ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙΝΟΤΟΜΩΝ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ ΜΕ ΤΑΥΤΟΧΡΟΝΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ:

Θεοδώρας Χ. Παπαδάμ,

Χημικού Μηχανικού MSc

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

Καθηγητής Ιωάννης Γεντεκάκης

ΧΑΝΙΑ, 2009

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙΝΟΤΟΜΩΝ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ ΜΕ ΤΑΥΤΟΧΡΟΝΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΘΕΟΔΩΡΑΣ Χ. ΠΑΠΑΔΑΜ

Χημικού Μηχανικού MSc

Χανιά, 2009

<u>**Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή**</u>

Ιωάννης Γεντεκάκης, *Επιβλέπων*

Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης

Νικόλαος Καλογεράκης, *Μέλος Τριμελούς Επιτροπής*

Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης

Διονύσιος Μαντζαβίνος, *Μέλος Τριμελούς Επιτροπής*

Αναπληρωτής Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης

Νικόλαος Καλλίθρακας-Κόντος,

Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης

Θεοχάρης Τσούτσος,

Επίκουρος Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης

Γεώργιος Μαρνέλλος,

Επίκουρος Καθηγητής Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας

Μιχαήλ Κονσολάκης,

Λέκτορας Πολυτεχνείου Κρήτης

Γ' ΚΟΙΝΟΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΣΤΗΡΙΞΗΣ 2000-2006

Μέτρο 8.3 :	**Ανθρώπινο Ερευνητικό και Τεχνολογικό Δυναμικό**
Δράση 8.3.1:	**Πρόγραμμα Ενίσχυσης Ερευνητικού Δυναμικού – ΠΕΝΕΔ**
Τίτλος Υποέργου :	**ΚΑΙΝΟΤΟΜΟΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΑΠΟ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΣΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΠΟΙΚΙΛΟΥ ΚΑΙ ΥΨΗΛΟΥ COD**
Κωδικός Υποέργου :	**03ΕΔ 423**
Τίτλος Υποέργου & Τίτλος Παρούσας Διδακτορικής Διατριβής :	**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙΝΟΤΟΜΩΝ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ ΜΕ ΤΑΥΤΟΧΡΟΝΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ**

Ευχαριστίες εκφράζονται στο έργο ΠΕΝΕΔ-2003 (Υποέργο 03ΕΔ423), το οποίο συγχρηματοδοτήθηκε με 75% της Δημόσιας Δαπάνης από την Ευρωπαϊκή Ένωση–Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο, 25% της Δημόσιας Δαπάνης από το Ελληνικό Δημόσιο – Υπουργείο Ανάπτυξης – Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας και από τον Ιδιωτικό Τομέα στο πλαίσιο του Μέτρου 8.3 του Ε.Π. Ανταγωνιστικότητα – Γ΄ Κοινοτικό Πλαίσιο Στήριξης, για την οικονομική υποστήριξη της παρούσας έρευνας.

Αφιερωμένο στους γονείς μου,

Χρήστο και Ευαγγελία

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή, που τιτλοφορείται «Ανάπτυξη Καινοτόμων Κυψελίδων Καυσίμου για την Εσωτερική Αναμόρφωση Βιοαερίου με ταυτόχρονη Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας», εκπονήθηκε στο εργαστήριο «Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών» του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Θεωρώ καθήκον και υποχρέωσή μου να εκφράσω τις ειλικρινείς μου ευχαριστίες στον Καθηγητή Ιωάννη Γεντεκάκη για την επίβλεψη της διδακτορικής αυτής διατριβής, για τις επιστημονικές συμβουλές και υποδείξεις του, για την άψογη συνεργασία, καθώς επίσης και την ηθική συμπαράστασή του κατά τη διεξαγωγή αυτής.

Ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή Ν. Καλογεράκη και τον Αναπληρωτή Καθηγητή Δ. Μαντζαβίνο, καθηγητές του Πολυτεχνείου Κρήτης, που αποτέλεσαν μέλη της τριμελούς και επταμελούς επιτροπής της διδακτορικής μου διατριβής. Επίσης, ευχαριστώ τον Καθηγητή Ν. Καλλίθρακα-Κόντο, τον Επίκουρο Καθηγητή Θ. Τσούτσο, τον Λέκτορα Μ. Κονσολάκη, καθηγητές του Πολυτεχνείου Κρήτης, και τον Επίκουρο Καθηγητή Γ. Μαρνέλλο, καθηγητή του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας, που αποτέλεσαν μέλη της επταμελούς μου εξεταστικής επιτροπής. Ευχαριστώ όλους για την τιμητική παρουσία τους στην υποστήριξη της διδακτορικής μου διατριβής, καθώς και για την επιστημονική τους καθοδήγηση στην διάρκεια διεξαγωγής της.

Κατά την εκπόνηση αυτής της έρευνας είχα την τύχη να συναντήσω τους φίλους πλέον Ε. Χατζησυμεών, Γ. Γούλα, Β. Ματσούκα, Γ. Μποτζολάκη, Ε. Ψαρουδάκη, Ν. Κακλίδη, τους οποίους και ευχαριστώ ιδιαίτερα. Η αμέριστη συνεργασία των Π. Κατζουράκη, Θ. Βαρβαρέσου, Ν. Βακάκη, Α. Μουστάκα, μελών του εργαστηρίου «Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών», υπήρξαν ανεκτίμητη βοήθεια στην περάτωση αυτής της διατριβής.

Η γενναιόδωρη, συνεχής υποστήριξη της οικογένειάς μου ήταν καταλυτική για την πραγμάτωση αυτού του στόχου και το ευχαριστώ μου είναι το ελάχιστο που μπορώ να εκφράσω και να προσφέρω.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά όλους όσους βοήθησαν να γίνει το έργο της διεκπεραίωσης της διδακτορικής αυτής διατριβής ευκολότερο και αποδοτικότερο με την παρουσία και το χαμόγελό τους.

Περίληψη

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σταθερότητας με σκοπό να μελετηθεί η απόδοση δυο τύπων καινοτόμων κυψελίδων καυσίμου βιοαερίου στερεού ηλεκτρολύτη, υψηλής και ενδιάμεσης θερμοκρασίας, βασισμένων σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ και GDC, αντίστοιχα. Οι κυψελίδες αυτές αναπτύσσονται με σκοπό να χρησιμοποιηθούν ως κεντρικές μονάδες σε διεργασίες βιολογικής επεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων, για την άμεση και φιλική προς το περιβάλλον παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή/και H_2.

Και οι δυο κυψελίδες, η υψηλών θερμοκρασιών κυψελίδα καυσίμου βασισμένη σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ με άνοδο Ni-YSZ, και η κυψελίδα ενδιάμεσων θερμοκρασιών βασισμένη στο GDC με κεραμομεταλλική άνοδο Ni-GDC, που λειτούργησαν με τροφοδοσία βιοαερίου εμφανίζουν ελπιδοφόρα αποτελέσματα στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η ισομοριακή σύσταση CH_4/CO_2 μεγιστοποιεί τον ρυθμό της αντίδρασης εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου και κατά συνέπεια και την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας των δυο κυψελίδων, αν και αυτές λειτουργούν ικανοποιητικά σε ποικιλία συστάσεων βιοαερίου, συμπεριλαμβανομένης και της φτωχής σε μεθάνιο σύστασης.

Γενικά, και οι δυο κυψελίδες παρουσιάζουν σταθερή συμπεριφορά σε μακρόχρονη λειτουργία (~600hrs), με εξαίρεση την περίπτωση της κυψελίδας ενδιάμεσων θερμοκρασιών με άνοδο Ni-GDC υπό τροφοδοσία φτωχού σε μεθάνιο βιοαερίου, όπου πιθανόν η συμμετοχή του φορέα GDC στην αντίδραση εσωτερικής αναμόρφωσης του μεθανίου να έχει ως αποτέλεσμα καταστρεπτικές συνέπειες στην ηλεκτροδιακή λειτουργία της ανόδου.

Abstract

In the present thesis, long term stability test were performed, in order to investigate the practical performance of two types of innovative biogas fueled SOFCs; an intermediate and a high temperature SOFC based on gadolinia doped ceria (GDC) and yttria stabilized zirconia (YSZ) solid electrolytes, respectively. These direct-biogas fuel cells can be successfully used as central key units in biological waste treatment processes for electrical energy or/and H_2 production, with high efficiency and in an environmental friendly way.

Both, high temperature YSZ-SOFC with Ni-YSZ cermet anode and intermediate temperature GDC-SOFC with Ni-GDC cermet anode operated with biogas feeds appear to be promising for electrical energy production. An equimolar CH_4/CO_2 feed ratio maximizes the rate of the dry internal reforming reaction of methane and consequently the electrical energy output characteristics of both cells, although they operate satisfactorily in a variety of biogas compositions including poor-quality biogases.

Generally, both cells exhibit remarkable stability for long term operation (~600hrs), except for the intermediate temperature GDC-SOFC, consisting of Ni – GDC anode fueled by poor biogas. This exception is probably due to the contribution of GDC anode support to the internal reforming reaction of methane and eventually deteriorates the electrodic anode operation.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματεύεται την ανάπτυξη μιας καινοτόμου διεργασίας για την απευθείας παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή/και H_2, αξιοποιώντας το βιοαέριο που προέρχεται από την βιολογική επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Το φυσικό αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι η κατασκευή και η μελέτη της καινοτόμου κυψελίδας καυσίμου που είναι ικανή να λειτουργεί με απευθείας τροφοδοσία βιοαερίου ως καύσιμο (κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου) και που αποτελεί την κεντρική μονάδα της εν λόγω διεργασίας. Συνολικά η εν λόγω διεργασία είναι ενεργειακά αυτοδύναμη, παράγοντας επιπρόσθετη ηλεκτρική ενέργεια, η οποία μπορεί να διοχετεύεται στο δίκτυο της ΔΕΗ ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Δύναται να διαχειριστεί βιομάζες διαφόρων ειδών και απόβλητα ποικίλου COD. Τα προϊόντα της, που είναι η ηλεκτρική ενέργεια, το H_2 και το CO_2 είναι άμεσα εμπορεύσιμα, ενώ κανένας αέριος, υγρός ή στερεός ρύπος δεν προβλέπεται προς απόρριψη στο περιβάλλον, αφού η διεργασία είναι απόλυτα ελεγχόμενη.

Οι καινοτόμες κυψελίδες καυσίμου βιοαερίου που κατασκευάσαμε και μελετήσαμε λειτουργούν με απευθείας τροφοδότηση του βιοαερίου, αποφεύγοντας την χρήση επιπρόσθετων μονάδων αναμόρφωσης, στοιχείο που εκτός της ελάττωσης του πάγιου και λειτουργικού κόστους της διεργασίας συνεπάγεται και σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας. Επιπλέον, οι κυψελίδες παράγουν άμεσα ηλεκτρική ενέργεια και/ή H_2, επιδεικνύοντας ταυτόχρονα εξαιρετική σταθερότητα σε μακρόχρονη λειτουργία, χωρίς σημαντικές τάσεις απενεργοποίησης, ανεξαρτήτου ποιότητας τροφοδοτούμενου βιοαερίου.

Οι ενώσεις του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα, από τις οποίες κυρίως αποτελείται το βιοαέριο, είναι τα αέρια αντιδρώντα για την αντίδραση εσωτερικής-ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα. Η αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου συντελείται εσωτερικά στην κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου και συγκεκριμένα πάνω στο ανοδικό ηλεκτρόδιο αυτής.

Οι επιμέρους μελέτες της παρούσας διδακτορικής διατριβής περιλαμβάνουν την παρασκευή ανοδικών και καθοδικών ηλεκτροκαταλυτών, επίσης την παρασκευή ηλεκτρολυτών αρχικά σε μορφή κονιάματος και κατόπιν σε διαμόρφωση λεπτών δισκίων, την μελέτη και τον χαρακτηρισμό αυτών των ηλεκτροδιακών και ηλεκτρολυτικών υλικών ως προς τη δομή, την μορφολογία και τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Στη συνέχεια, ακολούθησε η μελέτη εναπόθεσης των ηλεκτροδίων πάνω στους στερεούς ηλεκτρολύτες για την δημιουργία κυψελίδων καυσίμου δύο διαμερισμάτων. Τέλος, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση/κατασκευή αυτών των καινοτόμων κυψελίδων καυσίμου. Οι κυψελίδες καυσίμου που κατασκευάσαμε και μελετήσαμε ήταν δυο τύπων, οι υψηλών και οι ενδιάμεσων θερμοκρασιών κυψελίδες. Το καύσιμο τροφοδοσίας ήταν μίγμα προσομοιωμένου βιοαερίου και για το λόγο αυτό οι κυψελίδες ονομάζονται κυψελίδες καυσίμου βιοαερίου.

Η έρευνα των κυψελίδων καυσίμου βιοαερίου εστιάστηκε στην μελέτη της απόδοσής τους σε συνάρτηση με το χρόνο λειτουργίας τους, υπό συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα. Οι κυψελίδες τροφοδοτούνταν με ποικιλία συστάσεων βιοαερίου, όπως ήταν το ισομοριακό μίγμα βιοαερίου, το μίγμα βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο και το φτωχό σε μεθάνιο βιοαέριο. Η μελέτη και η κατανόηση της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς και σταθερότητας αυτών των καινοτόμων κυψελίδων σε μακρόχρονη λειτουργία πραγματοποιήθηκε μέσω της πλήρους ανάλυσης των αερίων, αντιδρώντων και προϊόντων. Η πολυπλοκότητα του αερίου μίγματος τροφοδοσίας των μελετώμενων κυψελίδων, δηλαδή του βιοαερίου, καθώς και η πλήρης ανάλυση των αντιδρώντων και προϊόντων, σε όλη τη διάρκεια της λειτουργίας τους, εκτός του ότι είχαν ως στόχο την κατανόηση των ηλεκτροχημικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα σε αυτές και κατά συνέπεια επηρεάζουν και την συμπεριφορά αυτών, αποτέλεσαν το σημείο κλειδί για την παρούσα έρευνα, αφού τέτοια αποτελέσματα σπάνια δημοσιεύονται. Σημειώνεται, πως η λειτουργία των δυο τύπων κυψελίδων καυσίμου, υψηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών, διήρκησε περίπου 600 ώρες έκαστη.

Συγκεκριμένα, στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα γενικά στοιχεία που αφορούν στις κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cells – SOFCs), οι διάφοροι τύποι των κυψελίδων καυσίμου, δηλαδή στερεού ηλεκτρολύτη, καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης, άμεσης μετατροπής σε μεθανόλη, αλκαλίων, φωσφορικού οξέος, ανθρακικών τηγμάτων. Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζεται η αρχή λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη καθώς και τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα αυτών. Στη συνέχεια του κεφαλαίου αναλύονται το δυναμικό κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη και οι απώλειες του δυναμικού λόγω των διαφόρων ειδών υπερτάσεων, όπως η υπέρταση ενεργοποίησης (καθοδική και ανοδική), η ωμική υπέρταση και η υπέρταση συγκέντρωσης (καθόδου και ανόδου).

Στο τρίτο κεφάλαιο αναπτύσσονται τα υλικά, οι ιδιότητες και η συμπεριφορά των επιμέρους τμημάτων των κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη. Ενώ, στο τέταρτο κεφάλαιο μελετάται το βιοαέριο ως απευθείας καύσιμο σε κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη για την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του CH_4 με CO_2 και στην συνέχεια στο πέμπτο κεφάλαιο περιγράφεται η διεργασία ενεργειακής εκμετάλλευσης του βιοαερίου μέσω των καινοτόμων κυψελίδων καυσίμου βιοαερίου.

Η παρασκευή των ηλεκτρολυτών και των ηλεκτροκαταλυτών στο έκτο κεφάλαιο και η εναπόθεση των ηλεκτροκαταλυτών πάνω στον στερεό ηλεκτρολύτη στο έβδομο κεφάλαιο έχουν ως αποτέλεσμα την κατασκευή καινοτόμων κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, όπως αυτή παρουσιάζεται στο όγδοο κεφάλαιο. Στη συνέχεια, και συγκεκριμένα στο ένατο κεφάλαιο παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη της μελέτης αυτών των κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη.

Η μελέτη της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς και σταθερότητας κυψελίδων καυσίμου βιοαερίου υπό ξηρή αναμόρφωση CH_4 πραγματοποιείται στο δέκατο κεφάλαιο. Συγκεκριμένα παρουσιάζονται και αναλύονται τα πειραματικά αποτελέσματα κυψελίδων καυσίμου βιοαερίου στερεού ηλεκτρολύτη δύο τύπων, υψηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών.

Τέλος, στο ενδέκατο κεφάλαιο συνοψίζονται τα αποτελέσματα σε κάποιες συμπερασματικές παρατηρήσεις. Στο δωδέκατο κεφάλαιο αναφέρονται κάποιες μελλοντικές προτάσεις που είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν ως βάση για περαιτέρω έρευνα με σκοπό την εξέλιξη και προαγωγή αυτής, όσον αφορά στον τομέα της ενεργειακής εκμετάλλευσης καυσίμων προερχόμενων από βιομάζα μέσω καινοτόμων κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη προς παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και αξιοποιήσιμων παραπροϊόντων.

Περιεχόμενα

1ο Κεφάλαιο: Κυψελίδες Καυσίμου

1.1. Γενικά Στοιχεία Κυψελίδων Καυσίμου

Η επικρατούσα μέθοδος για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από τη χημική ενέργεια ενός ορυκτού καυσίμου είναι η μετατροπή της θερμικής ενέργειας που εκλύεται κατά την καύση του, σε ηλεκτρική ενέργεια, με τη χρήση θερμικών μηχανών. Όμως, η μέθοδος αυτή παρουσιάζει προβλήματα όπως, ο χαμηλός συντελεστής απόδοσης και η σπατάλη φυσικών πόρων, ενώ παράλληλα έχει και δυσμενείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Σημαντικότερη όλων των επιπτώσεων είναι η αύξηση του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα και το φαινόμενο του θερμοκηπίου, με συνέπεια την κλιματική αλλαγή του πλανήτη. Ένας επιπρόσθετος ανησυχητικός παράγοντας για την ανθρωπότητα, είναι και η διαθεσιμότητα των ορυκτών καυσίμων, αφού η αλόγιστη καύση τους φέρνει αντιμέτωπο τον πλανήτη με μία πιθανή εξάντληση των αποθεμάτων τους, καθώς και η προσιτή τιμή των ενεργειακών πόρων.

Δεδομένο είναι πως θα αυξάνεται η παγκόσμια ζήτηση για ενέργεια καθώς και η τιμή του πετρελαίου τα επόμενα χρόνια με γοργούς ρυθμούς. Η στροφή της τεχνολογίας στην ανεύρεση και εκμετάλλευση άλλων πηγών ενέργειας έχει ήδη αρχίσει. Για του λόγους αυτούς η ευρύτερη χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας είναι η αιχμή της σημερινής έρευνας και τεχνολογίας. Προς την κατεύθυνση αντικατάστασης των ορυκτών καυσίμων, μία πηγή ενέργειας που έχει αρχίσει να κερδίζει έδαφος είναι το υδρογόνο. Το υδρογόνο χρησιμοποιείται ως καύσιμο στις κυψελίδες καυσίμου.

Έτσι, οι κυψελίδες καυσίμου προορίζονται κυρίως να αντικαταστήσουν τις μηχανές εσωτερικής καύσεως σε αυτοκίνητα και λεωφορεία καθώς και τις γεννήτριες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Οι κυψελίδες καυσίμου αποτελούν μία αξιόπιστη και αποδοτική τεχνολογία παραγωγής ενέργειας, φιλική προς το περιβάλλον.

Η πρώτη κυψελίδα καυσίμου παρουσιάστηκε από τον William Grove το 1839[(1)]. Η κυψελίδα χρησιμοποιούσε διάλυμα θειικού οξέος σαν ηλεκτρολύτη και λειτουργούσε σε θερμοκρασία δωματίου. Κυψελίδες καυσίμου βασισμένες σε στερεό ηλεκτρολύτη εμφανίστηκαν πολύ αργότερα, ξεκινώντας με την ανακάλυψη των ηλεκτρολυτών στερεού οξειδίου από το Nernst το 1899 [2], ενώ η πρώτη κυψελίδα καυσίμου στερεού οξειδίου λειτούργησε στους 1000°C το 1937 από τους Baur και Preis[3]. Από τότε μέχρι τις μέρες μας η τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου έχει κάνει τεράστιες προόδους[4]. Η προσπάθεια εστιάστηκε κυρίως στην ανάπτυξη εναλλακτικών πηγών ενέργειας. Αρχικά αναπτύχθηκαν κυρίως για χρήση σε στρατιωτικές εφαρμογές και στο διάστημα. Όμως, οι αυξανόμενες ανάγκες για αποδοτικότερη, μη ρυπογόνο παραγωγή ενέργειας οδήγησε στην αλματώδη εξέλιξη της τεχνολογίας των κυψελίδων καυσίμου. Οι κυψελίδες καυσίμου εξαιτίας της υψηλής αποδοτικότητάς τους, του χαμηλού θορύβου, της σχεδόν μηδενικής εκπομπής ρύπων, της δυνατότητας προσαρμογής του καυσίμου, αναμένεται να καθιερωθούν ως συστήματα παραγωγής ενέργειας.

Επίσης, έχει διαπιστωθεί ότι οι κυψελίδες παράλληλα με τη διεργασία παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη πραγματοποίηση πλήθους χημικών αντιδράσεων πλήρους ή μερικής οξείδωσης με αρκετά σημαντικό ενδιαφέρον για τη βιομηχανία[5], [6]. Έτσι, ένας μεγάλος αριθμός βιομηχανιών συμμετέχει σε ερευνητικές προσπάθειες στον τομέα των κυψελίδων καυσίμου ανά τον κόσμο σε επίπεδο κρατικών ή και διεθνών συνεργασιών στα πλαίσια ευρύτερων ερευνητικών προγραμμάτων [7]. Η έντονη προσπάθεια αυτή άρχισε στις ΗΠΑ το 1985 και χρηματοδοτείται από διάφορα ινστιτούτα όπως το Department of Energy (DOE), Gas Research Institute (GRI), Electric Power Research Institute (EPRI) και από ιδιώτες ενώ η έρευνα διεξάγεται κυρίως από τις Westinghouse, Allied, Ceramatec, Z-Ttek, Babcock and Wilcox, Corning, Caterpillar, Argonne και σε αρκετά πανεπιστήμια [8]. Στην Ευρώπη η προσπάθεια ξεκίνησε το 1989 από εταιρίες όπως η Siemens, η Dornier, η Sulzer, η ECN, η Statoil και η Norcell consortia [9]. Τέλος στην Ιαπωνία η έρευνα ξεκινά το 1985 και κύριοι εκφραστές της είναι οι εταιρίες Fuji Electric, Sanyo Electric Co, CRIEPI, Mitsubishi Heavy Industries (MHI) και Electric Power Development [10].

Στην πρώτη γραμμή της τεχνολογίας των κυψελίδων καυσίμου βρίσκονται οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs)[11]. Αυτές αναμένεται τα επόμενα χρόνια να εφαρμοστούν ευρέως, αφού παρέχουν τη δυνατότητα *απευθείας* μετατροπής της χημικής ενέργειας των καυσίμων, όπως για παράδειγμα το H_2, το μεθάνιο, το βιοαέριο, το φυσικό αέριο, σε ηλεκτρική ενέργεια χωρίς να υπόκεινται σε περιορισμούς τύπου Carnot, με πολύ υψηλότερη αποδοτικότητα (έως 70%) και με ελάχιστες εκπομπές αερίων ρύπων, συγκρινόμενες με τις συμβατικές τεχνολογίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (θερμικούς σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής).

Συγκρινόμενες με τους άλλους τύπους κυψελίδων καυσίμου, οι κυψελίδες καυσίμου με στερεό ηλεκτρολύτη παρουσιάζουν αρκετά πλεονεκτήματα, όπως μεγάλη τιμή παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος ανά μονάδα όγκου του συστήματος, μειωμένες απαιτήσεις καθαρότητας για το καύσιμο, δυνατότητα χρήσης φθηνότερων ηλεκτροδίων, απουσία προβλημάτων διάβρωσης και διαχείρισης του ηλεκτρολύτη, καθώς και συμπαραγωγή ενέργειας με θερμότητα διαθέσιμη σε υψηλή θερμοκρασία. Επιπλέον, λόγω της καταλυτικής δράσης του ανοδικού ηλεκτροδίου σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας τους (700-1100°C), οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιούν απευθείας καύσιμα όπως φυσικό αέριο, βιοαέριο, μεθάνιο τα οποία ηλεκτροχημικά οξειδώνονται στην κυψελίδα καυσίμου και συγκεκριμένα πάνω στο ανοδικό διαμέρισμα (εσωτερική αναμόρφωση, internal reforming)(12), (13). Αυτή η δυνατότητα της εσωτερικής αναμόρφωσης, με αποφυγή χρήσης εξωτερικής μονάδας αναμόρφωσης, μειώνει το συνολικό κόστος εγκατάστασης, έως και 30%, καθώς και σε αύξηση της συνολικής απόδοσης του συστήματος.

Στις κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη ο ηλεκτρολύτης είναι κάποιο στερεό οξείδιο, συνήθως σταθεροποιημένο οξείδιο του ζιρκονίου (YSZ), που επιτρέπει τη λειτουργία της κυψελίδας σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (900-1000°C), περιορίζει το πρόβλημα διάβρωσης σε σύγκριση με τους ρευστούς ηλεκτρολύτες και παρέχει δυνατότητα χρησιμοποίησης καυσίμων που περιέχουν στο μόριό τους άνθρακα. Επίσης, ηλεκτρολύτες για την χρήση τους σε κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη ενδιάμεσων θερμοκρασιών είναι οι στερεοί ηλεκτρολύτες βασισμένοι στο CeO_2. Ως ανοδικά ηλεκτρόδια τυπικά χρησιμοποιούνται υλικά βασισμένα στο μέταλλο του Ni αναμεμιγμένα με YSZ ή CeO_2 σε κυψελίδες υψηλών ή ενδιάμεσων θερμοκρασιών, αντίστοιχα, και ως καθοδικά ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται περοβσκιτικά υλικά, του τύπου $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ (LSM).

1.2. Τύποι Κυψελίδων Καυσίμου

Η ταξινόμηση των κυψελίδων καυσίμου μπορεί να βασιστεί σε διάφορες παραμέτρους, όπως είναι το καύσιμο που χρησιμοποιείται, στην απευθείας ή όχι μετατροπή του καυσίμου μέσα στην κυψελίδα και άλλες. Η πιο διαδεδομένη ταξινόμηση τους βασίζεται στη θερμοκρασία λειτουργίας. Έτσι, υπάρχουν κυψελίδες καυσίμου πολύ χαμηλών θερμοκρασιών που λειτουργούν σε θερμοκρασίες <100°C, χαμηλών όπου η θερμοκρασία λειτουργίας είναι 100-500°C, ενδιάμεσων θερμοκρασιών 500-800°C και υψηλών θερμοκρασιών (>800°C).

Συνήθως, όμως, οι κυψελίδες καυσίμου ταξινομούνται με βάση την κατάσταση στην οποία βρίσκεται ο ηλεκτρολύτης. Έτσι, ο ηλεκτρολύτης μπορεί να είναι σε υγρή ή στερεή κατάσταση και ο κύριος ρόλος του είναι η προαγωγή της ιοντικής αγωγιμότητας. Μοναδική εξαίρεση στην ταξινόμηση αυτή αποτελεί η DMFC (Direct Methanol Fuel Cell), που είναι κυψελίδα η οποία τροφοδοτείται στην άνοδο απευθείας με μεθανόλη και ο ηλεκτρολύτης σε αυτόν τον τύπο κυψελίδας δεν είναι καθοριστικής σημασίας για την κατάταξή του.

Σύμφωνα με την ταξινόμηση, που αφορά στην κατάσταση που βρίσκεται ο ηλεκτρολύτης στις κυψελίδες καυσίμου αυτές διαχωρίζονται σε κυψελίδες:

- Στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cells), SOFCs
- Καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (Polymer Electrolyte Membrane
- Fuel Cells), PEMs
- Άμεσης μετατροπής σε μεθανόλη (Direct Methanol Fuel Cells) DMFCs
- Αλκαλίων (Alkaline Fuel Cells), AFCs
- Φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cells), PAFCs
- Ανθρακικών τηγμάτων (Molten Carbonate Fuel Cells), MCFCs

1.2.1. Κυψελίδα Καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη (Sold Oxide Fuel Cell, SOFC)

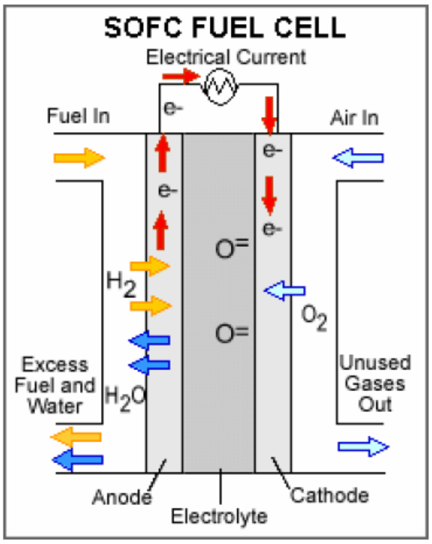
Οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Σχήμα 1.1) διαθέτουν ένα εξαιρετικό δυναμικό για χρήση τους σε συστήματα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, εξαιτίας της υψηλής απόδοσης μετατροπής ενέργειας, η οποία μπορεί να φτάσει πάνω από 65%. Επιπλέον, οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη έχουν πολλά πλεονεκτήματα όπως η ικανότητα χρήσης ποικιλίας καυσίμων και η απλότητα του σχεδιασμού του συστήματός τους(14). Ουσιαστική πρόοδος στα υλικά, στην κατασκευή και στην τεχνολογία των συστημάτων έχει επιτευχθεί σε διάφορους τύπους κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη τα τελευταία χρόνια. Η τεχνολογία κυψελίδων καυσίμων στερεού ηλεκτρολύτη έχει επιδείξει πολύ μεγαλύτερη απόδοση ενέργειας με ελάχιστες εκπομπές ρύπων από ότι οι συμβατικές τεχνολογίες, αν και το κόστος των κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη είναι απαγορευτικό για την ευρεία εμπορευματοποίησή τους εκτός των πρότυπων εργοστασίων. Αυτές οι πρότυπες κυψελίδες καυσίμου λειτουργούν στους 1000°C(15).

Οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη είναι οι πλέον κατάλληλες για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε μεγάλη κλίμακα που θα τροφοδοτεί βιομηχανίες ή πόλεις. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται οξείδιο ενός μη πορώδους μετάλλου, συνήθως οξείδιο του ζιρκονίου (ZrO_2) σταθεροποιημένο με 8% Y_2O_3 (YSZ). Τα SOFCs λειτουργούν σε θερμοκρασίες μεταξύ 650-1000°C, όπου η ιοντική αγωγιμότητα οφείλεται στα ιόντα οξυγόνου (O^{2-}). Η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας δίνει την δυνατότητα χρήσης υδρογονανθράκων, βιοαερίου, φυσικού αερίου ως καύσιμο, όπου ανοδικός ηλεκτροκαταλύτης αποτελούμενος από 60-70% Ni και σκόνη YSZ (Ni-YSZ cermet) μπορεί να επιτελέσει αποτελεσματικά την εσωτερική αναμόρφωση του υδρογονάνθρακα, του βιοαερίου ή του φυσικού αερίου προς CO και H_2, μόρια που αποτελούν άριστα καύσιμα για τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις της κυψελίδας. Στην άνοδο όταν το καύσιμο είναι το μεθάνιο ή το βιοαέριο επιτελείται επίσης η αντίδραση αναμόρφωσης του CH_4 με ατμό (αντίδραση 1.1) ή με διοξείδιο του άνθρακα (αντίδραση 1.2), οι οποίες είναι ενδόθερμες και συντηρούνται από το εξώθερμο των ανοδικών αντιδράσεων(16), (17).

$$CH_4+H_2O \rightarrow CO+3H_2 \qquad [1.1]$$

$$CH_4+CO_2 \rightarrow 2CO+2H_2 \qquad [1.2]$$

Τυπικές κάθοδοι που χρησιμοποιούνται σε αυτόν τον τύπο κυψελίδων καυσίμου είναι κατασκευασμένες από υλικά της ομάδας των περοβσκιτών (perovskites), τα οποία είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες και είναι πολύ καλοί ιοντικοί και ηλεκτρονιακοί αγωγοί. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ο περοβσκίτης $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ [18].

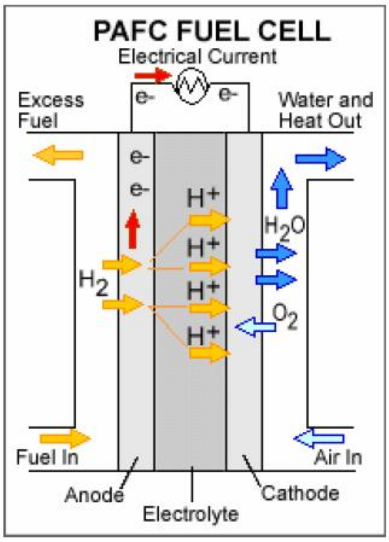


Σχήμα 1.1.: Τυπική αναπαράσταση κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη[19].

Η πρώτη βιομηχανική εφαρμογή σε κυψελίδες καυσίμου έγινε από τους Weissbart και Ruka, στη Westinghouse [20]. Η ίδια εταιρία έχει κατασκευάσει σωληνωτού τύπου συστήματα SOFC τα οποία έχουν δοκιμαστεί για περισσότερα από 7 χρόνια συνεχούς και σταθερούς λειτουργίας. Ήδη έχουν εγκατασταθεί μονάδες SOFC δυναμικότητας 100kW για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από φυσικό αέριο.

1.2.2. Κυψελίδες Καύσιμου Φωσφορικού Οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC)

Οι κυψελίδες καυσίμου φωσφορικού οξέος ήταν οι πρώτες εμπορικά διαθέσιμες κυψελίδες. Στις κυψελίδες αυτού του τύπου ο ηλεκτρολύτης είναι πυκνό φωσφορικό οξύ το οποίο συγκρατείται σε μήτρα από καρβίδιο του πυριτίου, SiC. Η θερμοκρασία λειτουργίας είναι 80-200°C. Το φωσφορικό οξύ είναι ένα σχετικά σταθερό οξύ το οποίο επιτρέπει την λειτουργία σε αυτές τις θερμοκρασίες, ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες είναι κακός ιοντικός αγωγός. Τα ηλεκτρόδια είναι από λευκόχρυσο και κράματα λευκόχρυσου υποστηριγμένα σε κατάλληλα επεξεργασμένο άνθρακα. Με θερμοκρασία λειτουργίας τους 200°C τα PAFC παράγουν και ατμό ο οποίος μπορεί να αξιοποιηθεί, ενώ παράλληλα η απουσία υγρού νερού δίνει τη δυνατότητα στην κυψελίδα να λειτουργεί σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης[16], [17]. Στο Σχήμα 1.2 φαίνεται σχηματικά η κυψελίδα φωσφορικού οξέος.

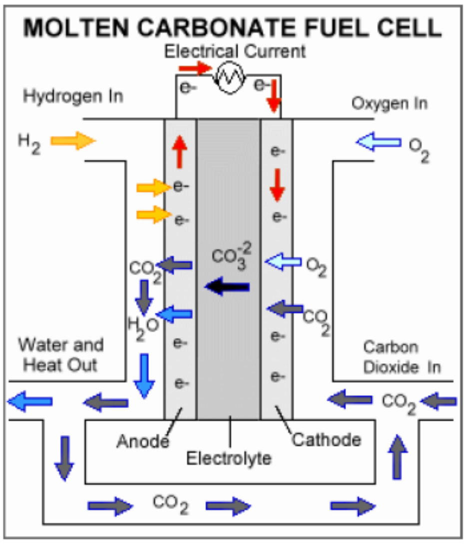


Σχήμα 1.2.: Τυπική αναπαράσταση κυψελίδας καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC)[21].

Πλεονεκτήματα των PAFC είναι ότι μπορούν να χρησιμοποιήσουν ως καύσιμο υδρογόνο ακόμα και με προσμίξεις. Στην περίπτωση που χρησιμοποιηθεί βενζίνη πρέπει να απομακρυνθεί το θείο. Επίσης, έχουν σχεδόν 85% ικανότητα συμπαραγωγής. Μειονεκτήματα αποτελούν ο ακριβός λευκόχρυσος που χρησιμοποιείται ως καταλύτης, η μικρότερη απόδοση από άλλους τύπους κυψελίδων καυσίμου και γενικότερα ο μεγάλος όγκος και το βάρος τους. Επίσης, είναι ακατάλληλα για χρήση σε αυτοκίνητα λόγω του μεγάλου χρόνου προθέρμανσης.

1.2.3. Κυψελίδες Καυσίμου Τηγμένων Ανθρακικών Αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC)

Ο ηλεκτρολύτης αυτών των κυψελίδων είναι ένα ανθρακικό άλας των αλκαλό-μετάλλων (π.χ. Na_2CO_3, K_2CO_3, Li_2CO_3) ή συνδυασμός ανθρακικών αλάτων που συγκρατείται σε κεραμική μήτρα $LiAlO_2$. Η θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι 500-700°C, όπου εκεί το ανθρακικό άλας σχηματίζει ένα υψηλά αγώγιμο τηγμένο άλας, με το CO_3^{2-} να άγει το ρεύμα μέσα στην ηλεκτρολυτική μήτρα. Συγχρόνως, με την παραγωγή ενός μορίου H_2O έχουμε και την μεταφορά ενός μορίου CO_2 από την κάθοδο στην άνοδο. Αυτό το CO_2 πρέπει να ανακυκλωθεί για να διατηρηθεί ο ηλεκτρολύτης. Εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας δεν χρειάζονται ευγενή μέταλλα για την άνοδο και την κάθοδο, όπου το Ni και το NiO χρησιμοποιούνται αντίστοιχα. Άλλα πλεονεκτήματα της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας είναι ότι έχουν υψηλή απόδοση (60%, ενώ αγγίζει το 85% όταν η παραγόμενη θερμότητα χρησιμοποιείται για συμπαραγωγή) και η δυνατότητα χρήσης περισσότερων τύπων καυσίμου[(16), (17)].

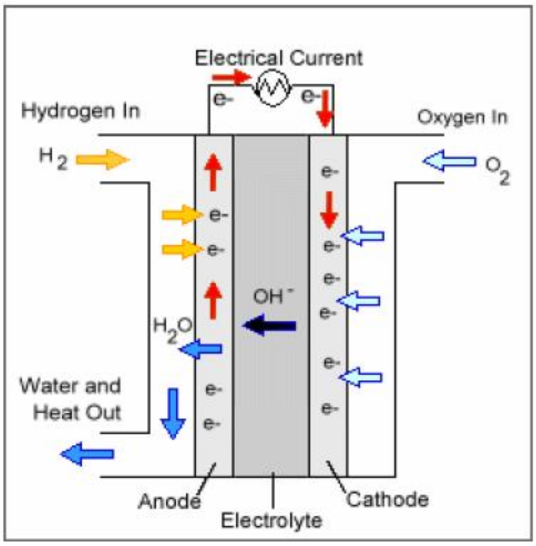


Σχήμα 1.3.: Τυπική αναπαράσταση κυψελίδας καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων[(19)].

Ως μειονεκτήματα αυτού του τύπου κυψελίδων καυσίμου θεωρείται η διάβρωση και καταστροφή των επιμέρους τμημάτων της κυψελίδας λόγω της υψηλής θερμοκρασίας καθώς και η απαίτηση για πηγή CO_2 για την αντίδραση της καθόδου. Τα MCFC βρίσκουν ήδη εφαρμογή σε νοσοκομεία, ξενοδοχεία αλλά και στη βιομηχανία. Στο Σχήμα 1.3 παρουσιάζεται η κυψελίδα καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων[16], [17].

1.2.4. Αλκαλικά Κελιά Καυσίμου (Alkaline Fuel Cells, AFC)

Τα αλκαλικά κελιά είναι από τα πιο παλιά κελιά που χρησιμοποιήθηκαν για τα διαστημικά προγράμματα της NASA. Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται διάλυμα καυστικού καλίου. Η θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι περίπου 80°C. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες χρησιμοποιούν πυκνό (85%) διάλυμα KOH, ενώ σε χαμηλότερες χρησιμοποιούν πιο αραιό διάλυμα. Ο ηλεκτρολύτης περιέχεται σε μια μήτρα (συνήθως άσβεστος), η οποία υγραίνει τις επιφάνειες των ηλεκτροδίων. Αυτό αποτελεί πλεονέκτημα γιατί η αντίδραση της καθόδου είναι πιο ταχεία σε αλκαλικό ηλεκτρολύτη και αυτό συνεπάγεται μεγαλύτερη απόδοση[16], [17]. Στο Σχήμα 1.4 φαίνεται ένα αλκαλικό κελί καυσίμου.



Σχήμα 1.4.: Τυπική αναπαράσταση αλκαλικού κελιού καυσίμου [19].

Μεγάλη ποικιλία ηλεκτροκαταλυτών μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια και όχι απαραίτητα ακριβά ευγενή μέταλλα, μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο το κόστος κατασκευής τους. Ωστόσο, τα καύσιμα πρέπει να είναι καθαρό υδρογόνο και οξυγόνο, αφού το CO_2 αντιδρά με τον ηλεκτρολύτη προς δημιουργία K_2CO_3, επηρεάζοντας την απόδοση του κελιού ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις CO_2 [22].

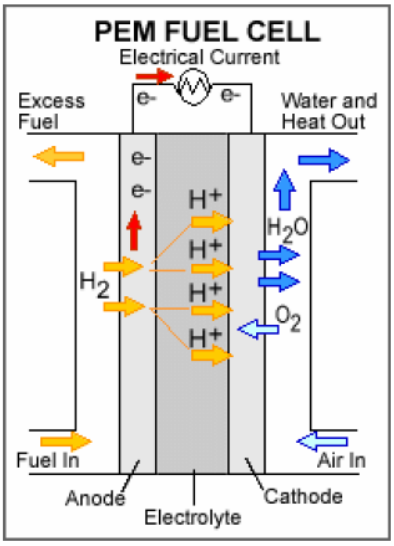
Σημαντικό μειονέκτημα αυτών είναι πως με την πάροδο του χρόνου μειώνεται η σταθερότητα τους, η οποία οφείλεται στην οξείδωση των ηλεκτροδίων άνθρακα από το αλκαλικό διάλυμα. Η λειτουργία τους σε επανδρωμένες διαστημικές αποστολές ήταν επιτυχής καθώς χρησιμοποιήθηκαν σε πάνω από 100 διαστημικές πτήσεις. Μέχρι πρόσφατα το κόστος λειτουργίας τους ήταν πολύ υψηλό για να βρουν ευρεία εφαρμογή, αλλά πολλές εταιρίες εξετάζουν τρόπους να μειώσουν το κόστος και να βελτιώσουν την λειτουργία τους. Η τυπική τους απόδοση είναι από 300W-5kW[(16), (17)].

1.2.5. Κυψελίδες Καυσίμου Πολυμερικής Ηλεκτρολυτικής Μεμβράνης (Proton Exchange Membrane Fuel Cells/ Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, PEMFC)

Σε αυτές τις κυψελίδες χρησιμοποιείται ως στερεός ηλεκτρολύτης μια πολυμερική μεμβράνη, η οποία όταν ενυδατωθεί είναι καλός αγωγός πρωτονίων (H^+) και αντίθετα μονωτής ηλεκτρονίων. Η τεχνολογία των μεμβρανών των PEMFCs βασίζεται κυρίως σε φθοριωμένα και φθοριωμένα σουλφονικά πολυμερή, (π.χ Nafion)[(23)]. Η δομή τους που μοιάζει με αυτή του Teflon δίνει εξαιρετική και μεγάλης διάρκειας σταθερότητα τόσο σε οξειδωτικό όσο και αναγωγικό περιβάλλον. Η αγωγιμότητα των μεμβρανών στηρίζεται στο νερό. Για να λειτουργεί επομένως αποδοτικά η κυψελίδα, η σωστή διαχείριση του νερού είναι απαραίτητη. Η θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι >100°C, με το εξατμιζόμενο νερό να αναπληρώνεται. Η χαμηλή θερμοκρασία καθώς και η απουσία άλλων υγρών πέρα του νερού μειώνουν στο ελάχιστο τη διάβρωση των ηλεκτροδίων και γενικότερα τη διάβρωση της κυψελίδας[(16), (17)].

Τα PEMFCs τροφοδοτούνται με καθαρό υδρογόνο και οξυγόνο, αν και το οξειδωτικό μπορεί να είναι και ο ατμοσφαιρικός αέρας. Το CO που πιθανά να υπάρχει στο καύσιμο που προέρχεται από αναμορφωμένους υδρογονάνθρακες μπορεί να δηλητηριάσει τους καταλύτες και έτσι να μειώσει την απόδοση της κυψελίδας [(24)],όμως, η μείωση αυτή είναι δυνατόν να περιοριστεί σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας[(25)].

