = -0.1211, \varepsilon_2 = -0.01804$
4. $\varepsilon_1 = 2.89936, \varepsilon_2 = 0.0003903677$
5. $\varepsilon_1 = 3.12819, \varepsilon_2 = 0.0005201896$

ε_1	ε_2	γ_{CO_2}	γ_{H_2}	γ_{CO}	γ_{CH_3OH}	γ_{H_2O}
2	-2	1	0	-1	1	0
0.09364	0.01804	0.32486	0.636714	0.003104	0.016109	0.019213
-0.1211	-0.01804	0.34269	0.70189	-0.00289	-0.0194	-0.02229
2.89936	0.000390368	-4.47014	-23.343	0.001939	14.40461	14.40655
3.12819	0.00052019	4.402489	21.00433	-0.00203	-12.2014	-12.2034

➤ Στους 423K: $K_1=0.00049371, K_2=0.00125832$

Λύσεις του συστήματος:

1. $\varepsilon_1 = 2, \varepsilon_2 = -2$
2. $\varepsilon_1 = 0.01465, \varepsilon_2 = 0.08901$
3. $\varepsilon_1 = -0.0179, \varepsilon_2 = -0.09651$
4. $\varepsilon_1 = 2.96029, \varepsilon_2 = 0.001996$
5. $\varepsilon_1 = 3.04339, \varepsilon_2 = 0.002217$

ε_1	ε_2	γ_{CO_2}	γ_{H_2}	γ_{CO}	γ_{CH_3OH}	γ_{H_2O}
2	-2	1	0	-1	1	0
0.01465	0.08901	0.317608	0.647669	0.014908	0.002454	0.017361
-0.0179	-0.09651	0.350311	0.687599	-0.01599	-0.00297	-0.01896
2.96029	0.001996	-12.1164	-61.4816	0.025132	37.27386	37.29899
3.04339	0.002217	12.04894	59.14251	-0.02555	-35.0702	-35.0957

➤ Στους 473K: $K_1=9.75348E-05, K_2=0.004211645$

$$\varepsilon_1 = 0.001608, \varepsilon_2 = 0.1708$$

ϵ_1	ϵ_2	y_{CO_2}	y_{H_2}	y_{CO}	y_{CH_3OH}	y_{H_2O}
0.001608	0.1708	0.304762	0.637738	0.028482	0.000268	0.02875

➤ Στους 523K: $K_1=2.5506E-05$, $K_2=0.011067422$

Λύσεις του συστήματος:

1. $\epsilon_1 = 0.0002384202$, $\epsilon_2 = 0.2674$

2. $\epsilon_1 = 3.00962$, $\epsilon_2 = 0.01897$

ϵ_1	ϵ_2	y_{CO_2}	y_{H_2}	y_{CO}	y_{CH_3OH}	y_{H_2O}
2	-2	1	0	-1	1	0
0.000238420	0.2674	0.28875	0.62203	0.04457	3.97E-05	0.04461
3.00962	0.01897	53.46102	262.3612	-0.98597	-156.425	-157.411

Συνολικοί πίνακες:

T	ϵ_1	ϵ_2	n_{CO_2}	n_{H_2}	n_{H_2O}
273	0.7141	7.00548E-06	1.285893	1.857693	0.714107005
323	0.2873	0.000647384	1.712053	3.137453	0.287947384
373	0.09364	0.01804	1.88832	3.70104	0.11168
423	0.01465	0.08901	1.89634	3.86704	0.10366
473	0.001608	0.1708	1.827592	3.824376	0.172408
523	0.2674	0.28875	1.732362	3.731885	0.26763842

T	y_{CO_2}	y_{H_2}	y_{CO}	y_{CH_3OH}	y_{H_2O}
273	0.281266	0.406337	0.00000153	0.156197	0.156198
323	0.315562	0.57829	0.000119	0.052955	0.053074
373	0.32486	0.636714	0.003104	0.016109	0.019213
423	0.317608	0.647669	0.014908	0.002454	0.017361
473	0.304762	0.637738	0.028482	0.000268	0.02875
523	0.28875	0.62203	0.04457	3.97E-05	0.04461

Παράρτημα Β

Αναλυτικοί υπολογισμοί ηλεκτροχημικών σταθερών.

Ο αναλυτικός τρόπος προσδιορισμού της πυκνότητας του ρεύματος ανταλλαγής I_0 και των συντελεστών μεταφοράς φορτίου α_a και α_c περιγράφεται στην παράγραφο 5.1. Στην παρούσα φάση κρίνεται σκόπιμο να παρουσιαστεί αναλυτικά η διαδικασία για να γίνει πιο σαφής η μεθοδολογία. Η αναλυτική αυτή διαδικασία θα παρουσιαστεί ενδεικτικά για δύο πειράματα μελέτης του αργύρου. Σε όλα τα πειράματα μελέτης του αργύρου και μελέτης του σιδήρου έχει ακολουθηθεί η ίδια διαδικασία.

Μίγμα αέρα μετά την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.