Οι πρώτες κυψελίδες PEMFC κατασκευάσθηκαν από την General Electric και χρησιμοποιήθηκαν στο διαστημικό πρόγραμμα Gemini. Η εμφάνιση των ολικώς φθοριωμένων πολυμερών (Nafion) από την Du Pont τη δεκαετία του 60 έφερε την ανάπτυξη αυτών των κυψελίδων, καθώς αυτή η ομάδα υλικών δείχνει πολύ καλή σταθερότητα μέχρι τους 100°C. Τα PEMFCs ήδη χρησιμοποιούνται από μεγάλες εταιρίες, σε πιλοτική κυρίως βάση, σε μέσα μεταφοράς καθώς και για οικιακές συσκευές. Στο Σχήμα 1.5 απεικονίζεται μια τυπική κυψελίδα καυσίμου πολυμερικής ηλεκτρολυτικής μεμβράνης[(16), (17)].



Σχήμα 1.5.: Τυπική αναπαράσταση κυψελίδας καυσίμου πολυμερικής ηλεκτρολυτικής μεμβράνης [(19)].

1.2.6. Κυψελίδες Καυσίμου Απευθείας Μετατροπής της Μεθανόλης (Direct Methanol Fuel Cells, DMFC)

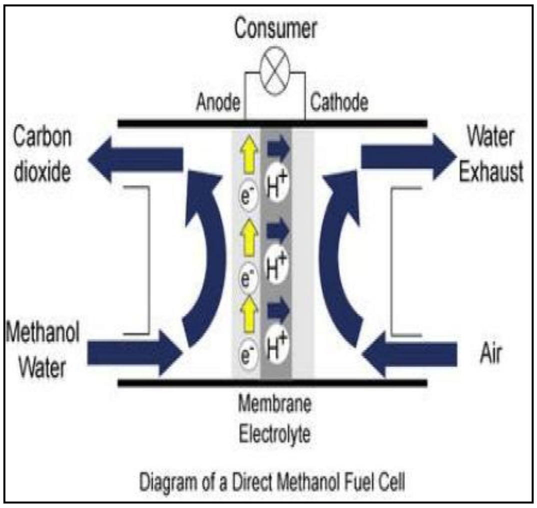
Αυτού του είδους οι κυψελίδες μοιάζουν με τις PEMs ως προς το ότι και οι δύο χρησιμοποιούν μια πολυμερική μεμβράνη για ηλεκτρολύτη. Ωστόσο, στις DMFCs ο ίδιος ο καταλύτης της ανόδου παίρνει το υδρογόνο από την υγρή μεθανόλη, δίχως την ανάγκη αναμορφωτή καυσίμου. Η θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι χαμηλή, μεταξύ 60-130°C, καθιστώντας αυτές ιδανικές για μικρές συσκευές όπως κινητά τηλέφωνα και φορητούς υπολογιστές[(16), (17)].

Στην άνοδο η μεθανόλη αντιδρά ηλεκτροχημικά με νερό για να παραχθούν πρωτόνια, ηλεκτρόνια και CO_2. Το CO_2 είναι γνωστό πως σε αλκαλικά διαλύματα σχηματίζει αδιάλυτα ανθρακικά άλατα, για αυτό το λόγο η

DMFC πρέπει να έχει έναν όξινο παρά αλκαλικό ηλεκτρολύτη, ώστε να βοηθά στην απόρριψη του CO_2.

Ένα άλλο πρόβλημα που παρουσιάζουν αυτού του είδους οι κυψελίδες είναι πως υπάρχει μεταφορά του καυσίμου από την άνοδο στην κάθοδο χωρίς να υπάρχει παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας[26](fuel cross over), με αποτέλεσμα φυσικά την μείωση της απόδοσης της κυψελίδας. Για τους παραπάνω λόγους οι έρευνες στρέφονται σε πολυμερικές μεμβράνες.

Παρά τα πλεονεκτήματα που φαίνεται να έχουν οι DMFC δεν έχουν ακόμα φτάσει σε εμπορικό στάδιο, κυρίως λόγω της χαμηλής τους απόδοσης σε σχέση με τις τροφοδοτούμενες με υδρογόνο PEMs. Κύριος περιορισμός στην απόδοση τους είναι η μη αποτελεσματική κατάλυση της ανοδικής αντίδρασης. Από κινητικής απόψεως αυτό οφείλεται στην αργή κινητική της οξείδωσης της μεθανόλης και στη δηλητηρίαση των ηλεκτροδίων από το CO που παράγεται κατά την οξείδωση. Μέχρι στιγμής μόνο ο Pt και κράματα του Pt-Ru [27] φαίνεται να επιδεικνύουν μια ανεκτή καταλυτική ενεργότητα αλλά και την αναγκαία σταθερότητα στις συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας, αυξάνοντας όμως ταυτόχρονα το κόστος παραγωγής τους. Στο Σχήμα 1.6 παρουσιάζεται κυψελίδα καυσίμου απευθείας μετατροπής της μεθανόλης.

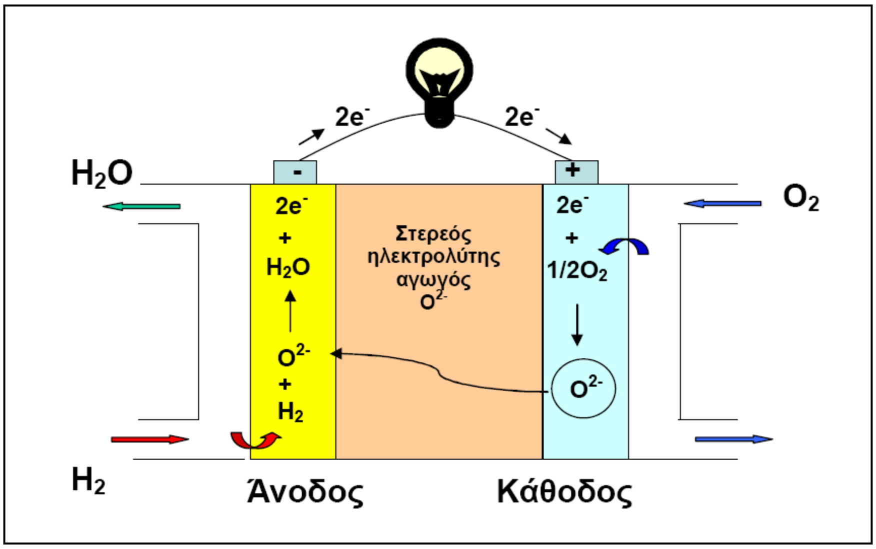


Σχήμα 1.6.: Τυπική αναπαράσταση κυψελίδας καυσίμου απευθείας μετατροπής της μεθανόλης[16].

2ο Κεφάλαιο: Κυψελίδες Καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cells – SOFCs)

2.1. Αρχή Λειτουργίας Κυψελίδων Καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη

Η κυψελίδα καυσίμου είναι ηλεκτροχημική διάταξη η οποία μετατρέπει τη χημική ενέργεια μιας αντίδρασης απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια. Τα βασικά δομικά μέρη κυψελίδας καυσίμου είναι ένας ηλεκτρολύτης ο οποίος είναι σε επαφή με το πορώδες ηλεκτρόδιο της ανόδου και το πορώδες ηλεκτρόδιο της καθόδου στις δυο πλευρές του. Μια σχηματική αναπαράσταση της αρχής λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου με τα αντιδρώντα και τα προϊόντα αέρια καθώς και τη διεύθυνση ροής των ιόντων φαίνεται στο Σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1.: Σχηματικό διάγραμμα λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη.

Σε κυψελίδα καυσίμου το αέριο καύσιμο (υδρογόνο, βιοαέριο, φυσικό αέριο, υδρογονάνθρακας) διοχετεύεται συνεχώς στην άνοδο (αρνητικό ηλεκτρόδιο) και το οξειδωτικό (συνήθως αέρας) στην κάθοδο (θετικό ηλεκτρόδιο). Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται στην τριεπιφάνεια αερίου καυσίμου/ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη και μέσω αυτών παράγεται συνεχές ρεύμα. Η κυψελίδα καυσίμου παρόλο που έχει χαρακτηριστικά ανάλογα με αυτά μιας μπαταρίας διαφέρει σε αρκετά σημεία. Η μπαταρία είναι μια διάταξη αποθήκευσης ενέργειας όπου το μέγιστο της ενέργειας καθορίζεται από την ποσότητα του καυσίμου που περιέχει και παύει να παρέχει ενέργεια όταν τα χημικά αντιδρώντα καταναλωθούν εκτός αν χρησιμοποιηθεί εξωτερική πηγή ενέργειας ώστε να αναγεννηθούν τα αντιδρώντα. Η κυψελίδα καυσίμου είναι μια διάταξη μετατροπής της ενέργειας, η οποία θεωρητικά έχει την δυνατότητα να παράγει ηλεκτρική ενέργεια για όσο χρονικό διάστημα παρέχονται στο ηλεκτρόδιο της ανόδου και της καθόδου καύσιμο και οξειδωτικό, αντίστοιχα. Στην πραγματικότητα όμως συμβαίνει υποβάθμιση της απόδοσης της κυψελίδας λόγω φαινόμενων αστοχίας και δυσλειτουργίας των επιμέρους δομικών στοιχείων της κυψελίδας περιορίζοντας έτσι το χρόνο λειτουργίας της.

Το ιόν που μεταφέρεται μέσω του στερεού ηλεκτρολύτη μπορεί να είναι θετικό ή αρνητικό και η κατεύθυνσή του στον ηλεκτρολύτη μπορεί να διαφέρει ανάλογα με το σύστημα οπότε οι φορείς των ιόντων είναι θετικά ή αρνητικά φορτισμένοι ανάλογα με την περίσσεια ή το έλλειμμα των ηλεκτρονίων. Το καύσιμο ή το οξειδωτικό ρέει στην πλευρά της ανόδου ή της καθόδου και παράγει ηλεκτρισμό μέσω της ηλεκτροχημικής αντίδρασης του καυσίμου, συνήθως υδρογόνου, βιοαερίου, φυσικού αερίου, υδρογονανθράκων και του οξειδωτικού, συνήθως οξυγόνου.

Οι Appelby και Foulkes[28]σημειώνουν πως θεωρητικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο οποιοδήποτε ουσία που μπορεί να οξειδωθεί και να παρέχεται με συνεχόμενη ροή και αντίστοιχα ως οξειδωτικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιαδήποτε ουσία που μπορεί να υποστεί αναγωγή. Ως καύσιμο στις περισσότερες πρακτικές εφαρμογές τέτοιου τύπου έχει επιλεγεί το υδρογόνο γιατί έχει μεγάλη δραστικότητα, μπορεί να παραχθεί από υδρογονάνθρακες και μπορεί να αποθηκευτεί εύκολα. Αντίστοιχα ως οξειδωτικό κυριαρχεί το οξυγόνο αφού είναι διαθέσιμο στη φύση και επίσης αποθηκεύεται εύκολα για να χρησιμοποιηθεί σε αναερόβιες συνθήκες.

Η κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη συνήθως αποτελείται από ZrO_2 σταθεροποιημένη με 8mol% Y_2O_3 που είναι αγωγός ιόντων οξυγόνου (στερεός ηλεκτρολύτης) και βρίσκεται ανάμεσα στην κάθοδο (La-manganite) και την άνοδο (ZrO_2/Ni cermet). Στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη μόρια οξυγόνου από την αέρια φάση $O_{2(g,c)}$ ανάγονται και σχηματίζουν ιόντα οξυγόνου σύμφωνα με την αντίδραση:

$$O_{2(g,c)}+4e^{-}\rightarrow 2O^{2-} \qquad [2.1]$$

όπου το ‘g’ αναφέρεται στην αέρια φάση και το ‘c’ στην κάθοδο. Τα ιόντα οξυγόνου στη συνέχεια ενσωματώνονται στον ηλεκτρολύτη όπου και διαχέονται προς την άνοδο (σύμβολο ‘a’). Εκεί τα ιόντα οξυγόνου επανά-οξειδώνονται προς μοριακό οξυγόνο $O_{2(g,a)}$.

$$2O^{2-}\rightarrow O_{2(g,a)}+4e^{-} \qquad [2.2]$$

Τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στη συνέχεια μέσα από το εξωτερικό κύκλωμα. Αν δεν υπάρχει κάποιο εξωτερικό κύκλωμα μεταξύ ανόδου και καθόδου, η ενεργότητα μεταξύ ανόδου και καθόδου καθορίζεται από τα χημικά δυναμικά του οξυγόνου στην άνοδο και στην κάθοδο, αντίστοιχα. Η κυψελίδα καυσίμου κάτω από συνθήκες ισορροπίας μπορεί να θεωρηθεί σαν κυψελίδα συγκέντρωσης. Η ηλεκτρεγερτική δύναμη (emf) ή αντιστρεπτό δυναμικό της κυψελίδας E_{rev}, δίνεται από τη σχέση:

$$E_{rev}=-\frac{1}{4F}\int_{\mu_{O_2}^{c}}^{\mu_{O_2}^{a}} t_{ion}\, d\mu_{O_2} \qquad [2.3]$$

Ο αριθμός ιοντικής μεταφοράς t_{ion} για το σταθεροποιημένο οξείδιο του ζιρκονίου είναι μονάδα για ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών αλλά και μερικών πιέσεων οξυγόνου. Χρησιμοποιώντας τη σχέση:

$$\mu_{O_2}=\mu^{o}+RT\ln P_{O_2} \qquad [2.4]$$

η εξίσωση [2.3] μετασχηματίζεται στη γνωστή εξίσωση του Nernst(29):

$$E_{rev}=-\frac{RT}{4F}\ln\left(\frac{P_{O_{2(c)}}}{P_{O_{2(a)}}}\right) \qquad [2.5]$$

Αν στην άνοδο χρησιμοποιείται υδρογόνο σαν καύσιμο, η συνολική αντίδραση της κυψελίδας είναι η εξής:

$$2O^{2-}+2H_{2(g,a)}\rightarrow 2H_2O+4e^- \qquad [2.6]$$

και η εξίσωση [2.5] γίνεται:

$$E_{rev}=-\frac{RT}{4F}\ln\left(\frac{P_{O_{2(c)}}P_{H_2}^{1/2}}{P_{H_2O}^{1/2}}\right) \qquad [2.7]$$

Το μετρούμενο δυναμικό σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος θα πρέπει να βρίσκεται κοντά στο δυναμικό Nernst. Αποκλίσεις από το δυναμικό αυτό αποτελεί ένδειξη διαρροών ή παράπλευρων αντιδράσεων. Η χρήσιμη ενέργεια που αποδίδει μια κυψελίδα καυσίμου περιορίζεται από απώλειες που περιορίζουν την συνολική απόδοσή της. Οι εσωτερικές απώλειες από αντιστάσεις στον ηλεκτρολύτη, καθώς και οι απώλειες πολωσιμότητας στις διεπιφάνειες ηλεκτροδίων/ηλεκτρολύτη οδηγούν σε περαιτέρω μείωση της απόδοσης.

2.2. Πλεονεκτήματα - Μειονεκτήματα Κυψελίδων Καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη

Κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη μπορεί να οριστεί γενικά ως το κεραμικό πολυστρωματικό υλικό το οποίο λειτουργεί σε υψηλή θερμοκρασία χρησιμοποιώντας αέριο καύσιμο και οξειδωτικό, παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια. Αυτά τα χαρακτηριστικά προσδίδουν στην κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη έναν αριθμό πλεονεκτημάτων εάν συγκριθεί με τις παραδοσιακές γεννήτριες και τους άλλους τύπους κυψελίδων καυσίμου, τα οποία παρουσιάζονται στο σημείο αυτό[(14), (30),]:

- ✓ Υψηλή απόδοση παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (50%) μπορεί να επιτευχθεί σε συνδυασμένους κύκλους
- ✓ Υψηλότερες αποδόσεις που φτάνουν έως και το 70%, δίνει ο συνδυασμός κυψελίδας καυσίμου και αεροστροβίλου
- ✓ Ελάχιστη εκπομπή αερίων ρύπων
- ✓ Χαμηλά επίπεδα θορύβου
- ✓ Υψηλής ποιότητας θερμότητα που είναι χρήσιμη σε περιπτώσεις συμπαραγωγής ενέργειας θερμότητας
- ✓ Προσφέρεται για την εσωτερική αναμόρφωση του φυσικού αερίου, του βιοαερίου και των υδρογονανθράκων γενικότερα με συνέπεια τη σημαντική μείωση του κόστους και την απλοποίηση του συνολικού συστήματος αφού δεν απαιτείται εξωτερικός αναμορφωτής
- ✓ Η χρήση ακριβών καταλυτών όπως η πλατίνα δεν είναι απαραίτητη
- ✓ Η συμπαραγωγή ενέργειας και χημικών είναι δυνατή όταν χρησιμοποιηθούν κατάλληλοι ηλεκτροκαταλύτες στην άνοδο
- ✓ Δεν υπάρχουν προβλήματα διαχείρισης του ηλεκτρολύτη ή διάβρωσης των ηλεκτροδίων που εμφανίζονται σε άλλους τύπους κυψελίδων καυσίμου
- ✓ Η διάρκεια ζωής της κυψελίδας είναι μεγαλύτερη λόγω υψηλότερης αντοχής σε διάβρωση από πιθανές προσμίξεις στο καύσιμο, όπως για παράδειγμα θειικές ενώσεις
- ✓ Οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη μπορούν να αυξήσουν την απόδοση της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας λόγω της δυνατότητας κατασκευής τους σε συστοιχίες

Οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη παρουσιάζουν όμως και ένα σημαντικό αριθμό μειονεκτημάτων, που σε μεγάλο βαθμό ευθύνονται για την καθυστέρηση στην ανάπτυξη της συγκεκριμένης τεχνολογίας [(7), (14)]. Τα κυριότερα από αυτά τα μειονεκτήματα είναι:

- ✓ Η αντίσταση του ηλεκτρολύτη και τα φαινόμενα πόλωσης στα ηλεκτρόδια που αποτελούν ακόμη ανασταλτικούς παράγοντες ιδιαίτερα σε κυψελίδες που λειτουργούν σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες
- ✓ Ο πιθανός σχηματισμός ανεπιθύμητων φάσεων με χαμηλή αγωγιμότητα λόγω αντιδράσεων στη διεπιφάνεια καθόδου/ηλεκτρολύτη
- ✓ Η ψαθυρότητα των κεραμικών υλικών που αποτελούν τα συστατικά της κυψελίδας δυσκολεύει την κατασκευή κυψελίδων με διαστάσεις μεγαλύτερες από $0.2m^2$. Αυτό αποτελεί τον κυριότερο παράγοντα που δεν επιτρέπει την κατασκευή μονάδων της τάξεως MW
- ✓ Η υποβάθμιση της απόδοσης της ανόδου λόγω φαινομένων συσσωμάτωσης που εμφανίζει ο καταλύτης
- ✓ Ο υψηλός λόγος κόστους επένδυσης προς την απόδοση που ισχύει έως και σήμερα για τις κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη

2.3. Δυναμικό Κυψελίδας Καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη

Μία πολύ σημαντική παράμετρος της λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου αποτελεί η υπέρταση (*η*), η οποία ορίζεται ως η διαφορά του πραγματικού δυναμικού (Ε) κυψελίδας καυσίμου σε μια δεδομένη πυκνότητα ρεύματος από το αντιστρεπτό (E_{rev}, ιδανικό) δυναμικό [31].

$$\eta = E_{rev} - E \qquad [2.8]$$

Η διαφορά μεταξύ του ιδανικού και του πραγματικού δυναμικού αντιπροσωπεύει τις απώλειες του καυσίμου προς θερμότητα. Ο λόγος Ε προς E_{rev} είναι η ηλεκτρική απόδοση της κυψελίδας.

$$\varepsilon = \frac{E}{E_{rev}} \qquad [2.9]$$

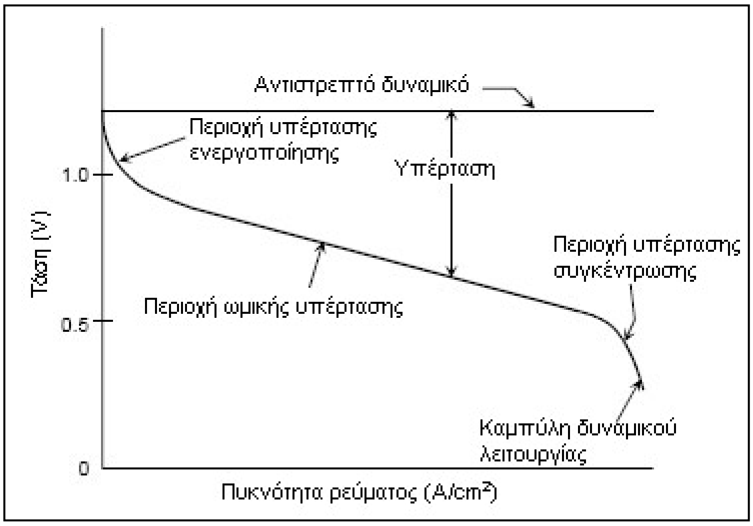
Η υπέρταση αποτελείται από τρεις συνιστώσες, το άθροισμα των οποίων δίνει την ολική υπέρταση του συστήματος (*η*). Η θερμοδυναμική απόδοση αλλά και η οικονομική βιωσιμότητα των κυψελίδων καυσίμου, εξαρτώνται από την ελαχιστοποίηση της συνολικής υπέρτασης και αυτό απαιτεί μια καλή κατανόηση των επιμέρους τύπων υπέρτασης, οι οποίοι περιορίζουν την απόδοση των κυψελίδων. Οι τύποι υπέρτασης οι οποίοι είναι γνωστοί και ο συνδυασμός των οποίων μειώνει το δυναμικό, καθώς αυξάνεται η πυκνότητα ρεύματος αναλύονται διεξοδικά στη συνέχεια.

1. Η υπέρταση ενεργοποίησης, η_{act}, προκαλείται από την αργή ηλεκτροκατάλυση στη άνοδο και την κάθοδο. Οφείλεται στην δυσχέρεια επίτευξης των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων επάνω στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Ένα ποσοστό της τάσης που παράγεται χάνεται, καθώς μετακινούνται ηλεκτρόνια από και προς το κάθε ηλεκτρόδιο. Αυτή η πτώση του δυναμικού είναι εκθετικού τύπου.
2. Η ωμική υπέρταση, η_{Ω}, σχετίζεται με την ωμική αντίσταση του ηλεκτρολύτη και των ηλεκτροδίων. Αυτή η πτώση τάσης είναι η αντίσταση στη ροή των ιόντων μέσω του ηλεκτρολύτη, καθώς επίσης και η αντίσταση στη ροή των ηλεκτρονίων μέσω του υλικού των

ηλεκτροδίων και των διάφορων συνδέσεων. Αυτή η πτώση του δυναμικού αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα.

3. Η υπέρταση συγκέντρωσης, η_{con}, σχετίζεται με απώλειες κατά την μεταφορά μάζας. Ουσιαστικά, έχουμε αργή μεταφορά μάζας των αντιδρώντων στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Προκύπτει από τη μεταβολή της συγκέντρωσης των αντιδρώντων στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, καθώς το καύσιμο καταναλώνεται. Η μείωση του δυναμικού λόγω της υπέρτασης συγκέντρωσης συμβαίνει απότομα και σε μεγάλες τιμές πυκνότητας ρεύματος.

Η λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου περιγράφεται από τυπικά διαγράμματα τάσης – έντασης. Σε ένα τέτοιο τυπικό διάγραμμα τάσης-έντασης (Σχήμα 2.2) παρουσιάζεται η συμπεριφορά του δυναμικού, δηλαδή τα διάφορα είδη υπερτάσεων που εμφανίζονται, σε συνάρτηση με το ρεύμα που διαρρέει την κυψελίδα κατά την διάρκεια λειτουργίας της.



Σχήμα 2.2. Τυπικό διάγραμμα Τάσης – Έντασης κυψελίδας καυσίμου.

Τα βασικά σημεία που παρατηρούνται σε αυτό το τυπικό διάγραμμα τάσης – έντασης είναι τα ακόλουθα:

- το δυναμικό της κυψελίδας είναι μικρότερο από την ιδανική του τιμή
- γρήγορη αρχική εκθετικής μορφής πτώση του δυναμικού, στην περιοχή αυτή η υπέρταση ενεργοποίησης είναι κυρίαρχη

- μείωση του δυναμικού γραμμικά με την αύξηση του ρεύματος, η ωμική υπέρταση είναι δεσπόζουσα
- ταχεία πτώση του δυναμικού σε υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος, η υπέρταση συγκέντρωσης υπερτερεί

Η αύξηση του ρεύματος στο κύκλωμα οδηγεί σε πτώση του δυναμικού, λόγω της ηλεκτρικής αντίστασης της κυψελίδας, της ανεπαρκούς μεταφοράς μάζας των αερίων και του μειωμένου ρυθμού αντίδρασης. Η μείωση του δυναμικού ισοδυναμεί με μειωμένη απόδοση της κυψελίδας καυσίμου, με αποτέλεσμα να απαιτείται χαμηλό φορτίο για αύξηση της απόδοσής της. Η λειτουργία υπό χαμηλό φορτίο επιτυγχάνεται με αύξηση της συστοιχίας της κυψελίδας καυσίμου, η οποία έχει ωστόσο επιπτώσεις στο συνολικό μέγεθος, στο βάρος και στο κόστος της διεργασίας.

Παρακάτω, ακολουθεί μια λεπτομερέστερη φυσικό-μαθηματική ανάλυση της συμπεριφοράς και των εξισώσεων που διέπουν τις εφαρμοζόμενες υπερτάσεις από την λειτουργία κυψελίδας καυσίμου καθώς και την γενικότερη λειτουργία μια κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη. Η γενικευμένη μαθηματική εξίσωση που διέπει την συμπεριφορά των ηλεκτροχημικών στοιχείων, ως εκ τούτου και των κυψελίδων καυσίμου, είναι η εξίσωση Butler – Volmer. Έτσι, η συμπεριφορά του δυναμικού, V, κυψελίδας καυσίμου την οποία την διαρρέει ρεύμα θα είναι ανάλογη του συνολικού αυτού ρεύματος, I. Έχει αποδειχτεί για έναν απλό μετατροπέα ηλεκτροχημικής ενέργειας, ο οποίος έχει λεία ηλεκτρόδια της ίδιας επιφάνειας A και τον διαρρέει ρεύμα I, ότι θα ισχύει:

$$V=IR_e=\left(E_{e,c}-n_{a,c}-n_{c,c}\right)-\left(E_{e,a}+n_{a,a}+n_{c,a}\right)-IR_i \qquad [2.10]$$

$$V=\left(E_{e,c}-E_{e,a}\right)-n_{a,c}-n_{c,c}-n_{a,a}-n_{c,a}-IR_i \qquad [2.11]$$

Όπου: E είναι το δυναμικό ισορροπίας, n είναι η υπέρταση και συμβολίζεται κάθε φορά το είδος της a: υπέρταση ενεργοποίησης, c: υπέρταση συγκέντρωσης, και το σημείο όπου αυτή υπάρχει, για το ανοδικό ηλεκτρόδιο δείκτης (a) και για το καθοδικό ηλεκτρόδιο δείκτης (c), R_e είναι η εξωτερική αντίσταση της κυψελίδας, L το μήκος του ηλεκτρολύτη και R_i είναι η αντίσταση στο διάστημα μεταξύ των ηλεκτροδίων.

Αν και οι δυο αντιδράσεις, οξείδωσης και αναγωγής, συμβαίνουν υπό την οριακή προσέγγιση της εξίσωσης Butler – Volmer (high-field approximation), ή τις συνθήκες Tafel, η προσέγγιση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί ώστε να συσχετίσει τις υπερτάσεις (για το ανοδικό ηλεκτρόδιο (a) και αυτής για το καθοδικό ηλεκτρόδιο (c)) με την πυκνότητα ρεύματος.

Έτσι, η εξίσωση Butler – Volmer για το δυναμικό της κυψελίδας γίνεται ως εξής:

$$V=V_e-\left[\frac{RT}{a_cF}\ln\frac{I/A_c}{i_{0,c}}+\frac{RT}{nF}\ln\left(1-\frac{I/A_c}{i_{L,c}}\right)\right]-\left[\frac{RT}{a_aF}\ln\frac{I/A_a}{i_{0,a}}+\frac{RT}{nF}\ln\left(1-\frac{I/A_a}{i_{L,a}}\right)\right]-IR_i \quad [2.12]$$

Σύμφωνα με τα παραπάνω αν η Εξίσωση 2.12 γραφεί ως:

$$V=V_e-\left[\frac{RT}{a_cF}\ln\frac{I/A_c}{i_{0,c}}+\frac{RT}{a_{si}F}\ln\frac{I/A_a}{i_{0,a}}\right]-IR_i-\left[\frac{RT}{nF}\ln\left(1-\frac{I/A_c}{i_{L,c}}\right)+\frac{RT}{nF}\ln\left(1-\frac{I/A_a}{i_{L,a}}\right)\right] \quad [2.13]$$

τότε, για το δυναμικό της κυψελίδας θα ισχύει ότι:

$$V=V_e-\eta_{act}-\eta_{ohm}-\eta_{con} \quad [2.14]$$

Η παραπάνω Εξίσωση 2.13, αντιπροσωπεύει την σχέση ανάμεσα στο δυναμικό της κυψελίδας και στο ρεύμα της κυψελίδας, υπό μια ευρεία γκάμα συνθηκών, και φαίνεται πολύπλοκη ακόμη και σε αυτήν την περίπτωση που δίνεται για έναν ιδανικό ηλεκτροχημικό μετατροπέα με δυο επίπεδα, λεία ηλεκτρόδια και αποφεύχθηκε σε αυτή την εξίσωση η πολυπλοκότητα του πορώδους ηλεκτροδίου.

Για πυκνότητες ρεύματος αρκετά μικρότερες από τις περιοριστικές τιμές διάχυσης και όταν οι ωμικές απώλειες μέσα στην κυψελίδα είναι αμελητέες, δηλαδή σε χαμηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, οι όροι της υπέρτασης ενεργοποίησης κυριαρχούν στην εξίσωση που συνδέει το διαρρέον ρεύμα με το δυναμικό και η Εξίσωση 2.13 γίνεται:

$$V \cong V_e - \left(\frac{RT}{a_c F}\ln\frac{I/A_c}{i_{0,c}} + \frac{RT}{a_a F}\ln\frac{I/A_a}{i_{0,a}}\right) \qquad [2.15]$$

Σε υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος, από αυτές που αναφέρθηκαν στην παραπάνω περίπτωση, οι όροι της υπέρτασης ενεργοποίησης σε αυτή την εξίσωση αλλάζουν πολύ λιγότερο με το ρεύμα από ότι ο όρος IR_i, που οφείλεται στην εσωτερική αντίσταση της κυψελίδας. Υπό αυτές τις συνθήκες, όταν ο όρος $(I/A)/i_L$ συνεχίζει να είναι αμελητέος και η απόκλιση του V με το I (αλλά όχι η απόλυτη τιμή του) κυριαρχείται από τον όρο IR_i, η Εξίσωση 2.13 γίνεται:

$$V \cong V_e - \text{Constant} - IR_i \qquad [2.16]$$

Όπου ο όρος *Constant* αντιπροσωπεύει την υπέρταση ενεργοποίησης και μεταβάλλεται πολύ πιο αργά με την πυκνότητα ρεύματος, από ότι ο γραμμικός ωμικός όρος IR_i.

Σε αρκετά υψηλές πυκνότητες ρεύματος ο όρος I/A της Εξίσωσης 2.13 αρχίζει να γίνεται συγκρίσιμος με τον i_L και η συγκέντρωση υπέρτασης αρχίζει να μειώνει το δυναμικό της κυψελίδας με πιο ισχυρό ρυθμό από ότι ο γραμμικός ωμικός όρος IR_i, ο οποίος και λαμβάνεται σε αυτό το σημείο ως σχετική σταθερά. Έτσι ισχύει στις πολύ μεγάλες πυκνότητες ρεύματος:

$$V \cong V_e - \text{Constant } 2 - \left[\frac{RT}{nF}\ln\left(1-\frac{{}^{I}\!/_{A_c}}{i_{L,c}}\right) + \frac{RT}{nF}\ln\left(1-\frac{{}^{I}\!/_{A_a}}{i_{L,a}}\right)\right] \qquad [2.17]$$

Είναι φανερό πως το δυναμικό, V, της κυψελίδας και συνεπώς και η απόδοσή της καθορίζεται από την ενέργεια ενεργοποίησης, από την τιμή της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη, και από την μεταφορά μάζας (π.χ. η διαλυτότητα των αντιδρώντων), καθώς και τους παράγοντες οι οποίοι κυριαρχούν στον τρόπο που η απόδοση της μετατροπής της ενέργειας μεταβάλλεται με την αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος και οι οποίοι είναι αντίστοιχα, σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος η υπέρταση ενεργοποίησης, σε ενδιάμεσες πυκνότητες ρεύματος η αντίσταση του ηλεκτρολύτη, και σε υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος η μεταφορά μάζας. Αυτοί οι παράγοντες είναι που κυριαρχούν σε δεδομένες συνθήκες και προκαλούν μεταβολές στην απόδοση (ηλεκτρική ενέργεια) σε συγκεκριμένη περιοχή τιμών ρεύματος. Αλλά, η απόλυτη τιμή των ποσοτήτων που περιγράφουν την συμπεριφορά της κυψελίδας καθορίζεται από το άθροισμα των επιδράσεων της υπέρτασης ενεργοποίησης, της ωμικής υπέρτασης και της υπέρτασης συγκέντρωσης. Έτσι, όταν η μεταφορά μάζας γίνεται ο πιο σημαντικός παράγοντας στην μεταβολή της απόδοσης, η πραγματική μετατροπή της απόδοσης στο συγκεκριμένο σημείο όπου η διάχυση είναι κυρίαρχη επηρεάζεται επίσης από την τιμή της υπέρτασης ενεργοποίησης, που κυριαρχεί για αλλαγές σε αρχικές τιμές πυκνοτήτων ρεύματος, και επηρεάζεται και από την ωμική αντίσταση, όπου είναι η κύρια αιτία για την αύξηση της υπέρτασης και της μείωσης του δυναμικού της κυψελίδας σε ενδιάμεσες τιμές πυκνότητας ρεύματος.

2.4.Είδη Υπερτάσεων[32]

2.4.1. Υπέρταση Ενεργοποίησης (Activation overpotential)

2.4.1.1. Καθοδική υπέρταση ενεργοποίησης

Η σχέση μεταξύ της καθοδικής υπέρτασης ενεργοποίησης, $n_{\alpha,c}$, και της πυκνότητας ρεύματος είναι συνήθως μη γραμμική, εκτός από πολύ μικρές πυκνότητες ρεύματος. Γενικά, ισχύει για την καθοδική υπέρταση ενεργοποίησης,

$$n_{\alpha,c}=f\text{ (ιδιότητες υλικών, μικροδομή, θερμοκρασία, ατμόσφαιρα, πυκνότητα ρεύματος)} \quad [2.18]$$

Η μαθηματικοποιημένη σχέση που συνδέει την πυκνότητα ρεύματος και την καθοδική υπέρταση ενεργοποίησης και είναι γνωστή ως εξίσωση Butler – Volmer είναι η παρακάτω :

$$n_{a,c}=\frac{RT}{a_c F}\ln\frac{(I/A_c)}{i_{0,c}} \quad [2.19]$$

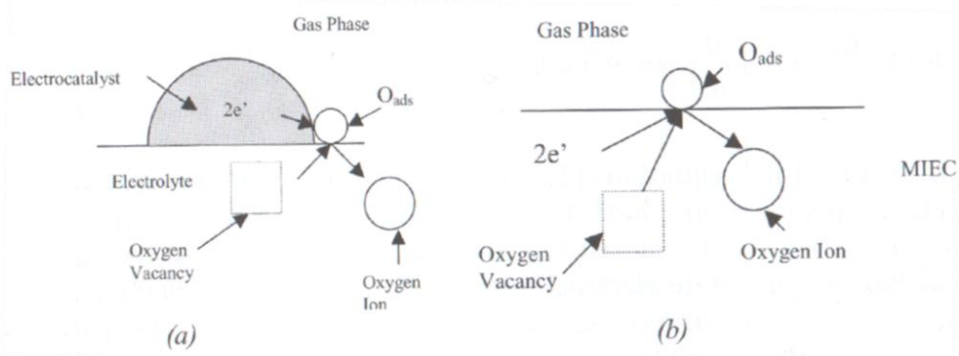
Όπου, το $i_{0,c}$ είναι μέτρο του ρυθμού της διεργασίας μεταφοράς φορτίου, και εξαρτάται από ποικιλία ιδιοτήτων των υλικών, όπως η μικροδομή, η θερμοκρασία καθώς επίσης και η ατμόσφαιρα της καθόδου. Η εξίσωση αυτή αφορά στην περιγραφή της υπέρτασης συγκέντρωσης σε υγρά ηλεκτροχημικά διαλύματα, παρόλα αυτά χρησιμοποιείται και στην περίπτωση της ηλεκτροχημείας στερεής κατάστασης υπό την παρουσία αερίων ειδών.

Στην περίπτωση καθαρά ηλεκτρονιακά αγώγιμων ηλεκτροδίων η διεργασία μεταφοράς φορτίου περιλαμβάνει τρείς φάσεις: τον ηλεκτρολύτη, το ηλεκτρόδιο (ηλεκτροκαταλύτη), και την αέρια φάση. Όμως, στην περίπτωση μικτών ιοντικών – ηλεκτρονιακών ηλεκτροδίων *(mixed ionic electronic conduction electrodes, MIEC)* η διεργασία περιλαμβάνει την φάση του μικτού ηλεκτροδίου και την αέρια φάση. Αν, η μεταφορά των ιόντων περιορίζεται στον ηλεκτρολύτη, η μεταφορά των ηλεκτρονίων στον ηλεκτροκαταλύτη, και τα αέρια είδη στα διάκενα των πόρων, τότε η αντίδραση μεταφοράς φορτίου θεωρητικά συμβαίνει στα όρια (ή κοντά στα όρια) της τριφασικής περιοχής, όπου οι τρεις αυτές φάσεις συναντιούνται. Η τριφασική αυτή περιοχή χαρακτηρίζεται από μια ευθεία που εκτείνεται κατά μήκος της επιφάνειας του ηλεκτρολύτη, και έχει διαστάσεις cm/cm^2 ή cm^{-1}. Αυτό δηλώνει πως οι κινητικές των ηλεκτροδίων εξαρτώνται από το μήκος της τριφασικής περιοχής, την ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα του ηλεκτροκαταλύτη και την μερική πίεση του αντιδραστηρίου (π.χ. οξυγόνο). Για το λόγο αυτό η πυκνότητα ρεύματος, $i_{0,c}$, εξαρτάται από τα σωματίδια του ηλεκτροκαταλύτη ανά μονάδα επιφάνειας ηλεκτρολύτη.

Δηλαδή ισχύει σε αυτή την περίπτωση:

$i_{0,c}$=f (όρια τριφασικής περιοχής, μερική πίεση οξυγόνου στην ατμόσφαιρα,
συγκέντρωση κενών οξυγόνου μέσα στον ηλεκτρολύτη,
κινητικότητα κενών οξυγόνου μέσα στον ηλεκτρολύτη, θερμοκρασία,
συγκέντρωση ηλεκτρονίων στον ηλεκτροκαταλύτη) [2.20]

Στην περίπτωση μικτού ιοντικού – ηλεκτρονιακού ηλεκτροδίου η αντίδραση μεταφοράς φορτίου δεν περιορίζεται στο ευθύγραμμο τμήμα, όπως στην τριφασίκη περιοχή, αλλά μπορεί να συμβεί πάνω σε ολόκληρη τη διεπιφάνεια ηλεκτρόδιο/αέριο είδος. Στο Σχήμα 2.3(b) παρουσιάζεται σχηματικά μια τέτοια αντίδραση μεταφοράς φορτίο, ενώ στο Σχήμα 2.3(α) εμφανίζεται σχηματικά η αντίδραση αυτή της μεταφοράς φορτίου για καθοδικό υλικό καθαρά ηλεκτρονιακής αγωγής.



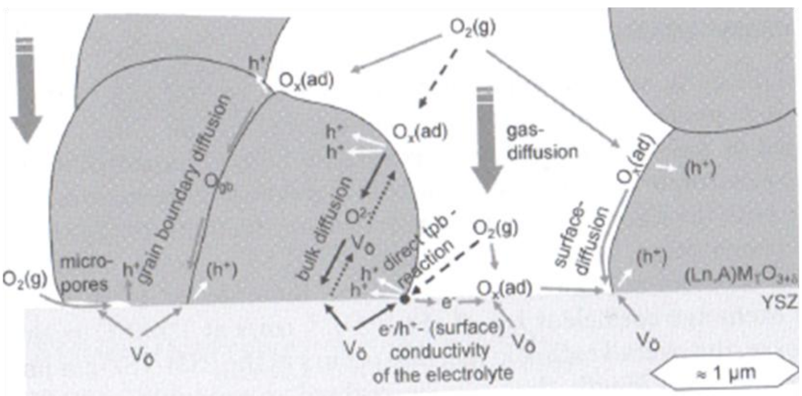
Σχήμα 2.3.: Σχηματική απεικόνιση πιθανής αντίδρασης μεταφοράς φορτίου για (α) καθοδικό υλικό καθαρά ηλεκτρονιακής αγωγής και (b) μικτό ιοντικό – ηλεκτρονιακό καθοδικό ηλεκτρόδιο[32].

Και ισχύει στην περίπτωση αυτή του μικτού ιοντικού – ηλεκτρονιακού ηλεκτροδίου για το $i_{0,c}$:

$i_{0,c}$=f(μερική πίεση οξυγόνου, συγκέντρωση κενών οξυγόνου στο μικτό ηλεκτρόδιο
κινητικότητα κενών οξυγόνου στο μικτό ηλεκτρόδιο, θερμοκρασία,
συγκέντρωση ηλεκτρονιακών ατελιών στο μικτό ηλεκτρόδιο) [2.21]

Τα ηλεκτρόδια μικτών ιοντικών – ηλεκτρονιακών ηλεκτροδίων μπορούν να δημιουργηθούν με δυο τρόπους. Ο πρώτος είναι η χρήση μιας φάσης πορωδών, μικτών ιοντικών – ηλεκτρονιακών, ηλεκτροδιακών υλικών, όπως το τροποποιημένο $LaCoO_3$ (LSC) με Sr, ή ο δεύτερος τρόπος η χρήση μιας σύνθεσης, δυο φάσεων πορώδους μίγματος ενός ηλεκτρονιακού αγωγού (π.χ.LSM) και ενός ιοντικού αγωγού (π.χ.YSZ).

Στο Σχήμα 2.4 παρουσιάζεται σχηματικά το μικτό ιοντικό – ηλεκτρονιακό ηλεκτρόδιο και τα μονοπάτια διέλευσης για τα διάφορα είδη. Σε τέτοια ηλεκτροδιακά υλικά, η τριφασική περιοχή εισχωρεί στο εσωτερικό του ηλεκτροδίου, και η ηλεκτροχημική αντίδραση εκτείνεται μέσα στο ηλεκτρόδιο, και δεν περιορίζεται στην φυσικά διαχωριζόμενη διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη/ηλεκτροδίου. Στα μονής φάσης μικτά ιοντικά – ηλεκτρονιακά ηλεκτρόδια, η ηλεκτροχημική αντίδραση μπορεί επίσης να συμβεί παρόμοια γύρω από κάποια απόσταση μέσα στο ηλεκτρόδιο.



Σχήμα 2.4.: Σχηματική απεικόνιση μικτού ιοντικού – ηλεκτρονιακού καθοδικού ηλεκτροδίου με πιθανά μονοπάτια αντίδρασης και συμπεριλαμβανόμενα είδη για την αντίδραση αναγωγής σε εφαρμογή κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (προσροφούμενα είδη οξυγόνου O_X(ad): $O_{2,ad}$, O_{ad}, O^-_{ad}, O^{2-}_{ad}) [32].

Υπάρχουν αρκετά πλεονεκτήματα αλλά και μειονεκτήματα για τις δυο αυτές προσεγγίσεις. Αν χρησιμοποιείται ένα μικτό ιοντικό – ηλεκτρονιακό ηλεκτρόδιο μιας φάσης, τότε η ηλεκτροχημική αντίδραση συμβαίνει πάνω σε ολόκληρη την πορώδη επιφάνεια. Το μειονέκτημα όμως είναι πως απαιτείται προσεκτικός χειρισμός της χημείας των ατελειών των υλικών για να διασφαλιστεί πως και η ιοντική αλλά και η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα θα είναι αρκετά υψηλές. Αυτό δεν είναι πάντα εύκολο να επιτευχτεί ειδικά σε μια ευρεία διακύμανση μερικών πιέσεων οξυγόνου αλλά και θερμοκρασιών. Εάν χρησιμοποιηθεί μικτό ιοντικό – ηλεκτρονιακό ηλεκτρόδιο δύο φάσεων, τότε είναι απαραίτητο να διασφαλιστεί πως και οι δυο φάσεις είναι συνεχόμενες, ενώ την ίδια στιγμή θα πρέπει να εμφανίζεται μεγάλη τριφασική περιοχή, δηλαδή η μια φάση δεν θα πρέπει να επικαλύπτει ολοκληρωτικά την άλλη. Αυτό απαιτεί έναν προσεκτικό έλεγχο της μικροδομής. Το πλεονέκτημα μικτών ιοντικών – ηλεκτρονιακών ηλεκτροδίων μιας φάσης είναι η ικανότητα ανάμιξης δυο διαφορετικών υλικών επιτρέποντας την επιλογή των υλικών έτσι ώστε να προσαρμόζονται οι ιδιότητες μεταφοράς των δυο φάσεων και να βελτιστοποιούνται ξεχωριστά. Στην ουσία, χρησιμοποιώντας δυο ξεχωριστές φάσεις για την ιοντική και ηλεκτρονιακή μεταφορά, επιτυγχάνεται μεγαλύτερη προσαρμογή. Για το κομμάτι της ιοντικής αγωγής μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένας υποδοχέας από διαφορετικά υλικά όπως τα YSZ, τροποποιημένο οξείδιο του δημητρίου, σταθεροποιημένο Bi_2O_3, LSGM και άλλα, κι ένας ηλεκτροκαταλυτικός υποδοχέας όπως το LSM ή το τροποποιημένο $LaFeO_3$ με Sr (LSF), το τροποποιημένο $LaCoO_3$ με Sr (LSC) μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν. Η χρήση των LSC και LSF αναμένεται να είναι ευεργετική καθώς αυτά τα υλικά είναι από μόνα τους μικτά ιοντικά – ηλεκτρονιακά ηλεκτρόδια, παρά του ότι η ηλεκτρονιακή τους αγωγιμότητα είναι κατά πολύ μεγαλύτερη συγκρινόμενη με την ιοντική τους αγωγιμότητα, παρέχοντας επιπλέον μονοπάτια για την μεταφορά των ιόντων οξυγόνου.

Θεωρητικές οπτικές των πορωδών μικτών ιοντικών – ηλεκτρονιακών ηλεκτροδίων, της μιας φάσης αλλά και των δυο φάσεων, έχουν μελετηθεί (33), (34), (35), (36) και ενώ τα μοντέλα ποικίλουν, τα γενικά χαρακτηριστικά μπορούν να συνοψιστούν στα παρακάτω:

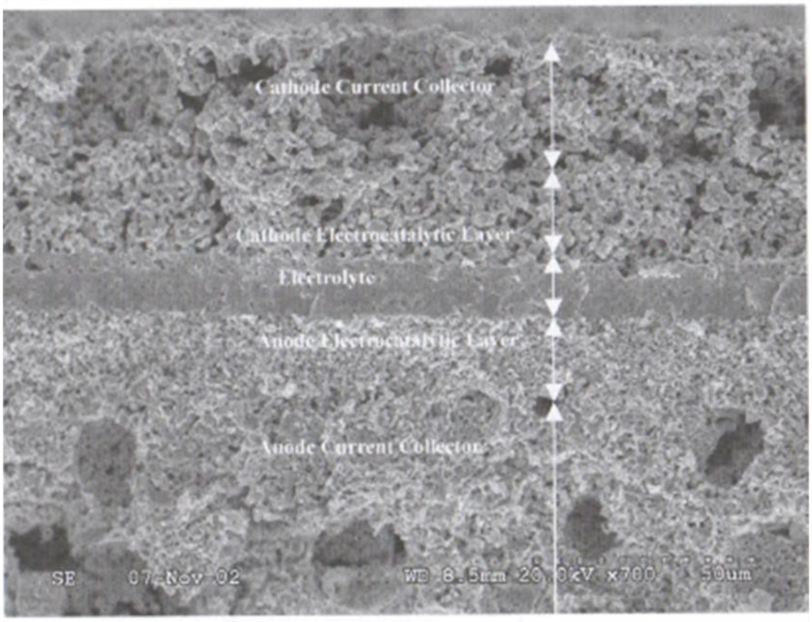
(1). Αέρια είδη (π.χ. O_2, N_2 στην κάθοδο, H_2, H_2O στην άνοδο) μεταφέρονται μέσω των πόρων των διακένων, οι οποίοι βρίσκονται σε συνέχεια, προς ή από τα κέντρα των αντιδράσεων.

(2). Στην περίπτωση των υλικών για τα δυο φάσης μικτά ιοντικά – ηλεκτρονιακά ηλεκτρόδια, τα ηλεκτρόνια (οπές) μεταφέρονται μέσω της ηλεκτρονιακής αγώγιμης φάσης (συνεχόμενη), τα οξυγόνα μεταφέρονται μέσω της ιοντικής αγώγιμης φάσης (συνεχόμενη), και η αντίδραση μεταφοράς φορτίου συμβαίνει στα όρια της τριφασικής περιοχής ή κοντά σε αυτά. Για τα μιας φάσης μικτά ιοντικά – ηλεκτρονιακά ηλεκτρόδια, και τα ηλεκτρόνια (και/ή οι οπές) αλλά και τα ιόντα οξυγόνου μεταφέρονται μέσω του μικτού ιοντικού – ηλεκτρονιακού ηλεκτρόδιου και η αντίδραση μεταφοράς φορτίου συμβαίνει κατά μήκος της επιφάνειας του πορώδους μικτού ιοντικού – ηλεκτρονιακού ηλεκτρόδιου. Και στις δυο περιπτώσεις των μικτών ιοντικών – ηλεκτρονιακών ηλεκτροδίων η ηλεκτροχημική αντίδραση μεταφοράς φορτίου θα επεκτείνεται από την διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη/ηλεκτροδίου έως κάποια απόσταση μέσα στο ηλεκτρόδιο.

(3). Η περιοχή όπου αυτή η αντίδραση μεταφοράς φορτίου εκτείνεται εξαρτάται από την μικροδομή καθώς και τις ιδιότητες του ηλεκτροδίου. Συνήθως όσο λεπτότερη είναι η μικροδομή, τόσο πιο μικρή είναι η περιοχή όπου η ζώνη της αντίδρασης εκτείνεται.

(4). Πολύ κοντά στον ηλεκτρολύτη, το φορτίο που κυριαρχεί είναι ιοντικό, και έξω από το κρίσιμο πάχος μέσα στο ηλεκτρόδιο, το φορτίο που κυριαρχεί είναι ηλεκτρονιακό. Πάνω από το κρίσιμο πάχος ή πάνω από το κατώφλι του πάχους το φορτίο ποικίλει από ιοντικό (κοντά στον ηλεκτρολύτη) σε ηλεκτρονιακό (προς το συλλέκτη φορτίου). Έτσι, το ηλεκτρόδιο θα πρέπει να επιδεικνύει ιδιότητες μικτού ιοντικού – ηλεκτρονιακού ηλεκτρόδιου τουλάχιστον πάνω σε αυτή την κρίσιμη απόσταση ή στο κατώφλι απόστασης. Τυπικά, αυτό το κρίσιμο πάχος είναι της τάξης των μερικών έως μερικών δεκάδων μm. Καθώς η μικροδομή σε αυτή την περιοχή πρέπει να είναι πολύ λεπτή, προωθώντας το ρυθμό της ηλεκτροχημικής αντίδρασης (μειώνοντας την υπέρταση ενεργοποίησης), είναι πιθανό να εμποδίζεται η μεταφορά των αερίων (αυξάνοντας της υπέρταση συγκέντρωσης) λόγω φαινομένων διάχυσης Knudsen, και φαινομένων πιθανής προσρόφησης/εκρόφησης. Η ύπαρξη κρίσιμου μεγέθους δηλώνει πως η μικροδομή του ηλεκτροδίου δεν πρέπει να είναι λεία σε ολόκληρο το ηλεκτρόδιο. Έτσι, η υπέρταση ενεργοποίησης μπορεί να ελαττωθεί διαβαθμίζοντας την μικροδομή του ηλεκτροδίου έτσι ώστε κοντά στην διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη/ηλεκτρόδιο το ηλεκτρόδιο να έχει πολύ λεία μικροδομή και να επιδεικνύει χαρακτηριστικά μικτού ιοντικού – ηλεκτρονιακού ηλεκτρόδιου, ενώ μακριά από αυτή τη διεπιφάνεια το ηλεκτρόδιο να έχει πιο τραχιά μικροδομή με μεγαλύτερο μέγεθος πόρων, και να επιδεικνύει βασικά ηλεκτρονιακή αγωγή.

Στην Εικόνα 2.1 παρουσιάζεται μια μικρογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης μιας κυψελίδας στηριγμένης στην άνοδο. Οι παρακείμενες περιοχές στον ηλεκτρολύτη είναι τα ηλεκτροκαταλυτικά στρώματα της καθόδου και της ανόδου με λεία μικροδομή ώστε να διευκολύνονται οι καθοδικές και ανοδικές αντιδράσεις, αντίστοιχα. Οι περιοχές δίπλα σε αυτά τα ηλεκτροκαταλυτικά στρώματα έχουν πιο τραχιά μικροδομή και μεγαλύτερο πορώδες ώστε να διευκολύνεται η μεταφορά των αερίων. Αυτές οι περιοχές επίσης επιδεικνύουν μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή αγωγή και αντιπροσωπεύουν τις περιοχές συλλογής ρεύματος.



Εικόνα 2.1.: Μικρογραφία τομής ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης μιας κυψελίδας στηριγμένης στην άνοδο με διακύμανση στο μέγεθος της μικροδομής των παρακείμενων ηλεκτροκαταλυτικών στρωμάτων του ηλεκτρολύτη [32].

Η παραπάνω θεώρηση για το ρόλο του υλικού και τις παραμέτρους της μικροδομής, στην συνολική καθοδική υπέρταση ενεργοποίησης, είναι εφαρμόσιμη για την σύνθεση ενός καθοδικού μικτού ιοντικού – ηλεκτρονιακού ηλεκτροδίου που αποτελείται από ένα πορώδες, δυο φάσεων, συνεχούς μίγματος ενός κύριου ηλεκτρονιακού αγωγού και ενός ιοντικού αγωγού. Σε μια ευρύτερη έννοια τα ίδια συμπεράσματα είναι εφαρμόσιμα σε μιας φάσης καθοδικά μικτά ιοντικά – ηλεκτρονιακά ηλεκτρόδια. Στην περίπτωση μιας φάσης καθοδικών μικτών ιοντικών – ηλεκτρονιακών ηλεκτροδίων, η ιοντική αγωγιμότητα είναι τυπικά αρκετές τάξεις μικρότερη από την ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα και εξαρτάται από την σύσταση, την μερική πίεση του οξυγόνου και την θερμοκρασία. Θεωρώντας πως η ιοντική αγωγιμότητα είναι αρκετά πιο μικρή από την ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του μικτού ιοντικού – ηλεκτρονιακού ηλεκτροδίου, η σχετική παράμετρος της μεταφοράς στο ηλεκτρόδιο συνεχίζει να είναι η ιοντική του αγωγιμότητα (ή η ιοντική του ειδική αντίσταση) ή ο συντελεστής διάχυσης D του οξυγόνου μέσα στο μικτό ιοντικό – ηλεκτρονιακό ηλεκτρόδιο.

Σε ένα καθοδικό μικτό ιοντικό – ηλεκτρονιακό ηλεκτρόδιο τουλάχιστον τρία είναι τα περιοριστικά βήματα του ρυθμού της αντίδρασης:

- επιφανειακή ανταλλαγή στη διεπιφάνεια αέρια φάση/ μικτού ιοντικού – ηλεκτρονιακού ηλεκτροδίου
- διάχυση στον όγκο του μικτού ιοντικού – ηλεκτρονιακού ηλεκτροδίου
- ενσωμάτωση των ιόντων οξυγόνου μέσα στον ηλεκτρολύτη στην διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη/μικτού ιοντικού – ηλεκτρονιακού ηλεκτροδίου

Στην περίπτωση που το τελευταίο βήμα είναι αμελητέο, η έκταση της ζώνης αντίδρασης εξαρτάται από τον λόγο του συντελεστή διάχυσης D του οξυγόνου με τον συντελεστή επιφανειακής ανταλλαγής, όπως και από την φύση του πορώδους του ηλεκτροδίου και την μικροδομή αυτού.

2.4.1.2. Ανοδική υπέρταση ενεργοποίησης

Όμοια με την υπέρταση της καθόδου, η υπέρταση ενεργοποίησης της ανόδου επίσης εξαρτάται από τις ιδιότητες των υλικών, τη μικροδομή, την ατμόσφαιρα, τη θερμοκρασία και την πυκνότητα ρεύματος, δηλαδή θα ισχύει:

$$n_{\alpha,\alpha}=f\text{ (ιδιότητες υλικών, μικροδομή, θερμοκρασία, ατμόσφαιρα, πυκνότητα ρεύματος)} \qquad [2.22]$$

Η υπέρταση ανόδου μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση Butler – Volmer και τα όρια αυτής, δηλαδή χαμηλή πυκνότητα ρεύματος (γραμμική) και υψηλή πυκνότητα ρεύματος (Tafel), και γράφεται ως εξής:

$$n_{a,a}=\frac{RT}{a_a F}\ln\frac{(I/A_a)}{i_{0,a}} \qquad [2.23]$$

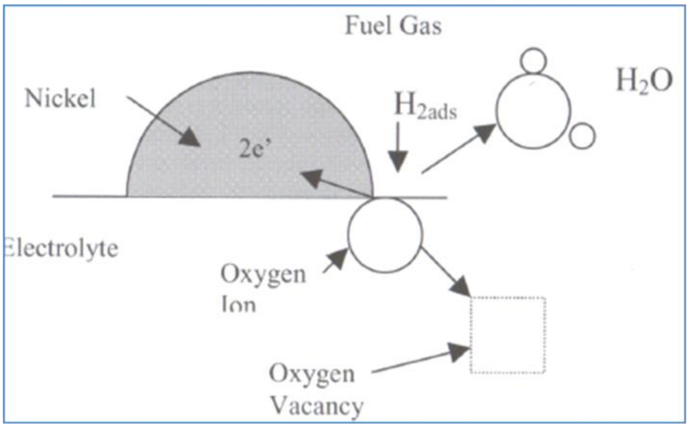
Η ανοδική πυκνότητα ανταλλαγής ρεύματος, $i_{0,\alpha}$, όμοια με την καθοδική, $i_{0,c}$, εξαρτάται από έναν αριθμό παραμέτρων οι οποίοι είναι:

$$i_{0,\alpha}=f\text{ (όρια τριφασικής περιοχής, μερική πίεση υδρογόνου στην ατμόσφαιρα, συγκέντρωση κενών οξυγόνου μέσα στον ηλεκτρολύτη, θερμοκρασία, κινητικότητα κενών οξυγόνου μέσα στον ηλεκτρολύτη)} \qquad [2.24]$$

Στο Σχήμα 2.5 απεικονίζεται σχηματικά η ανοδική ηλεκτροχημική αντίδραση μεταφοράς φορτίου. Μια εναλλακτική πιθανότητα είναι η απελευθέρωση μορίων οξυγόνου στην άνοδο ακολουθούμενη από αντίδραση με το υδρογόνο για το σχηματισμό ατμού. Δηλαδή:

$$O^{X}_{O(electrolyte)} \rightarrow 1/2O_{2(fuel\ gas)}+2e'_{(anode)}+V^{\cdot\cdot}_{O(electrolyte)} \qquad [2.25]$$

$$1/2O_{2(fuel\ gas)}+H_{2(fuel\ gas)} \rightarrow H_2O_{(fuel\ gas)} \qquad [2.26]$$



Σχήμα 2.5.: Σχηματική απεικόνιση της ανοδικής χημικής αντίδρασης μεταφοράς φορτίου [32] .

2.4.2. Ωμική Υπέρταση (Ohmic overpotential)

Όλα τα υλικά (εκτός από τους καλούς αγωγούς) επιδεικνύουν κάποια αντίσταση στην κίνηση του ηλεκτρικού φορτίου, και αυτή η συμπεριφορά μπορεί να περιγραφεί στην πιο απλή περίπτωση από το νόμο του Ohm. Η γραμμική συμπεριφορά της μείωσης του δυναμικού με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος μπορεί να περιγραφεί από την ειδική αντίσταση, ρ. Η μεταφορά των ιόντων μέσω του ηλεκτρολύτη καθορίζεται από την ιοντική ειδική αντίσταση του ηλεκτρολύτη. Παρόμοια, η μεταφορά των ηλεκτρονίων μέσω των ηλεκτροδίων καθορίζεται από τις ειδικές ηλεκτρονιακές αντιστάσεις αυτών (διορθωμένες για το πορώδες και τα πιθανά υπάρχοντα ενδιάμεσα στρώματα). Εξαιτίας αυτών των ωμικών αντιστάσεων, σε δεδομένη πυκνότητα ρεύματος, υπάρχει απώλεια στο δυναμικό, δηλαδή ωμική υπέρταση, n_{ohm}.

Η ωμική υπέρταση δίνεται από την εξίσωση:

$$n_{ohm}=i\left(\rho_e L_e+\rho_c L_c+\rho_a L_a+R_{contact}\right)=iR_i \qquad [2.27]$$

Όπου ρ_e, ρ_c, ρ_a είναι οι ειδικές αντιστάσεις του ηλεκτρολύτη, της καθόδου, και της ανόδου αντίστοιχα, το πάχος συμβολίζεται με L, και $R_{contact}$ είναι κάθε πιθανή αντίσταση επαφής.

Η κύρια προέλευση της ωμικής υπέρτασης στις περισσότερες κυψελίδες καυσίμου προέρχεται κυρίως από τον ηλεκτρολύτη (π.χ. YSZ), αφού η ιοντική ειδική αντίσταση αυτού είναι πολύ μεγαλύτερη από την ηλεκτρονιακή ειδική αντίσταση της καθόδου (π.χ. LSM) και της ανόδου (π.χ. Ni-YSZ). Για παράδειγμα η ιοντική ειδική αντίσταση για τον ηλεκτρολύτη YSZ στους 800°C είναι ~50Ω·cm, η ηλεκτρονιακή ειδική αντίσταση της καθόδου LSM είναι ~10^{-2}Ω·cm και της κεραμομεταλλικής ανόδου Ni-YSZ είναι της τάξης των 10^{-4}Ω·cm. Για το λόγο αυτό η συνεισφορά του ηλεκτρολύτη στην ωμική υπέρταση μπορεί να είναι εξαιρετικά μεγάλη, ειδικά στις κυψελίδες που είναι στηριγμένες στον ηλεκτρολύτη. Η χρήση λεπτότερων δισκίων ηλεκτρολυτών σε κυψελίδες στηριγμένες στον ηλεκτρολύτη, της τάξης των 5 έως 30μm, καθώς και η χρήση ηλεκτρολυτών υψηλότερης αγωγιμότητας, όπως το τροποποιημένο οξείδιο του δημητρίου, μειώνουν την ωμική υπέρταση.

Η ωμική συνεισφορά είναι μικρότερη στις κυψελίδες στηριγμένες στο ηλεκτρόδιο, εξαιτίας του μικρού πάχους του ηλεκτρολύτη (τυπικά ~10μm), και είναι μεγαλύτερη στις κυψελίδες στηριγμένες στον ηλεκτρολύτη. Για το λόγο αυτό οι κυψελίδες στηριγμένες στο ηλεκτρόδιο της ανόδου εμφανίζουν μεγαλύτερες τιμές απόδοσης στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

2.4.3. Υπέρταση Συγκέντρωσης (ανόδου και καθόδου), (Concentration overpotential)

Η μεταφορά των αερίων ειδών συνήθως συμβαίνει μέσω δυαδικής διάχυσης, όπου η αποτελεσματική δυαδική ικανότητα διάχυσης είναι συνάρτηση της βασικής δυαδικής διάχυσης $D_{H_2\text{-}H_2O}$ όταν το αέριο καύσιμο είναι το υδρογόνο, καθώς και των παραμέτρων μικροδομής της ανόδου. Σε μικροδομές ηλεκτρόδιων με πολύ μικρό μέγεθος πόρων, φαινόμενο διάχυσης Knudsen, προσρόφηση/εκρόφηση και επιφανειακή διάχυση είναι πιθανόν να συμβαίνουν. Η φυσική αντίσταση στην μεταφορά των αερίων ειδών μέσω της ανόδου, σε δεδομένη πυκνότητα ρεύματος αντιστοιχεί σε απώλειες ηλεκτρικού δυναμικού. Αυτού του είδους η απώλεια είναι γνωστή ως υπέρταση συγκέντρωσης ανόδου, $n_{c,α}$, και είναι συνάρτηση διαφόρων παραμέτρων, όπως:

$$n_{c,a}=f\,(D_{H_2\text{-}H_2O}, \text{μικροδομή, μερική πίεση,πυκνότητα ρεύματος}) \quad [2.28]$$

Σε αυτή την υπόθεση φαινόμενα όπως διάχυση Knudsen, προσρόφηση/εκρόφηση και επιφανειακή διάχυση θεωρούνται αμελητέα.

Η μαθηματικοποιημένη σχέση για την υπέρταση συγκέντρωσης ανόδου, $n_{c,\alpha}$, είναι η παρακάτω[37]:

$$n_{c,a}=\frac{RT}{nF}\ln\left(1-\frac{I/A_a}{i_{L,a}}\right) \qquad [2.29]$$

Ομοίως, η υπέρταση συγκέντρωσης καθόδου, $n_{c,c}$, σχετίζεται με την μεταφορά του οξυγόνου και του αζώτου μέσα από την πορώδη κάθοδο, όταν το οξειδωτικό που χρησιμοποιείται είναι ο αέρας. Η καθαρή ροή του οξυγόνου από το οξειδωτικό ρεύμα, μέσω της καθόδου στην διεπιφάνεια καθόδου/ηλεκτρολύτη, είναι γραμμικά ανάλογη με την πυκνότητα ρεύματος. Επίσης, σε αυτή την περίπτωση η μεταφορά των αερίων είναι συνάρτηση της βασικής δυαδικής διάχυσης $D_{O_2\text{-}N_2}$, και της μικροδομής της καθόδου. Η φυσική αντίσταση στην μεταφορά των αερίων ειδών μέσω της καθόδου, σε δεδομένη πυκνότητα ρεύματος, αντιστοιχεί σε απώλειες δυναμικού. Αυτού του είδους η απώλεια είναι γνωστή ως υπέρταση συγκέντρωσης καθόδου, $n_{c,c}$, και είναι συνάρτηση διαφόρων παραμέτρων, όπως:

$$n_{c,c}=f\,(D_{O_2\text{-}N_2},\ \text{μικροδομή, μερική πίεση,πυκνότητα ρεύματος}) \qquad [2.30]$$

Η υπέρταση συγκέντρωσης καθόδου αυξάνεται με την αύξηση της πυκνότητας ρεύματος, αλλά με μη γραμμικό τρόπο όπως φαίνεται και παρακάτω [37]:

$$n_{c,c}=\frac{RT}{nF}\ln(1-\frac{I/A_c}{i_{L,c}}) \qquad [2.31]$$

Ακόμα και σε κυψελίδες στηριγμένες στην άνοδο συχνά η υπέρταση συγκέντρωσης της καθόδου είναι συγκρίσιμη με αυτή της ανόδου. Το μεγάλο πλεονέκτημα των κυψελίδων στηριγμένων στην άνοδο είναι πως η αύξηση του πάχους της ανόδου δεν συνεπάγεται και μεγάλη αύξηση της ανοδικής υπέρτασης συγκέντρωσης. Μεγαλύτερη προσοχή θα πρέπει να δοθεί στις κυψελίδες στηριγμένες στην κάθοδο, για την διασφάλιση πως η καθοδική υπέρταση συγκέντρωσης δεν περιορίζει την απόδοση της κυψελίδας.

Επίσης, στην πράξη το καύσιμο στις κυψελίδες καυσίμου είναι σχεδόν πάντα ένας αναμορφωμένος (τουλάχιστον μερικώς) υδρογονάνθρακας. Σε αυτή την περίπτωση, η αντίδραση εσωτερικής αναμόρφωσης και η αντίδραση υδραερίου θα πρέπει να ληφθούν υπόψη, διότι τότε υπάρχει μεταφορά πολλαπλών ειδών. Η παρουσία αερίου υδρογόνου στο καύσιμο κάνει την μεταφορά ευκολότερη, μειώνοντας έτσι την υπέρταση συγκέντρωσης της ανόδου, ακόμη και αν είναι παρόντα το διοξείδιο ή το μονοξείδιο του άνθρακα.

3ο Κεφάλαιο: Υλικά, Ιδιότητες και Συμπεριφορά των Επιμέρους Τμημάτων Κυψελίδας Καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη

3.1.Στερεοί Ηλεκτρολύτες και Θερμοκρασιακή Περιοχή Λειτουργίας Κυψελίδας Καυσίμου

Η θερμοκρασία λειτουργίας και κατά συνέπεια και ο στερεός ηλεκτρολύτης είναι μια από της βασικότερες παραμέτρους που στην πράξη θα καθορίσει (α) τον τρόπο σχεδιασμού της κυψελίδας καυσίμου, (β) τον τρόπο χρήσης της κυψελίδας, (γ) το κόστος κατασκευής αυτής, καθώς και (δ) το λειτουργικό κόστος της. Για τους παραπάνω λόγους, στο σημείο αυτό παρατίθενται περισσότερες πληροφορίες για αυτή την λειτουργική παράμετρο και τις συνέπειες της.

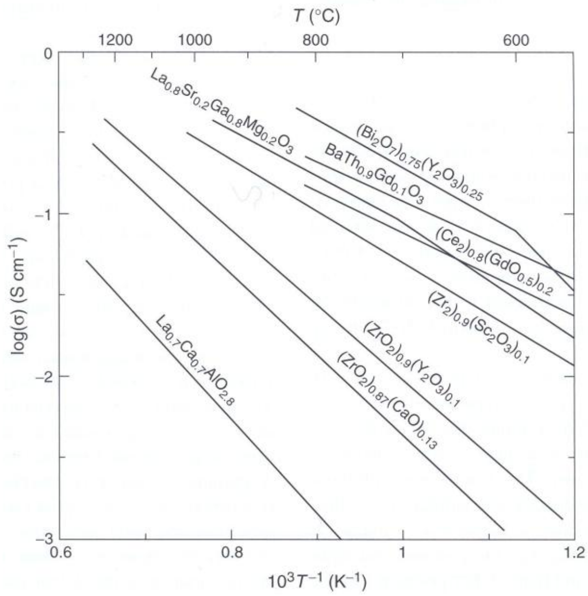
Ανάμεσα στους διάφορους τύπους κυψελίδων καυσίμου οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη λειτουργούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες (1000°C) και διαθέτουν πολλά πλεονεκτήματα όπως η υψηλή απόδοση, η ωφέλιμη απώλεια θερμότητας, η ποικιλία καυσίμων που είναι δυνατόν να τις τροφοδοτήσουν. Αυτός ο τύπος κυψελίδας καυσίμου μπορεί να κατασκευαστεί χρησιμοποιώντας έναν κεραμικό ιοντικό αγωγό ως ηλεκτρολύτη. Ποικίλα οξείδια, τα οποία άγουν τα ιόντα (O^{2-}) ή τα πρωτόνια (H^+) έχουν ανακαλυφθεί ως σήμερα. Όμως, λίγα από αυτά συγκεντρώνουν τις παρακάτω προϋποθέσεις που απαιτούνται για να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρολύτες σε μια κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη και αναλύονται παρακάτω(38):

1. Υψηλή ιοντική ή πρωτονιακή αγωγιμότητα. Ανάλογα με το σχεδιασμό της κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη οι απαιτούμενες αγωγιμότητες κυμαίνονται μεταξύ 0.1$S\cdot cm^{-1}$ (υποστηριγμένη κυψελίδα στον ηλεκτρολύτη με πάχος 100μm) έως 0.01 $S\cdot cm^{-1}$ (υποστηριγμένη κυψελίδα σε ηλεκτρόδιο πάχους 1μm), όπου προκαλούνται ωμικές απώλειες των 100mV σε πυκνότητα ρεύματος 1$A\cdot cm^{-2}$.

2. Χαμηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Ηλεκτρονιακή αγωγή μικρών κύκλων συμβαίνει εσωτερικά του ηλεκτρολύτη, η οποία προκαλεί απώλειες δυναμικού και διαρροές οξυγόνου, χωρίς την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Σύμφωνα με εκτιμήσεις ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα ≈1% προκαλεί 1% απώλειες δυναμικού και περισσότερο από 5% απώλειες σε παραγωγή ρεύματος.
3. Χημική σταθερότητα. Όχι μόνο θερμοδυναμική σταθερότητα στον αέρα και στο καύσιμο, αλλά και σταθερότητα στην μεταβολή του δυναμικού του οξυγόνου απαιτείται.
4. Μηχανική αντοχή. Η μηχανική αντοχή του ηλεκτρολύτη είναι άμεσα σχετιζόμενη με τον σχεδιασμό της κυψελίδας και τους κύκλους θέρμανσης/ψύξης αυτής. Το υλικό του ηλεκτρολύτη θα πρέπει να αντιστέκεται σε αυτές τις μεταβολές.
5. Χαμηλό κόστος. Το κόστος των πρώτων υλών καθώς και της λειτουργίας της κυψελίδας θα πρέπει να ληφθούν σοβαρά υπόψη στην επιλογή του υλικού του ηλεκτρολύτη.

Τονίζεται πως η ιοντική αγωγιμότητα των στερεών ηλεκτρολυτών είναι μικρότερη από αυτή των υγρών ηλεκτρολυτών, ενώ υψηλή αγωγιμότητα καθώς και σταθερότητα είναι τα κύρια χαρακτηριστικά για την επιλογή του ηλεκτρολύτη. Το σταθεροποιημένο οξείδιο του ζιρκονίου είναι ο πιο διαδεδομένος αγωγός ιόντων οξυγόνου (O^{2-}) σε πρακτικές εφαρμογές όπως οι αισθητήρες οξυγόνου(39). Στις μέρες μας χρησιμοποιείται στα περισσότερα αυτοκίνητα για να ανιχνεύσει την μερική πίεση του οξυγόνου στα απαέρια της εξάτμισης. Είναι πολύ σταθερό υλικό σε ένα μεγάλο εύρος μερικών πιέσεων οξυγόνου και θερμοκρασιών, επιδεικνύει υψηλή ιοντική και χαμηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα καθώς επίσης διαθέτει ικανοποιητική μηχανική αντοχή. Το σταθεροποιημένο οξείδιο του ζιρκονίου είναι το κατεξοχήν υλικό για την κατασκευή ηλεκτρολύτη από την στιγμή που προτάθηκαν και οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη. Άλλα οξείδια ιοντικών αγωγών όπως τα βασικά οξείδια CeO_2 ή $LaGaO_3$ για παράδειγμα έχουν προταθεί σαν εναλλακτικοί ηλεκτρολύτες(40), (41). Αν και επιδεικνύουν υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα από το οξείδιο του ζιρκονίου, η χρήση τους περιορίζεται σε εφαρμογές χαμηλών θερμοκρασιών, εξαιτίας της σταθερότητας και αξιοπιστίας τους μόνο στις θερμοκρασίες αυτές. Οι περισσότερες ως τώρα κυψελίδες καυσίμου χρησιμοποιούν σταθεροποιημένο οξείδιο του ζιρκονίου με οξείδιο του υττρίου (YSZ) ως ηλεκτρολύτη, εξαιτίας της σταθερότητας αλλά και της μεγάλης ιοντικής αγωγιμότητάς του σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας.

Η απόδοση της κυψελίδας καυσίμου εξαρτάται κυρίως από την ωμική αντίσταση του ηλεκτρολύτη και την αντίσταση που αναπτύσσεται κατά την επίτευξη της ηλεκτροδιακής αντίδρασης. Η ωμική αντίσταση εξαρτάται από την αγωγιμότητα και τις διαστάσεις του ηλεκτρολύτη. Στα τέλη του 19^{ου} αιώνα ο Nernst ανακάλυψε στερεά οξείδια με ιοντική αγωγιμότητα και πρότεινε τη χρήση στερεών συνθέσεων όπως το ZrO_2 με 15wt% Y_2O_3 (μάζα του Nernst)[2]. Το 1937, οι Baur και Preis παρουσίασαν την λειτουργία του πρώτου κεραμικού κελιού καυσίμου χρησιμοποιώντας την μάζα του Nernst. Μετά από αυτό, η ιοντική αγωγιμότητα και ο αριθμός ιοντικής μεταφοράς σε πολλά δυαδικά και τριαδικά συστήματα οξειδίων μελετήθηκαν, ειδικά τις τελευταίες δεκαετίες. Μια άριστη εργασία με τις ιδιότητες των στερεών ιοντικών αγωγών έχει πραγματοποιηθεί από τους Estell και Flengas το 1970[42]. Μια πιο πρόσφατη εργασία που παραθέτει στοιχεία αγωγιμότητας έγινε από τους Minch και Takahashi[43]. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας σε έναν ιοντικό αγωγό κυψελίδας καυσίμου υπό ροή αέρα παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1.: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας για οξείδια ιοντικών αγωγών(διακύμανση υψηλών θερμοκρασιών)[32].

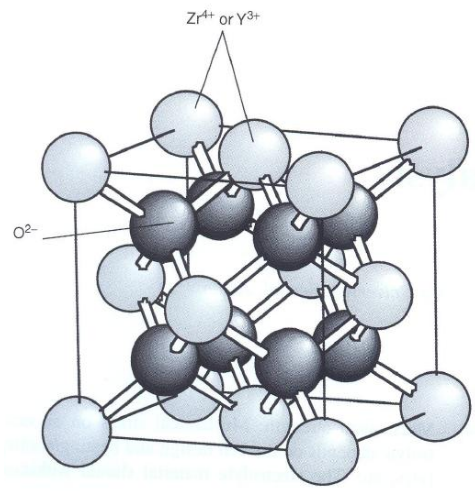
Ορισμένα οξείδια εμφανίζουν υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα από ότι τα οξείδια βασισμένα στο ζιρκόνιο. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1 τα συστήματα των οξειδίων του βισμούθιου παρουσιάζουν την υψηλότερη αγωγιμότητα σε θερμοκρασίες μεταξύ 600°C – 800°C. Όμως, τα συστήματα αυτά επιδεικνύουν υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα υπό αναγωγική ατμόσφαιρα, εξαιτίας της αναγωγής του Bi^{3+} σε Bi^{2+}[44]. Επίσης, οξείδια περοβσκιτικού τύπου παρουσιάζουν υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Κυψελίδα καυσίμου ενδιάμεσων θερμοκρασιών, που αποτελείται από στερεό ηλεκτρολύτη $BaTh_{0.9}Gd_{0.1}O_3$, κάθοδο $La_{0.9}Sr_{0.1}CoO_3$ και άνοδο Pd μελετήθηκε από τους Cook et all[45]. Το δυναμικό της κυψελίδας ήταν 0.7V, με πυκνότητα ρεύματος στα 200 $mA \cdot cm^{-2}$, για θερμοκρασία 550°C, με πάχος ηλεκτρολύτη 0.13cm. Η ιοντική αγωγιμότητα υπολογίστηκε στα 8.7×10^{-2} $S \cdot cm^{-1}$ στους 550°C, από την καμπύλη τάσης-έντασης. Η τιμή της αγωγιμότητας είναι αρκετά καλή για ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται σε κυψελίδα καυσίμου ενδιάμεσων θερμοκρασιών. Όμως το παρατηρούμενο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος στο 1.0V στους 550°C είναι ελαφρώς χαμηλότερο, από το θεωρητικά υπολογιζόμενο, στοιχείο που υποδηλώνει συνεισφορά ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας στον ηλεκτρολύτη στις συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας. Επιπλέον, το θόριο έχει μια χαμηλή τιμή ραδιενέργειας (χρόνος ημιζωής = 1.4×10^{10} χρόνια) και ήδη χρησιμοποιείται σε πολλά διαθέσιμα εμπορικά προϊόντα, όμως η παρουσία αυτής της ραδιενεργούς ιδιότητάς του, πιθανά να περιορίσει την συμμετοχή του σε νέους στερεούς ηλεκτρολύτες.

Για τον άριστο ιοντικό αγωγό περοβσκιτικού τύπου, $LaGaO_3$ τροποποιημένο με Sr και Mg (LSGM), ανακαλύφθηκε από τους Ishihara et al[46] και Feng et al[47], ότι έχει ιοντική αγωγιμότητα μεγαλύτερη από $0.1 S \cdot cm^{-1}$ στους 800°C και αμελητέα ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, σε μεγάλο εύρος μερικών πιέσεων οξυγόνου. Κυψελίδα μελετήθηκε με λεπτό ηλεκτρολύτη LSGM πάχους 500μm εμφανίζοντας μια πολλά υποσχόμενη απόδοση, σε σύγκριση με τον στερεό ηλεκτρολύτη YSZ σε θερμοκρασίες λειτουργίας 600 - 800°C. Το δυναμικό της κυψελίδας ήταν 0.7V στα $500 mA \cdot cm^{-2}$, με άνοδο νικελίου και κάθοδο $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$[48]. Όμως, υπάρχει η ανάγκη βελτίωσης της σταθερότητας αυτού του οξειδίου, όταν χρησιμοποιείται παράλληλα με άνοδο Ni. Το Ni αντιδρά με τον ηλεκτρολύτη LSGM με αποτέλεσμα τον σχηματισμό της μη επιθυμητής ένωσης $LaNiO_3$.

3.1.2. Στερεός Ηλεκτρολύτης YSZ για υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας

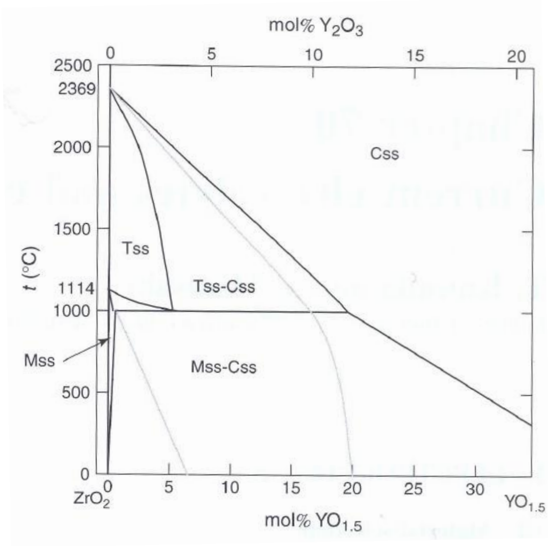
3.1.2.1 Κρυσταλλική δομή και ιοντική αγωγιμότητα του YSZ

Το οξείδιο του ζιρκονίου (ZrO_2) έχει κυβική δομή φθοριτικού τύπου όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2 σε υψηλές θερμοκρασίες. Καθώς η ιοντική ακτίνα του ιόντος του ζιρκονίου (Zr^{4+}) δεν είναι αρκετά μεγάλη ώστε να έχει οχτώ ιόντα οξειδίου σαν υποκαταστάτες, η κυβική δομή δεν διατηρείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η δομή αυτή μετατρέπεται σε τετραγωνική και σε φάση μονοαξονική στους 2369°C και 1127°C αντίστοιχα[49], [50]. Τροποποιώντας το ιόν του ζιρκονίου με κατιόντα που έχουν μικρότερο αριθμό οξείδωσης όπως το Ca^{2+}, το Y^{3+} ή το Sc^{3+} η κυβική φάση αυτού σταθεροποιείται στις υψηλές θερμοκρασίες. Συχνότερα επιλέγεται σαν υλικό τροποποίησης το οξείδιο του υττρίου (Y_2O_3). Το ακρωνύμιο που χρησιμοποιείται για το ενισχυμένο με οξείδιο του υττρίου οξείδιο του ζιρκονίου είναι το YSZ, προσθέτοντας αρχικά ορισμένες φορές την συγκέντρωση του ενισχυτή, δηλαδή 8YSZ για 8 mol% Y_2O_3.



Σχήμα 3.2.: Κρυσταλλική δομή του σταθεροποιημένου οξειδίου του ζιρκονίου με οξείδιο του υττρίου.

Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες για την σχέση των φάσεων του συστήματος ZrO_2-Y_2O_3. Όμως τα όρια των φάσεων δεν είναι ομοιόμορφα μεταξύ τους. Μερικά από αυτά μετατρέπονται σε μετασταθείς φάσεις εξαιτίας κινητικών λόγων. Η σταθερή και μετασταθής φάση των ορίων έχει προταθεί από τους Yashima et al.[50] όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.3. Σύμφωνα με αυτούς, το όριο της κυβικής φάσης κυμαίνεται γύρω στα 10mol% Y_2O_3 στους 1000°C. Αν και το 8YSZ συνήθως συμπεριφέρεται σαν «πλήρως» σταθεροποιημένο οξείδιο του ζιρκονίου μπορεί να διατηρήσει την κυβική του δομή μόνο εξαιτίας του γεγονότος ότι το φαινόμενο της διάχυσης των κατιόντων είναι αργό.



Σχήμα 3.3.: Σταθερή (μαύρη γραμμή) και μετασταθής (γκρι γραμμή) φάση στα όρια του συστήματος ZrO_2-Y_2O_3 και εκτιμήθηκε από τους Yashima et al.[50].

Ένα άλλο αποτέλεσμα της ενίσχυσης είναι ο σχηματισμός κενών οξυγόνου, τα οποία αυξάνουν την ιοντική αγωγιμότητα, αφού τα ιόντα του οξυγόνου μπορούν να μεταφερθούν εξαιτίας της «υπερπήδησης» των κενών περιοχών. Η διάλυση του οξειδίου του υττρίου στην φθοριτική φάση του ZrO_2 μπορεί να γραφεί ως ακολούθως χρησιμοποιώντας την σημείωση των Kroger-Vink [51], και ο σχηματισμός κενού οξυγόνου στον ενισχυτή Y^{3+} να γραφεί ως ακολούθως :

$$Y_2O_3 \xrightarrow{ZrO_2} 2Y'_{Zr} + 3O_O^X + V_O^{\cdot\cdot} \qquad [3.1]$$

Κάθε επιπλέον μόριο οξειδίου του υττρίου δημιουργεί ένα κενό οξυγόνου. Όπου Y'_{Zr} είναι το ιόν Y^{3+} σε ένα σημείο Zr^{4+} με προφανές αρνητικό φορτίο στο κρυσταλλικό πλέγμα (συμβολίζεται από το σύμβολο ΄), και το $V^{\cdot\cdot}_O$ είναι ένα κενό οξυγόνου στο πλέγμα του οξυγόνου με διπλό θετικό φορτίο (••). Το O^X_O είναι το οξυγόνο στο πλέγμα με προφανές μηδενικό φορτίο (χ). Η συγκέντρωση του κενού οξυγόνου είναι η μισή από τη συγκέντρωση του υττρίου, δηλαδή ισχύει η σχέση:

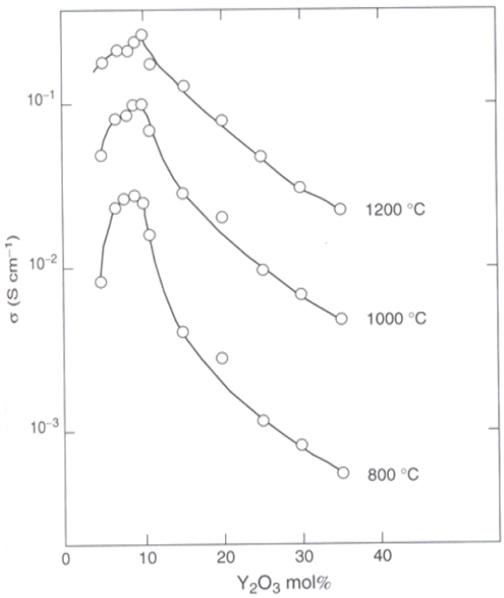
$$[V^{\bullet\bullet}_O]=1/2[Y'_{Zr}] \qquad [3.2],$$

έτσι ώστε να διατηρηθεί το ουδέτερο φορτίο και είναι ευθέως ανάλογη από το επίπεδο του ενισχυτή.

Η ιοντική αγωγιμότητα του οξειδίου, σ_O, είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των κενών οξυγόνου και της αστάθειας, u_O. Όταν $[V^{\bullet\bullet}_O]$ είναι η μοριακή συγκέντρωση των κενών οξυγόνου τότε ισχύει:

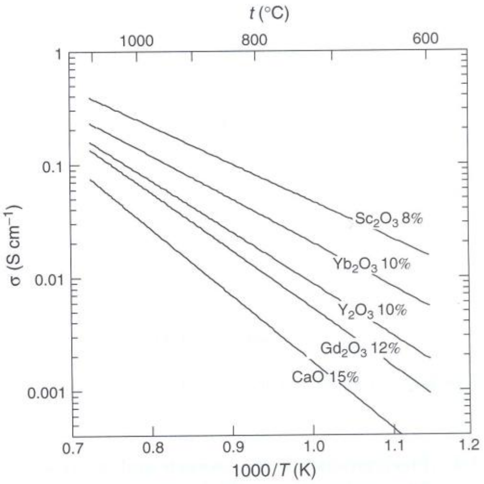
$$\sigma_O=2F[\ddot{V}_O]u_O \qquad [3.3]$$

Η εξάρτηση της αγωγιμότητας από την συγκέντρωση του ενισχυτή δεν είναι τόσο απλή όσο παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.4 (52). Σε χαμηλές συγκεντρώσεις ενισχυτή, η αγωγιμότητα αυξάνεται με αύξηση της πυκνότητας του φορέα φορτίου. Σε υψηλές όμως συγκεντρώσεις ενισχυτή η αστάθεια μειώνεται και η ενέργεια ενεργοποίησης αυξάνεται εξαιτίας της ένωσης ή της τοπικής διάταξης των κενών οξυγόνου. Η μέγιστη αγωγιμότητα εμφανίζεται γύρω από το όριο της κυβικής φάσης. Συνήθως, το 8YSZ χρησιμοποιείται στις πρακτικές εφαρμογές των κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη. Όμως, σε αυτή την σύσταση η κυβική φάση μπορεί να μην είναι σταθερή σε θερμοκρασίες λειτουργίας 800°C – 1000°C. Στην πραγματικότητα, σταδιακή μείωση της ιοντικής αγωγιμότητας παρατηρείται συχνά με το 8YSZ σε μακρόχρονη λειτουργία (53), εξαιτίας του σχηματισμού τοπικών τετραγωνικών πεδίων, ενώ αντίθετα το 10YSZ επιδεικνύει υψηλότερη σταθερότητα (54). Έτσι, μερικές φορές, το 10YSZ προτιμάται για την σταθερή του συμπεριφορά. Αντίθετα, σε ειδικές περιπτώσεις, η τετραγωνική φάση 3YSZ χρησιμοποιείται ως ηλεκτρολύτης. Κι αυτό επειδή το 3YSZ παρουσιάζει μεγαλύτερη μηχανική αντοχή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αν και οι ίδιες κινητικές για την αντοχή δεν λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες, αυτή η ιδιότητα είναι χρήσιμη στην διαχείριση λεπτών φύλλων ηλεκτρολύτη κατά την διεργασία παρασκευής τους. Σε αυτήν την περίπτωση όμως, η ιοντική αγωγιμότητα είναι χαμηλότερη από αυτή του 8YSZ.