Για τον προσδιορισμό των α_a , α_c και I_0 έχουμε:

- 650°C, Anodic process (positive voltage):
Γραμμική περιοχή: Από 0.013 V μέχρι 0.02 V.
Intercept = 4.26861 $\Rightarrow I_0 = 18561.37$
Slope = 25.65938 $\Rightarrow \alpha_a = 2.040789$

- 650°C, Cathodic process (positive voltage):
Γραμμική περιοχή: Από -0.022 V μέχρι -0.039 V.
Intercept = 4.26091 $\Rightarrow I_o = 18235.18$
Slope = -17.92691 $\Rightarrow \alpha_a = -1.4258$
- 700°C, Anodic process (positive voltage):
Γραμμική περιοχή: Από 0.02 V μέχρι 0.03 V.
Intercept = 4.60973 $\Rightarrow I_o = 40712.71$
Slope = 19.90506 $\Rightarrow \alpha_a = 1.66886$
- 700°C, Cathodic process (positive voltage):
Γραμμική περιοχή: Από -0.017 V μέχρι -0.034 V.
Intercept = 4.56841 $\Rightarrow I_o = 37017.75$
Slope = -18.7255 $\Rightarrow \alpha_a = -1.56999$
- 725°C, Anodic process (positive voltage):
Γραμμική περιοχή: Από 0.024 V μέχρι 0.044 V.
Intercept = 4.7599 $\Rightarrow I_o = 57530.75$
Slope = 15.78342 $\Rightarrow \alpha_a = 1.357319$
- 725°C, Cathodic process (positive voltage):
Γραμμική περιοχή: Από -0.023 V μέχρι -0.036 V.
Intercept = 4.79644 $\Rightarrow I_o = 62580.64$
Slope = -14.81538 $\Rightarrow \alpha_a = -1.27407$
- 750°C, Anodic process (positive voltage):
Γραμμική περιοχή: Από 0.036 V μέχρι 0.056 V.
Intercept = 5.00259 $\Rightarrow I_o = 100598.2$
Slope = 10.54052 $\Rightarrow \alpha_a = 0.929154$

- 750°C, Cathodic process (positive voltage):
Γραμμική περιοχή: Από -0.033 V μέχρι -0.052 V.
Intercept = 4.98211 $\Rightarrow I_o = 95964.37$
Slope = -10.8002 $\Rightarrow \alpha_a = -0.95205$
- 775°C, Anodic process (positive voltage):
Γραμμική περιοχή: Από 0.036 V μέχρι 0.062 V.
Intercept = 5.06827 $\Rightarrow I_o = 117022.7$
Slope = 9.44395 $\Rightarrow \alpha_a = 0.852835$
- 775°C, Cathodic process (positive voltage):
Γραμμική περιοχή: Από -0.036 V μέχρι -0.063 V.
Intercept = 5.08406 $\Rightarrow I_o = 121355.6$
Slope = -9.07252 $\Rightarrow \alpha_a = -0.81929$

Συγκεντρωτικά τα I_o και α_a και α_c :

T (°C)	I_o _negative (μ A)	I_o _positive (μ A)	α _negative	α _positive
650	18235.18	18561.37	-1.4258	2.040789
700	37017.75	40712.71	-1.56999	1.66886
725	62580.64	57530.75	-1.27407	1.357319
750	95964.37	100598.2	-0.95205	0.929154
775	121355.6	117022.7	-0.81929	0.852835

Μίγμα H_2/CO_2 πριν την πύρωση της πελλέτας στους 750 °C.

Για τον προσδιορισμό των α_a , α_c και I_o έχουμε:

- 525°C, Anodic process (positive voltage):
Γραμμική περιοχή: Από 0.016 V μέχρι 0.03 V.

$$\text{Intercept} = 0.85777 \Rightarrow I_o = 7.207257$$

$$\text{Slope} = 21.11102 \Rightarrow \alpha_a = 1.451651$$

- 525°C, Cathodic process (negative voltage):

Γραμμική περιοχή: Από -0.018 V μέχρι -0.047 V.

$$\text{Intercept} = 0.85512 \Rightarrow I_o = 7.163413$$

$$\text{Slope} = -13.64397 \Rightarrow \alpha_c = -0.9382$$

- 500°C, Anodic process (positive voltage):

Γραμμική περιοχή: Από 0.023 V μέχρι 0.044 V.

$$\text{Intercept} = 0.81032 \Rightarrow I_o = 6.461301$$

$$\text{Slope} = 13.81414 \Rightarrow \alpha_a = 0.920139$$

- 500°C, Cathodic process (negative voltage):

Γραμμική περιοχή: Από -0.014 V μέχρι -0.039 V.

$$\text{Intercept} = 0.83689 \Rightarrow I_o = 6.868944$$

$$\text{Slope} = -11.62243 \Rightarrow \alpha_c = -0.77415$$

- 475°C, Anodic process (positive voltage):

Γραμμική περιοχή: Από 0.025 V μέχρι 0.041 V.

$$\text{Intercept} = 0.73358 \Rightarrow I_o = 5.41477$$

$$\text{Slope} = 10.87155 \Rightarrow \alpha_a = 0.700718$$

- 475°C, Cathodic process (negative voltage):

Γραμμική περιοχή: Από -0.02 V μέχρι -0.06 V.

$$\text{Intercept} = 0.7296 \Rightarrow I_o = 5.365374$$

$$\text{Slope} = -5.94851 \Rightarrow \alpha_c = -0.38341$$

Μετά την εύρεση των ηλεκτροχημικών αυτών παραμέτρων, μπορεί να βρεθεί η ενέργεια ενεργοποίησης όπως περιγράφεται στην παράγραφο 5.1. Ενδεικτικά παρουσιάζουμε τους

πίνακες των δεδομένων I_0 και $1/T$ για την αντίδραση «Μίγμα H_2/CO_2 πριν την πύρωση της πελλέτας στους $750\text{ }^\circ\text{C}$ » που αναπαραστάθηκαν σε διάγραμμα από την κλίση του οποίου βρέθηκε η αντίστοιχη ενέργεια ενεργοποίησης.

Για τον υπολογισμό του E_A Anodic:

T (K)	1/T (K⁻¹)	lnI₀
748	0.00134	1.68913
773	0.00129	1.86583
798	0.00125	1.97509

Για τον υπολογισμό του E_A Cathodic:

T (K)	1/T (K⁻¹)	lnI₀
748	0.00134	1.67997
773	0.00129	1.92701
798	0.00125	1.96899