Σχήμα 3.4.: Συνάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας με την συγκέντρωση του ενισχυτή στο σύστημα ZrO_2-Y_2O_3 όπως αναφέρεται από τους Baumard και Abelard[52].

Η ιοντική αγωγιμότητα είναι επίσης εξαρτώμενη από το υλικό ενίσχυσης, δηλαδή τον ενισχυτή. Η αγωγιμότητα αυξάνεται και η ενέργεια ενεργοποίησης μειώνεται με την μείωση της ιοντικής ακτίνας του ενισχυτή[55],[56] όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.5. Η μέγιστη αγωγιμότητα επιτυγχάνεται με το Sc^{3+} του οποίου η ιοντική ακτίνα είναι η μικρότερη και η πλησιέστερη στην ακτίνα του ιόντος του Zr^{4+}[42]. Όμως, σε πρακτικές εφαρμογές των κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, ενίσχυση με Sc^{3+} δεν προτιμάται αφού το κόστος του υλικού Sc_2O_3 είναι σημαντικά μεγαλύτερο από αυτό του Y_2O_3. Η ενέργεια ενεργοποίησης του 10YSZ είναι γύρω στο 1.0eV. Στους 1000°C, η αγωγιμότητα είναι περίπου $0.1 S\cdot cm^{-1}$ και προτείνεται ως υλικό σε κυψελίδες υποστηριγμένες σε ηλεκτρολύτη. Όμως, στους 800°C η αγωγιμότητα μειώνεται στα $0.001 S\cdot cm^{-1}$. Για κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη που λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες, ο ηλεκτρολύτης θα πρέπει να είναι λεπτότερος, και υποστηριγμένος σε πορώδες υπόστρωμα ανόδου ή καθόδου, ώστε να διατηρεί την μηχανική του σταθερότητα. Διαφορετικά, ένα εναλλακτικό υλικό μεγαλύτερης ιοντικής αγωγιμότητας θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί. Αν και, το οξείδιο του δημητρίου σταθεροποιημένο με σπάνιες γαίες εμφανίζει υψηλότερη αγωγιμότητα από ότι το YSZ, αυτός ο ηλεκτρολύτης δεν χρησιμοποιείται ευρέως σε υψηλές θερμοκρασίες, εξαιτίας της υψηλής συνεισφοράς των ηλεκτρονίων σε αναγωγικές ατμόσφαιρες. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, όπως οι 600°C, το αποτέλεσμα λόγω ηλεκτρονικής αγωγιμότητας γίνεται ασθενέστερο σε σύγκριση με αυτό στους 1000°C [57].



Σχήμα 3.5.: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ιοντικής αγωγιμότητας στο σύστημα ZrO_2 – M_2O_3 (M=Sc[55], Yb[56], Y[56], Gd[56]) και στο σύστημα ZrO_2 –CaO.

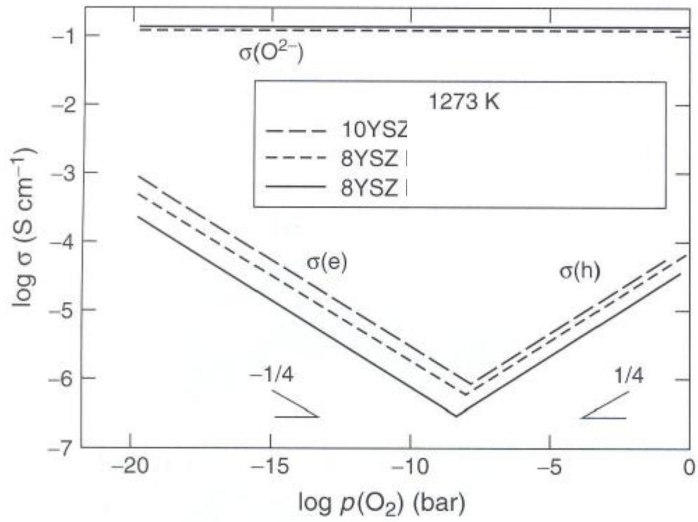
3.1.2.2. Ηλεκτρονική αγωγιμότητα του YSZ

Αν και το σταθεροποιημένο οξείδιο του ζιρκονίου είναι κυρίως ένας ιοντικός αγωγός, η ηλεκτρονική αγωγιμότητά του δεν είναι εντελώς μηδενική όπως σε άλλα στερεά οξείδια. Οι ηλεκτρονιακοί φορείς φορτίου, δηλαδή τα ηλεκτρόνια ή οι οπές, δημιουργούνται εξαιτίας της αντίδρασης οξείδωσης ή αναγωγής όπως φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις:

$$O_O \rightarrow V_O^{\cdot\cdot} + 2e^- + \frac{1}{2}O_2, \qquad K_1 = \frac{[V_O^{\cdot\cdot}]e^2 P_{O_2}^{1/2}}{[O_O]} \qquad [3.4]$$

$$V_O^{\cdot\cdot} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow O_O + 2h, \qquad K_2 = \frac{[O_O]h^2}{[V_O^{\cdot\cdot}]P_{O_2}^{1/2}} \qquad [3.5]$$

Υπό υψηλά οξειδωτικές ή αναγωγικές ατμόσφαιρες, το σταθεροποιημένο οξείδιο του ζιρκονίου πιθανόν να παρουσιάσει μικτή ιοντική – ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Όμως, το «ηλεκτρολυτικό πεδίο» ή η διακύμανση του δυναμικού του οξυγόνου, όπου η ιοντική αγωγιμότητα είναι κυρίαρχη, είναι αρκετά εκτεταμένα ώστε να χρησιμοποιηθεί σε κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη. Το Σχήμα 3.6 συγκεντρώνει τυπικές ηλεκτρονιακές αγωγιμότητες που έχουν αναφερθεί βιβλιογραφικά για το σταθεροποιημένο οξείδιο του ζιρκονίου[57], [58], [59]. Η σχέση της μερικής πίεσης οξυγόνου ($p(O_2)$) υψωμένη στην δύναμη 1/4 και -1/4 παρατηρείται στις περιοχές υψηλών και χαμηλών μερικών πιέσεων οξυγόνου και εξηγείται από τις παραπάνω εξισώσεις (εξίσωση 3.4 και 3.5), υποθέτοντας ότι η συγκέντρωση των κενών οξυγόνου, $[V_O^{\bullet\bullet}]$, είναι σταθερή και πολύ μεγαλύτερη από αυτή των ηλεκτρονίων ή των οπών.



Σχήμα 3.6.: Ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του σταθεροποιημένου οξειδίου του ζιρκονίου στους 1000°C [58], [59].

3.1.3.Εναλλακτικοί στερεοί ηλεκτρολύτες για ενδιάμεσες θερμοκρασίες λειτουργίας

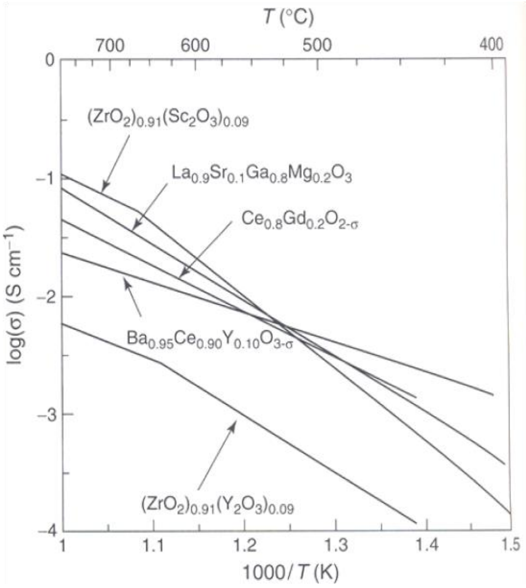
Η επιλογή του ηλεκτρολύτη θα καθορίσει την θερμοκρασία λειτουργίας στην κυψελίδα καυσίμου, το κόστος κατασκευής της και το κόστος λειτουργίας αυτής. Το κόστος υλικών, όπως το ύττριο, είναι μεγάλο και για το λόγο αυτό οι ποσότητες που χρησιμοποιούνται θα πρέπει να εξετάζονται προσεκτικά. Υπάρχουν δυο προσεγγίσεις για την ελάττωση του κόστους. Η πρώτη είναι η αντικατάσταση με φθηνότερα υλικά δίχως την μείωση της απόδοσης. Ενώ, η δεύτερη προσέγγιση είναι η αύξηση της απόδοσης με χρήση ακριβών υλικών που όμως να είναι ικανά να αυξήσουν σημαντικά την απόδοση. Η χρήση του σταθεροποιημένου οξειδίου του ζιρκονίου με Sc αντί οξείδιο του υττρίου είναι ένα τέτοιο παράδειγμα.

Μια αποτελεσματική προσέγγιση για την ελάττωση του κόστους είναι η μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας. Για παράδειγμα, αν η θερμοκρασία λειτουργίας είναι δυνατόν να μειωθεί κάτω από τους 700°C, οι συνδέσεις, η ανταλλαγή θερμότητας και τα συστατικά της δομής της κυψελίδας μπορούν να κατασκευαστούν από σχετικά φθηνά μεταλλικά συστατικά(60). Τα πιο ακριβά υλικά στις κυψελίδες καυσίμων στερεού ηλεκτρολύτη υψηλών θερμοκρασιών είναι οι συνδέσεις. Το κόστος των κεραμικών συνδέσεων εκτιμάται ότι είναι υψηλότερο από 137.5$$W^{-1}$ σε σύγκριση με τη σύνδεση από ανοξείδωτο χάλυβα 6.67$$W^{-1}$ (61). Ένα άλλο πλεονέκτημα από την μείωση της θερμοκρασίας είναι ότι θα βελτιωθεί η σταθερότητα στη μακρόχρονη λειτουργία της κυψελίδας. Η διάχυση ανάμεσα στα υλικά των συνδέσεων και τα υλικά των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της παραγόμενης πυκνότητας ρεύματος.

Η θερμοκρασία των κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη περιορίζεται από την ιοντική αγωγιμότητα (ή πρωτονιακή αγωγιμότητα) του οξειδίου του ηλεκτρολύτη και την ηλεκτροχημική καταλυτική ενεργότητα της αναγωγής του οξυγόνου και της οξείδωσης του καυσίμου. Μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας συνεπάγεται μείωση στην παραγόμενη πυκνότητα ρεύματος, εξαιτίας της μείωσης της ιοντικής αγωγιμότητας οξειδίου και της καταλυτικής ενεργότητας της ηλεκτροδιακής αντίδρασης. Γενικά, η κρίσιμη τιμή αγωγιμότητας για έναν ηλεκτρολύτη σε ηλεκτροχημικές συσκευές θα πρέπει να είναι υψηλότερη από 10^{-3} $S{\cdot}cm^{-1}$ στην θερμοκρασία λειτουργίας, για αποδοτικές ηλεκτροδιακές κινητικές των αντιδράσεων(62).

Η αγωγιμότητα του YSZ, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως είναι περίπου 10^{-1} $S{\cdot}cm^{-1}$ στους 1000°C και 10^{-3} $S{\cdot}cm^{-1}$ στους 620°C(63). Όμως, μεγαλύτερη τιμή αγωγιμότητας στα σταθεροποιημένα οξείδια του ζιρκονίου παρατηρήθηκε στο σταθεροποιημένο οξείδιο του ζιρκονίου με σκάνδιο (ScSZ), η οποία ήταν $3{\times}10^{-1}$ $S{\cdot}c^{m-1}$ στους 1000°C και 10^{-3} $S{\cdot}cm^{-1}$ στους 520°C(64). Το ScSZ είναι αρκετά ελκυστικό ηλεκτρολυτικό υλικό σε κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη ενδιάμεσων θερμοκρασιών όσον αφορά την αγωγιμότητα.

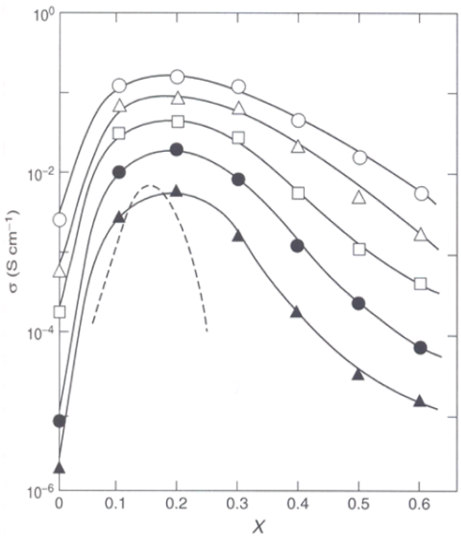
Ένα άλλο υποψήφιο υλικό για κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη ενδιάμεσων θερμοκρασιών είναι τα τροποποιημένα οξείδια του δημητρίου, η αγωγιμότητα των οποίων στους 520°C ήταν 10^{-3} S·cm^{-1}[65]. Τα συστήματα του τροποποιημένου οξειδίου του δημητρίου επιδεικνύουν κάποια ηλεκτρονιακή αγωγή υπό χαμηλή μερική πίεση οξυγόνου σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Για το λόγο αυτό, έχουν περιορισμούς στην χρήση τους ως ηλεκτρολύτες σε κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας τυπικών οξειδίων, με υψηλή ιοντική αγωγιμότητα σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες, παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.7.



Σχήμα 3.7.: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας για οξείδια ιοντικών αγωγών (διακύμανση χαμηλών θερμοκρασιών).

Οι Uchida et al[66] ανακάλυψαν ότι το τροποποιημένο $BaCeO_3$ και το τροποποιημένο $SrCeO_3$ εμφανίζουν μια υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Η αγωγιμότητα αυτών των πρωτονιακών αγωγών περοβσκιτικού τύπου ήταν παρόμοια ή λίγο μικρότερη από αυτή των οξειδίων βασισμένων στο οξείδιο του ζιρκονίου σε υψηλές θερμοκρασίες. Σε χαμηλές θερμοκρασίες το $Ba_{0.95}Ce_{0.9}Y_{0.10}O_{3-\delta}$ εμφανίζει την υψηλότερη αγωγιμότητα όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.7. Για πρακτική χρήση, η χημική σταθερότητα αυτού του τύπου οξειδίου αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα επιλογής αυτού του υλικού. Υπό ατμόσφαιρα που περιέχει CO_2 το οξείδιο βασισμένο στο $BaCeO_3$ δεν είναι σταθερό. Οι πιο δημοφιλείς και πολλά υποσχόμενοι ηλεκτρολύτες για χρήση τους σε κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη ενδιάμεσων θερμοκρασιών είναι οι τροποποιημένοι ηλεκτρολύτες του CeO_2 και το τροποποιημένο με σκάνδιο οξείδιο του ζιρκονίου.

Εναλλακτικοί, τροποποιημένοι ηλεκτρολύτες του οξειδίου του δημητρίου προτείνονται για κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη ενδιάμεσων θερμοκρασιών από πολλούς ερευνητές(40),(67),(68), (69). Μια καλή εργασία για την ηλεκτρική αγωγιμότητα και τον μηχανισμό αγωγής σε στερεούς ηλεκτρολύτες βασισμένους στο οξείδιο του δημητρίου έχει πραγματοποιηθεί από τους Inaba et Tagawa(70), Mogensen et al(71) και Steele(72). Το οξείδιο του δημητρίου διαθέτει φθοριτικού τύπου κρυσταλλική δομή όπως και το σταθεροποιημένο οξείδιο του ζιρκονίου. Ασταθή κενά οξυγόνου εισάγονται υποκαθιστώντας το Ce^{4+} με τρισθενή ιόντα σπάνιων γαιών ή δισθενών ιόντων αλκαλικών γαιών. Η υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα παρατηρείται σε διαφορετικές συγκεντρώσεις υποκατάστασης που εξαρτώνται από το είδος του τροποποιητή – περίπου 10mol% για μέταλλα αλκαλικών γαιών και προσθήκη Sm_2O_3 και 4mol% για προσθήκη Y_2O_3. Η εξάρτηση της σύστασης με την ηλεκτρική αγωγιμότητα για το $(CeO_2)_{1-x}(SmO_{1.5})_x$, ακρωνύμιο CSO, παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.8(73).



Σχήμα 3.8.: Εξάρτηση της σύστασης από την ηλεκτρική αγωγιμότητα για το σύστημα $(CeO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$, σε διάφορες θερμοκρασίες (ο)900°C, (Δ) 800°C,(□) 700°C,(●) 600°C,(▲)500°C,και για το (--) $(ZrO_2)_{0.88}(CaO)_{0.12}$ στους 800°C(73).

Η ενέργεια ενεργοποίησης για την ηλεκτρική αγωγιμότητα σε τροποποιημένα συστήματα οξειδίου του δημητρίου μελετήθηκε από τους Faber et al(74). Η ενέργεια ενεργοποίησης εξαρτάται από το υλικό του τροποποιητή και την συγκέντρωσή του. Μια ελάχιστη τιμή παρατηρείται σε μια συγκεκριμένη συγκέντρωση που εξαρτάται από τα κατιόντα του τροποποιητή. Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι υπάρχουν μερικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων του τροποποιητή με τα κενά του οξυγόνου. Οι Kilner και Steele[75] σημείωσαν την σημασία των ατελών ζευγαριών, που σχηματίζονται εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των κενών ανιόντων, $V_o^{\bullet\bullet}$, και των κατιόντων, M_{Ce}', που εισάγονται από αντιδράσεις όπως οι παρακάτω:

$$M_2O_3(CeO_2) \rightarrow 2M_{Ce}' + V_o^{\bullet\bullet} + 3O_o \quad [3.6]$$

και

$$M_{Ce}' + V_o^{\bullet\bullet} \rightarrow \left(M_{Ce}' V_o^{\bullet\bullet}\right) \quad [3.7]$$

Η συνολική ενέργεια ενεργοποίησης (ΔH_T) για ιοντική αγωγή δίνεται από την παρακάτω εξίσωση :

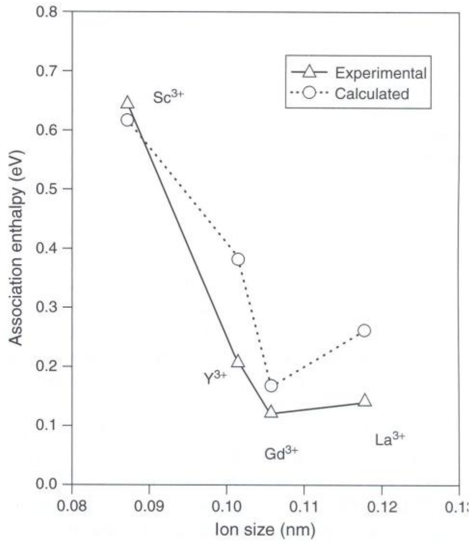
$$\Delta H_T = \Delta H_m + \Delta H_a \quad [3.8]$$

όπου:

ΔH_m είναι η ενθαλπία μετανάστευσης ενός ιόντος οξυγόνου και

ΔH_a είναι η ενέργεια σύνδεσης ενός ατελούς συμπλόκου $(Me_{Ce}' - V_o^{\bullet\bullet})^{\bullet}$.

Οι Kilner και Brook[76] υπέθεσαν ότι η ενέργεια σύνδεσης συμπεριλαμβάνεται σε έναν όρο της ενέργειας τάνυσης, εξαιτίας της αστοχίας ταιριάσματος μεταξύ του υποδοχέα και του τροποποιητή. Η ιδέα αυτή στηρίχτηκε στους υπολογισμούς των ατελών ενεργειών κάμψης από τους Butler et al[77]. Πειραματικές και υπολογιζόμενες τιμές παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.9 και φαίνεται ότι υπάρχει μια πολύ καλή ποσοτική συμφωνία μεταξύ των δυο ομάδων τιμών. Αυτό το μοντέλο πλέον χρησιμοποιείται ευρέως ώστε να βελτιστοποιηθεί η αγωγιμότητα του ιόντος οξυγόνου σε μια ποικιλία στερεών διαλυμάτων οξειδίων. Παρόμοια σχέση βρέθηκε για το σύστημα ZrO_2/M_2O_3. Για την επίτευξη υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες, επιλέγονται συστήματα οξειδίων με χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης για αγωγή.



Σχήμα 3.9.: Υπολογιζόμενες και πειραματικές τιμές ενθαλπίας σύνδεσης κενού ιόντος οξυγόνου σε τροποποιημένο οξείδιο του δημητρίου προς την ιοντική ακτίνα του ιόντος του τροποποιητή[(77)].

Στον Πίνακα 3.1, συνοψίζονται τα δεδομένα της αγωγιμότητας για το τροποποιημένο οξείδιο του δημητρίου. Η υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα βρέθηκε στο $CeO_2Gd_2O_3$ στους 500°C.

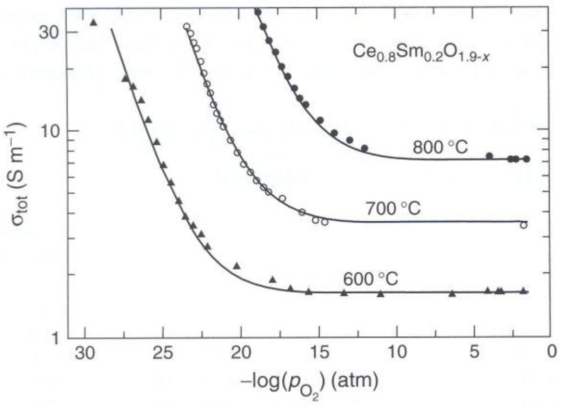
Πίνακας 3.1.: Ηλεκτρική αγωγιμότητα για Ce_2O/M_2O_3[a], a [(77)] ,b [(78)] c [(73)]

M_2O_3	mol%	Conductivity ($S\,cm^{-1}$) 700 °C	Conductivity ($S\,cm^{-1}$) 500 °C	Activation energy for conduction ($kJ\,mol^{-1}$)
Sm_2O_3[b]	10	3.45×10^{-2}	2.9×10^{-3}	68
Gd_2O_3[b]	10	3.62×10^{-2}	3.8×10^{-3}	70
Y_2O_3[c]	5	1.0×10^{-2}	0.21×10^{-3}	95
CaO[b]	5	2.0×10^{-2}	1.5×10^{-3}	80

Οι Godickemeier et al[(78)] αναφέρουν για την απόδοση κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη ότι μέγιστη ηλεκτρική ισχύς μεγαλύτερη από 0.45 $W\cdot cm^{-2}$ στους 800°C και 0.09 $W\cdot cm^{-2}$ στους 600°C επετεύχθη όταν η κυψελίδα είχε στερεό ηλεκτρολύτη $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ πάχους 240 μm, κάθοδο $La_{0.84}Sr_{0.16}CoO_3$ και άνοδο $Ni/Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$. Το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος της κυψελίδας ήταν περίπου 0.8V στους 800°C και 0.98V στους 600°C, που είναι ελαφρώς χαμηλότερες τιμές από αυτές που υπολογίζονται θεωρητικά. Το χαμηλό δυναμικό ανοικτού κυκλώματος είναι αποτέλεσμα της συνεισφοράς της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας στους ηλεκτρολύτες που βασίζονται το οξείδιο του δημητρίου υπό τις αναγωγικές συνθήκες που επικρατούσαν στην συγκεκριμένη κυψελίδα καυσίμου.

Σε χαμηλότερες μερικές πιέσεις οξυγόνου, όπως αυτές που επικρατούν στην πλευρά της ανόδου της κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, το CeO_2 ανάγεται μερικώς[79]. Αυτό οδηγεί σε υπερίσχυση της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας σε ένα μεγάλο μέρος του όγκου του ηλεκτρολύτη που εκτείνεται ως την πλευρά της ανόδου. Οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη που περιέχουν μικτή αγωγή (ιοντική/ηλεκτρονιακή) ηλεκτρολυτών επιδεικνύουν μια μέγιστη απόδοση σε υψηλές πυκνότητες ιοντικού ρεύματος, εξαιτίας μικρής διαρροής ηλεκτρονιακού φορτίου. Σε μικρές πυκνότητες ιοντικού ρεύματος το ηλεκτρονιακό ρεύμα αυξάνεται και η απόδοση μειώνεται.

Οι Godickemeier και Gauckler[80] βελτιστοποίησαν κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη με στερεό ηλεκτρολύτη $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$. Η βελτιστοποίηση περιλάμβανε το πάχος του ηλεκτρολύτη και την ηλεκτροχημική απόδοση των ηλεκτροδίων. Το βέλτιστο πάχος του ηλεκτρολύτη ήταν εξάρτηση της θερμοκρασίας λειτουργίας. Οι ηλεκτρικές αγωγιμότητες του $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ στους 600°C, 700°C, και 800°C παρουσιάζονται συναρτήσει της μερικής πίεσης του οξυγόνου στο Σχήμα 3.10.



Σχήμα 3.10.: Συνολική αγωγιμότητα του $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9-X}$ στους 600°C, 700°C, και 800°C ως συνάρτηση της μερικής πίεσης του οξυγόνου[80] .

Η συνολική ηλεκτρική αγωγιμότητα, σ_{tot}, είναι το άθροισμα των συνεισφορών της ιοντικής αγωγιμότητας (σ_i), της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας (σ_e) και της αγωγιμότητας οπής (σ_h) όπως φαίνεται παρακάτω:

$$\sigma_{tot}=\sigma_i+\sigma_e+\sigma_h \qquad [3.9]$$

Οι μερικές αγωγιμότητες στα οξείδια που βασίζονται στο δημήτριο εκφράζονται σύμφωνα με τον Petterson[81] από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\sigma_i=\sigma_i^o \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \qquad [3.10]$$

$$\sigma_e=\sigma_e^o P_{O_2}^{1/n} \exp\left(-\frac{E_e}{RT}\right) \qquad [3.11]$$

και

$$\sigma_h=\sigma_h^o P_{O_2}^{1/n} \exp\left(-\frac{E_h}{RT}\right) \qquad [3.12]$$

όπου:

P_{O2} η μερική πίεση του οξυγόνου,

σ^o ο προεκθετικός παράγοντας,

E η ενέργεια ενεργοποίησης για την αγωγή,

R η σταθερά των αερίων,

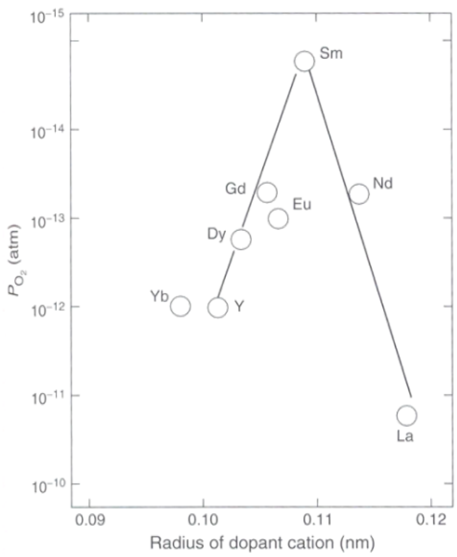
T η απόλυτη θερμοκρασία,

n ο παράγον που καθορίζεται από την κυρίαρχη ατελή δομή.

Σε υψηλή μερική πίεση οξυγόνου, η συνολική ηλεκτρική αγωγιμότητα, σ_{tot}, είναι κυρίαρχα ιοντική, δηλαδή $\sigma_{tot}= \sigma_i$, όταν σε χαμηλή μερική πίεση οξυγόνου, η αγωγιμότητα είναι κυρίως ηλεκτρονιακή, δηλαδή ισχύει $\sigma_{tot}= \sigma_e$. Η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα είναι ανάλογη του $P_{O_2}^{-1/4}$. Η εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από την μερική πίεση του οξυγόνου προϋποθέτει ότι η κυρίαρχη ατελής δομή του $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ είναι όπως φαίνεται παρακάτω:

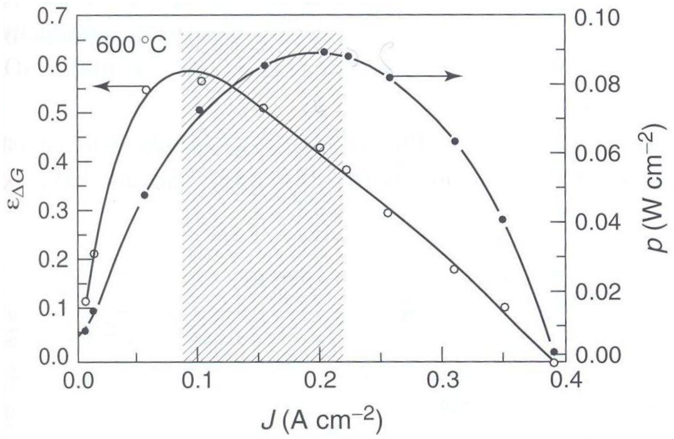
$$O_O=\left(\frac{1}{2}\right)O_2+V_o^{\cdot\cdot}+2e^- \qquad [3.13]$$

Η συνεισφορά της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας στα οξείδια του δημητρίου είναι συνάρτηση του υλικού του τροποποιητή. Η επίδραση του τροποποιητή στην κρίσιμη πίεση του οξυγόνου, P_{O_2}, όταν ισχύει σ_i/σ_t=0.5 στους 800°C απεικονίζεται στο Σχήμα 3.11[71], όπου η P_{O_2} σχεδιάζεται ως προς την ακτίνα του ιόντος του τροποποιητή. Η κρίσιμη πίεση του οξυγόνου εμφανίζεται σε ακτίνα ιόντος τροποποιητή ίση με 0.11nm. Οι Maricle et al[82] αναφέρουν ότι η κρίσιμη πίεση του οξυγόνου μειώνεται περίπου δυο τάξεις μεγέθους όταν το $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ τροποποιείται με 3mol%Pr.



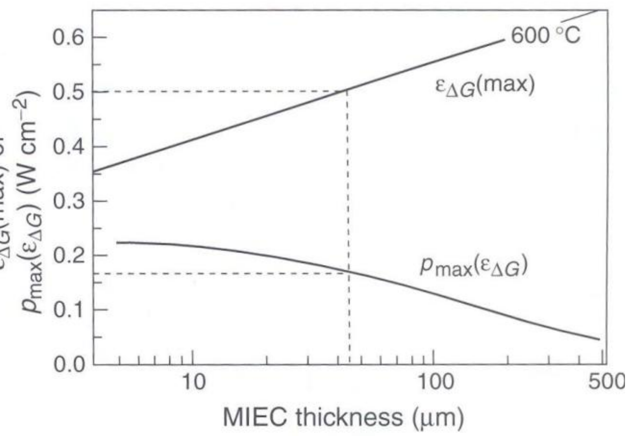
Σχήμα 3.11.: Σχέση μεταξύ της κρίσιμης μερικής πίεσης του οξυγόνου και της ακτίνας του κατιόντος του τροποποιητή του τροποποιημένου οξειδίου του δημητρίου[70].

Ο Godickemeier και Gauckler[80] ανέλυσαν την απόδοση κυψελίδων με ηλεκτρολύτη $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ λαμβάνοντας υπόψη τις υπερτάσεις των ηλεκτροδίων. Η σχέση μεταξύ της συνολικής απόδοσης, που αναφέρεται ως ΔG, και της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας μιας κυψελίδας με πάχος στερεού ηλεκτρολύτη 240μm στους 600°C σε ατμόσφαιρα αέρα και σε υγροποιημένο 9.7%H_2 παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.12. Η μέγιστη απόδοση 60% επιτυγχάνεται με παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας 0.09 $W \cdot cm^{-2}$. Η μέγιστη απόδοση μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, και η μείωση αυτή είναι 57% στους 700°C, και 60% στους 600°C, εξαιτίας της διαρροής ηλεκτρονιακού ρεύματος, ενώ η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα στον ηλεκτρολύτη αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.



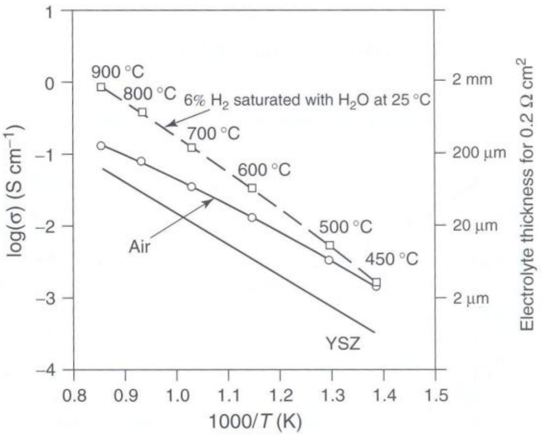
Σχήμα 3.12.: Συνολική απόδοση, $\varepsilon_{\Delta G}$, και παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια κυψελίδας με πάχος στερεού ηλεκτρολύτη 240μm: 600°C, αέρας/$La_{0.84}Sr_{0.16}O_3$/CSO/Ni-$Ce_{0.9}Ca_{0.1}O_{1.9-x}$ /(87.3%Ar + 9.7%H_2 + 3%H_2O)[80].

Η μέγιστη συνολική απόδοση εξαρτάται και από το πάχος του ηλεκτρολύτη. Στο Σχήμα 3.13 παρουσιάζεται η συνάρτηση της μέγιστης συνολικής απόδοσης και της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας στους 600°C με το πάχος του ηλεκτρολύτη. Η μέγιστη απόδοση 50% επιτυγχάνεται σε έναν ηλεκτρολύτη με πάχος 45μm και η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια ανέρχεται στα 0.175 W·cm^{-2}. Οι κυψελίδες καυσίμων στερεού ηλεκτρολύτη με ηλεκτρολύτη $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ θα πρέπει να λειτουργούν σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 600°C για συνολική απόδοση που να υπερβαίνει το 50%.



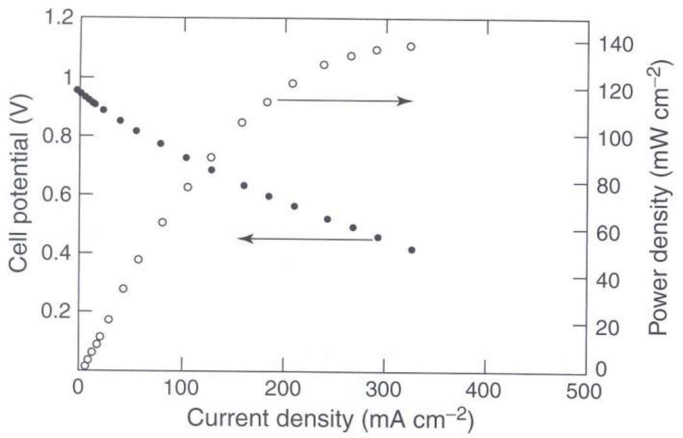
Σχήμα 3.13.: Μέγιστη συνολική απόδοση $\varepsilon_{\Delta G}$, και παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια σε αυτή τη μέγιστη απόδοση σαν συνάρτηση του πάχους του μικτού ιοντικού και ηλεκτρονιακού αγωγού στους 600°C[80].

Κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη βασισμένη σε ηλεκτρολύτη $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (CGO ή SDC) μελετήθηκε στους 500°C από τους Doshi et al[83]. Το Σχήμα 3.14 απεικονίζει την συνολική αγωγιμότητα του $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ σε αέρα και σε υγροποιημένο 6%H_2. Η ιοντική αγωγιμότητα της YSZ παρουσιάζεται συγκριτικά. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε ατμόσφαιρα υδρογόνου, η αγωγιμότητα του $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ είναι σημαντικά υψηλότερη από αυτήν στον αέρα, υποδεικνύοντας μικτή αγωγιμότητα.



Σχήμα 3.14.: Συνολική αγωγιμότητα (σ) του $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ σε αέρα και σε υγροποιημένο 6%H_2. Απεικόνιση του απαιτούμενου πάχους ηλεκτρολύτη για επίτευξη ειδικής επιφανειακής αντίστασης ίσης με 0.2Ω·cm^2 και αντίστοιχες συγκριτικές τιμές για το YSZ[83].

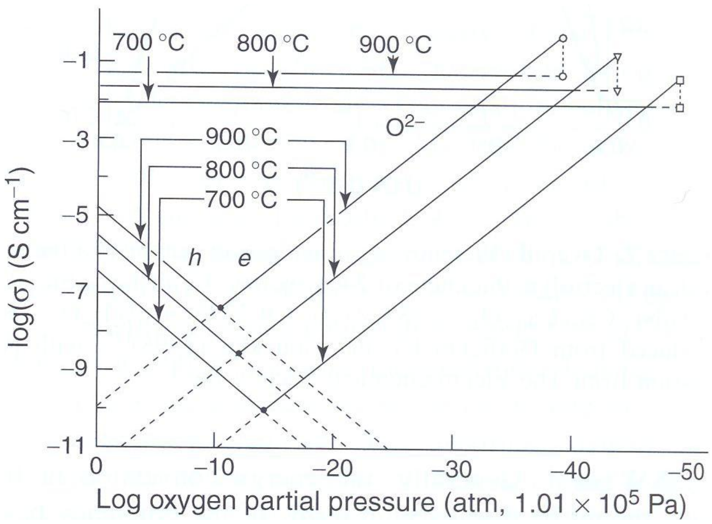
Όμως, καθώς η θερμοκρασία μειώνεται, μετατρέπεται σε έναν ιοντικό αγωγό ακόμη και σε αναγωγικό περιβάλλον, σαν απόδειξη αυτού οι δυο τεμνόμενες γραμμές στο Σχήμα 3.14. Στους 450°C, οι γραμμές τέμνονται, υποδεικνύοντας ότι η συνολική αγωγιμότητα κάτω από τους 450°C είναι κυρίαρχα ιοντική στην ατμόσφαιρα του καυσίμου. Πάνω από τους 450°C, η ιοντική αγωγιμότητα του $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ είναι συνάρτηση των συνθηκών λειτουργίας της κυψελίδας. Σε κυψελίδα καυσίμου η παρουσία μικτών αγωγιμοτήτων ελαττώνεται επειδή η πλευρά της καθόδου εκτίθεται σε μεγαλύτερη μερική πίεση οξυγόνου από ότι η πλευρά του καυσίμου. Όμως, όταν μικτές αγωγιμότητες είναι παρούσες, η διαρροή ηλεκτρονακού ρεύματος αυξάνεται όταν το πάχος του ηλεκτρολύτη μειώνεται, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.13. Το πάχος του στερεού ηλεκτρολύτη υπολογίζεται θεωρώντας μια ελάχιστη απαίτηση 0.2Ω·cm^{-2} για την απόδοση του ηλεκτρολύτη, το οποίο εμφανίζεται στον κάθετο δεξιό άξονα στο Σχήμα 3.14 . Η τιμή της αντίστασης 0.2Ω·cm^{-2} αντιστοιχεί σε απώλεια 0.1V εξαιτίας της αντίστασης του ηλεκτρολύτη στα 0.5A·cm^{-2}, όπου το δυναμικό της κυψελίδας είναι 0.7V, ώστε να διατηρηθεί η συνολική απόδοση της ενέργειας σε τιμή μεγαλύτερη από 50%. Οι υπερτάσεις της ανόδου και της καθόδου και η αντίσταση του ηλεκτρολύτη συνεισφέρουν στην πτώση του δυναμικού της κυψελίδας. Από το Σχήμα 3.14 φαίνεται ότι το πάχος του ηλεκτρολύτη $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ που απαιτείται είναι 10μm στους 500°C. Στο Σχήμα 3.15 παρουσιάζεται κυψελίδα που παρασκευάστηκε από τους Doshi et al με κεραμομεταλλική πάστα ανόδου Ni/$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ και με κάθοδο που αναπτύχθηκε στο Argonne National Laboratory των ΗΠΑ. Η συνολική αντίσταση της κυψελίδας, συμπεριλαμβανομένων των υπερτάσεων ηλεκτροδίων και για τα δυο ηλεκτρόδια, ήταν 1.3Ω·cm^{-2}, η αντίσταση του ηλεκτρολύτη 0.7Ω·cm^{-2} και η αντίσταση της καθόδου 0.6Ω·cm^{-2} όταν η απώλεια από την άνοδο ήταν αμελητέα. Το δυναμικό της κυψελίδας καυσίμου των 0.7V επιτυγχάνεται στα 150mA·cm^{-2} και η μέγιστη πυκνότητα ηλεκτρικής ενέργειας ήταν 140mW·cm^{-2}. Η πυκνότητα ηλεκτρικής ενέργειας που επιτυγχάνεται είναι ελαφρώς χαμηλότερη από αυτήν που ήταν ο στόχος (500mA·cm^{-2} στα 0.7V).



Σχήμα 3.15.: Απόδοση κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη στηριγμένη σε άνοδο $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ και κάθοδο $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ στους 500°C[83].

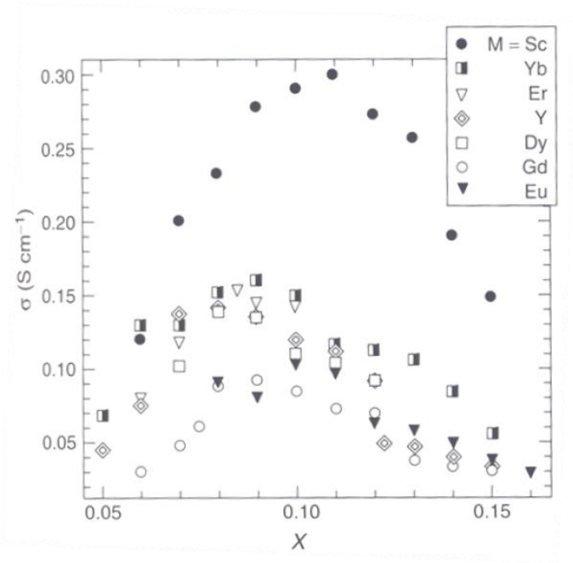
Μια διαφορετική αντιμετώπιση για τον ηλεκτρολύτη βασισμένο στο οξείδιο του δημητρίου είναι να χρησιμοποιηθεί ένας ηλεκτρολύτης δυο στρωμάτων με YSZ. Οι Tasi και Barnett[84] ανέπτυξαν έναν ηλεκτρολύτη που αποτελείται από στρώμα πάχους 4 – 8μm τροποποιημένου οξειδίου του δημητρίου με Y_2O_3, ακρωνύμιο CYO, και ένα στρώμα πάχους 1 – 1.5μm YSZ στην πλευρά του καυσίμου. Οι κυψελίδες κατασκευάζονται με την εναπόθεση πάνω σε ένα υπόστρωμα $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$. Πυκνότητα ρεύματος $210mW\cdot cm^{-2}$ επιτυγχάνεται στους 600°C. Όταν η πυκνότητα ρεύματος στους 500 – 600°C ήταν μεγαλύτερη από προηγούμενες μελέτες, τα δυναμικά ανοικτού κυκλώματος και οι πυκνότητες ρεύματος μειώνονται σε θερμοκρασίες T≥600°C για τα περισσότερα αναγωγικά μίγματα καυσίμου που μελετήθηκαν. Θεωρήθηκε επομένως πως το λεπτό στρώμα του YSZ δεν ήταν ικανοποιητικά συμπαγές ώστε να εμποδίσει εντελώς την ηλεκτρονιακή αγωγή του CYO.

Επίσης, τα οξείδια βασισμένα στο ζιρκόνιο είναι υποψήφιοι ηλεκτρολύτες και σε κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη ενδιάμεσων θερμοκρασιών. Υπό τυπικές μερικές πιέσεις οξυγόνου (0.21 – 10^{-20}atm), η ηλεκτρονική αγωγιμότητα (ηλεκτρόνιο και οπή) είναι αμελητέα σε σύγκριση με την ιοντική αγωγιμότητα. Σε πολύ χαμηλές ατμόσφαιρες οξυγόνου, η ηλεκτρονική αγωγιμότητα μετατρέπεται σημαντικά και η συνολική αγωγιμότητα αρχίζει να αυξάνεται με αύξηση της μερικής πίεσης του οξυγόνου(57). Η μερική πίεση του οξυγόνου όπου η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα μετατρέπεται σημαντικά, είναι μεγαλύτερη σε υψηλότερες θερμοκρασίες όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.16. Στους 700°C η συνεισφορά της ηλεκτρονικής αγωγιμότητας στην ιοντική αγωγιμότητα είναι μικρότερη από 10^{-5}% υπό τις συνθήκες που λειτουργεί η κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη.



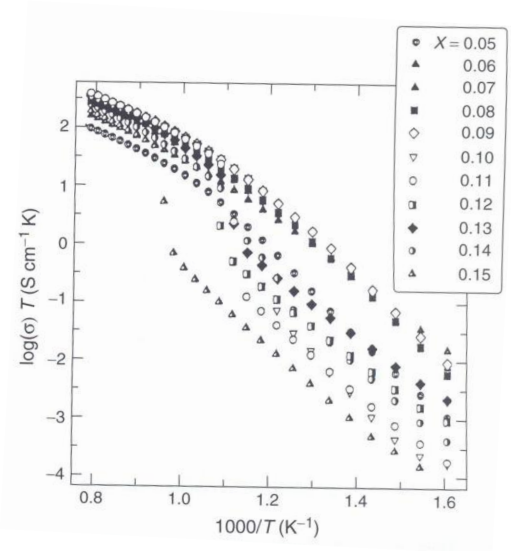
Σχήμα 3.16.: Αγωγιμότητα του $Zr_{0.9}Y_{0.2}O_{2.1}$ σαν συνάρτηση της μερικής πίεσης οξυγόνου(43).

Πολλές αναφορές στην μελέτη αγωγιμότητας για τα στερεά διαλύματα βασισμένα στο οξείδιο του ζιρκονίου με κατιόντα παρόμοιου σθένους έχουν δημοσιευτεί τις τελευταίες δεκαετίες[(42), (43)]. Τα αποτελέσματα αυτών δηλώνουν ότι η ιοντική αγωγιμότητα του τροποποιημένου οξειδίου του ζιρκονίου εξαρτάται από την συγκέντρωση, το σθένος και το μέγεθος του ιόντος του κατιόντος τροποποιητή. Για κάποιο διάστημα ήταν γνωστό ότι στα διαγράμματα των ισόθερμων της ιοντικής αγωγιμότητας του τροποποιημένου οξειδίου του ζιρκονίου υπήρχε ένα μέγιστο για μια συγκέντρωση τροποποιητή. Το μέγιστο βρίσκεται στην περιοχή του ορίου της κυβικής φάσης που το ζιρκόνιο βρίσκεται σε αφθονία[(85)]. Οι Arachi et al[(64)] ανέλυσαν το αποτέλεσμα του τροποποιητή στην αγωγιμότητα του ZrO_2/Ln_2O_3 (Ln=Sc^{3+}, Yb^{3+}, Er^{3+}, Y^{3+}, Dy^{3+}, Gd^{3+}, Eu^{3+}). Στο Σχήμα 3.17 , παρουσιάζεται η αγωγιμότητα σε σχέση με την συγκέντρωση του τροποποιητή στους 1000°C για το ZrO_2/Ln_2O_3. Μέγιστη αγωγιμότητα παρουσιάζεται για όλα τα συστήματα κοντά στο χαμηλότερο όριο των περιοχών που προσομοιάζουν στην φθοριτική φάση (περίπου 8mol%). Το υλικό του τροποποιητή Sc^{3+}, το οποίο έχει την πιο κοντινή ιοντική ακτίνα με το ιόν υποδοχής, Zr^{4+}, επιδεικνύει την μεγαλύτερη αγωγιμότητα. Παρόμοια αποτελέσματα λαμβάνονται για το σύστημα CeO_2/Ln_2O_3, όταν αυτό τροποποιείται με υλικό τροποποιητή Sm^{3+} ή Gd^{3+}, που έχει τις πιο κοντινές ιοντικές ακτίνες με το ιόν υποδοχής, Ce^{4+}, εμφανίζοντας την μεγαλύτερη αγωγιμότητα.



Σχήμα 3.17.: Εξάρτηση της αγωγιμότητας σε σχέση με την συγκέντρωση του τροποποιητή στους 1000°C για το ZrO_2/Ln_2O_3[(64)].

Η εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του συστήματος ZrO_2/Sc_2O_3 από την θερμοκρασία φαίνεται στο Σχήμα 3.18. Σε αυτό το σύστημα μια απότομη αλλαγή της αγωγιμότητας παρατηρείται στους 600°C για το Sc_2O_3 με συστάσεις πάνω από 0.9mol%. Αυτή η απότομη αλλαγή της αγωγιμότητας αντιστοιχεί στην μετατροπή φάσης από την ρομβοεδρική στην κυβική φάση. Η κυβική φάση σταθεροποιείται σε θερμοκρασία δωματίου με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων CeO_2(86) ή Al_2O_3(87). Το ScSZ είναι γνωστό πως έχει μεγαλύτερη αγωγιμότητα από το YSZ. Όμως, η σταθερότητα λειτουργίας αυτού του συστήματος δεν έχει ακόμη διευκρινιστεί. Το ScSZ έχει αναφερθεί ότι παρουσιάζει επίδραση γήρανσης στην ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία(88). Η ηλεκτρική αγωγιμότητα αλλάζει με την περίοδο ανόπτησης στους 1000°C στο σύστημα ZrO_2/Sc_2O_3 που μελετάται από τους Yamamoto et al(89). Η αλλαγή της αγωγιμότητας εξαρτάται από την συγκέντρωση του τροποποιητή. Το ScSZ με 8mol% Sc_2O_3 εμφανίζει σημαντικό αποτέλεσμα γήρανσης σε ανόπτηση στους 1000°C. Η αγωγιμότητα με τιμή $0.3 S\cdot cm^{-1}$ στους 1000°C καθώς πυροσυσσωματώνεται μειώνεται σε $0.12 S\cdot cm^{-1}$ μετά από γήρανση στους 1000°C για 1000 ώρες. Η τιμή της αγωγιμότητας είναι συγκρίσιμη με αυτή του ZrO_2 με 9mol% Y_2O_3 μετά από γήρανση για 1000 ώρες. Από την άλλη πλευρά, το ScSZ με 11 mol% Sc_2O_3 (11ScSZ) δεν εμφανίζει επίδραση γήρανσης ακόμα και μετά από γήρανση στους 1000°C για περισσότερες από 6000 ώρες. Σε χαμηλότερη θερμοκρασία, όπως στους 800°C, καμία επίδραση γήρανσης δεν εμφανίζεται στο 11ScSZ. Όμως, το 11ScSZ εμφανίζει μεταβολή φάσης στους 600°C και μια μικρή μεταβολή όγκου λόγω αυτής της μεταβολής φάσης. Καθώς η κυβική φάση του 11ScSZ σταθεροποιείται από την προσθήκη ποσοτήτων Al_2O_3 (ή CeO_2), είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί σαν υλικό σταθεροποίησης το Al_2O_3 (ή το CeO_2) στον ηλεκτρολύτη 11ScSZ στις κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη. Η αγωγιμότητα του σταθεροποιημένου ScSZ είναι ελαφρώς χαμηλότερη από αυτή του μη σταθεροποιημένου ScSZ. Παρόμοια αποτελέσματα γήρανσης έχουν παρατηρηθεί σε ιοντικούς αγωγούς οξειδίων βασισμένων στο οξείδιο του ζιρκονίου.



Σχήμα 3.18.: Εξάρτηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας για το $(ZrO_2)_{1-X}(Sc_2O_3)_X$ από την θερμοκρασία[64].

Στον Πίνακα 3.2 συνοψίζεται η αλλαγή της αγωγιμότητας στο σύστημα ZrO_2/M_2O_3 μετά την διαδικασία της γήρανσης. Υψηλή αντοχή και ανθεκτικότητα ηλεκτρολύτη είναι επιθυμητές όπως και η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, ειδικά σε επίπεδες διαμορφώσεις κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη. Οι δυνάμεις κάμψης των ηλεκτρολυτών βασισμένων στο ZrO_2 παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2 σε σχέση με τους συντελεστές θερμικής διαστολής. Το ScSZ εμφανίζει άριστες μηχανικές ιδιότητες, όπως και το YSZ. Εξαιτίας της υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας, της σταθερότητας φάσης και των άριστων μηχανικών ιδιοτήτων το 11ScSZ με 1wt% Al_2O_3 συνιστάται για κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη ενδιάμεσων θερμοκρασιών.

Πίνακας 3.2.: Επίδραση της γήρανσης στην ηλεκτρική αγωγιμότητα, δυνάμεις κάμψης και συντελεστές θερμικής διαστολής για το ZrO_2/M_2O_3. a) μετά από γήρανση στους 1000°C για 1000h, b). 11ScSZ με 1wt% Al_2O_3.

M_2O_3	mol%	Conductivity at 1000 °C ($S\,cm^{-1}$)		Bending strength (MPa)	Thermal expansion coefficient ($10^{-6}\,K^{-1}$)
		As sintered	After aging[a]		
Y_2O_3	3	0.056	0.050	1200	10.8
	8	0.13	0.09	279	10.5
	9	0.13	0.12		
Yb_2O_3	3	0.063	0.04		
	8	0.20	0.15		
	10	0.15	0.15		
Sc_2O_3	2.9	0.09	0.063		
	8	0.30	0.012	275	10.7
	11	0.30	0.30	255	10.0
	12	0.26	0.29		
	11[b]	0.26	0.26	250	

3.2. Ηλεκτροδιακά Υλικά Κυψελίδων Καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη

3.2.1. Απαιτήσεις Ηλεκτροδιακών Υλικών

Όπως αναφέραμε οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη αποτελούνται από στερεά συστατικά, όπου η αντίσταση στην επαφή της διεπιφάνειας αυτών των συστατικών είναι ένα από τα πιο σημαντικά τεχνολογικά ζητήματα. Η επίτευξη καλής επαφής ανάμεσα σε ανόμοια στερεά υλικά, είναι βασική για την σύνδεση δυο υλικών με ένα χημικά δυνατό τρόπο μέσω θερμικής επεξεργασίας σε υψηλή θερμοκρασία ή μέσω φυσικής ενεργοποίησης με ξηρές διεργασίες. Όμως, κατά τη διάρκεια τέτοιων διεργασιών παρασκευής χημικές αντιδράσεις ή φαινόμενα διάχυσης συμβαίνουν κατά μήκος της διεπιφάνειας. Για αυτό, η χημική σταθερότητα, η μορφολογική σταθερότητα και η σταθερότητα σύνθεσης θα πρέπει να εξετάζονται προσεκτικά όταν επιλέγονται τα υλικά και οι σχετιζόμενες με αυτά τεχνικές παρασκευής. Επίσης, ο αριθμός σθένους ή η σταθερότητα του σθένους είναι σημαντικές παράμετροι στην επιλογή τέτοιων υλικών.

Στις κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, η μείωση των απωλειών λόγω υπερτάσεων είναι ο βασικός στόχος για την επίτευξη της μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική ενέργεια με σημαντικά υψηλή απόδοση. Ανάμεσα σε διάφορους τύπους κυψελίδων καυσίμου, οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, λειτουργώντας σε υψηλές θερμοκρασίες, γενικά έχουν τα λιγότερα προβλήματα με τον ρυθμό της ηλεκτροδιακής αντίδρασης και έχουν μια ευρύτερη γκάμα όσον αφορά την επιλογή των υλικών ηλεκτροδίου. Αυτό όμως, δεν είναι εντελώς αληθές. Στην πραγματικότητα, μόνο ένας περιορισμένος αριθμός υποψήφιων υλικών είναι γνωστό ότι τελικά ανταποκρίνεται στις παρακάτω απαιτήσεις για την επιλογή του ως ηλεκτρόδιο κυψελίδας καυσίμου[38].

1. Καταλυτική ενεργότητα. Το ηλεκτρόδιο θα πρέπει να καταλύει τις ηλεκτροχημικές και χημικές αντιδράσεις. Δηλαδή, το ηλεκτρόδιο της καθόδου την διάσταση του οξυγόνου και τις αντιδράσεις ενσωμάτωσης, ενώ το ανοδικό ηλεκτρόδιο την ηλεκτροχημική οξείδωση του H_2 ή του

CO (ή των C_nH_m, C, και άλλων) και τις διεργασίες επεξεργασίας των καυσίμων όπως για παράδειγμα η αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό ή διοξείδιο του άνθρακα.

2. Ηλεκτρονιακή (και κατά προτίμηση ιοντική) αγωγιμότητα. Ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα υψηλότερη από 10 $S \cdot cm^{-1}$ απαιτείται για την ικανοποιητική ιοντική και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα και προτιμάται ώστε να χρησιμοποιηθεί ολόκληρη η επιφάνεια του ηλεκτροδίου σαν ένα ενεργό κέντρο για την αντίδραση.
3. Χημική σταθερότητα και συνοχή. Το υλικό θα πρέπει να διατηρεί τις αρχικές του ιδιότητες κατά την επαφή του με τον ηλεκτρολύτη και τις συνδέσεις. Θα πρέπει να είναι περισσότερο θερμοδυναμικά σταθερό από ότι κινητικά, για την αξιοπιστία του σε μακρόχρονη λειτουργία.
4. Υψηλή μορφολογικά σταθερότητα. Συσσωμάτωση των σωματιδίων του κατά τη διάρκεια λειτουργίας οδηγεί σε μείωση των ενεργών κέντρων για την πραγματοποίηση της αντίδρασης. Η διάχυση του κατιόντος θα πρέπει να είναι αρκετά περιορισμένη ώστε να διατηρηθεί η αρχική του μικροδομή στο χρόνο.
5. Μηχανική συνοχή με τα άλλα υλικά. Αστοχία λόγω θερμικής διαστολής μπορεί να προκαλέσει την καταστροφή της κυψελίδας κατά την έναρξη ή το πέρας της λειτουργίας της. Η ιδιότητα της μηχανικής συνοχής με τα άλλα υλικά είναι ιδιαίτερα σημαντική όταν ο ηλεκτρολύτης είναι στηριγμένος σε ένα από τα δυο ηλεκτρόδια(57).
6. Χαμηλό κόστος. Αντίθετα με το PAFC ή PEFC, υψηλό κόστος ευγενών μετάλλων για καταλύτες δεν είναι απαραίτητο στο SOFC. Όμως, η μείωση του κόστους των υλικών είναι ακόμα ένα από τα πιο σημαντικά προβλήματα των κυψελίδων καυσίμου. Συγκεκριμένα, όταν το ηλεκτρόδιο σχεδιάζεται να στηρίζει ένα λεπτό δισκίο ηλεκτρολύτη, η επιλογή ενός κατάλληλου φορέα μπορεί να συνεπάγεται υψηλό κόστος.

Αξίζει να σημειωθεί επίσης στο σημείο αυτό, πως όταν επιλέγονται τα υλικά και κατασκευάζονται οι κυψελίδες, το ταίριασμα της μεταβολής του όγκου είναι σημαντικό ώστε να μειωθούν οι θερμικές και οι μηχανικές τάσεις. Ο όγκος και η διαστολή αυτού συνήθως δεν αποτελούν κρίσιμες παραμέτρους σε μικρές ποσότητες συστατικών. Αντίθετα, όταν συμβαίνει τροποποίηση ή ανάμιξη με ένα αξιοσημείωτο ποσό κάποιου συστατικού τότε είναι σημαντική η διαστολή του όγκου. Η μεταβολή του όγκου εξαιτίας της μετατροπής της κρυσταλλικής δομής και η εξάρτηση από το υλικό τροποποίησης θα πρέπει να είναι γνωστά. Με έναν παρόμοιο τρόπο, οι όγκοι των υλικών μπορούν να αλλάξουν με την μεταβολή της ισορροπίας οξειδοαναγωγής μεταβάλλοντας το δυναμικό του οξυγόνου. Για παράδειγμα, μια μεγάλη μεταβολή όγκου παρατηρείται όταν οξείδιο του δημητρίου τροποποιημένο με σπάνια γαία, $(Ce, Ln)O_2$ ανάγεται ώστε να έχει ένα μεγάλο αριθμό ιόντων Ce^{3+}. Αυτό συνήθως ονομάζεται χημική διαστολή όγκου.

3.2.2. Καθοδικό Υλικό

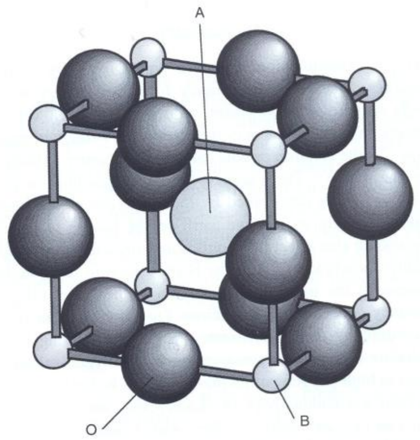
Ως τώρα, ποικίλα ευγενή μέταλλα και οξείδια έχουν μελετηθεί σαν υποψήφια ηλεκτρόδια για κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη. Αρχικά οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη χρησιμοποιούσαν ως καθοδικό υλικό ευγενή μέταλλα, όπως ο λευκόχρυσος. Ο λευκόχρυσος είναι ένα από τα πιο δημοφιλή ηλεκτρόδια και για την κάθοδο αλλά και την άνοδο. Χρησιμοποιείται σε εμπορικά ηλεκτρόδια για αισθητήρες οξυγόνου. Όμως, για ηλεκτρόδια σε κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη η χρήση του περιορίζεται στην βασική έρευνα λόγω της υψηλής τιμής του. Ο χρυσός είναι λιγότερο ενεργός από ότι ο λευκόχρυσος σαν καταλύτης. Αν και, ο άργυρος έχει υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα σαν ηλεκτρόδιο οξυγόνου, το σημείο τήξης του είναι οι 961°C, επομένως το θερμοκρασιακό εύρος του δεν είναι ικανοποιητικό ώστε να τεθεί σε πρακτική εφαρμογή σε κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη.

Διάφορα οξείδια έχουν επίσης μελετηθεί σαν ηλεκτρόδια. Στις αρχές του 1990 προτάθηκαν τα υλικά $LaMnO_3$, $LaFeO_3$,και $LaCoO_3$[43] καθώς και άλλα, με το ένα μέρος από το La να υποκαθίσταται από μια αλκαλική γαία όπως το Ca ή το Sr και αποδείχτηκε ότι είναι άριστα υποψήφια καθοδικά υλικά. Πρακτικά, το $(La,Sr)CoO_3$ επιδεικνύει υψηλή μικτή ηλεκτρονιακή και ιοντική αγωγιμότητα, και υψηλή καταλυτική ενεργότητα στην αναγωγή του οξυγόνου[90].Δυστυχώς όμως, το $LaCoO_3$ και το $LaFeO_3$ ανακαλύφθηκε ότι αντιδρούν με την YSZ και σχηματίζουν λιγότερο αγώγιμες ενώσεις, όπως είναι το $La_2Zr_2O_7$ και το $SrZrO_3$. Τελικά, το $(La,Sr)MnO_3$ θεωρείται το καλύτερο καθοδικό υλικό το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί μαζί με τον ηλεκτρολύτη YSZ σε υψηλές θερμοκρασίες.

Οι ιδιότητες των περοβσκιτών τύπου $LaMnO_3$ που τους προσδίδουν τα ιδιαίτερα, μοναδικά χαρακτηριστικά για να αποτελούν καθοδικά υλικά σε κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη είναι η κρυσταλλική τους δομή, το μη στοιχειομετρικό οξυγόνο, η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η ιοντική αγωγιμότητα του οξειδίου $La_{1-X}Sr_XMnO_3$, η θερμοχημική συμβατότητα και η μορφολογική σταθερότητα του καθοδικού ηλεκτροδίου με τον στερεό ηλεκτρολύτη. Οι ιδιότητες αυτές αναλύονται στην συνέχεια.

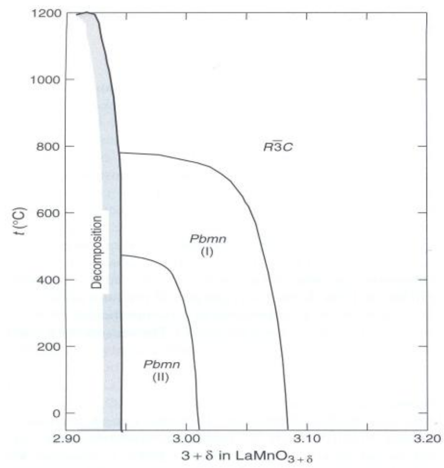
3.2.2.1. Κρυσταλλική δομή περοβσκιτικού καθοδικού υλικού

Η ένωση $(La,AE)MnO_3$ (AE=Sr,Ca) όπου το AE είναι αλκαλική γαία έχει δομή περοβσκιτικού τύπου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.19. Το λανθάνιο και τα ιόντα της αλκαλικής γαίας τοποθετούνται πάνω σε ένα «A - κέντρο» που περιστοιχίζεται από 12 ιόντα οξυγόνου. Το ιόν του μαγγανίου βρίσκεται πάνω σε ένα «B - κέντρο», το κέντρο ενός οκτάεδρου με ιόντα οξυγόνου, το οποίο συνδέεται στις τρεις διαστάσεις συνεισφέροντας τις γωνίες. Η συμμετρία του πλέγματος του $(La,AE)MnO_3$ τροποποιείται με την συγκέντρωση του ενισχυτή και την θερμοκρασία [91].



Σχήμα 3.19.: Δομή περοβσκιτικού τύπου ABO_3.

Η κρυσταλλική δομή του $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ που παρατηρείται με in situ X-ray ανάλυση σε υψηλή θερμοκρασία έχει κυβική συμμετρία (Pm3m) στους 1000°C, σε εύρος μερικής πίεσης οξυγόνου από 10^{-4} bar έως 1bar. Όμως, μετατρέπεται σε ρομβοεδρική δομή (R3C>) όταν ψύχεται στους 900°C. Η μεταβολή λόγω θερμοκρασίας εξαρτάται ελαφρώς από την μερική πίεση του οξυγόνου. Σε ένα αναγωγικό αέριο ($p(H_2)/p(H_2O)=1/0.061$), η κυβική δομή διατηρείται έως και τους 700°C. Χωρίς να ενισχυθεί με Sr, το $LaMnO_3$ έχει ρομβοεδρική δομή (R3C>) σε υψηλή μερική πίεση οξυγόνου. Μεταβάλλεται σε ορθορομβική δομή (Pbnm) με την μείωση της θερμοκρασίας και της μερικής πίεσης του οξυγόνου. Η εκτιμούμενη φάση των ορίων σχεδιάζεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και του περιεχομένου οξυγόνου στο Σχήμα 3.20.



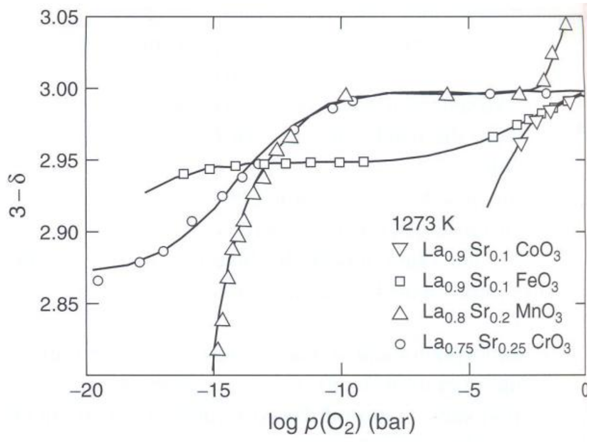
Σχήμα 3.20.: Κρυσταλλική δομή του $LaMnO_{3+\delta}$ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας και του περιεχόμενου οξυγόνου 3+δ όπως υπολογίζεται από τους Mizusaki et al[91].

3.2.2.2. Μη στοιχιομετρικό οξυγόνο (oxygen nonstoichiometry)

Το μη στοιχιομετρικό οξυγόνο είναι μια τυπική ιδιότητα των περοβσκιτών. Εφόσον, η ενέργεια σχηματισμού κενών οξυγόνου δεν είναι μεγάλη στην δομή του περοβσκίτη, η αναγωγή του κατιόντος συμβαίνει κατά τον σχηματισμό κενών οξυγόνου, αφού το ηλεκτρόνιο ή η οπή μπορεί να βρίσκεται ελεύθερο ή παγιδευμένο πάνω στο κατιόν. Η σταθερά σχηματισμού κενού καθορίζεται κυρίως από τις ιδιότητες του κατιόντος του Β-κέντρου.

Η συγκέντρωση των κενών οξυγόνου σε ποικιλία περοβσκιτών που περιέχουν La μετριέται μέσω της θερμοβαρυτικής μεθόδου (Σχήμα 3.20).

Ανάμεσα σε αυτούς του περοβσκίτες, το κοβάλτιο είναι πιο εύκολο να αναχθεί και να σχηματίσει κενά οξυγόνου ακόμα και σε υψηλή μερική πίεση οξυγόνου. Αυτό οφείλεται στην υψηλή αγωγιμότητα του οξυγόνου του (La,Sr)CoO_3, αφού το ιόν του οξειδίου μπορεί να μεταναστεύσει εύκολα μέσω των κενών κέντρων. Σε αντίθεση, το χρώμιο είναι «σκληρό» ή σταθερό, έτσι ώστε να είναι κατάλληλο μόνο για χρήση του σε συνδέσεις στις κυψελίδες καυσίμου στερεού καταλύτη. Το $LaMnO_3$ επιδεικνύει μέση σταθερότητα ανάμεσα σε αυτά τα περοβσκιτικά υλικά. Ανάμεσα στα οξείδια περοβσκιτικού τύπου, το πιο αξιοσημείωτο τυπικό χαρακτηριστικό του μαγγανίου είναι ότι μπορεί να έχει περίσσεια μη στοιχειομετρικού οξυγόνου.

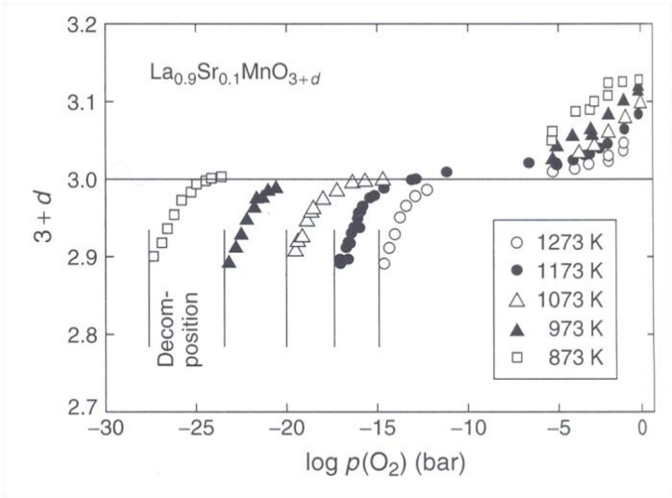


Σχήμα 3.21.: Μη στοιχειομετρικό οξυγόνο των περοβσκιτών $LaMO_{3-\delta}$.

Το Σχήμα 3.22 δείχνει την εξάρτηση της μερικής πίεσης του οξυγόνου από το μη στοιχιομετρικό οξυγόνο στην χημική ένωση $La_{1-\chi}Sr_{\chi}MnO_{3+\delta}$ στους 1273K [92]. Πλήρης κάλυψη οξυγόνου, όπως συγκέντρωση οξυγόνου 3.0, επιτυγχάνεται με περίσσεια σε περιοχή υψηλής μερικής πίεσης οξυγόνου όταν η υποκατάσταση του Sr, χ, είναι μικρότερη από 0.3. Με ανάλυση περίθλασης νετρονίων[93] και πιο πρόσφατα με ισοθερμική μέτρηση της θερμικής διαστολής [94] έχει ανακαλυφθεί ότι η περίσσεια της συγκέντρωσης του οξυγόνου οφείλεται στο σχηματισμό κενών κατιόντος περισσότερο από ότι στη μετανάστευση του οξυγόνου μέσω των διάκενων. Όταν η περίσσεια του οξυγόνου ενσωματώνεται στο πλέγμα, σχηματίζεται ένα νέο πλέγμα με ένα κενό κατιόντος. Τα κενά κατιόντος είναι πιθανά να σχηματιστούν πάνω:

(1) και στα δύο κέντρα, Α-κέντρο και Β-κέντρο, στην ίδια αναλογία, ή

(2) μόνο στο Α-κέντρο.



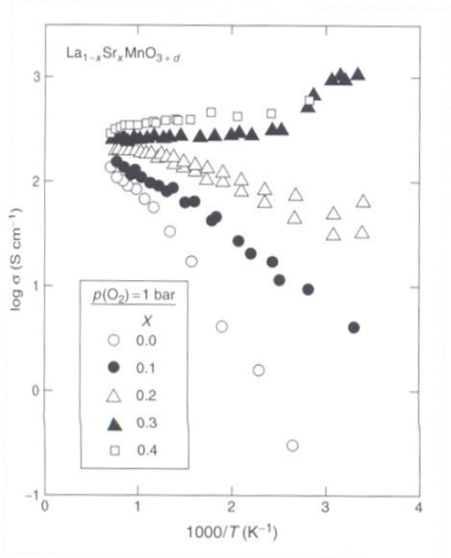
Σχήμα 3.22.: Συνάρτηση της μερικής πίεσης του οξυγόνου με το μη στοιχειμετρικό οξυγόνο στον $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_{3+\delta}$[92].

Στην δεύτερη περίπτωση, το αποκλεισμένο κατιόν Α-κέντρου μπορεί να καταλάβει το Β-κέντρο ή να καθιζήσει ως μια δεύτερη φάση. Από την πλευρά της ενέργειας πλέγματος, το κενό Β-κέντρου δεν είναι πιθανό να παραμείνει σταθερό στην δομή του περοβσικτικού τύπου. Αν και, άμεση απόδειξη άλλης περίπτωσης δεν έχει παρουσιαστεί, τα πειραματικά δεδομένα πάνω στο μη στοιχιομετρικό οξυγόνο έχουν αναλυθεί πολύ καλά άσχετα με τη θέση των κενών των κατιόντων[95].

Είναι επίσης γνωστό ότι ο λόγος La/Mn μπορεί να ποικίλει σε ένα πλέγμα $LaMnO_3$. Όταν αυτό γράφεται σαν $La_{1-y}MnO_3$ η τιμή του y μπορεί να ποικίλει πάνω από την τιμή 0.11 σε αέρα στους περίπου 1273K. Η περίσσεια του μη στοιχιομετρικού οξυγόνου γίνεται μικρότερη όταν ενισχύεται με Sr και προσεγγίζει την τιμή μηδέν όταν η υποκατάσταση του Sr υπερβαίνει το 0.3.

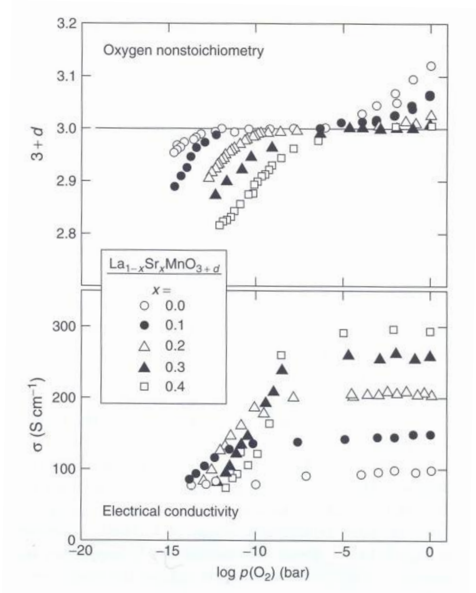
3.2.2.3. Ηλεκτρική αγωγιμότητα του $La_{1-\chi}Sr_{\chi}MnO_3$

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του $La_{1-\chi}Sr_{\chi}MnO_3$ σε οξυγόνο 1bar αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του Sr. Η θερμοκρασιακή επίδραση στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του $La_{1-\chi}Sr_{\chi}MnO_3$ μετατρέπεται από θετική σε αρνητική περίπου στην τιμή χ=0.3 (Σχήμα 3.23). Στο χ=0.3, η αγωγιμότητα σε αέρα είναι 250 $S \cdot cm^{-1}$.



Σχήμα 3.23.: Θερμοκρασιακή επίδραση στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ σε πίεση οξυγόνου 1bar[95].

Η αγωγιμότητα είναι ανεξάρτητη της μερικής πίεσης του οξυγόνου από το 1bar έως τα 10^{-7} bar στους 1273K, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.24, παρά του ότι η περίσσεια του μη στοιχειομετρικού οξυγόνου ποικίλει ανάλογα με την περιοχή. Επιπρόσθετη αναγωγή οδηγεί σε μείωση της αγωγιμότητας. Αυτό αντιστοιχεί στον σχηματισμό κενών οξυγόνου και στην αναγωγή του Mn.



Σχήμα 3.24.: Μη στοιχειομετρικό οξυγόνο και ηλεκτρική αγωγιμότητα του (La,Sr)MnO_3 στους 1273K[95].

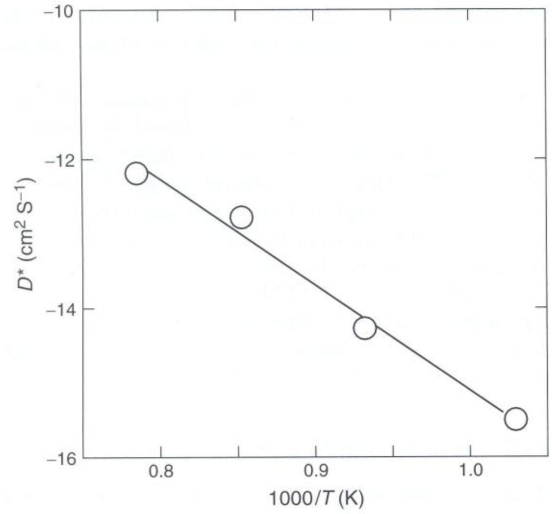
Η εξάρτηση της μερικής πίεσης του οξυγόνου από το μη στοιχειομετρικό οξυγόνο έχει επεξηγηθεί από την εισαγωγή ενός κενού οξυγόνου στο μέταλλο και στην ατέλεια του συμπλόκου ‹Mn_{Mn}'- $V^{\bullet\bullet}_O$-Mn_{Mn}'›[96],[97]. Πρόσφατη ανάλυση, όμως, έχει επεξηγήσει τα πειραματικά αποτελέσματα (μη στοιχειομετρία, ηλεκτρική αγωγιμότητα, και θερμική ενέργεια) λαμβάνοντας υπόψη όχι την ατέλεια του συμπλόκου αλλά την μετατροπή του Mn^{3+} σε Mn^{4+} και Mn^{2+} με ένα μικρό ενεργειακό χάσμα[95]. Η συμπεριφορά κορεσμού της περιοχής περίσσειας οξυγόνου επίσης εξηγείται με την κατανάλωση του όγκου του κενού οξυγόνου.

3.2.2.4. Ιοντική αγωγιμότητα οξειδίου $La_{1-x}Sr_xMnO_3$

Η ιοντική αγωγιμότητα του οξειδίου, σ_o, δίνεται από την συγκέντρωση του ρεύματος και τον συντελεστή διάχυσης ως εξής:

$$\sigma_O = \frac{4F^2}{RT} c_O D_O = \frac{4F^2}{RT} c_V D_V \qquad [3.14]$$

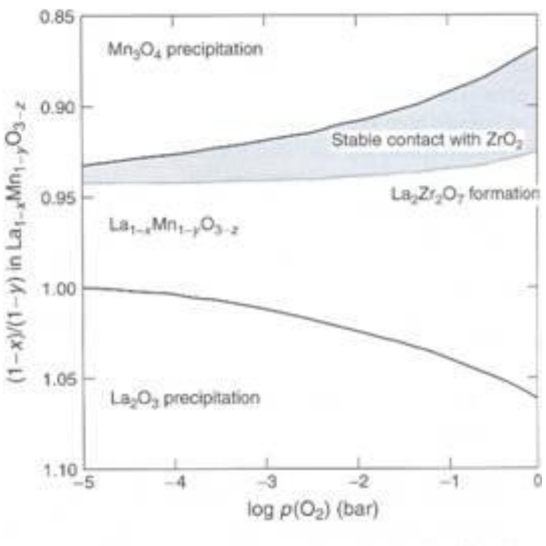
όπου c_O και c_V είναι η συγκέντρωση του ιόντος οξυγόνου και του κενού ιόντος οξυγόνου αντίστοιχα και D_O,D_V οι συντελεστές διάχυσης αυτών. Εφόσον η συγκέντρωση κενού οξυγόνου είναι μικρή στον αέρα για το (La,Sr)MnO_3 η ιοντική αγωγιμότητα είναι χαμηλή στις ατμόσφαιρες της καθόδου. Ο συντελεστής διάχυσης του ισότοπου του (La,Sr)MnO_3 αναφέρεται στο Σχήμα 3.25[98]. Είναι περίπου 1×10^{-12} cm^2/s για τον αέρα σε θερμοκρασία 1000°C, το οποίο αντιστοιχεί σε ιοντική αγωγιμότητα οξειδίου $2\times10^{-7} S\cdot cm^{-1}$. Δηλαδή, είναι τόσο μικρή που το μονοπάτι της αντίδρασης ενσωμάτωσης του οξυγόνου δεν επεκτείνεται μέσα στον όγκο του ηλεκτροδίου.



Σχήμα 3.25.: Συντελεστής διάχυσης ισοτόπου οξυγόνου D_b^* του $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3+\delta}$ σε $p(O_2)$~1bar[98].

3.2.2.5.Θερμοχημική συμβατότητα και μορφολογική σταθερότητα του καθοδικού ηλεκτροδίου με τον στερεό ηλεκτρολύτη

Στην πράξη η αντίδραση μεταξύ του $(La_{1-\chi}Sr_{\chi})_yMnO_3$ και του ηλεκτρολύτη YSZ θα αποτελούσε ένα σοβαρό πρόβλημα. Ευτυχώς, το $(La,Sr)MnO_3$ μπορεί να παραμείνει σταθερό όταν έρθει σε επαφή με το YSZ. Όμως, οι ενεργότητες των Α-κέντρων των μετάλλων, του La και του Sr μπορεί να ποικίλουν στον περοβσκίτη $(La,Sr)MnO_3$ με συνέπεια την διακύμανση της σταθερότητας. Η υψηλή ενεργότητα των α_{La} ή α_{Sr} είναι αρκετή ώστε να αντιδράσουν με τον ηλεκτρολύτη YSZ και να σχηματιστούν την ένωση $La_2Zr_2O_7$ και/ή την ένωση $SrZrO_3$. Ενσωμάτωση της περίσσειας Mn είναι δυνατόν να μειώσει την ενεργότητα του La και του Sr, και να αποφευχθεί ο σχηματισμός αυτών των μονωτικών, μη αγώγιμων στρωμάτων. Η υπολογισμένη φάση ισορροπίας του $LaMnO_3$ παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.26[99]. Περίπου 10% περίσσεια Mn παρεμποδίζει την αντίδραση. Αν και η υποκατάσταση με Sr μειώνει την διακύμανση της σύστασης των ατελών Α-κέντρων, αμελητέα περίσσεια Mn δρα με παρόμοιο τρόπο. Παρά του ότι το Mn καθιζάνει, αυτό δεν είναι επιζήμιο για την ηλεκτροχημική αντίδραση.

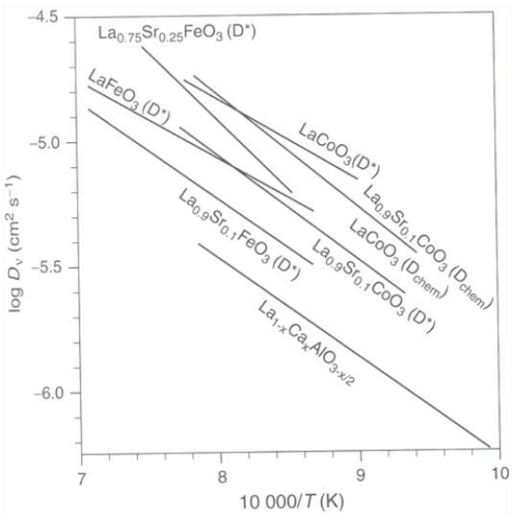


Σχήμα 3.26.: Σχέση φάσεων ισορροπίας στο La – Mn – O στους 1273K όπως υπολογίζεται από τους Yokokawa et al.[99].

Ένα άλλο πιθανό πρόβλημα στην μακρόχρονη σταθερότητα της κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη είναι η μορφολογική αλλαγή ή η αλλαγή της σύστασης λόγω διάχυσης του κατιόντος. Εφόσον το $LaMnO_3$ έχει ένα έλλειμμα κατιόντος, ο συντελεστής διάχυσης του κατιόντος, ειδικά για το κατιόν του Α-κέντρου, αναμένεται να είναι υψηλός. Όταν μεταβάλλεται το δυναμικό του οξυγόνου, τα κατιόντα έχουν την τάση να μετακινούνται προς την πλευρά υψηλού δυναμικού οξυγόνου. Αυτό μπορεί να προκαλέσει μια μορφολογική αλλαγή, και όταν ο συντελεστής διάχυσης είναι διαφορετικός ανάμεσα στα συστατικά, μπορεί να οδηγήσει σε αποσύνθεση ή μη – μίξη (κινητική αποσύνθεση, μη – μίξη). Στην πραγματικότητα, το είδος της μορφολογικής αλλαγής εμφανίζεται μετά από μακρόχρονη λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη.

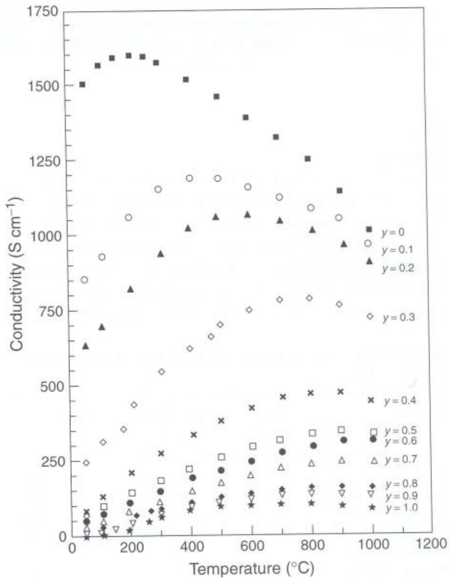
3.2.3.Εναλλακτικό καθοδικό υλικό $La_{1-x}A_xFe_{1-y}Co_yO_3$ (A=Sr, Ca)

Το $La_{1-x}A_xFe_{1-y}Co_yO_3$ (A=Sr, Ca) εξετάστηκε εκτενώς για χρήση σε κάθοδο κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, που λειτουργούν σε θερμοκρασίες κάτω από τους 900°C. Αυτό το σύστημα επιδεικνύει καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα σε υψηλές θερμοκρασίες[100], υψηλό συντελεστή ανταλλαγής επιφανειακού οξυγόνου και υψηλό συντελεστή διάχυσης οξυγόνου[101]. Για παράδειγμα, ο συντελεστής διάχυσης οξυγόνου του $La_{0.6}Ca_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ (LCFC) είναι $2.6\times10^{-9} cm^2\cdot s^{-1}$ στους 500°C ενώ για το $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ είναι $10^{-10} cm^2\cdot s^{-1}$ στους 1000°C. Στην περίπτωση υλικών ως ηλεκτρονιακά αγώγιμα ηλεκτρόδια όπως τα μέταλλα ή το $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις σχεδόν περιορίζονται στα όρια της τριεπιφάνειας ηλεκτρολύτη/ηλεκτρόδιο/αέριο. Από την άλλη πλευρά, οι μικτοί αγωγοί με υψηλές ιοντικές αγωγιμότητες οξειδίων και με υψηλές ηλεκτρονιακές αγωγιμότητες, όπως το LCFC πλεονεκτούν ως προς τον αριθμό των πιθανών μονοπατιών για τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Στο Σχήμα 3.27 παρουσιάζονται οι υπολογισμένοι από τον Kilner[102] συντελεστές διάχυσης των κενών για το $La_{1-x}A_xFe_{1-y}Co_yO_3$ σε σχέση με έναν καθαρά ιοντικό αγωγό, $La_{1-x}Ca_xAlO_{3-x/2}$.



Σχήμα 3.27.: Συντελεστές διάχυσης των κενών οξυγόνου για επιλεγμένα περοβσκιτικά υλικά[102].

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-y}Fe_yO_3$ παρουσιάζεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας στο Σχήμα 3.28. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώνεται με την αύξηση της τιμής y. Η χρήση των καθοδικών υλικών με υψηλό περιεχόμενο κοβαλτίου έχουν ως αποτέλεσμα μειούμενη καθοδική αντίσταση. Όμως, μεγάλο ποσό κοβαλτίου οδηγεί σε διαχωρισμό της διεπιφάνειας καθόδου/ηλεκτρολύτη και σε τελικό ράγισμα του ηλεκτρολύτη.



Σχήμα 3.28.: Ηλεκτρική αγωγιμότητα του $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-y}Fe_yO_3$ σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας στον αέρα[100].

Τα στοιχεία για την θερμική διαστολή του $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-y}Fe_yO_3$ (LSFC) των Tai et al[100] δίνονται στον Πίνακα 3.3 . Στο σύστημα $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-y}Fe_yO_3$ οι φάσεις σε θερμοκρασία δωματίου είναι ρομβοεδρική και ορθορομβική για $0.0 \leq y \leq 0.7$ και $1 \geq y \geq 0.8$, αντίστοιχα. Ο θερμικός συντελεστής διαστολής (TEC) για τη ρομβοεδρική φάση ($y>0.2$) αυξάνεται με την μείωση του περιεχόμενου Fe.

Αλλαγή της ορθορομβικής σε ρομβοεδρική φάση συμβαίνει σε συστάσεις LSFC με υψηλό περιεχόμενο Fe ($1.0 \leq y \leq 0.8$) σε θερμοκρασία που φαίνεται στον Πίνακα 3.3. Καθοδικά υλικά για κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη που λειτουργούν σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες στα οποία έχουν εστιαστεί έρευνες είναι οι εναλλακτικοί περοβσκίτες με κοβάλτιο, σίδηρο και νικέλιο. Οι συντελεστές θερμικής διαστολής σε αυτά τα περοβσκιτικά συστήματα οξειδίων συνοψίζονται στον Πίνακα 3.4.

Πίνακας 3.3..: Δεδομένα θερμικού συντελεστή διαστολής (TEC) για το $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-y}Fe_yO_3$[100].

y (mol)	Temperature range (°C)	TEC ($\times 10^{-6}$ K^{-1})	Remarks
0	100–900	19.7	
0.1	100–900	20.1	
0.2	100–900	20.7	
0.3	100–900	20.3	
0.4	100–900	20.0	
0.5	100–900	18.7	
0.6	100–900	17.6	
0.7	100–900	16.5	
0.8	100–800	15.4	ortho.–rhom. transition below 60 °C
0.9	200–900	14.5	ortho.–rhom. transition at ≈ 110–160 °C
1.0	300–900	12.6	ortho.–rhom. transition at ≈ 200–300 °C

Πίνακας 3.4.: Δεδομένα θερμικού συντελεστή διαστολής (TEC) και ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε συστήματα περοβσκιτικών οξειδίων[100].

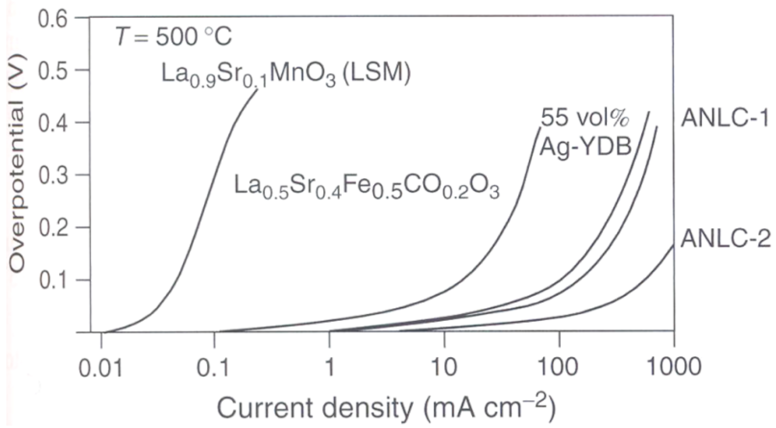
System	TEC ($\times 10^{-6}$ K^{-1})	Temperature (°C)	Conductivity ($S\,cm^{-1}$)
$SmCoO_3$	24	room–1000	2×10^2
$Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$	20.5	room–1000	5×10^2
$Dy_{0.3}Sr_{0.7}CoO_3$	12.7	room–1000	3×10^2
$Gd_{0.8}Ca_{0.2}Mn_{0.4}Co_{0.6}O_3$	13.1	room–1000	6×10^2
$Pr_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$	17.5	800	1.5×10^3
$Pr_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{0.5}CoO_3$	13.0	800	6×10
$La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$	12.0		1.5×10^2

Μια άλλη απαίτηση για τα καθοδικά υλικά κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη είναι ότι θα πρέπει να είναι λιγότερο χημικά ενεργά από τον ηλεκτρολύτη στην θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας, όπως επίσης και στην θερμοκρασία παρασκευής τους. Για την διασφάλιση καλής επαφής ανάμεσα στον ηλεκτρολύτη και τα υλικά των ηλεκτροδίων, ο ηλεκτρολύτης πυροσυσσωματώνεται με τα ηλεκτρόδια σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τους 1200°C για αρκετές ώρες. Τα περισσότερα καθοδικά υλικά εμφανίζουν κάποια χημική ενεργότητα με τους ηλεκτρολύτες YSZ, σχηματίζοντας όπως αναφέραμε ενώσεις όπως το $La_2Zr_2O_7$ και το $SrZrO_3$. Αυτά τα προϊόντα εμφανίζουν μια υψηλή αντίσταση στα όρια της διεπιφάνειας ηλεκτρολύτη και καθόδου. Οι περοβσκίτες που περιέχουν κοβάλτιο σχηματίζουν τέτοιου είδους προϊόντα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [103]. Οι Ralph et al [104] μελέτησαν την χημική ενεργότητα των καθοδικών υλικών σε κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη που λειτουργούν σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα από τις μελέτες αυτές συνοψίζονται στον Πίνακα 3.5. Ελάχιστη χημική ενεργότητα παρατηρείται για τα $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ και $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ όταν για το $La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$ δεν ανιχνεύονται καθόλου τέτοια παραπροϊόντα αντίδρασης.

Πίνακας 3.5.: Παρατηρούμενες αντιδραστικότητες μεταξύ ηλεκτρολυτών και καθόδων ενώ διατηρούνταν στους 1200°C για μια βδομάδα [104]. (a) αμυδρά παρατηρούμενη αντίδραση μεταξύ της καθόδου και του ηλεκτρολύτη (b) κάθοδος γηρασμένη στους 1150°C για μια βδομάδα ώστε να αποφευχθεί τήξη όπως αυτή παρατηρήθηκε στους 1200°C.

Composition	Observed reactivity	
	With YSZ	With CGO
$La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$	Severe ($La_2Zr_2O_7$, $SrZrO_3$)	None
$La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	Severe ($La_2Zr_2O_7$, $SrZrO_3$)	None
$Gd_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$[b]	Slight ($SrZrO_3$)	None
$Gd_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$	Moderate ($SrZrO_3$, Y_2O_2, Gd_2O_3)	None
$Gd_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$	Moderate ($SrZrO_3$, Gd_2O_3, Y_2O_3)	None
$Gd_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$	Moderate ($SrZrO_3$, Gd_2O_3, Y_2O_3)	None
$La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$	None	None
$La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	Slight ($La_2Zr_2O_7$)	None
$La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_3$	Not measured	None
$LaNiO_3$	Serve ($La_2Zr_2O_7$, La_2NiO_4, NiO)	None
$LaNi_{0.8}Fe_{0.2}O_3$	Moderate ($La_2Zr_2O_7$)	None
$SrFeCo_{0.5}O_{3.5}$	Moderate ($SrZrO_3$, Fe_2O_3)	None
$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$	Slight ($La_2Zr_2O_7$)	None

Οι Doshi et al[83] παρουσιάζουν την υπέρταση αναγωγής οξυγόνου για την κάθοδο LSFC πάνω σε ηλεκτρολύτη οξειδίου του δημητρίου σταθεροποιημένου με γαδολίνιο στους 500°C στο Σχήμα 3.29, όπου ANLC-1 και ANLC-2 νέα μικροδομή LSFC όπως αυτή αναπτύχθηκε στο Argonne National Laboratory των Η.Π.Α. Αυτά τα καθοδικά υλικά παρουσιάζουν άριστη καταλυτική ενεργότητα σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες.



Σχήμα 3.29.: Υπέρταση καθόδου για καθοδικά υλικά στους 500°C σε αέρα.YDB: 25% οξείδιο του υττρίου τροποποιημένο με οξείδιο του βισμουθίου[83].

3.2.4. Ανοδικό Υλικό

Όσον αφορά στην άνοδο, άριστα οξείδια για ανοδικά ηλεκτρόδια δεν έχουν ανακαλυφθεί. Για την άνοδο σε κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη το νικέλιο προσφέρει καλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, καλή καταλυτική αγωγιμότητα για την διάσταση του υδρογόνου, και την οξείδωσή του. Για το λόγο αυτό οι περισσότεροι ερευνητές εστιάζουν σε υλικά που βασίζονται στο Ni. Η ηλεκτροχημική απόδοση είναι ικανοποιητική όταν τα ηλεκτρόδια λειτουργούν σε θερμοκρασιακό εύρος από 800°C έως 1000°C και όταν χρησιμοποιείται υδρογόνο ή αναμορφωμένο φυσικό αέριο ή βιοαέριο ως καύσιμο. Η μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας αυξάνει τις απώλειες λόγω υπερτάσεων. Όταν η κυψελίδα λειτουργεί με μη αναμορφωμένο καύσιμο, εναπόθεση γραφιτικού άνθρακα παρατηρείται στην άνοδο, όμως η απευθείας οξείδωση υδρογονανθράκων είναι αρκετά ελπιδοφόρα μέθοδος για κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη ενδιάμεσων θερμοκρασιών εξαιτίας της απλότητας σχεδιασμού του συστήματος χωρίς εξωτερικό αναμορφωτή [105],[106].

Ενώσεις όπως το οξείδιο του δημητρίου σταθεροποιημένο με οξείδιο του γαδολινίου ή με οξείδιο του σαμαρίου είναι εναλλακτικά ανοδικά υλικά σε κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη ενδιάμεσων θερμοκρασιών λειτουργίας. Αυτά τα υλικά θεωρούνται ελπιδοφόρα ως ηλεκτροδιακά υλικά για την απευθείας οξείδωση του μεθανίου[107]. Άνοδοι παρασκευασμένοι από σωματίδια σταθεροποιημένου CeO_2 με υψηλή διασπορά μετάλλου, όπως ο Pt και το Ru, στην επιφάνεια επιδεικνύουν σημαντικά βελτιωμένες καταλυτικές ενεργότητες, ειδικά σε μειωμένες θερμοκρασίες[108]. Διάφορες μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί για την απευθείας οξείδωση υδρογονανθράκων. Εφόσον η αντίδραση των υδρογονανθράκων πάνω σε νικέλιο σε υψηλές θερμοκρασίες έχει ως αποτέλεσμα την εναπόθεση γραφιτικού άνθρακα και γρήγορη απενεργοποίηση της κυψελίδας, οι Park et al[106] μείωσαν την συνάρτηση του μετάλλου πάνω σε άνοδο με καθαρά ηλεκτρονιακή αγωγή παρασκευάζοντας ένα ηλεκτρόδιο Cu/Gd doped-CeO_2/YSZ. Ο χαλκός είναι αδρανής στην οξείδωση του υδρογόνου και των υδρογονανθράκων. Στον Πίνακα 3.6 συνοψίζεται η απόδοση της απευθείας οξείδωσης του μεθανίου πάνω σε διάφορα ηλεκτρόδια. Δεν παρατηρείται εναπόθεση άνθρακα σε αυτά τα ανοδικά υλικά. Το οξείδιο του δημητρίου είναι καλό ανοδικό υλικό για την απευθείας αναμόρφωση του μεθανίου σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες λειτουργίας.

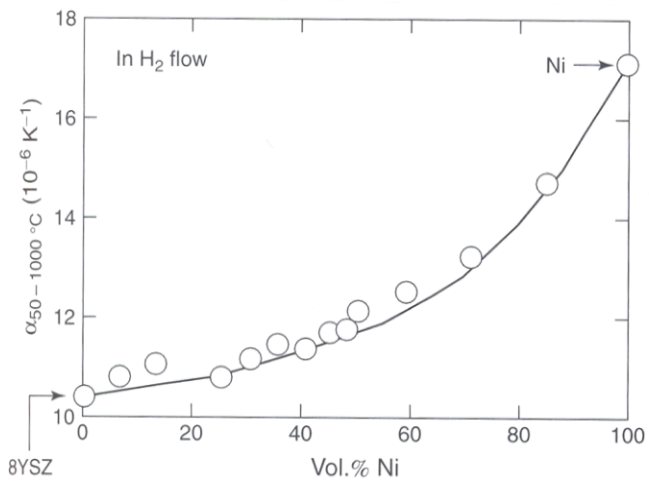
Πίνακα 3.6.: Απευθείας οξείδωση μεθανίου σε διάφορα ανοδικά υλικά.

Fuel	Electrode	Temperature (°C)	Maximum power density ($mW\,cm^{-2}$)	Ref.
CH_4	Pt	850	200	Mason (1986)
CH_4	Au	850	90	Mason (1986)
CH_4	CeO	900	70	Steele (1990)
33.3%CH_4+3%H_2	$Ce_{0.6}Gd_{0.4}O_2$	1000	83.9	Mogensen (1999)
CH_4	Ni/CeO_2/YSZ	800	150	Gorte (1999)
CH_4	Cu/CeO_2/YSZ	800	300	Gorte (2001)
CH_4	Cu/CeO_2/YSZ	700	100	Gorte (2001)
97%CH_4+3%H_2O	Ni/YSZ/CYO	650	370	Barnett (1998)

3.2.4.1. Ιδιότητες και σχεδιασμός κερομεταλλικού υλικού Ni – YSZ

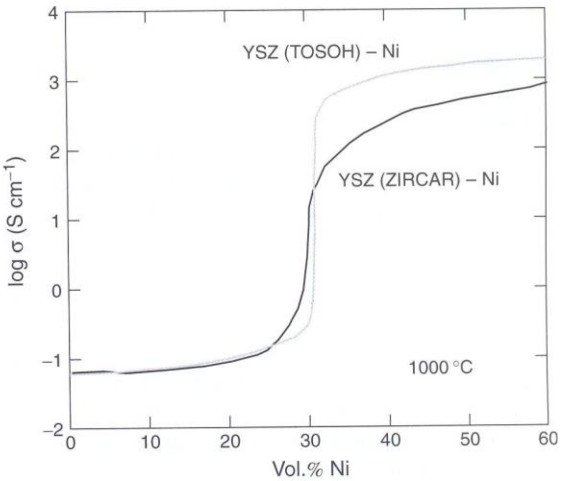
Το μέταλλο του νικελίου είναι γνωστό ότι είναι ένας καλός καταλύτης για τις αντιδράσεις αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων, και αποδεικνύεται ότι εμφανίζει ικανοποιητική ηλεκτροχημική συμπεριφορά στην οξείδωση του H_2 και του CO. Το πρόβλημα με τις ανόδους νικελίου είναι η μορφολογική αστάθεια σε υψηλές θερμοκρασίες και η μη συνοχή με το YSZ λόγω θερμικής διαστολής. Για να αποφευχθούν αυτά τα μειονεκτήματα, οι σκόνες νικελίου χρησιμοποιούνται παράλληλα με σωματίδια YSZ ώστε να δημιουργηθεί μια κεραμμομεταλλική πάστα Ni – YSZ ως ανοδικό ηλεκτρόδιο. Η συγκεκριμένη κεραμμομεταλλική πάστα είναι ανθεκτικότερη στην μη συνοχή λόγω θερμικής διαστολής και δεν επιτρέπει την συσσωμάτωση των σωματιδίων του νικελίου.

Ο συντελεστής θερμικής διαστολής του μετάλλου του νικελίου είναι $1.6\times10^{-6}K^{-1}$, που είναι πολύ μεγαλύτερος από αυτόν του 8YSZ με τιμή $1\times10^{-6}K^{-1}$. Σε συνδυασμό οι κεραμμομεταλλικές άνοδοι Ni – YSZ δίνουν τιμές συντελεστή θερμικής διαστολής ανάμεσα στις δυο αυτές τιμές. Η εξάρτηση της σύστασης με τον συντελεστή θερμικής διαστολής μετράται υπό ροή υδρογόνου και παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.30[(109)]. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής του μίγματος Ni – YSZ τείνει να έχει τιμή πιο κοντά σε αυτήν του ηλεκτρολύτη YSZ. Συνήθως, στις ανόδους Ni – YSZ, τα σωματίδια του YSZ έχουν την τάση να πυροσυσσωματώνονται και να ενώνονται μεταξύ τους, ενώ τα σωματίδια του Ni παραμένουν σε ένα σφαιρικό σχήμα, και συγκρατιούνται στο δικτύωμα του YSZ.



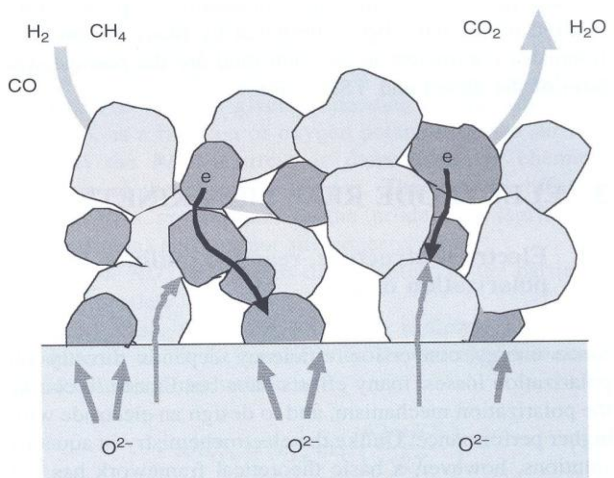
Σχήμα 3.30.: Συντελεστής θερμικής διαστολής (50 – 1000°C) του κεραμομεταλλικού ηλεκτροδίου Ni – YSZ υπό ροή H_2[(109)].

Όσον αφορά τον συντελεστή θερμικής διαστολής το περιεχόμενο νικέλιο θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερο. Από την άλλη πλευρά, η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνεται με την αύξηση του περιεχομένου νικελίου. Είναι γνωστό, ότι για την αγωγιμότητα υπάρχει ένα κατώφλι το οποίο αλλάζει απότομα με τον εμποτισμό σωματιδίων νικελίου όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.31[(110)]. Πριν από αυτό το κατώφλι, η αγωγιμότητα είναι κυρίως ιοντική, και κοντά στην τιμή της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη YSZ, ενώ μετά από αυτό το κατώφλι, εμφανίζεται η ηλεκτρονική αγωγιμότητα του νικελίου. Η τιμή για το κατώφλι είναι 30% όταν το μέγεθος των σωματιδίων του νικελίου και του YSZ βρίσκονται στην ίδια κλίμακα. Αυτό όμως ποικίλει, με το λόγο του μεγέθους των σωματιδίων και την κατανομή τους. Το βέλτιστο περιεχόμενο νικελίου είναι ελαφρώς μεγαλύτερο από την τιμή αυτή στο κατώφλι. Συνήθως, ένα περιεχόμενο νικελίου 35% - 50% χρησιμοποιείται για ηλεκτρόδια σε πρακτικές εφαρμογές.



Σχήμα 3.31.:Ηλεκτρική αγωγιμότητα του κεραμομεταλλικού ηλεκτροδίου Ni–YSZ[110].

Το Σχήμα 3.32 παρουσιάζει σχηματικά τη δομή της κεραμομεταλλικής ανόδου Ni – YSZ. Τα σωματίδια του νικελίου και τα σωματίδια του YSZ δημιουργούν τα ηλεκτρονικά και ιοντικά μονοπάτια μέσα στο ηλεκτρόδιο. Η κατανομή των ηλεκτροχημικών ενεργών θέσεων δεν περιορίζεται στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη, αλλά επεκτείνεται μέσα στο ηλεκτρόδιο[111],[112].



Σχήμα 3.32.: Σχηματική απεικόνιση της κεραμομεταλλικής ανόδου Ni – YSZ[38].

Για την παρασκευή μιας πάστας ανόδου από Ni – YSZ με καλή απόδοση, οι ακόλουθες συνθήκες θα πρέπει να πληρούνται[38]:

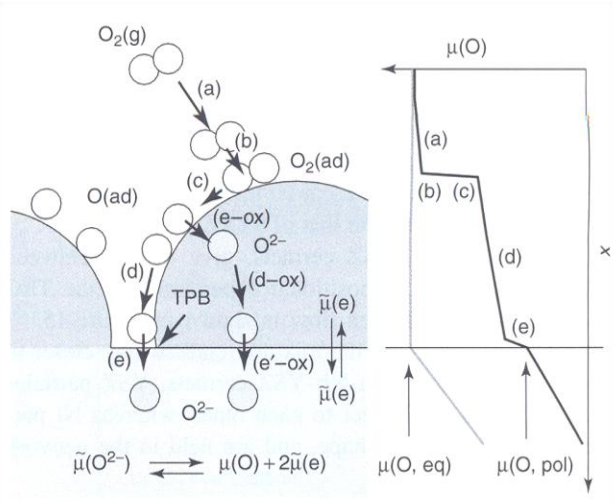
1. Η επαφή των σωματιδίων νικελίου θα πρέπει να είναι αρκετά καλή. Σε αντίθετη περίπτωση, η ηλεκτροχημική αντίδραση λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και το ρεύμα περνάει από το ιοντικό μονοπάτι του πορώδους YSZ, το οποίο προκαλεί ωμική απώλεια.
2. Η κοντινή επαφή ανάμεσα στα σωματίδια του YSZ προτιμάται. Το πάχος της κατανομής των ενεργών κέντρων μέσα στο στρώμα του ηλεκτροδίου καθορίζεται από τον λόγο της ωμικής αντίστασης στην ιοντική μεταφορά μέσω του στρώματος του ηλεκτροδίου και της αντίστασης υπέρτασης στις επαφές του Ni – YSZ .
3. Στενή επαφή ανάμεσα στα σωματίδια του νικελίου και του YSZ απαιτείται για την μακρόχρονη σταθερότητα της κυψελίδας. Όταν ένας μεγάλος κενός χώρος παραμένει γύρω από το σωματίδιο του νικελίου, το νικέλιο αρχίζει να πυροσυσσωματώνεται. Για να παρεμποδιστεί η συσσωμάτωση τα σωματίδια του νικελίου θα πρέπει να κρατηθούν με ισχυρούς δεσμούς ανάμεσα στα σωματίδια του YSZ. Όμως, ένας συγκεκριμένος αριθμός πόρων θα πρέπει να παραμείνει, ώστε να επιτρέπει στα αέρια αντιδρώντα και προϊόντα να μεταφέρονται εύκολα. Ειδικά στον σχεδιασμό κυψελίδας υποστηριγμένης στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, η διάχυση αερίων με μικρό συντελεστή θερμικής διαστολής επηρεάζει την απόδοση.
4. Μικρότερο μέγεθος σωματιδίων δημιουργεί ένα μεγαλύτερο αριθμό γραμμών επαφής στην τριεπιφάνεια και έχει ως συνέπεια ένα καλύτερο ηλεκτρόδιο. Όμως, δεν είναι εύκολο να διατηρηθεί το αρχικό μέγεθος των σωματιδίων σε μακρόχρονη λειτουργία. Υψηλή επιφανειακή διάχυση προκαλεί συσσωμάτωση των σωματιδίων του νικελίου [113].

Η διεργασία παρασκευής της ανόδου επηρεάζει σημαντικά την μικροδομή του ανοδικού ηλεκτροδίου και την απόδοση της κυψελίδας στη συνέχεια. Βελτιστοποίηση του μεγέθους των σωματιδίων, της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης, ή της μεθόδου παρασκευής των σωματιδίων είναι στόχος πολλών ερευνητών. Σημαντική παράμετρος που θα πρέπει να ληφθεί ακόμη σοβαρά υπόψη, κατά την παρασκευή του ανοδικού ηλεκτροκαταλύτη, είναι ο λόγος του μεγέθους των σωματιδίων Ni και YSZ.

4ο Κεφάλαιο: Το Βιοαέριο Απευθείας Καύσιμο σε Κυψελίδες Καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη

4.1. Γενική Περιγραφή ηλεκτροδιακών αντιδράσεων

Εφόσον η απόδοση της μετατροπής της ενέργειας σε μια κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη εξαρτάται άμεσα από τις απώλειες λόγω υπερτάσεων, πολλές προσπάθειες έχουν καταβληθεί ώστε να διευκρινιστεί ο μηχανισμός της υπέρτασης και να σχεδιαστεί ένα ηλεκτρόδιο με υψηλή απόδοση. Το Σχήμα 4.1 απεικονίζει την μικροδομή γύρω από μια διεπιφάνεια πορώδους ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη. Για να συμβεί μια ηλεκτροχημική αντίδραση, το αντιδρών, μια πηγή ηλεκτρονίου και ένας ηλεκτρολύτης θα πρέπει να βρίσκονται σε επαφή. Έτσι, το περισσότερο ενεργό κέντρο για την αντίδραση θα πρέπει να είναι γύρω από την γραμμή των ορίων της τριεπιφάνειας αέριο/ηλεκτρόδιο/ηλεκτρολύτης. Αυτή η γραμμή συχνά ονομάζεται όριο τριών φάσεων ή όριο τριφασικής επιφάνειας, ενώ το ακρωνύμιο που χρησιμοποιείται είναι το TPB.



Σχήμα 4.1.: Σχηματικό διάγραμμα πορώδους ηλεκτροδίου πάνω σε ηλεκτρολύτη. Μονοπάτια αντίδρασης του ενσωματωμένου οξυγόνου απεικονίζονται στο σχήμα καθώς και το αντίστοιχο προφίλ του δυναμικού του οξυγόνου.

Στο ηλεκτρόδιο που έρχεται σε επαφή με τον αέρα δηλαδή στο ηλεκτρόδιο της καθόδου, το μόριο του οξυγόνου ιονίζεται και ενσωματώνεται μέσα στον ηλεκτρολύτη ως ακολούθως :

$$\frac{1}{2}O_2(g)+2e^-+V_O^{\cdot\cdot}(electrolyte)\rightarrow O_O^x(electrolyte) \qquad [4.1]$$

Αυτή η αντίδραση μπορεί να χωριστεί στα ακόλουθα βήματα :

3. Διάχυση αέριου οξυγόνου :

$$O_2\,(g, bulk) \rightarrow O_2\,(g, electrode)$$

4. Προσρόφηση μοριακού οξυγόνου :

$$O_2\,(g, bulk) \rightarrow O_2\,(ad)$$

5. Διαχωρισμός :

$$O_2\,(ad) \rightarrow 2O\,(ad)$$

6. Επιφανειακή διάχυση :

$$O\,(ad) \rightarrow O\,(ad, TPB)$$

7. Μεταφορά φορτίου και ενσωμάτωση:

$$O(ad, TPB) + 2e^- \rightarrow O^{2-}\,(electrolyte)$$

Στα βήματα (2) και (3) ένα συγκεκριμένο ποσό φορτίου πρέπει να μεταφερθεί από το ηλεκτρόδιο στο οξυγόνο. Στο βήμα (5) θα έπρεπε να συμπεριληφθούν διάφορες στοιχειώδεις διεργασίες, οι οποίες όμως, είναι δύσκολο να διαχωριστούν. Όταν το ηλεκτρόδιο είναι ένα μικτό αγώγιμο οξείδιο, η διεργασία μεταφοράς φορτίου μπορεί να λάβει χώρα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, και τότε το ιονισμένο οξυγόνο μεταναστεύει διαμέσου του όγκου του ηλεκτροδίου (διεργασίες (e-ox), (d-ox), (e^-ox) στο Σχήμα 4.1).

Στο ηλεκτρόδιο που έρχεται σε επαφή με το καύσιμο, δηλαδή στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, οι συνολικές αντιδράσεις είναι οι ακόλουθες για καύσιμο H_2 ή CO, με παρόμοιες αντιδράσεις να συμβαίνουν για κάθε είδος καυσίμου.

$$H_2(g)+O_O^x(electrolyte)\rightarrow H_2O(g)+2e^-+V_O^{\cdot\cdot}(electrolyte) \qquad [4.2]$$

$$CO(g)+O_O^x(electrolyte)\rightarrow CO_2(g)+2e^-+V_O^{\cdot\cdot}(electrolyte) \qquad [4.3]$$

Οι παραπάνω αντιδράσεις μπορούν να επιμεριστούν σε διάφορες διεργασίες, όμοια με την αντίδραση στο ηλεκτρόδιο της καθόδου. Τα ακόλουθα βήματα είναι πιθανόν να συμβαίνουν όταν ως καύσιμο χρησιμοποιείται το H_2:

1΄.- 5΄. Αντίστροφες διεργασίες των αντιδράσεων 1. – 5.

8. Διάχυση του αερίου αντιδρώντος :

$$H_2\,(g) \rightarrow H_2\,(g)$$

9. Προσρόφηση του αντιδρώντος μορίου :

$$H_2\,(g) \rightarrow H_2\,(ad)$$

10. Διαχωρισμός :

$$H_2\,(ad) \rightarrow 2H\,(ad)$$

11. Διάχυση των προσροφημένων ειδών :

$$H(ad) \rightarrow H\,(ad)$$

12. Οξείδωση :

$$H(ad) + O(ad) \rightarrow OH\,(ad),\ H(ad) + OH(ad) \rightarrow H_2O\,(ad),\ \text{ή}$$

$$H_2(ad) + 2O(ad) \rightarrow 2OH\,(ad),\ \text{κ.ά.}$$

13. Διάχυση του προϊόντος ή των παραπροϊόντων :

$$OH(ad) \rightarrow OH(ad),\ H_2O\,(ad) \rightarrow H_2O\,(ad)$$

14. Εκρόφηση του προϊόντος :

$$H_2O\,(ad) \rightarrow H_2O\,(g)$$

15. Διάχυση αερίου προϊόντος :

$$H_2O\,(g) \rightarrow H_2O\,(g)$$

Τα προσροφημένα είδη μπορούν να ιονιστούν έως ένα συγκεκριμένο βαθμό. Το νερό μπορεί να εγχυθεί μέσα στον ηλεκτρολύτη ή το οξείδιο μέσα στο ηλεκτρόδιο, και μπορεί να υπάρξουν και επιπλέον μονοπάτια στην αντίδραση. Ένα παρόμοιο σχήμα αντίδρασης μπορεί να απεικονιστεί για άλλα απλά καύσιμα όπως είναι το CO. Όταν χρησιμοποιούνται υδρογονάνθρακες ως καύσιμο, καθαρά χημικές αντιδράσεις θα πρέπει να ληφθούν υπόψη όπως για παράδειγμα η αντίδραση αναμόρφωσης τους με ατμό:

$$C_nH_m(g)+nH_2O(g)\rightarrow nCO(g)+(n+m)H_2(g) \qquad [4.4]$$

Και η αντίδραση του υδραερίου

$$CO+H_2O\rightarrow H_2+CO_2 \qquad [4.5]$$

4.2. Αντίδραση Ξηρής Αναμόρφωσης CH_4 με CO_2

Η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα έχει λάβει ιδιαίτερο ενδιαφέρον κυρίως λόγω της ικανότητας που προσφέρει για άμεση ενεργειακή αξιοποίηση τόσο του φυσικού αερίου, όσο και του βιοαερίου. Παράλληλα, η ιδέα της εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη και ιδιαίτερα πλεονεκτική τεχνολογική προοπτική. Παρόλα αυτά, η έρευνα που αφορά στις κυψελίδες καυσίμου που λειτουργούν υπό συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του CH_4 είναι σχετικά περιορισμένη, ενώ γενικά έχουν μελετηθεί σε κάποιο βαθμό κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, κυρίως με ανόδους βασισμένες σε Ni, για την εσωτερική αναμόρφωση του CH_4.

Το παραγόμενο αέριο σύνθεσης από την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου με CO_2 είναι μια αξιόπιστη πρώτη ύλη τροφοδοσίας για την παραγωγή υψηλότερων υδρογονανθράκων (Fischer–Tropsch synthesis) ή μεθανόλης και για διαδικασίες καρβονυλίωσης(114). Η αναμόρφωση του μεθανίου με CO_2 χρησιμοποιείται επίσης, ως ένα σύστημα αποθήκευσης χημικής ενέργειας και μετάδοσης της ενέργειας(115), (116). Η ενέργεια που αποθηκεύεται με τον τρόπο αυτό μπορεί να μεταφερθεί μέσω σωληνώσεων, ως παραγόμενο αέριο σύνθεσης, και να εκλυθεί από την αντίστροφη αντίδραση, όπου και όποτε αυτό είναι επιθυμητό. Η κύρια αντίδραση (αντίδραση 4.1) συνοδεύεται από αρκετές δευτερεύουσες αντιδράσεις (αντιδράσεις 4.2–4.5), εκ των οποίων η αντίστροφη αντίδραση του υδραερίου φαίνεται να είναι η πιο σημαντική, λόγω της εξάρτησης της από το παραγόμενο υδρογόνο της αντίδρασης(117), (118) .

$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO$	Αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης CH_4	[4.6]
$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$	Πυρόλυση CH_4	[4.7]
$2CO \leftrightarrow C + CO_2$	Αντίδραση Boudouard	[4.8]
$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$	Αντίδραση Μετατόπισης του Υδραερίου	[4.9]
$CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2$	Ατμό – Αναμόρφωση Μεθανίου	[4.10]

Η αντίδραση της εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του CH_4 με CO_2, η οποία πραγματοποιείται επάνω στο ανοδικό ηλεκτρόδιο της κυψελίδας καυσίμου και συγκεκριμένα στα όρια της τριεπιφάνειας, μπορεί να οδηγήσει στην απευθείας παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, εφόσον η αντίδραση αυτή θα εμπλουτίζει την αέρια φάση εντός της κυψελίδας καυσίμου (και άρα την επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροκαταλύτη) με CO και H_2, ακολουθούμενη από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, οι οποίες είναι υπεύθυνες για την παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος και είναι οι εξής:

$$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^- \qquad [4.11]$$

$$CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^- \qquad [4.12]$$

Και πολύ πιθανόν η:

$$C(s) + O^{2-} \rightarrow CO + 2e^-$$

ή/και [4.13]

$$C(s) + 2O^{2-} \rightarrow CO_2 + 4e^-$$

Ουσιαστικά, τα παραγόμενα CO και H_2 μπορούν εύκολα και απευθείας να οξειδωθούν ηλεκτροχημικά πάνω στην τριεπιφάνεια (αέρια φάση-ηλεκτρόδιο-στερεός ηλεκτρολύτης) του ανοδικού ηλεκτροκαταλύτη μέσω των παραπάνω ημιαντιδράσεων παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια. Η κινητική των ηλεκτροχημικών αυτών αντιδράσεων είναι γρήγορη στις θερμοκρασίες λειτουργίας των περισσοτέρων κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη. Επειδή η αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης είναι ενδόθερμη, η γρήγορη πραγματοποίησή της μπορεί να προκαλέσει σοβαρή ψύξη της ανόδου, κάτι που μπορεί να έχει δυσάρεστα αποτελέσματα στην απόδοση της κυψελίδας και να δημιουργήσει τελικά πρόβλημα στην λειτουργία της. Όμως, τα προβλήματα αυτά είναι δυνατόν να ισοσταθμιστούν από την θερμότητα που παράγεται από τις ισχυρά εξώθερμες ημιαντιδράσεις (ημιαντιδράσεις 4.11-4.13) που επιτελούνται παράλληλα, και που μπορούν να διαθέσουν μέρος της θερμότητας που παράγουν για τις ενεργειακές απαιτήσεις της ενδόθερμης αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα. Το υπόλοιπο της ελεύθερης ενέργειας των αντιδράσεων αυτών αφορά στην παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια.

Επίσης, ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης και τη σύσταση του αερίου μίγματος, παρατηρείται σταδιακή αύξηση της εναπόθεσης του γραφιτικού άνθρακα εξαιτίας των αντιδράσεων Boudouard (αντίδραση 4.8) και της πυρόλυσης του μεθανίου (αντίδραση 4.7)[119]. Η συσσώρευση του γραφιτικού άνθρακα μπορεί να αποφευχθεί με τον κινητικό έλεγχο, δηλαδή με την χρήση καταλυτών, οι οποίοι δεν καταλύουν τις αντιδράσεις σχηματισμού του, έτσι ώστε να αποτραπεί με τον τρόπο αυτό η εναπόθεση του γραφιτικού αυτού άνθρακα πάνω στην επιφάνεια του καταλύτη.

Συγκεκριμένα, το φαινόμενο της εναπόθεσης γραφιτικού αντιμετωπίζεται κατά την διεργασία αναμόρφωσης του μεθανίου, είτε με CO_2 είτε με ατμό, όταν χρησιμοποιούνται ηλεκτροκαταλύτες βασισμένοι στο μέταλλο του Ni. Οι μελέτες των Triantafyllopoulos, Neophytides [120], [121] πάνω σε καταλύτες βασισμένους σε Ni/YSZ έδειξαν ότι η καταλυτική απενεργοποίηση οφείλεται κυρίως στην εναπόθεση γραφιτικού άνθρακα, ενώ οι καρβιδικές ή οι ροφημένες μορφές του άνθρακα φαίνεται να μην απενεργοποιούν τον καταλύτη εξαιτίας της υψηλής ικανότητάς τους να αντιδρούν με ροφημένα είδη O ή O^{2-}. Παρόλα αυτά, μπορεί να θεωρηθεί ότι κατά την λειτουργία της κυψελίδας υπό συνθήκες κλειστού κυκλώματος αναμένεται να αποτραπεί η εναπόθεση γραφιτικού άνθρακα πάνω στην άνοδο, δια μέσω αντιδράσεων ηλεκτροχημικής οξείδωσης του άνθρακα (αντιδράσεις 4.13), οι οποίες μπορούν επιπλέον να συνεισφέρουν παράλληλα με τις αντιδράσεις ηλεκτροξείδωσης του υδρογόνου και του οξυγόνου στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από την κυψελίδα, όπως είναι φανερό.

Πρόσφατες μελέτες της εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου των Moon et al. [122] και των Gunji et al.[123] έδειξαν ότι η πραγματοποίηση των παραπάνω ηλεκτροχημικών αντιδράσεων είναι πολύ πιθανή. Οι Moon et al. [11] μελέτησαν την εσωτερική ξηρή αναμόρφωση του CH_4 με χρήση ανοδικού καταλύτη NiO/MgO και οι Gunji et al.[123] με χρήση καταλύτη Ni/ScSZ, και παρατήρησαν ότι δεν παρουσιάστηκε εναπόθεση γραφιτικού άνθρακα στις ανόδους όταν οι κυψελίδες λειτουργούσαν υπό συνθήκες κλειστού κυκλώματος, ενώ αντίθετα μεγάλες ποσότητες άνθρακα μετρήθηκαν πάνω στην ανοδική επιφάνεια κατά την λειτουργία της κυψελίδας σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος.

Συνοψίζοντας, η ηλεκτροκαταλυτική αναμόρφωση παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τη συμβατική καταλυτική διεργασία, όπως για παράδειγμα η δυνατότητα της ταυτόχρονης παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς και η ελάττωση της εναπόθεσης γραφιτικού άνθρακα. Σε διατάξεις αυτού του τύπου το οξυγόνο είναι δυνατόν να τροφοδοτηθεί μερικά ή εξολοκλήρου με τη μορφή ιόντων O^{2-} στην καταλυτική επιφάνεια, μεταβάλλοντας έτσι, σε ορισμένες περιπτώσεις, δραματικά το ρυθμό και την εκλεκτικότητα των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε αυτή [(124)].

Όμως, η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης παρουσιάζει και δύο σοβαρά μειονεκτήματα. Το πρώτο είναι ότι είναι μία ισχυρά ενδόθερμη αντίδραση ($\Delta H_{298,0}$ = 247 kJ/mol), η οποία κατά συνέπεια καταναλώνει μεγάλα ποσά ενέργειας και το δεύτερο μειονέκτημα είναι ότι οι χρησιμοποιούμενοι καταλύτες απενεργοποιούνται από την εναπόθεση γραφιτικού άνθρακα σε μακρόχρονη λειτουργία. Επομένως είναι σημαντικό να αντιμετωπισθούν αυτά τα προβλήματα, έτσι ώστε αυτή η μέθοδος να είναι εφαρμόσιμη για την εμπορική εκμετάλλευση των κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, ειδικά όταν το καύσιμο είναι κάποιος υδρογονάνθρακας.

5ο Κεφάλαιο: Διεργασία Ενεργειακής Εκμετάλλευσης Βιοαερίου

5.1. Εισαγωγή

Οι συνέπειες από την εκτεταμένη χρήση ορυκτών καυσίμων έχουν υπάρξει αντικείμενο πολλών μελετών, δεδομένου ότι επηρεάζουν σημαντικούς τομείς της ανθρώπινης δραστηριότητας, όπως το περιβάλλον και την οικονομία. Το φωτοχημικό νέφος, η όξινη βροχή και η όξυνση του φαινομένου του θερμοκηπίου έχουν συνέπειες εξαιρετικά επιβλαβείς τόσο στο περιβάλλον, όσο και στον ανθρώπινο οργανισμό και είναι αποτέλεσμα της εκτεταμένης χρήσης ορυκτών καυσίμων. Επίσης, οι ευαίσθητες ισορροπίες της παγκόσμιας οικονομίας διαταράσσονται κάθε στιγμή που η τιμή των ορυκτών καυσίμων αυξάνεται ραγδαία[(125)].

Η αναγκαιότητα και τα οφέλη περιορισμού της χρήσης ορυκτών καυσίμων έστρεψε την έρευνα στην αξιοποίηση εναλλακτικών μορφών ενέργειας. Οι εναλλακτικές μορφές ενέργειας προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και τα οφέλη της χρήσης αυτών είναι πολυδιάστατα αφού επηρεάζουν το περιβάλλον, την οικονομία και γενικότερα την ποιότητα της ζωής των έμβιων όντων σε κλίμακα παγκόσμια, εθνική και τοπική. Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας πλεονεκτούν αφού πρακτικά δεν εξαντλούνται και δεν παράγουν ρύπους, ενώ ταυτόχρονα δεσμεύουν και ενώσεις που αποτελούν ρύπους για την ατμόσφαιρα.

Η ενέργεια που παράγεται από την βιομάζα συγκαταλέγεται στις ανανεώσιμες μορφές ενέργειας όπως η αιολική, η ηλιακή, η υδροηλεκτρική, η γεωθερμική. Ο επίσημος, εθνικά, ορισμός της βιομάζας (Ν. 3468/06, ΦΕΚ 129Α/27-06-2006) έχει ως ακολούθως: «Το βιοαποδομήσιμο κλάσμα προϊόντων, αποβλήτων και καταλοίπων που προέρχονται από τις γεωργικές, συμπεριλαμβανομένων φυτικών και ζωικών ουσιών, τις δασοκομικές και τις συναφείς βιομηχανικές δραστηριότητες, καθώς και το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών αποβλήτων και αστικών λυμάτων και απορριμμάτων».

Επίσης, βιομάζα καλείται εκείνο το μέρος της ηλιακής ενέργειας που με τη φωτοσύνθεση αποθηκεύεται σαν χημική ενέργεια στη φυτική ύλη. Πιο συγκεκριμένα στον όρο βιομάζα περιλαμβάνονται οι φυτικές ύλες που προέρχονται είτε από φυσικά οικοσυστήματα, είτε από ενεργειακές καλλιέργειες (έτσι ονομάζονται τα φυτά που καλλιεργούνται για παραγωγή βιομάζας) γεωργικών και δασικών ειδών, τα υποπροϊόντα και κατάλοιπα της φυτικής, ζωικής, δασικής και αλιευτικής παραγωγής, καθώς και τα υποπροϊόντα από τη μεταποίηση ή επεξεργασία των υλικών αυτών, και το βιο-αποδομήσιμο κλάσμα των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων. Η βιομάζα είναι δυνατό να υποκαταστήσει τις συμβατικές ενεργειακές πηγές των ορυκτών καυσίμων και επομένως να περιορίσει τις δυσμενείς συνέπειες της χρήσης αυτών. Εξάλλου, ο Νόμος για τις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) (Ν. 3468/06, ΦΕΚ 129Α/27-06-2006) παρέχει κίνητρα για την εκμετάλλευση της βιομάζας με σκοπό την παραγωγή ενέργειας.

Ο όρος βιοκαύσιμα αναφέρεται σε οποιοδήποτε αέριο ή υγρό καύσιμο που προέρχεται από την κατεργασία της βιομάζας και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στον τομέα των μεταφορών και γενικά στην παραγωγή ενέργειας [(126)]. Τα συμβατικά ορυκτά καύσιμα είναι δυνατόν να υποκατασταθούν από τα βιοκαύσιμα για παραγωγή θερμότητας, για συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας, καθώς επίσης και στις μεταφορές. Η χρήση των βιοκαυσίμων είναι δυνατό να οδηγήσει σε σημαντική μείωση του ποσοστού των αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα, δεδομένου ότι η καύση τους προκαλεί μειωμένες εκπομπές ρύπων. Επίσης η διαχείριση και η μεταφορά τους είναι σχετικά εύκολη, ενώ για την διανομή τους μπορεί να χρησιμοποιηθεί το υπάρχον δίκτυο, καθιστώντας τα οικονομικά ελκυστικά.

Στα βιοκαύσιμα εντάσσεται και το βιοαέριο,το καύσιμο αέριο που παράγεται από βιο−μάζα ή από το βιοαποικοδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων, το οποίο μπορεί να καθαρισθεί και να αναβαθμισθεί σε ποιότητα φυσικού αερίου, για χρήση ως βιοκαύσιμο, ή το ξυλαέριο (Ν. 3468/06). Το βιοαέριο ένα αέριο μίγμα με κύρια συστατικά με CH_4 και CO_2, το οποίο παράγεται από την βιομάζα ή από το βιοαποδομήσιμο κλάσμα βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων κατά την επεξεργασία των αποβλήτων αυτών μέσω αναερόβιας χώνευσης. Το βιοαέριο ενδείκνυται να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ενέργειας, ενώ με κατάλληλη επεξεργασία και αναβάθμιση, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως καύσιμο μεταφορών, με ιδιαίτερα ανταγωνιστική τιμή. Η διαφορά του βιοαερίου από τα ορυκτά καύσιμα είναι ότι αποτελεί μια «καθαρή» μορφή ενέργειας.

Η ανάπτυξη και εγκατάσταση τεχνολογιών αξιοποίησης του βιοαερίου αποτελεί μία εναλλακτική λύση με σημαντικά πλεονεκτήματα, αφού δεσμεύει τα αέρια μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, τα οποία συμβάλλουν δραματικά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου και των κλιματικών αλλαγών του πλανήτη όταν διοχετεύονται ανεξέλεγκτα στην ατμόσφαιρα. Επιπλέον, η σωστή εκμετάλλευση του βιοαερίου επιλύει κατά ένα σημαντικό βαθμό και το πρόβλημα της διαχείρισης των αποβλήτων, ενώ ταυτόχρονα προσφέρει περιβαλλοντικά φιλική ενέργεια. Η οικονομικότητα μιας μονάδας βιοαερίου βασίζεται στο γεγονός ότι η πρώτη ύλη έχει μηδενική ή αρνητική αξία, ενώ τα προϊόντα της έχουν αδιαμφισβήτητα εμπορική αξία.

Η βιολογική επεξεργασία υγρών αποβλήτων είναι μια ευρέως αποδεκτή διαδικασία η οποία λαμβάνει χώρα αερόβια ή αναερόβια. Η αναερόβια επεξεργασία προτιμάται κυρίως για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων υψηλού BOD/COD, δεδομένου ότι απαιτεί αρκετά μικρότερες εγκαταστάσεις, συσχετίζεται με την μικρότερη παραγωγή λάσπης και προσφέρει τη δυνατότητα της περιοδικής λειτουργίας. Επιπλέον, οδηγεί στην παραγωγή του βιοαερίου, το οποίο κάτω από μερικούς περιορισμούς χρησιμοποιείται για την παραγωγή θερμικής ενέργειας με την χρήση ειδικών καυστήρων[127], [128].

5.2. Κυψελίδες Καυσίμου Βιοαερίου

Εκτός της απευθείας χρησιμοποίησης των βιοκαυσίμων, ένας άλλος τρόπος παραγωγής ενέργειας, αρκετά πιο αποδοτικός, είναι μέσω του υδρογόνου. Το ενδιαφέρον για παραγωγή υδρογόνου, ιδιαίτερα μέσω ανανεώσιμων μορφών ενέργειας, όπως η βιομάζα, έχει αυξηθεί τα τελευταία χρόνια κυρίως λόγω της ανάπτυξης των κυψελίδων καυσίμων, οι οποίες με βάση το H_2 μπορούν να παράγουν καθαρή ηλεκτρική ενέργεια. Στην παρούσα έρευνα η διεργασία αναμόρφωσης του CH_4 με CO_2 (ξηρή αναμόρφωση) για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή/καιH_2 πραγματοποιείται με κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη και συγκεκριμένα στο τμήμα της ανόδου της κυψελίδας.

Το μεθάνιο (CH_4) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) αποτελούν τα κύρια συστατικά του βιοαερίου. Το βιοαέριο παράγεται εκτεταμένα σήμερα σε μια τοπική βάση, έτσι λόγω των διαφορετικών τρόπων παραγωγής του (πολλά διαφορετικά είδη και πληθυσμοί βακτηριδίων) και των διαφορετικών πηγών των αποβλήτων, η σύστασή του ποικίλλει σημαντικά και εξαρτάται όχι μόνο από τις διαφορετικές τοποθεσίες αλλά επίσης και από την χρονική περίοδο. Η σύνθεσή του εντοπίζεται συνήθως με τις παρακάτω διακυμάνσεις: CH_4 = (50-70%), CO_2 = (25-50%), H_2 = (1-5%), N_2 = (0.3-3%) και με διάφορες δευτερεύουσες ουσίες, ειδικότερα την αμμωνία (NH_3), το υδρόθειο (H_2S) και τα αλογονίδια.

Η παραγωγή βιοαερίου στηρίζεται στις τεχνολογίες επεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων, που έχουν γενικώς αναπτυχθεί ικανοποιητικά. Όμως, ανάλογα με τη φύση των υγρών αποβλήτων, υπάρχουν περιπτώσεις (π.χ. υψηλού COD βιομηχανικά υγρά απόβλητα, όπως για παράδειγμα οι κατσίγαροι των ελαιοτριβείων), όπου οι σύγχρονες τεχνολογίες επεξεργασίας δεν αποτελούν ικανοποιητικές λύσεις. Ωστόσο, υπάρχουν αποδοτικές προτάσεις στη βιβλιογραφία οι οποίες συνδυάζουν εν γένει χημικές, βιολογικές και προηγμένες μεθόδους οξείδωσης[(127), (129), (130), (131), (132)]. Λόγω, όμως, της πολυπλοκότητάς τους αυτές οι λύσεις δεν βρίσκουν σημαντική εφαρμογή.

Η εξοικονόμηση ενέργειας από το βιοαέριο στις μέρες μας βασίζεται, όπως προαναφέραμε, στην παραγωγή θερμότητας με καύση αυτού σε ειδικούς καυστήρες[133], [134]. Η καύση του βιοαερίου για παραγωγή θερμότητας, μια χαμηλής ποιότητας μορφή ενέργειας, δεν είναι, όμως, η πλέον κατάλληλη χρήση του. Επιπλέον, φτωχής περιεκτικότητας βιοαέριο (δηλαδή βιοαέριο με χαμηλό λόγο CH_4/CO_2) είναι σχεδόν ακατάλληλο προς χρήση στις μέρες μας, επειδή σε χαμηλά επίπεδα μεθανίου η λειτουργία των συμβατικών καυστήρων είναι προβληματική[133]. Σε αυτές τις περιπτώσεις μεγάλες ποσότητες βιοαερίου χαμηλής ποιότητας απορρίπτονται στην ατμόσφαιρα, συνεισφέροντας σημαντικά στην ατμοσφαιρική ρύπανση. Εντούτοις, το βιοαέριο είναι φθηνό, ευρέως διαθέσιμο και αντιπροσωπεύει μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας και οποιαδήποτε αποδοτική, καινοτόμα χρήση του για την παραγωγή ενέργειας πρέπει να επιδιώκεται.

Επίσης, εντατική έρευνα κατά τη διάρκεια των τελευταίων τριών δεκαετιών έχει επιτευχθεί στα γαλβανικά στοιχεία στερεού ηλεκτρολύτη σαν συσκευές παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (κυψελίδες καυσίμου)[135]. Αυτά μπορούν να μετατρέψουν ένα σημαντικό μέρος της ενέργειας Gibbs που εκλύεται από τις εξώθερμες αντιδράσεις σε ηλεκτρική ενέργεια παρά σε θερμότητα, ενώ η θερμοδυναμική απόδοσή τους συγκρίνεται ιδιαίτερα ευνοϊκά σε σχέση με αυτή των θερμικών διατάξεων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που υπόκεινται σε περιορισμούς τύπου Carnot[135], [136]. Ως εκ τούτου, οι κυψελίδες καυσίμου επιτυγχάνουν αποδόσεις τυπικά >70% και μάλιστα με φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο, εφόσον η λειτουργία τους σχετίζεται με χαμηλές και καλά ελεγχόμενες εκπομπές ρύπων και με αθόρυβες διεργασίες [125].

Τα τελευταία χρόνια η αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης έχει αποκτήσει εξέχουσα θέση όσον αφορά στην έρευνα των κυψελίδων καυσίμου, αφού μέσω αυτής είναι δυνατόν να αξιοποιηθεί ως καύσιμο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας το βιοαέριο, δηλαδή το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα, τα οποία αποτελούν κύρια συστατικά του βιοαερίου (γεωργία, απόβλητα ύδατα) και των καυσαερίων εγκαταστάσεων παραγωγής ισχύος[137]. Έτσι, καθώς οι δύο ρύποι για την ατμόσφαιρα, CH_4 και CO_2, αποτελούν τα κύρια συστατικά του βιοαερίου, αναπτύσσονται τεχνολογίες για την απευθείας χρήση του βιοαερίου ως καύσιμο σε κυψελίδες καυσίμου βιοαερίου, για την φιλική προς το περιβάλλον παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας[138], [139], [140], [141]. Η αξιοποίηση του βιοαερίου σε κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη πραγματοποιείται μέσω της ξηρής αναμόρφωσης του CH_4 με διοξείδιο του άνθρακα, συνδυάζοντας την μείωση της έκλυσης δύο αέριων ρύπων στην ατμόσφαιρα για την παραγωγή υδρογόνου, με ταυτόχρονη απευθείας παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Οι κυψελίδες καυσίμου τυγχάνουν έντονης ανάπτυξη για μια εκτεταμένη σειρά εφαρμογών, ενώ η ιδέα της κατασκευής καινοτόμων κυψελίδων που τροφοδοτούνται απευθείας με βιοαέριο ως καύσιμο, ικανές να λειτουργούν ικανοποιητικά σε οποιαδήποτε ποιότητα τροφοδοσίας βιοαερίου, είναι μεγάλης πρακτικής σπουδαιότητας.

Σε αυτήν την πλεονεκτική χρήση των κυψελίδων καυσίμου, η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα (αντίδραση 1) θα πραγματοποιείται εσωτερικά, χωρίς την ανάγκη ενός εξωτερικού αναμορφωτή, πάνω στο ανοδικό ηλεκτρόδιο της κυψελίδας, ταυτοχρόνως με τις αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου (αντιδράσεις 2,3,4).

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO, \qquad \Delta H_{0,298} = 247 \text{ kJ/mol} \qquad [5.1]$$

Τα προϊόντα της αντίδρασης αναμόρφωσης (αντίδραση 5.1), δηλαδή το CO και το H_2, είναι εξαιρετικά καύσιμα για κυψελίδες που λειτουργούν στο εύρος των θερμοκρασιών 500-1000°C. Ως εκ τούτου, στις συνθήκες λειτουργίας των κυψελίδων που αναπτύσσουμε, στην άνοδο και παράλληλα με την ενδόθερμη αντίδραση αναμόρφωσης (αντίδραση 5.1), θα λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω ισχυρά εξώθερμες ηλεκτροχημικές ημι-αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου που είναι υπεύθυνες για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας(142):

$$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^- \qquad [5.2]$$

$$CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^- \qquad [5.3]$$

Και πολύ πιθανόν η:

$$C + O^{2-} \rightarrow CO + 2e^-$$

ή/και [5.4]

$$C + 2O^{2-} \rightarrow CO_2 + 4e^-$$

Συνολικά οι παραπάνω λόγοι κατεύθυναν διάφορες ερευνητικές ομάδες, σποραδικά προς το παρόν, στην προσπάθεια να αναπτύξουν πιο αποτελεσματικούς και προσοδοφόρους τρόπους ενεργειακής εκμετάλλευσης του βιοαερίου, κυρίως μέσω της ανάπτυξης κατάλληλων καινοτόμων κυψελίδων καυσίμου βιοαερίου. Βασικοί στόχοι, όμως, προς αυτή την κατεύθυνση είναι οι αναπτυσσόμενες κυψελίδες να μπορούν να λειτουργήσουν:

- με απευθείας τροφοδοσία του βιοαερίου στην κυψελίδα, χωρίς την απαίτηση προηγηθείσας διεργασίας αναμόρφωσης,
- με ευχέρεια σε οποιαδήποτε ποιότητα βιοαερίου, συμπεριλαμβανομένου και βιοαερίου χαμηλής ποιότητας και
- με την απαραίτητη αντοχή σε μακρόχρονη λειτουργία.

Η ερευνητική μας ομάδα είναι από τις πρώτες που ανέπτυξε αυτή την ιδέα και μελέτησε/μελετά την ανάπτυξη καινοτόμων κυψελίδων που ανταποκρίνονται στις παραπάνω απαιτήσεις. Έτσι, στην παρούσα διδακτορική διατριβή περιγράφουμε μια νέα τεχνολογία ενεργειακής εκμετάλλευσης του βιοαερίου που συνδυάζει την συντονισμένη λειτουργία των αναερόβιων βιολογικών μονάδων επεξεργασίας ενεργού ιλύος αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων και μιας ηλεκτρολυτικής μονάδας για την αποδόμηση των βιομηχανικών υγρών απόβλητων υψηλού COD, με μια μονάδα κυψελίδας καυσίμου βιοαερίου, προκειμένου να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια με την ταυτόχρονη επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών υγρών απόβλητών ποικίλου COD.

Η κύρια μονάδα που αναλύεται διεξοδικά στην διατριβή αυτή είναι η κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου. Σκοπός μας ήταν η κατασκευή και η σταθερή λειτουργία κυψελίδων καυσίμου βιοαερίου, υψηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών, που θα τροφοδοτούνταν απευθείας με καύσιμο βιοαέριο διαφόρων συστάσεων, συμπεριλαμβανομένης και της φτωχής σε μεθάνιο σύστασης βιοαερίου, για μια μακρά χρονική διάρκεια.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε στην έρευνα που αφορά στην παρούσα διδακτορική διατριβή περιελάμβανε αρχικά την επιλογή των κατάλληλων υλικών που θα αποτελούσαν τα κύρια συστατικά για την κατασκευή των κυψελίδων, δηλαδή τα υλικά του στερεού ηλεκτρολύτη, της ανόδου και της καθόδου της κυψελίδας. Ο τρόπος παρασκευής αυτών των υλικών καθώς και ο τρόπος με τον οποίο θα συγκροτούνταν αυτά μεταξύ τους ώστε να σχηματίσουν την επιθυμητή κυψελίδα βιοαερίου ήταν τα επόμενα βήματα στην έρευνα αυτή. Τέλος, μελετήθηκε πειραματικά η συμπεριφορά σε μακρόχρονη λειτουργία των κυψελίδων αυτών σε συνθήκες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, ώστε να διερευνηθεί η σταθερότητά τους, μια παράμετρος μεγάλης πρακτικής (οικονομικής) σημασίας για αυτά τα ηλεκτροπαραγωγικά συστήματα. Η λειτουργία των δυο τύπων κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, υψηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών, διήρκησε 600h έκαστη.

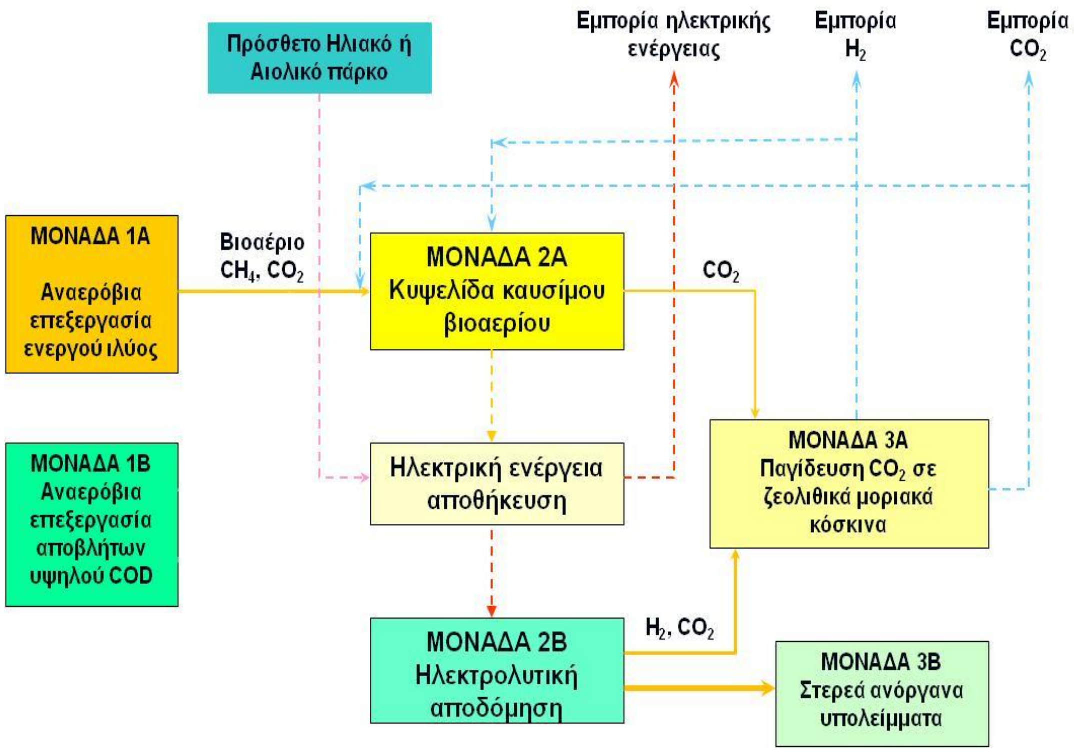
Στο σημείο αυτό, αξίζει να επισημάνουμε πως η καθιερωμένη πρακτική που εφαρμόζεται στην βιομηχανία για να γίνει αποδεκτή (οικονομικά και λειτουργικά) μια κυψελίδα καυσίμου, είναι να ελέγχεται ως προς την σταθερότητα λειτουργίας της για χρονικά διαστήματα μεγαλύτερα των ~4000h, ενώ η προβλεπόμενη διάρκεια ζωής της κυψελίδας καυσίμου εντοπίζεται στις 40000h και το κόστος της στα 1500$/KW [143]. Δυστυχώς σε ερευνητικά (πανεπιστημιακά κυρίως) εργαστήρια τέτοιοι χρόνοι είναι απαγορευτικοί για πολλούς λόγους.

5.3. Περιγραφή Διεργασίας Παραγωγής Ηλεκτρικής Ενέργειας ή/και H_2 μέσω της ενεργειακής αξιοποίησης του βιοαερίου

Στο Σχήμα 5.1 απεικονίζεται η προτεινόμενη διεργασία ενεργειακής εκμετάλλευσης του βιοαερίου. Το πρώτο στάδιο της διεργασίας περιλαμβάνει αναερόβια επεξεργασία είτε της ενεργού ιλύος, προερχόμενη από ήδη επεξεργασμένα σε πρώτο στάδιο υγρά αστικά απόβλητα (Μονάδα 1Α), είτε των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων (Μονάδα 1Β). Το παραγόμενο βιοαέριο και από τις δύο αυτές μονάδες οδηγείται απευθείας στην κυψελίδα καυσίμου (Μονάδα 2Α), όπου κατόπιν της εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης που θα υποστεί πάνω στον ανοδικό ηλεκτροκαταλύτη της κυψελίδας καυσίμου, θα ακολουθήσει ηλεκτροξείδωση των παραγομένων CO και H_2 από το παρεχόμενο O^{2-} μέσω του στερεού ηλεκτρολύτη, με τελικό αποτέλεσμα να παραχθεί ηλεκτρική ενέργεια ή/και H_2. Τα απαέρια της κυψελίδας καυσίμου, που περιέχουν κυρίως CO_2, διοχετεύονται σε μονάδα παγίδευσης του CO_2, η οποία διαθέτει ζεολιθικά μοριακά κόσκινα για την προσρόφηση του CO_2. Η προσρόφηση του CO_2 ακολουθείται από ελεγχόμενη θερμοκρασιακή εκρόφησή του καθώς και αποθήκευσή του. Μέρος του CO_2 ανακυκλώνεται στην κυψελίδα καυσίμου με σκοπό την ρύθμιση της ποιότητας του τροφοδοτούμενου βιοαερίου, δηλαδή ρύθμιση του λόγου CH_4/CO_2 στα επιθυμητά επίπεδα για την βέλτιστη λειτουργία της κυψελίδας.

Η υγρή εκροή της βιολογικής επεξεργασίας της Μονάδας 1Β εισέρχεται στην μονάδα ηλεκτρολυτικής αποδόμησης (Μονάδα 2Β, ηλεκτρολυτικό κελί), όπου υπόκειται σε ισχυρή αποδόμηση των περιεχομένων οργανικών ενώσεών προς παραγωγή H_2 και CO_2. Το παραγόμενο αέριο μίγμα της ηλεκτρολυτικής αποδόμησης (Μονάδα 2Β), αφού διέλθει από την παγίδα CO_2 καταλήγει σε καθαρό H_2. Μέρος αυτού είναι δυνατόν να επανατροφοδοτηθεί στην κυψελίδα καυσίμου (Μονάδα 2Α) για περαιτέρω παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, ενώ το υπόλοιπο συνεχίζει την πορεία προς αποθήκευση/εμπορία.

Η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται στην μονάδα ηλεκτρολυτικής αποδόμησης των αποβλήτων (Μονάδα 2Β) είναι προφανώς μέρος αυτής που παράχθηκε από την κυψελίδα καυσίμου (Μονάδα 2Α). Το εναπομένον υγρό υπόλειμμα από την ηλεκτρολυτική αποδόμηση (Μονάδα 2Β) είναι νερό με λίγα, κυρίως ανόργανα, συστατικά που απομακρύνονται.



Σχήμα 5.1.: Διάγραμμα ροής της προτεινόμενης μεθοδολογίας ενεργειακής εκμετάλλευσης του βιοαερίου για την ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και H_2.

Η συνολική διεργασία καλύπτει τις ενεργειακές της ανάγκες αυτοδύναμα και παράγει επιπρόσθετη ηλεκτρική ενέργεια, η οποία μπορεί να διοχετεύεται στο δίκτυο της ΔΕΗ ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας. Μονάδα φωτοβολταϊκών τόξων και/ή ένα αιολικό πάρκο μπορεί να εγκατασταθεί επικουρικά, συνεισφέροντας στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς η συλλεγόμενη ηλιακή και/ή αιολική ενέργεια θα δύναται να διοχετευτούν στην μονάδα ηλεκτρολυτικής αποδόμησης (Μονάδα 2Β) ή να προστεθούν στην παραγόμενη από τη διεργασία ηλεκτρική ενέργεια.

Η διεργασία που προτείνουμε και περιγράφουμε έχει σχεδιαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε να μπορεί να διαχειριστεί κάθε είδους βιομάζες και απόβλητα ποικίλου COD, ακόμα δε και εκείνα με υψηλό COD. Τα προϊόντα της διεργασίας, δηλαδή η ηλεκτρική ενέργεια, το H_2 και το CO_2 είναι άμεσα εμπορεύσιμα, ενώ κανένας αέριος, υγρός ή στερεός ρύπος δεν απορρίπτεται στο περιβάλλον καθόσον το CO_2 ως (βασικό αέριο εκροής) δεσμεύεται, η υγρή εκροή από τη Μονάδα 2Β είναι νερό χωρίς μικροβιακούς παράγοντες (ισχυρή ηλεκτρόλυση), ενώ η εκροή στερεών από τη Μονάδα 3Β αφορά λίγα ανόργανα συστατικά που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως λιπάσματα.

5.4. Πλεονεκτήματα της ενεργειακής εκμετάλλευσης του βιοαερίου για παραγωγή ηλεκτρική ενέργειας και/ή H_2

Ένα από τα σπουδαιότερα χαρακτηριστικά της διεργασίας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα είναι η δυνατότητα της χρήσης των ενδιάμεσων προϊόντων, βιοαερίου, βιοαιθανόλης ή/και υδρογόνου, ως καύσιμα σε οχήματα εφοδιασμένα με κυψελίδες καυσίμου. Τέτοια οχήματα αναπτύσσονται από όλους τους κατασκευαστές, κυκλοφορούν σήμερα σε πιλοτική κλίμακα και αναμένεται βραχυπρόθεσμα να μπουν στο στάδιο της μαζικής παραγωγής και χρήσης. Η ευρεία χρήση τους θα οδηγήσει σε σημαντική ανάπτυξη της τεχνολογίας και μείωση του κόστους των κυψελίδων καυσίμου. Αυτό με τη σειρά του θα καταστήσει περισσότερο συμφέρουσα την προτεινόμενη διεργασία ως προς το πάγιο κόστος εγκατάστασης. Επιπλέον, θα επιτρέψει την εγκατάσταση μεγαλύτερων μονάδων παρέχοντας ευελιξία ως προς το μίγμα των παραγόμενων προϊόντων ανάλογα με τις εκάστοτε ανάγκες της αγοράς.

Από τα παραπάνω, γίνεται σαφές ότι η συγκεκριμένη διεργασία παραγωγής ενέργειας από βιομάζα, που προτείνουμε, παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα, τα οποία είναι τα εξής:

1. Η ενεργειακή απόδοση είναι ιδιαίτερα υψηλή διότι:
    - χρησιμοποιείται μεγάλο ποσοστό της βιομάζας στα στάδια της παραγωγής του βιοαερίου
    - η απόδοση των κυψελίδων καυσίμου είναι υπερδιπλάσια αυτής των συμβατικών θερμικών συστημάτων ηλεκτροπαραγωγής
2. Υπάρχει κλειστό ισοζύγιο άνθρακα. Οι επιπλέον εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, αερίου που συνεισφέρει σε πολύ μεγάλο βαθμό στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, είναι πλήρως ελεγχόμενες.
3. Δεν παράγεται κανένας ρύπος στη διεργασία, όπως CO, NOx, SO_2 ή πτητικές οργανικές ενώσεις, οι οποίες παράγονται σε όλες τις άλλες διεργασίες ενεργειακής αξιοποίησης της βιομάζας.
4. Η διεργασία μπορεί να λειτουργήσει εξίσου αποδοτικά σε μικρές και μεγάλες εφαρμογές, αφού οι κυψελίδες καυσίμου έχουν την ίδια απόδοση ανεξάρτητα από την κλίμακα της εφαρμογής.

5. Στα πλαίσια της προτεινόμενης διεργασίας παράγεται καύσιμο (βιοαέριο), με διαδικασίες τοπικού χαρακτήρα σε απομακρυσμένες περιοχές (π.χ. νησιά), στις οποίες η παραγωγή ενέργειας με τους σημερινούς τρόπους έχει υψηλό κόστος. Επιπρόσθετα, η συλλογή και επεξεργασία της βιομάζας είναι δυνατόν να πραγματοποιείται στα επιθυμητά σημεία και στη συνέχεια το παραγόμενο βιοαέριο ή τα άλλα ενεργειακά προϊόντα της βιομάζας να χρησιμοποιούνται επί τόπου για την παραγωγή ενέργειας.

Η αναπτυχθείσα τεχνολογία λόγω της μηδενικής εκπομπής ρύπων στο περιβάλλον, αφού και το παραγόμενο CO_2 καθώς και τα ανόργανα στερεά υπολείμματα είναι καλά ελεγχόμενα, είναι ιδιαίτερα πλεονεκτική σε περιβαλλοντικά ευαίσθητες περιοχές, όπως είναι τα αστικά κέντρα για παράδειγμα.

$6^{ο}$ Κεφάλαιο: Παρασκευή Ηλεκτρολυτών και Ηλεκτροκαταλυτών

6.1. Εισαγωγή

Η έρευνα στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής είχε ως βασικό στόχο την συνέχεια για περαιτέρω βελτίωση των κυψελίδων καυσίμου, υψηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών, που είχαν αναπτυχθεί και μελετηθεί αρχικά από την κα. Γραμματική Γούλα στα πλαίσια της διδακτορικής της διατριβής με τίτλο «Κινητική, ηλεκτροκινητική συμπεριφορά και ηλεκτροδιακά φαινόμενα καινοτόμων ηλεκτροκαταλυτών σε κυψελίδες καυσίμου για αντιδράσεις που σχετίζονται με τον έλεγχο των ρυπογόνων εκπομπών» [57]. Η συνέχεια έγκειται στην μελέτη των κυψελίδων αυτών ως προς την κατεύθυνση περαιτέρω ανάλυσης της δομής των υλικών που αποτελούν τα κύρια συστατικά της κυψελίδας καυσίμου και την μελέτη της αντοχής και λειτουργικότητας των κυψελίδων αυτών σε μακρόχρονη λειτουργία. Η μελέτη της σύμφυσης των υλικών καθώς και η μηχανική λειτουργική αντοχή των δυο τύπων κυψελίδων καυσίμου, υψηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών, σε “pilot plan” κλίμακα ως προς το χρόνο αποτελούν θέματα ενδιαφέροντος της παρούσας διδακτορικής έρευνας.

Τα ηλεκτρολυτικά και ηλεκτροκαταλυτικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν και οι μέθοδοι παρασκευής τους αρχικά επιλέχθηκαν κατόπιν βιβλιογραφικής έρευνας. Στη συνέχεια, τα υλικά αυτά παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν ως προς τις παραμέτρους που είναι δυνατόν να επηρεάσουν τις ιδιότητες τους κατά την διεργασία της παρασκευής τους. Τέτοιες παράμετροι ήταν η σύσταση του μετάλλου στην άνοδο, η σύσταση του τροποποιητή στα τροποποιημένα οξείδια, η σύσταση των οξειδίων της καθόδου, η μέγιστη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης, ο χρόνος παραμονής στην μέγιστη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης. Μετά την κατασκευή των επιθυμητών κυψελίδων καυσίμου, υψηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών, μελετήθηκε η συμπεριφορά της ηλεκτροχημικής σταθερότητας αυτών, σε συνθήκες εσωτερικής - ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα, για μεγάλο χρονικό διάστημα, έως και 600 ώρες.

Οι πειραματικής κλίμακας κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη , ενδιάμεσων και υψηλών θερμοκρασιών, που κατασκευάσαμε και τελικά μελετήσαμε πειραματικά ήταν επίπεδης γεωμετρίας ως προς την διευθέτηση των ηλεκτροδίων στο λειτουργόν τμήμα του στερεού ηλεκτρολύτη. Η κυψελίδα υψηλών θερμοκρασιών στηριζόταν σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ σε μορφή επίπεδου συμπαγούς δισκίου, το οποίο στη συνέχεια προσαρτήθηκε σε σωλήνα YSZ ώστε να σχηματιστεί σωλήνας τύπου κλειστού του ενός άκρου. Η άνοδος που ήταν Ni-YSZ τοποθετήθηκε σε μορφή λεπτού υμενίου στην εσωτερική βάση του τοιχώματος του πυθμένα του σωλήνα, ενώ η κάθοδος που ήταν περοβσκίτης τύπου LSM εναποτέθηκε στην αντίθετη πλευρά του πυθμένα του σωλήνα. Η κυψελίδα ενδιάμεσων θερμοκρασιών βασιζόταν σε στερεό ηλεκτρολύτη GDC, σε μορφή συμπαγούς δισκίου και στην μια πλευρά εναποτέθηκε το ανοδικό ηλεκτροκαταλυτικό υλικό Ni-GDC, ενώ στην αντίθετη πλευρά τοποθετήθηκε το λεπτό καθοδικό ηλεκτρόδιο LSM. Και το δισκίο στερεού ηλεκτρολύτη GDC τοποθετήθηκε σε σωλήνα YSZ, ώστε να σχηματιστεί σωλήνας τύπου κλειστού του ενός άκρου.

Επίσης, παρασκευάσαμε και υλικά όπως ο στερεός ηλεκτρολύτης τύπου $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$ (SDC) και ειδικότερα τον ηλεκτρολύτη με σύσταση $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (SDC), το ηλεκτρόδιο καυσίμου $Ni/Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (Ni/SDC) και το ηλεκτρόδιο οξειδωτικού $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ (SSC). Με τα υλικά αυτά κατασκευάσαμε κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη βασισμένη στην άνοδο, η οποία αποτελεί και την πλέον προηγμένη τεχνολογία στον τομέα των κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (anode supported SOFCs). Τέλος, παρασκευάσαμε τον περοβσκίτη του τύπου $La_{1-\chi}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (LSCF) και συγκεκριμένα τον περοβσκίτη $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$. Τα υλικά αυτά που τα παρασκευάσαμε ως εναλλακτικές λύσεις κυρίως για κυψελίδες καυσίμου ενδιάμεσων θερμοκρασιών λειτουργίας, καθώς και η κυψελίδα καυσίμου που βασίστηκε στην άνοδο, δεν μελετήθηκαν περεταίρω στην παρούσα διδακτορική έρευνα. Η ενασχόληση μας με αυτά τα εναλλακτικά υλικά είχε ως στόχο να αποκτηθεί η απαραίτητη εμπειρία και τεχνογνωσία στο εργαστήριο μας για μελλοντική έρευνα επί του αντικειμένου.

6.2. Παρασκευή Στερεών Ηλεκτρολυτών

Οι στερεοί ηλεκτρολύτες, ή οι στερεοί ιοντικοί αγωγοί, είναι στερεά υλικά, κατά κανόνα κρυσταλλικά, με ηλεκτρική αγωγιμότητα που οφείλεται μερικά ή ολικά σε μεταφορά ιόντων. Το είδος, η φύση και τα χαρακτηριστικά των στερεών ηλεκτρολυτών ποικίλουν. Βασικό πλεονέκτημα των στερεών ηλεκτρολυτών είναι ότι απελευθερώνουν την ηλεκτροχημική τεχνολογία από την ανάγκη διαχείρισης υγρών ηλεκτρολυτών και τα φαινόμενα διάβρωσης εξαιτίας της χρήσης αυτών, ενώ παράλληλα επιτρέπουν τη διεξαγωγή ηλεκτροχημικών αντιδράσεων σε υψηλές θερμοκρασίες, δηλαδή σε συνθήκες όπου οι αντιδράσεις είναι ταχύτερες και μπορούν να συνδυαστούν με καταλυτικές αντιδράσεις για υλοποίηση τεχνολογικά προηγμένων συστημάτων για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή/και συμπαραγωγή χρήσιμων χημικών προϊόντων.

6.2.1. Παρασκευή Στερεών Ηλεκτρολυτών με βάση το ZrO_2

Το σταθεροποιημένο οξείδιο του ζιρκονίου (ZrO_2) με οξείδιο του υττρίου (Y_2O_3) είναι ο πιο διαδεδομένος αγωγός ιόντων οξυγόνου (O^{2-}) και αποτελεί τον κατεξοχήν υποψήφιο στερεό ηλεκτρολύτη για την ανάπτυξη και κατασκευή κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη υψηλών θερμοκρασιών ($T>800^oC$). Το σταθεροποιημένο οξείδιο του ζιρκονίου με οξείδιο του υττρίου είναι πολύ σταθερό υλικό για ένα μεγάλο εύρος μερικών πιέσεων οξυγόνου και θερμοκρασιών, επιδεικνύει υψηλή ιοντική και χαμηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, καθώς επίσης διαθέτει και ικανοποιητική μηχανική αντοχή.

Οι περισσότερες ως τώρα κυψελίδες καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών χρησιμοποιούν το σταθεροποιημένο οξείδιο του ζιρκονίου με οξείδιο του υττρίου (Y_2O_3 stabilized ZrO_2, YSZ), σε συνήθη σύσταση 8mo% Y_2O_3. Η ιοντική αγωγιμότητα του YSZ στους 1000°C είναι συγκρίσιμη με αυτή των υγρών ηλεκτρολυτών, και μπορεί να κατασκευαστεί ακόμη και σε μορφή πολύ λεπτού υμένιου (25-50μm), διασφαλίζοντας ότι οι ωμικές απώλειες σε μια κυψελίδα στερεού ηλεκτρολύτη είναι παρόμοιες με αυτές σε άλλους τύπους κυψελίδων καυσίμου. Το ενισχυμένο οξείδιο του ζιρκονίου με 8 mol% οξειδίου του υττρίου (Y_2O_3) συνήθως συμπεριφέρεται ως «πλήρως» σταθεροποιημένο οξείδιο του ζιρκονίου και ονομάζεται 8YSZ. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή χρησιμοποιήσαμε στα πειράματα μας το 8YSZ και από εδώ και στο εξής το 8YSZ θα αναφέρεται απλά ως YSZ.

Ιστορικά, από τότε που αναπτύχθηκαν οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη το σταθεροποιημένο οξείδιο του ζιρκονίου αποτελούσε το βασικό ηλεκτρολυτικό υλικό τους, με αποτέλεσμα να έχει πλέον πραγματοποιηθεί αρκετών χρόνων έρευνα για την εξέλιξη όλων των απαιτούμενων γεωμετριών αυτού του υλικού, όπως η κυλινδρική και η επίπεδη γεωμετρία. Ως εκ τούτου, δεν ασχοληθήκαμε με την παρασκευή τέτοιων ηλεκτρολυτών. Οι σωλήνες YSZ που χρησιμοποιήσαμε στην παρούσα διδακτορική διατριβή ήταν εμπορικής προελεύσεως. Στην Εικόνα 6.1 παρουσιάζονται τέτοιοι εμπορικοί, στερεοί ηλεκτρολύτες YSZ σε μορφή σωλήνων κλειστού του ενός άκρου.

Εικόνα 6.1.: Εμπορικοί στερεοί ηλεκτρολύτες YSZ σε μορφή σωλήνων κλειστού του ενός άκρου.

6.2.2. Παρασκευή Στερεών Ηλεκτρολυτών με βάση το CeO_2

Μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, από τους 900 – 1000°C στους 500 – 800°C, με στόχο την ανάπτυξη κυψελίδων ενδιάμεσων θερμοκρασιών, που θα λειτουργούν με επιδόσεις ανάλογες αυτών των υψηλών θερμοκρασιών μπορεί να επιτευχθεί μόνο εάν εξασφαλίσουμε στερεούς ηλεκτρολύτες με ικανοποιητική αγωγιμότητα σε αυτές τις μειωμένες θερμοκρασίες. Αυτό δύναται να επιτευχθεί με τη χρήση εναλλακτικών υλικών, που θα εμφανίζουν υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα από αυτή της YSZ στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Σήμερα, τροποποιημένες κεραμικές συνθέσεις του οξειδίου του δημητρίου (CeO_2) ερευνώνται εντατικά ως υποψήφια ιοντικά αγώγιμα υλικά με τις επιζητούμενες ιδιότητες.

Επιλέξαμε να παρασκευάσουμε δυο στερεούς ηλεκτρολύτες βασισμένους στο οξείδιο του δημητρίου (CeO_2). Αυτοί οι στερεοί ηλεκτρολύτες ήταν ο $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$ (GDC) και ο $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$ (SDC). Έτσι, παρασκευάσαμε τον στερεό ηλεκτρολύτη GDC αρχικά υπό μορφή λεπτόκοκκης σκόνης, που προήλθε από ανάμιξη των δυο οξειδίων CeO_2 και Gd_2O_3, και στη συνέχεια τον μορφοποιήσαμε σε συμπαγή δισκία GDC. Επίσης, παρασκευάσαμε και τον στερεό ηλεκτρολύτη (SDC) από τις πρόδρομες ενώσεις $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ και $Sm(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ σε μορφή λεπτόκοκκης σκόνης, με μια διαφορετική μέθοδο, την μέθοδο πυρανάφλεξης γλυκίνης-νιτρικών [144]. Τα προϊόντα αυτής της μεθόδου εμφανίζουν συνήθως υψηλή καθαρότητα και υψηλή ομοιογένεια, καθώς και υψηλό πορώδες με πολύ λεπτόκοκκη κοκκομετρία, αφού παρεμποδίζεται τόσο η ανάπτυξη κρυσταλλιτών, όσο και η συσσωμάτωση των σωματιδίων.

6.2.2.1. Παρασκευή στερεού ηλεκτρολύτη GDC επίπεδης γεωμετρίας

Οι περισσότερες τεχνικές διεργασιών που παράγουν στρώματα ή υποστρώματα για κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη απαιτούν θερμικές επεξεργασίες (πυροσυσσωμάτωση, sintering) για την επίτευξη προϊόντων με τις επιθυμητές ιδιότητες, όπως η μηχανική αντοχή, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, η ηλεκτροχημική ενεργότητα, το πορώδες ή ακόμη και η διαπερατότητα του αερίου. Σαν τεχνική σχηματισμού συμπαγών συσσωματωμάτων και στρωμάτων που σχηματίζονται από κεραμικές, μεταλλικές ή κεραμομεταλλικές σκόνες, η πυροσυσσωμάτωση είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη, και αποδοτική από πλευρά κόστους τεχνική. Κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης σε υψηλές θερμοκρασίες παράγονται συμπαγή υλικά. Σε συνάρτηση αρκετών παραμέτρων, όπως το είδος του υλικού, ο χρόνος επεξεργασίας, η μέγιστη θερμοκρασία, το περιβάλλον της ατμόσφαιρας επεξεργασίας και το αρχικό μέγεθος των σωματιδίων της σκόνης, το παραγόμενο προϊόν μπορεί να ποικίλει σημαντικά ως προς την πυκνότητα (πορώδες) των συσσωματωμένων μερών του και τις ιδιότητές του[38].

Τα λεπτά, συμπαγή, επίπεδης γεωμετρίας δισκία στερεού ηλεκτρολύτη GDC τα παρασκευάσαμε με πρώτη ύλη την εμπορική σκόνη 10mol% Gd_2O_3 σε CeO_2 (GDC). Τα δισκία αυτά ελέχθησαν ως προς την μέγιστη θερμοκρασία της πυροσυσσωμάτωσης, τον χρόνο παραμονής στην μέγιστη αυτή θερμοκρασία, καθώς και ως προς το ρυθμό αύξησης και μείωσης της θερμοκρασίας. Στόχος του ελέγχου αυτών των παραμέτρων ήταν το τελικό προϊόν του στερεού ηλεκτρολύτη GDC να έχει υψηλή μηχανική και θερμοκρασιακή αντοχή και ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες, δηλαδή δομή χωρίς διατρήσεις, χωρίς κενά ή δίχως άλλες μακροσκοπικές ατέλειες, και η αγωγιμότητά του να είναι αρκετά υψηλή. Κατόπιν πειραματικών μελετών, συμπεράναμε πως η συνολική μέθοδος που παραθέτουμε στη συνέχεια είναι αυτή που παρέχει συμπαγή δισκία GDC με τις βέλτιστες ιδιότητες (μηχανική αντοχή, πυκνότητα, διαπερατότητα) για την χρήση τους ως υλικά στερεού ηλεκτρολύτη σε κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη ενδιάμεσων θερμοκρασιών.

1. Εμπορική σκόνη GDC, με μοριακή αναλογία Gd/Ce=10/90 (Anan Kasei Co., Rhodia) και με κοκκομετρία 0.16μm, ξηραίνεται σε φούρνο στους 140^{o}C για 5 h (ή στους ~110^{o}C για σχεδόν 24h) για την απομάκρυνση της περιεχόμενης υγρασίας.
2. Ποσότητα από την σκόνη GDC, απαλλαγμένη από τυχόν υγρασία, εισάγεται σε καλούπι χειροκίνητης πρέσας το οποίο έχει διάμετρο 25mm. Ακολουθεί συμπίεση στους ~9-10tn για μερικά λεπτά (~3-5min) για την δημιουργία δισκίων με πάχος που κυμαινόταν μεταξύ 1mm και 1.3mm. Αξίζει να σημειώσουμε στο σημείο αυτό ότι ερευνήσαμε διάφορες τιμές πιέσεων για την συμπίεση του υλικού μας και βέλτιστη τιμή πίεσης ήταν αυτή των 9-10 τόνων, στην οποία τα παραγόμενα δισκία παρουσίαζαν την καλύτερη συμπεριφορά ως προς την μηχανική αντοχή τους, αφού ήταν λιγότερο ψαθυρά.

3. Τα συμπαγή, επίπεδα, λεπτά δισκία επεξεργάζονται θερμικά σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών. Μελετήσαμε πειραματικά διάφορα θερμοκρασιακά προγράμματα πυροσυσσωμάτωσης αυτών των δισκίων με την μέγιστη θερμοκρασία να κυμαίνεται μεταξύ 1300^{o}C και 1550^{o}C, τον χρόνο παραμονής στην μέγιστη αυτή θερμοκρασία από 1h έως 3h και ρυθμό αύξησης και μείωσης της θερμοκρασίας μεταξύ 2 – 5°C/min. Η έρευνά μας έδειξε πως η βέλτιστη μέγιστη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης ήταν η θερμοκρασία των 1400^{o}C, ο χρόνος παραμονής σε αυτήν ήταν 2h και ο ρυθμός αύξησης και μείωσης αυτής ήταν 2°C/min. Το πρωτόκολλο θερμικής επεξεργασίας που προέκυψε για τα συμπαγή δισκία GDC είναι το ακόλουθο:

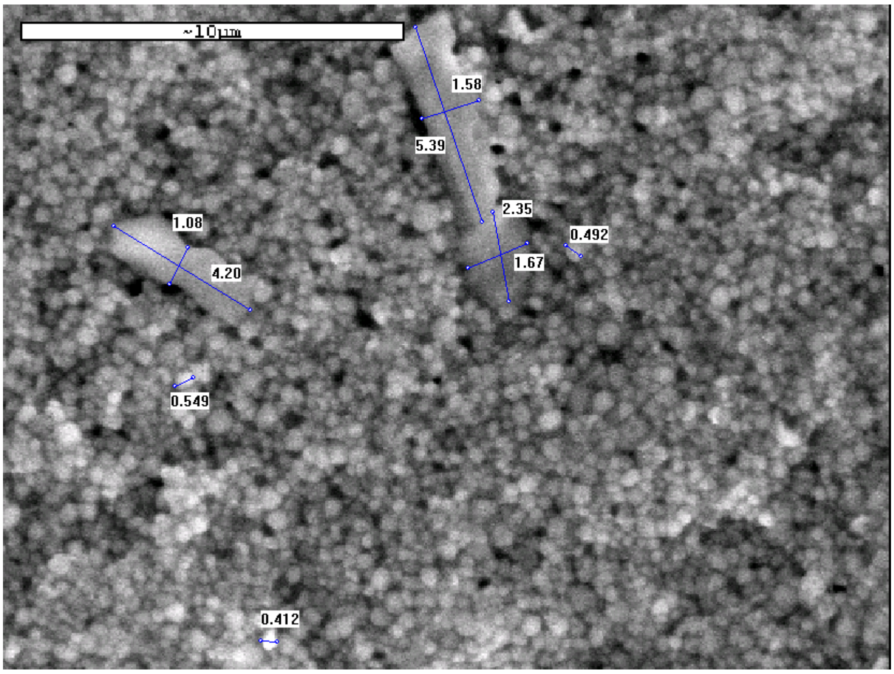
$$40^o C \xrightarrow{2^o Cmin^{-1}} 140^o C(30min) \xrightarrow{2^o Cmin^{-1}} 1400^o C(2h) \xrightarrow{2^o Cmin^{-1}} 500^o C \xrightarrow{2^o Cmin^{-1}} 40^o C$$

Τα δισκία μετά και την πυροσυσσωμάτωση που υπέστησαν παρατηρήσαμε ότι παρουσίαζαν ένα ποσοστό μείωσης του όγκου τους κατά περίπου 25%. Στην περίπτωση που και μετά από αυτή την μείωση των διαστάσεών τους τα δισκία κρινόταν πως ήταν αρκετά μεγάλα σε πάχος, λειοτριβούνταν σε ειδικό γυαλόχαρτο για την περαιτέρω μείωση του πάχους τους στο επιθυμητό ~1mm.

Τα τελικά επίπεδα δισκία GDC που παρασκευάσαμε με την μέθοδο της συμπίεσης και της πυροσυσσωμάτωσης, βρέθηκαν κατάλληλα ως προς την αντοχή και τις μηχανικές τους ιδιότητες, αφού παρουσίαζαν δομή χωρίς διατρήσεις, κενά ή άλλες μακροσκοπικές ατέλειες με υψηλή μηχανική και θερμοκρασιακή αντοχή. Επίσης, παρουσίαζαν πολύ καλή αγωγιμότητα, σημαντικά υψηλότερη από αυτή του κλασσικού στερεού ηλεκτρολύτη YSZ. Επιπρόσθετα, η μέθοδος παραγωγής των λεπτών επιπέδων δισκίων παρουσίασε και υψηλή αποδοτικότητα σε επιτυχημένα δείγματα (>95%) με αποτέλεσμα να μην είναι αναγκαία η περεταίρω βελτίωσή της. Στην Εικόνα 6.2 παρουσιάζονται τα δείγματα των λεπτών επίπεδων δισκίων GDC που παρασκευάσαμε με την προαναφερθείσα μέθοδο.

Εικόνα 6.2.: Δείγματα στερεού ηλεκτρολύτη GDC υπό μορφή δισκίων που παρασκευάστηκαν εργαστηριακά με την με την χρήση χειροκίνητης πρέσας.

Η φωτογραφία σε μικροσκοπικό επίπεδο, η οποία λήφθηκε με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM), του στερεού ηλεκτρολύτη που παρασκευάσαμε σε μορφή επιπέδου δισκίου με την μέθοδο της ξηρής συμπίεσης φαίνεται στην Εικόνα 6.3. Στην Εικόνα παρατηρούμε ομοιομορφία στο μέγεθος των δομικών σωματιδίων του υλικού, του CeO_2 και του Gd_2O_3, της τάξεως των 0.5 μm, με λίγες εν γένει τάσεις σχηματισμού κρυσταλλιτών μεγαλυτέρων μεγεθών που μπορούν να είναι επιβλαβείς στην μηχανική αντοχή του μορφοποιημένου υλικού.



Εικόνα 6.3.: Φωτογραφία SEM συμπαγούς στερεού ηλεκτρολύτη GDC που παρασκευάστηκε με την μέθοδο ξηρής συμπίεσης.

Το δείγμα αυτό παρουσιάζει έναν στερεό ηλεκτρολύτη με μικρό πορώδες, στοιχείο που υποδηλώνει ότι είναι ικανοποιητικά συμπαγές για την αποφυγή ανεπιθύμητων διαρροών αεριών μεταξύ ανόδου και καθόδου της κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη που θα κατασκευάσουμε με αυτόν, οι οποίες αν συνέβαιναν θα μπορούσαν να είχαν επιβλαβή (σε κάποιο βαθμό) επίδραση στην απόδοση της κυψελίδας.

6.2.2.2. Παρασκευή κονιάματος στερεού ηλεκτρολύτη SDC

Ο στερεός ηλεκτρολύτης SDC (όπως και ο GDC), χρησιμοποιείται ως στερεός ηλεκτρολύτης σε κυψελίδες καυσίμου ενδιάμεσων θερμοκρασιών, επειδή διαθέτει μεγαλύτερη ιοντική αγωγιμότητα, σε σχέση με τον στερεό ηλεκτρολύτη YSZ στο εύρος των ενδιάμεσων θερμοκρασιών. Η τιμή του συντελεστή θερμικής διαστολής του τροποποιημένου CeO_2 ($12.5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) είναι πολύ πιο κοντά στην τιμή του αντίστοιχου συντελεστή των υποστρωμάτων, που είναι βασισμένα στο Ni, από ότι η τιμή του συντελεστή θερμικής διαστολής του YSZ ($10.5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$). Οι κυψελίδες καυσίμου που χρησιμοποιούν ως στερεό ηλεκτρολύτη SDC έχουν τιμή δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (OCV) ~0.8V, το οποίο είναι μικρότερο από την θεωρητική τιμή, εξαιτίας του χαμηλού αριθμού ιοντικής μεταφοράς του SDC. Συνήθως, λεπτό στρώμα υμενίου SDC εναποτίθεται πάνω σε στρώμα ανόδου κυψελίδας καυσίμου στηριγμένης στην άνοδο, με αποτέλεσμα την μείωση του πάχους του στερεού ηλεκτρολύτη και κατά συνέπεια και την μείωση των ωμικών απωλειών(145),(146).

Τον στερεό ηλεκτρολύτη τύπου $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$ (SDC) και ειδικότερα τον ηλεκτρολύτη με σύσταση $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (SDC) δεν τον προμηθευτήκαμε από το εμπόριο, αλλά τον παρασκευάσαμε εργαστηριακά. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή εξαιρετικά λεπτόκοκκης (10nm) σκόνης ηλεκτρολύτη $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (SDC) ήταν η μέθοδος πυρανάφλεξης γλυκίνης – νιτρικών (glycine–nitrate combustion synthesis)(144).

Η μέθοδος πυρανάφλεξης γλυκίνης-νιτρικών είναι μια τεχνική σύνθεσης αυτό-υποστηρικτικής (self-sustaining combustion) πυρανάφλεξης, που χρησιμοποιεί τα νιτρικά των μετάλλων ως οξειδωτικό μέσο και την γλυκίνη ως καύσιμο. Για τον λόγο αυτό η αναλογία της γλυκίνης προς το μέταλλο είναι καθοριστικής σημασίας, ώστε να ολοκληρωθεί πλήρως η αντίδραση οξείδωσης-αναγωγής. Σε αυτή την διαδικασία η γλυκίνη κατέχει διπλό ρόλο. Καταρχήν, στο πρόδρομο διάλυμα η γλυκίνη συμπλοκοποιείται με τα κατιόντα του μετάλλου, αυξάνοντας την διαλυτότητά τους, με αποτέλεσμα να αποτρέπεται η επιλεκτική καταβύθιση. Και δεύτερον, κατά την ανάφλεξή της η γλυκίνη οξειδώνεται από τα νιτρικά ανιόντα και αποτελεί έτσι το καύσιμο για την αντίδραση καύσης[(144), (147)].

Η διεργασία της πυρανάφλεξης είναι μια εξώθερμη οξειδοαναγωγική αντίδραση, στην οποία η θερμοκρασία της φλόγας μπορεί να αγγίξει τους 1100°C – 1400°C, και επηρεάζεται από το λόγο της γλυκίνης προς το μέταλλο, ενώ φθάνει την μέγιστη τιμή της στον βέλτιστο λόγο. Ο απαιτούμενος λόγος γλυκίνης/μέταλλο υπολογίζεται θεωρητικά ότι είναι 1.58[(147)].

Έχει αποδειχθεί ότι οι σκόνες που παράγονται με αυτή τη μέθοδο επιδεικνύουν μια καλά κυβική δομή φθορίτη, η οποία δεν επηρεάζεται από τον λόγο της γλυκίνης προς το μέταλλο. Ο λόγος της γλυκίνης προς το μέταλλο επηρεάζει ομοίως την μορφολογία των προϊόντων. Όταν ο λόγος γλυκίνη/μέταλλο είναι περίπου στην θεωρητικά υπολογισμένη τιμή του (~1.6), παρατηρούνται μεγάλα σωματίδια, με ασθενείς δεσμούς σύνδεσης και με μορφολογία να μοιάζει με αφρό. Ενώ αντίθετα, πολύ συμπαγή, πολυγωνικά σωματίδια λαμβάνονται όταν ο λόγος αυτός είναι πολύ μεγάλος (>3.4) ή πολύ μικρός (≤0.7). Η χαλαρή δομή και οι ασθενείς δεσμοί ανάμεσα στις σκόνες φαίνεται να είναι το αποτέλεσμα του μεγάλου ποσού των αερίων που απελευθερώνονται από την αντίδραση οξειδοαναγωγής. Εντωμεταξύ, σε χαμηλό λόγο, η γλυκίνη είναι πιθανά ανεπαρκής για την αναγωγή των NO_3^-, με το κολλώδες πρόδρομο διάλυμα να απελευθερώνει πολύ λιγότερα αέρια και να καίγεται αργά, ώστε να σχηματίζει σωματίδια με υψηλό πορώδες, αλλά σχετικά συμπαγή με μέγεθος 10 – 20nm. Σε αντίθεση, σε υψηλό λόγο τα νιτρικά δεν είναι δυνατόν να αναχθούν πλήρως[(147)].

Η διαδικασία πυρανάφλεξης γλυκίνης – νιτρικών που ακολουθήθηκε για να παράγουμε την λεπτόκοκκη σκόνη στερεού ηλεκτρολύτη SDC περιγράφεται παρακάτω:

1. Κατάλληλες ποσότητες σκόνης $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ (Aldrich) και $Sm(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ (Aldrich) ζυγίζονται σε ζυγό ακριβείας έτσι ώστε να ισχύει πως ο μοριακός λόγος Sm^{3+}/Ce^{4+} να είναι ίσος με 1:4.

2. Οι στοιχειομετρικές ποσότητες $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ και $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ διαλύονται σε δισαπεσταγμένο νερό υπό συνεχή ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα, όπου παράλληλα θερμαίνεται και διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία ~80^{o}C.
3. Γλυκίνη (NH_2 – CH_2 – COOH) (καθαρότητας 98.5+%, Aldrich) προστίθεται κατόπιν στο διάλυμα, έτσι ώστε ο μοριακός λόγος της γλυκίνης προς το μέταλλο να είναι ίσος με 1.7. Η τιμή αυτή έχει βρεθεί βιβλιογραφικά ότι αποτελεί την βέλτιστη τιμή(147).
4. Το διάλυμα στη συνέχεια αφήνεται στην θερμαντική πλάκα υπό συνεχή ανάδευση στους ~140°C μέχρι να μετατραπεί σε ένα κολλώδες ζελέ.
5. Η θερμοκρασία κατόπιν αυξάνεται στους περίπου 300°C όπου και συμβαίνει αυτανάφλεξη με ταυτόχρονη παραγωγή φλόγας με αποτέλεσμα τη δημιουργία εξαιρετικά λεπτόκοκκης σκόνης SDC σε ωχρό κίτρινο χρώμα. Αξίζει να σημειωθεί πως λάβαμε κατάλληλα μέτρα, ώστε να περιοριστεί η διασπορά της σκόνης που παράγεται, αφού παρασύρεται από την φλόγα σε αρκετά μεγάλο ύψος.
6. Η σκόνη SDC τοποθετείται σε φούρνο όπου και θερμαίνεται έως καύσης στους 800°C για 2h, ώστε να απομακρυνθούν τυχόν οργανικά υπολείμματα.

Στην Εικόνα 6.4 παρουσιάζεται η φλόγα που αναπτύχθηκε κατά την διάρκεια της παρασκευής του κονιάματος του στερεού ηλεκτρολύτη SDC με την μέθοδο πυρανάφλεξη γλυκίνης – νιτρικών στο εργαστήριο.

Εικόνα 6.4.: Παραγωγή φλόγας κατά την παρασκευή κονιάματος στερεού ηλεκτρολύτη SDC εργαστηριακά με τη μέθοδο πυρανάφλεξης γλυκίνης – νιτρικών.

6.3. Παρασκευή Ηλεκτροκαταλυτών

Η ανάπτυξη καταλυτικών συστημάτων ενεργών ως προς τη μετατροπή του μεθανίου και παράλληλα εκλεκτικών ως προς την παραγωγή υδρογόνου είναι επιτακτική για την αντίδραση της αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα. Η απαραίτητη προϋπόθεση για την εμπορική εκμετάλλευση της διεργασίας είναι οι καταλύτες να παρουσιάζουν σταθερότητα με το χρόνο αντίδρασης, αντίσταση σε φαινόμενα εναπόθεσης άνθρακα, ενώ ένας παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπ' όψη είναι το κόστος του καταλυτικού υλικού που θα επιλεγεί, προκειμένου η διεργασία να καθίσταται οικονομικά συμφέρουσα. Στο σημείο αυτό παρουσιάζονται καταλύτες νικελίου, οι οποίοι είναι από τα πιο διαδεδομένα υλικά που χρησιμοποιούνται στις διεργασίες αναμόρφωσης λόγω του χαμηλού κόστους τους, της υψηλής ενεργότητας, καθώς και της αυξημένης εκλεκτικότητας που παρουσιάζουν.

6.3.1. Παρασκευή ανοδικών ηλεκτροκαταλυτών με βάση το Ni

Το μέταλλο του νικελίου επιλέγεται ανάμεσα σε πολλά άλλα καταλυτικά υλικά εξαιτίας της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας, της ενεργότητας και της σταθερότητας υπό αναγωγικές συνθήκες, καθώς επίσης και του χαμηλού του κόστους σε σχέση με καταλύτες ευγενών μετάλλων, όπως ενδεικτικά είναι το Ru, το Pd, ο Pt, το Rh και άλλα. Το νικέλιο στην άνοδο της κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, έχει επίσης και ισχυρά καταλυτική δράση στην αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα, διεργασία που λαμβάνει χώρα εσωτερικά στην κυψελίδα απευθείας πάνω στην άνοδο, με αποτέλεσμα να καθίσταται περιττή η χρήση εξωτερικού αναμορφωτή στην συνολική διάταξη της κυψελίδας καυσίμου που θα ήταν μια πλεονάζουσα πηγή κόστους και κατανάλωσης ενέργειας. Τα μειονεκτήματα καταλυτών βασισμένων στο μέταλλο του νικελίου, για την χρήση τους ως ανοδικά ηλεκτρόδια σε κυψελίδες καυσίμου απευθείας τροφοδοσίας με συμβατικά καύσιμα, είναι η αυξημένη τάση για συσσωμάτωση των σωματιδίων αυτού και η εναπόθεση γραφιτικού άνθρακα σε υψηλές θερμοκρασίες σε συνθήκες παρατεταμένης λειτουργίας. Για αυτό το λόγο έχουν γίνει προσπάθειες για τον σχεδιασμό καταλυτών νικελίου ανθεκτικών στην εναπόθεση του άνθρακα ή την λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας [(148), (32)].

Αρχικά, χρησιμοποιείται ως πρόδρομη ένωση το νιτρικό νικέλιο για τον σχηματισμό NiO, αντί της χρησιμοποίησης απευθείας του μετάλλου του νικελίου για δυο προφανής λόγους. Ο πρώτος είναι πως ένα τέτοιο προϊόν είναι δυνατόν να παρασκευαστεί υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες (στον αέρα), στοιχείο που μειώνει το κόστος της διεργασίας, ενώ ο δεύτερος λόγος είναι πως η αναγωγή του οξειδίου του νικελίου με στόχο την μετατροπή του σε νικέλιο δημιουργεί πόρους στο στρώμα της ανόδου, γεγονός που διευκολύνει την διάχυση των αερίων μέσω της ανόδου. Επομένως, στην παρασκευή της ανόδου σημαντικό ρόλο διαδραματίζει και η διεργασία της αναγωγής του περιεχόμενου οξειδίου νικελίου της ανόδου σε νικέλιο που αποτελεί ουσιαστικό βήμα για την απόδοση της κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη. Η in-situ αναγωγή της ανόδου κυψελίδας καυσίμου προϋποθέτει κυψελίδες καυσίμου δυο διαμερισμάτων ώστε το περιβάλλον της καθόδου να είναι ανεξάρτητο από αυτό της ανόδου εφόσον το σύστημα της κυψελίδας είναι πλήρως στεγανοποιημένο και δεν υπάρχουν διαρροές.

Τα ηλεκτροκαταλυτικά κεραμομεταλλικά ανοδικά υλικά που παρασκευάσαμε και μελετήσαμε ήταν μονομεταλλικά. Συγκεκριμένα τα υλικά της ανόδου ήταν:

- Μονομεταλλικά ανοδικά ηλεκτρόδια: μέταλλο νικελίου υποστηριγμένο σε τρείς διαφορετικούς φορείς: YSZ, GDC και SDC.

Στο σημείο αυτό θα αναφερθούν οι μέθοδοι παρασκευής των ανοδικών υλικών που παρασκευάσαμε με το μέταλλο του νικελίου στους τρείς διαφορετικούς φορείς.

6.3.1.1.Παρασκευή ανοδικού ηλεκτροκαταλύτη Ni/YSZ

Το ηλεκτρόδιο Ni/YSZ αποτελεί μια τυπική άνοδο σε κυψελίδες καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών. Η χρήση του κεραμομεταλλικού υλικού Ni/YSZ οφείλεται στο γεγονός πως το μέταλλο του νικελίου και το σταθεροποιημένο με οξείδιο του υττρίου οξείδιο του ζιρκονίου αποτελούν ουσιαστικά μη αναμίξιμα υλικά, υπό την έννοια ότι παρά την καλή σύμφυση μεταξύ τους διατηρούν αναλλοίωτες τις ξεχωριστές τους φυσικοχημικές ιδιότητες, δεν εμφανίζεται αντιδραστικότητα μεταξύ αυτών σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, ενώ παράλληλα θεωρείται ικανοποιητική η φυσική και χημική συμβατότητα με τα παρόμοια συνήθως χρησιμοποιούμενα υλικά που απαρτίζουν μια κυψελίδα καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών, όπως ο στερεός ηλεκτρολύτης YSZ.

Η παρασκευή του ανοδικού καταλύτη και η υποστήριξη της καταλυτικά ενεργής φάσης του Ni στην YSZ πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο του υγρού εμποτισμού (wet impregnation)[149]. Για την παρασκευή κεραμμομεταλικών ανοδικών υλικών Ni/YSZ, όπου το μέταλλο Ni θα βρίσκεται διεσπαρμένο σε λεπτόκοκκα σωματίδια οξειδίου του ζιρκονίου σταθεροποιημένου με οξείδιο του υττρίου χρησιμοποιήσαμε το $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (Merck, M.B.=290.81g/mol) ως πρόδρομη ένωση και το YSZ (8 mol% Y_2O_3, Aldrich) ως φορέα. Τα βήματα που ακολουθήσαμε και η θερμική επεξεργασία που υπέστη ο ηλεκτροκαταλύτης Ni/YSZ, περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω:

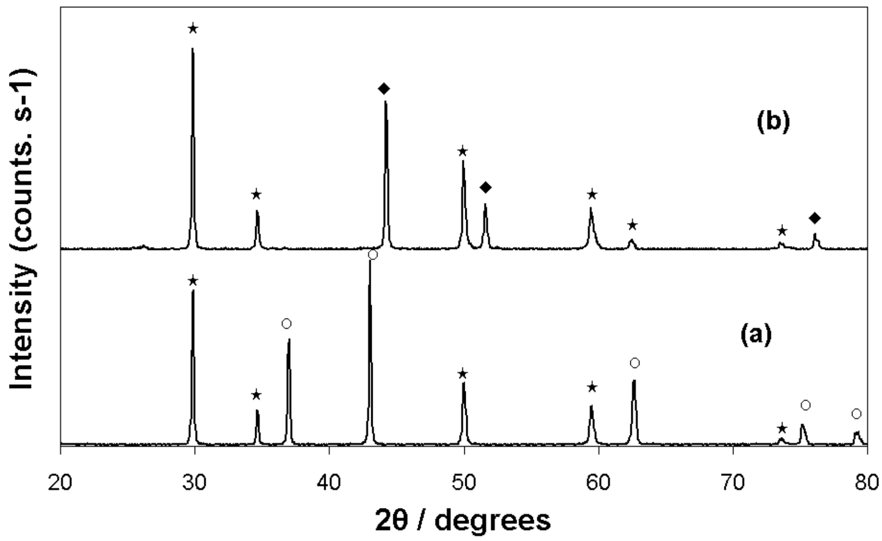
1. Σκόνη $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ και YSZ (8 mol% Y_2O_3), αφού ξηρανθούν για την ελαχιστοποίηση της περιεχόμενης υγρασίας τους, ζυγίζονται σε ζυγό ακριβείας για τον προσδιορισμό της ακριβούς απαιτούμενης στοιχειομετρικής ποσότητας.
2. Η πρόδρομη ένωση $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ διαλύεται σε δισαπεσταγμένο νερό υπό συνεχή ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα, ενώ παράλληλα θερμαίνεται και διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία ~80^oC.
3. Ο φορέας YSZ προστίθεται στη συνέχεια αργά ώστε να επιτευχθεί ο υγρός εμποτισμός.
4. Το διάλυμα αναδεύεται συνεχώς υπό σταθερή θερμοκρασία στους ~110^oC μέχρι την σχεδόν πλήρη εξάτμιση του δισαπεσταγμένου νερού.

5. Το ημίρρευστο ίζημα που παράγεται, είναι πράσινου χρώματος, και θερμαίνεται σε φούρνο σε θερμοκρασία $120^{o}C$ για 12h, ώστε να απομακρυνθεί όλη η περιεχόμενη υγρασία του ρευστού.
6. Το παραγόμενο προϊόν θρυμματίζεται και ακολουθεί λειοτρίβισή του ώστε να μειωθεί το μέγεθος των κόκκων του, σε γουδί χειρονακτικά ή σε σφαιρόμυλο .
7. Το λειοτριβιμένο προϊόν επεξεργάζεται θερμικά σε φούρνο, με στόχο την διάσπαση του $Ni(NO_3)_2$ σε NiO, βάσει του ακόλουθου θερμοκρασιακού προγράμματος:

$$25^{o}C \xrightarrow{5^{o}Cmin^{-1}} 420^{o}C \quad (1h) \xrightarrow{5^{o}Cmin^{-1}} 800 \quad (20min) \xrightarrow{5^{o}Cmin^{-1}} 30^{o}C$$

8. Το προϊόν που προκύπτει από την θερμική επεξεργασία είναι σκόνη χρώματος πράσινου και λειοτριβείται για πολλές ώρες με προσθήκη μικρής ποσότητας καθαρής αιθυλικής αλκοόλης ή δισαπεσταγμένου νερού, ώστε να δημιουργηθεί εξαιρετικά λεπτόκοκκη σκόνη-πούδρα (μείωση μεγέθους των κόκκων, <~5μm). Η υγρή λειοτρίβιση μπορεί να γίνει είτε χειρονακτικά με χρήση κατάλληλου γουδιού, είτε με χρήση κατάλληλου πλανητικού σφαιρόμυλου, πληρωμένου με σφαιρίδια ζιρκονίας διαφόρων διαμέτρων. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε αυτήν την φάση η παραγόμενη κολλώδης πάστα θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί απευθείας για την επίστρωση της κεραμομεταλλικής ανόδου πάνω στον στερεό ηλεκτρολύτη.
9. Στην περίπτωση που η λειοτρίβιση πραγματοποιηθεί με δισαπεσταγμένο νερό, το λειοτριβιμένο προϊόν ξηραίνεται επιπρόσθετα σε φούρνο στους $110^{o}C$ για 12h για την απομάκρυνση της περιεχόμενης υγρασίας.

Με την παραπάνω μέθοδο παρασκευάσαμε δύο κεραμομεταλλικά υλικά Ni/YSZ με συνθέσεις 70%wt Ni και 65%wt Ni. Το Σχήμα 6.1 παρουσιάζει τα φάσματα XRD ανοδικού υμενίου 65wt%Ni-YSZ (a) πριν και (b) μετά από επεξεργασία αναγωγής με ροή H_2 σε συνθήκες ξηρής αναμόρφωσης ανοικτού κυκλώματος. Η διεργασία της αναγωγής μετατρέπει σχεδόν πλήρως το NiO σε Ni, το οποίο είναι πολύ ενεργό για την κατάλυση της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα σε αντίθεση με το NiO που είναι πρακτικά αδρανές.



Σχήμα 6.1.: XRD διαγράμματα του ηλεκτροδίου Ni-YSZ, (a) πριν, και, (b) μετά από αναγωγή με ροή H_2 και λειτουργώντας υπό συνθήκες ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα. Σύμβολα: o: NiO, ♦: Ni, ∗: YSZ.

6.3.1.2. Παρασκευή ανοδικού ηλεκτροκαταλύτη Ni/GDC

Η μέθοδος του υγρού εμποτισμού και τα θερμοκρασιακά προγράμματα που περιγράφηκαν παραπάνω ακολουθήθηκαν και για την παρασκευή των ανοδικών ηλεκτροδιακών υλικών τύπου Ni/GDC. Ως πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν τα υλικά $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck, M.B.=290.81g/mol) και σκόνη GDC με μοριακή αναλογία Gd/Ce=10/90 (Anan Kasei Co., Rhodia). Τα ανοδικά υλικά τύπου Ni/GDC cermet που παρασκευάστηκαν με αυτή την διαδικασία είχαν σύσταση 70%wt Ni και 65%wt Ni. Οι σκόνες σε μορφή πούδρας των δύο αυτών ηλεκτροκαταλυτών μπορούν να χρησιμοποιηθούν υπό την μορφή κεραμομεταλλικής πάστας, αφού πρώτα διαλυθούν σε μικρή ποσότητα αιθυλικής αλκοόλης ή δισαπεσταγμένου νερού, για την επικάλυψη δειγμάτων στερεού ηλεκτρολύτη με λεπτό στρώμα ανόδου και κατόπιν ειδικής θερμικής επεξεργασίας που θα περιγραφεί παρακάτω για την απόκτηση ενός σταθερού, υψηλής μηχανικής αντοχής ηλεκτροδίου.

6.3.1.3. Παρασκευή ανοδικού ηλεκτροκαταλύτη Ni/SDC

Η άνοδος της κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη διαδραματίζει έναν πολύ ουσιαστικό ρόλο αφού παρέχει τα κατάλληλα κέντρα για την ηλεκτροχημική οξείδωση του καυσίμου. Ο κεραμομεταλλικός καταλύτης Ni-$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (Ni-SDC) είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για την χρήση σε κυψελίδες καυσίμου ενδιάμεσων θερμοκρασιών με στερεό ηλεκτρολύτη GDC ή SDC. Ο ηλεκτροκαταλύτης Ni/SDC χρησιμοποιεί το μέταλλο του Ni ως ηλεκτρονιακό αγωγό, ενώ τον στερεό ηλεκτρολύτη SDC ως ιοντικό αγωγό. Η χρήση του SDC στην άνοδο, όπως αναφέρεται στην βιβλιογραφία[150], [151], [152], βελτιώνει την απόδοση της ανόδου βασισμένης στο μέταλλο του νικελίου, ακόμη περισσότερο από ότι το YSZ.

Για τον συγκεκριμένο ηλεκτροκαταλύτη χρησιμοποιήσαμε το κονίαμα SDC που παρασκευάσαμε σύμφωνα με την μέθοδο πυρανάφλεξης γλυκίνης – νιτρικών που αναλύθηκε διεξοδικά παραπάνω και σκόνη NiO που επίσης παρασκευάσαμε. Η παρασκευή του NiO πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο πυρανάφλεξης γλυκίνης – νιτρικών ως εξής:

1. Στοιχειομετρική ποσότητα σκόνης $Ni(NO_3)_2$ ζυγίζεται σε ζυγό ακριβείας.
2. Η πρόδρομη ένωση $Ni(NO_3)_2$ διαλύεται σε δισαπεσταγμένο νερό υπό συνεχή ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα, ενώ παράλληλα θερμαίνεται και διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία ~80^oC.
3. Γλυκίνη (NH_2 – CH_2 – COOH) (καθαρότητας 98.5+%, Aldrich) προστίθεται κατόπιν στο διάλυμα, έτσι ώστε ο μοριακός λόγος της γλυκίνης προς το μέταλλο να είναι ίσος με 1.7. Η τιμή αυτή έχει βρεθεί βιβλιογραφικά ότι αποτελεί την βέλτιστη τιμή[147].
4. Το διάλυμα στη συνέχεια αφήνεται στην θερμαντική πλάκα υπό συνεχή ανάδευση στους ~140°C μέχρι να μετατραπεί σε ένα πράσινο κολλώδες ζελέ.
5. Η θερμοκρασία κατόπιν αυξάνεται στους περίπου 300°C, όπου και συμβαίνει αυτανάφλεξη με ταυτόχρονη παραγωγή φλόγας με αποτέλεσμα τη δημιουργία γκρι σκόνης NiO νηματοειδούς μορφής.

6. Το μεταλλικό υλικό NiO τοποθετείται σε φούρνο όπου και θερμαίνεται έως καύσης στους 600°C για 2h, ώστε να απομακρυνθούν τυχόν οργανικά υπολείμματα.
7. Η νηματοειδής σκόνη NiO που παράγεται λειοτριβείται σε κατάλληλο γουδί για αρκετές ώρες, ώστε να προκύψει μια εξαιρετικά λεπτόκοκκη σκόνη σε μορφή πούδρας.

Στη συνέχεια ακολουθήσαμε την μέθοδο του υγρού εμποτισμού με πρώτες ύλες τις σκόνες NiO και SDC που παρασκευάσαμε. Η μέθοδος του υγρού εμποτισμού και τα θερμοκρασιακά προγράμματα που περιγράφηκαν παραπάνω για το ανοδικό ηλεκτρόδιο Ni/YSZ ακολουθήθηκαν και για την παρασκευή του ανοδικού ηλεκτροδίου βασισμένο στο μέταλλο του νικελίου στηριγμένου σε φορέα SDC. Σύμφωνα με αυτή την πειραματική διαδικασία παρασκευάσαμε κεραμομεταλλικό ηλεκτρόδιο ανόδου 65%wt Ni/SDC.

6.3.2. Παρασκευή καθοδικού ηλεκτροκαταλύτη

Από την αρχή της εξέλιξης των κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη βρέθηκε ότι τα ηλεκτρόδια $La_xSr_{1-x}MnO_3$ (LSM) εμφανίζουν υψηλή ενεργότητα για την αναγωγή του οξυγόνου, που λαμβάνει χώρα στην κάθοδο και είναι αρκετά σταθερά υπό τις συνθήκες λειτουργίας των κυψελίδων αυτών. Επιλέξαμε και παρασκευάσαμε τα παρακάτω καθοδικά υλικά περοβσκιτικού τύπου, τα οποία μετά από βιβλιογραφική έρευνα, όπως αυτή παρουσιάστηκε σε παραπάνω κεφάλαια, προκύπτει πως παρουσιάζουν εξέχουσες, και από τις καλύτερες συγκρινόμενα με άλλα, συμπεριφορές ως καθοδικά υλικά μικτής ιοντικής και ηλεκτρονικής αγωγιμότητας. Τον περοβσκίτη τύπου $La_xSr_{1-x}MnO_3$ (LSM) τον χρησιμοποιήσαμε και στις δυο κυψελίδες καυσίμου υψηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών.

6.3.2.1. Περοβσκίτης τύπου $La_xSr_{1-x}MnO_3$ (LSM)

Επιλέξαμε ως καθοδικά ηλεκτροδιακά υλικά για την ανάπτυξη των κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη περοβσκίτες του τύπου La_xSr_{1-}

${}_xMnO_3$ (LSM). Μετά από εκτενή βιβλιογραφική έρευνα προτιμήθηκε για την παρασκευή αυτών των περοβσκιτικών υλικών η κιτρική μέθοδος (citrate route method ή nitrate-citrate gel-combustion process) [(153), (154), (155)]. Η κιτρική μέθοδος βασίζεται κυρίως στην ανάφλεξη ενός ζελέ που προκύπτει με την χρήση του κιτρικού οξέος ως οργανικό καύσιμο.

Για την παρασκευή περοβσκιτών του τύπου $La_xSr_{1-x}MnO_3$ (LSM) χρησιμοποιήθηκαν ως πρόδρομες ενώσεις τα υψηλής καθαρότητας οξείδια La_2O_3 (Aldrich), MnO_3 (Aldrich) και $SrCO_3$ (Aldrich), ενώ επιπλέον ήταν απαραίτητη η χρήση πυκνού νιτρικού οξέος και κιτρικού οξέος ($C_6H_8O_7$, Aldrich). Αναλυτικά η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η παρακάτω:

1. Στοιχειομετρικές ποσότητες σκόνης των οξειδίων La_2O_3, $MnCO_3$ και $SrCO_3$ ζυγίζονται σε ζυγό ακριβείας.
2. Οι ποσότητες των οξειδίων La_2O_3, $MnCO_3$ και $SrCO_3$ διαλύονται σε πυκνό νιτρικό οξύ ενώ προστίθεται και μικρή ποσότητα δισαπεσταγμένου νερού έως ότου διαλυθούν πλήρως, καθώς το μίγμα βρίσκεται υπό θέρμανση στους ~80^oC και υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση πάνω σε θερμαντική πλάκα ανάδευσης.
3. Η απαιτούμενη ποσότητα κιτρικού οξέος προστίθεται ώστε να σχηματιστεί τελικά ένα ομοιογενές ζελέ. Η ποσότητα του κιτρικού οξέος που προστέθηκε υπολογίστηκε ώστε να έχουμε μια αναλογία δύο mol κιτρικού οξέος για κάθε mol ατόμου μετάλλου[(153), (154), (155)].
4. Το ζελέ που παράγεται τοποθετείται σε φούρνο, όπου θερμαίνεται αρχικά στους 350^oC (για 1h), ενώ στην συνέχεια πυρώνεται στους 700^oC (για 24h) ώστε να διαμορφωθεί η περοβσκιτική φάση. Ουσιαστικά, με την θερμική επεξεργασία στην οποία υπόκειται το ζελέ πραγματοποιείται αρχικά μια ισχυρή αυτοελεγχόμενη αντίδραση καύσης (αυτανάφλεξη) γύρω στους 200-250^oC, στην συνέχεια απομακρύνονται τα ανθρακικά υπολείμματα με την διατήρηση της θερμοκρασίας στους 350^oC για 1h και τελικά σχηματίζεται η περοβσκιτική φάση υπό τη μορφή σκόνης μαύρου χρώματος (LSM powder) με την πύρωσή του στους 700^oC (24h). Αναλυτικά το θερμοκρασιακό πρωτόκολλο που ακολουθείται είναι το ακόλουθο:

$$25^oC \xrightarrow{5^oC min^{-1}} 350^oC\,(1h) \xrightarrow{2^oC min^{-1}} 700^oC\ (24h) \xrightarrow{2^oC min^{-1}} 25^oC.$$

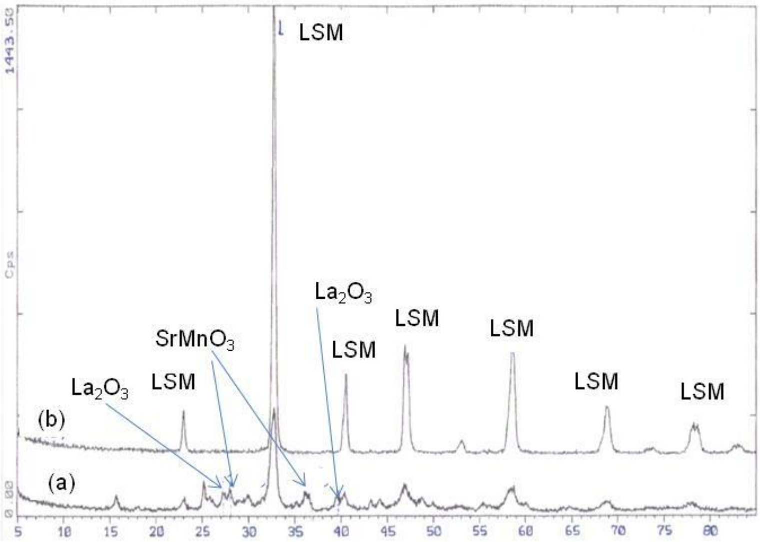
5. Περαιτέρω πυροσυσσωμάτωση συμβαίνει όταν το υλικό διατηρηθεί σε μέγιστη θερμοκρασία 1000^{o}C για χρονικό διάστημα 6h, ώστε να μεγιστοποιηθεί το ποσοστό της περοβσκιτικής φάσης στο υλικό. Η διεργασία αυτή έχει ως εξής:

$$25^oC \xrightarrow{5^oC min^{-1}} 1000^oC\ (6h) \xrightarrow{5^oC min^{-1}} 25^oC$$

6. Η σκόνη του περοβσκίτη LSM λειοτριβείται για αρκετές ώρες με στόχο την μείωση του μεγέθους των κόκκων (≤5μm) και τη δημιουργία ενός όσο το δυνατόν λεπτόκοκκου και ομοιογενούς κονιάματος. Η λειοτρίβιση της σκόνης του περοβσκίτη μπορεί να γίνει είτε με κατάλληλο γουδί χειρονακτικά για αρκετές ώρες, είτε με χρήση πλανητικού σφαιρόμυλου (με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας αιθυλικής αλκοόλης ή δισαπεσταγμένου νερού και μικρής ποσότητας διασπορέα ενώ πληρώνεται με σφαιριδία ζιρκονίας διαφόρων διαμέτρων).
7. Στην περίπτωση της λειοτρίβισης με δισαπεσταγμένο νερό ο περοβσκίτης ξηραίνεται σε φούρνο σε θερμοκρασία ίση με ~120^{o}C, ώστε να απομακρυνθεί όλη η περιεχόμενη υγρασία.

Με την εφαρμογή της κιτρικής μεθόδου όπως περιγράφηκε παραπάνω παρασκευάσαμε τον περοβσκίτη $La_xSr_{1-x}MnO_3$ (LSM) με σύσταση $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$.

Ο χαρακτηρισμός του περοβσκίτη $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ παρουσιάζεται στη συνέχεια. Στο Σχήμα 6.2 φαίνεται (a) το διάγραμμα XRD περοβσκιτικού υλικού $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ που επεξεργαστήκαμε σε τελική θερμοκρασία 700°C για 24 h, και (b) το διάγραμμα XRD που αντιστοιχεί στο ίδιο υλικό το οποίο έχει επεξεργαστεί μέσω πυροσυσσωμάτωσης στους 1000°C για 6 h. Και στις δύο περιπτώσεις διακρίνονται καθαρά οι χαρακτηριστικές φάσεις LSM, ενώ είναι φανερό από την σύγκριση των δυο διαγραμμάτων ότι η πυροσυσσωμάτωση στους 1000°C αυξάνει σημαντικά το ποσοστό της περοβσκιτικής φάσης. Η περοβσκιτική φάση είναι αυτή που ευθύνεται για την ενεργότητα του ηλεκτροδίου στην καθοδική αντίδραση $\frac{1}{2}O_2 \rightarrow O^{2-} + 2e^-$.



Σχήμα 6.2.: XRD φάσματα περοβσκίτη $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, (a): θερμική επεξεργασία στους 700°C για 24 h, και (b): κατόπιν πυροσυσσωμάτωσης στους 1000°C για 6 h.

6.3.2.2. Περοβσκίτης του τύπου $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF)

Ένας σημαντικός στόχος για την εξέλιξη των κυψελίδων καυσίμου είναι η μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας τους. Αυτό θα έχει αποτέλεσμα σημαντικά πλεονεκτήματα όπως η ευκολία αεροστεγούς σφράγισης του συστήματος, βελτιωμένη σταθερότητα στο χρόνο λειτουργίας και η δυνατότητα χρήσης υλικών χαμηλότερου κόστους για τη σύνδεση των κυψελίδων μεταξύ τους. Σε χαμηλές όμως θερμοκρασίες λειτουργίας (650-700°C) αναπτύσσονται σημαντικές υπερτάσεις στην πλευρά της καθόδου με αποτέλεσμα σοβαρούς περιορισμούς στην απόδοση(156). Για το λόγο αυτό, υπάρχει αρκετό ενδιαφέρον για την βελτίωση της καθόδου, με χρήση νέων υλικών που θα επιδεικνύουν πολύ καλύτερη ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα μέσω βελτιωμένης μικτής ιοντικής και ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας.

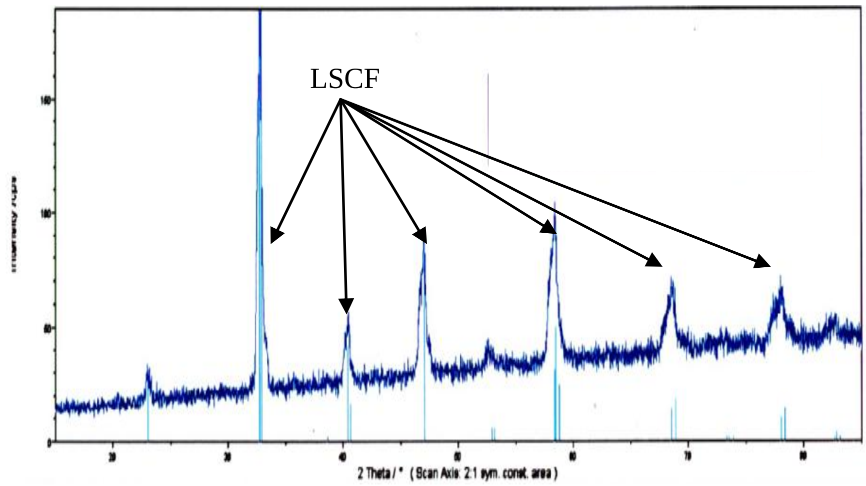
Ο περοβσκίτης του τύπου $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (LSCF) και συγκεκριμένα ο περοβσκίτης $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για χρήση του σε κυψελίδες καυσίμου ενδιάμεσων θερμοκρασιών, εξαιτίας των μοναδικών χαρακτηριστικών του, όπως η καταλυτική ενεργότητά του καθώς και η πολύ καλή ιοντική και ηλεκτρική αγωγιμότητά του 1×10^{-2} και 10^{2} $S\cdot cm^{-1}$ στους 800°C αντίστοιχα. Το μειονέκτημα αυτού του καθοδικού υλικού είναι πως όταν ο στερεός ηλεκτρολύτης είναι το YSZ, ο LSCF αντιδρά με το ZrO_2 και ευνοείται ο σχηματισμός ενώσεων όπως το $La_2Zr_2O_7$ ή το $SrZrO_3$, με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός μονωτικού στρώματος στην διεπιφάνεια στο οποίο οφείλεται η μείωση της καταλυτικής ενεργότητας αυτού του ηλεκτροδίου. Η αποτροπή σχηματισμού αυτού του στρώματος επιτυγχάνεται μέσω ενός ενδιάμεσου στρώματος GDC ή SDC ανάμεσα στον ηλεκτρολύτη και το καθοδικό ηλεκτρόδιο για την σταθερή λειτουργία της κυψελίδας. Η εισαγωγή στρώματος GDC ή SDC βελτιώνει τα χαρακτηριστικά εξόδου της κυψελίδας καυσίμου και ειδικότερα το στρώμα SDC έχει καλύτερα αποτελέσματα[(157), (158), (159)].

Τον περοβσκίτη $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ τον παρασκευάσαμε επίσης με την μέθοδο του κιτρικού οξέος (citrate route method) [(160)]. Για την παρασκευή περοβσκιτών του τύπου $La_{1-\chi}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (LSCF) χρησιμοποιήθηκαν ως πρόδρομες ενώσεις οι υψηλής καθαρότητας νιτρικές ενώσεις: $La(NO_3)_3\cdot6H_2O$ (Aldrich), $Co(NO_3)_2\cdot6H_2O_2$ (Aldrich), $Fe(NO_3)_3\cdot9H_2O$ (Aldrich) και $Sr(NO_3)_2$ (Aldrich), ενώ επιπλέον ήταν απαραίτητη η χρήση πυκνού νιτρικού οξέος (70%) και κιτρικού οξέος ($C_6H_8O_7$, Aldrich).

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η ίδια με αυτήν της παρασκευής του περοβσκίτη του τύπου $La_xSr_{1-x}MnO_3$ (LSM) η οποία περιγράφεται παραπάνω με την διαφορά πως η πύρωση πραγματοποιείται στην μέγιστη θερμοκρασία των 1300°C με χρόνο παραμονής τις 5h.

$$40^{o}C \xrightarrow{5^{o}C\,min^{-1}} 1300^{o}C\ (5h) \xrightarrow{5^{o}C\,min^{-1}} 40^{o}C$$

Ακολουθεί ο χαρακτηρισμός του καθοδικού ηλεκτροκαταλύτη LSCF στο Σχήμα 6.3, όπου παρουσιάζεται φάσμα XRD περοβσκίτη LSCF, ακολουθώντας το προαναφερθέν πρωτόκολλο. Στο Σχήμα φαίνονται οι χαρακτηριστικές φάσεις LSCF που επεξεργάστηκε σε τελική θερμοκρασία 1300^{o}C.



Σχήμα 6.3.: Φάσμα XRD περοβσκίτη $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}$ (LSCF) που παρασκευάσαμε, μετά από επεξεργασία του σε τελική θερμοκρασία 1300^oC.

6.3.2.3.Παρασκευή καθοδικού ηλεκτροδίου $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ}$ (SSC)

Ο περοβσκίτης $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ}$ (SSC) αποτελεί μια άριστη επιλογή για να χρησιμοποιηθεί ως καθοδικός ηλεκτροκαταλύτης για την ηλεκτροχημική αναγωγή του οξυγόνου σε κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, εξαιτίας της υψηλής μικτής ιοντικής και ηλεκτροναικής αγωγιμότητας του. Η ιδιότητα της μικτής αυτής αγωγιμότητας ηλεκτρονίων και ιόντων οξυγόνου, επιτρέπει στα εκλυόμενα είδη του ηλεκτροχημικά τροφοδοτούμενου οξυγόνου να μην περιορίζονται στην τριεπιφάνεια, αλλά να εκτείνονται σε ολόκληρη την διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη/ηλεκτροδίου και να διαχέονται κυρίως μέσω της κύριας μάζας του ηλεκτροδίου με αποτέλεσμα την επίτευξη μεγαλύτερων συγκεντρώσεων[(161)] .

Την λεπτόκοκκη σκόνη $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ}$ (SSC) την παρασκευάσαμε με την μέθοδο γλυκίνης-νιτρικών[(162), (163)]. Η διαδικασία για την παρασκευή αυτού του περοβσκίτη είναι η ακόλουθη:

1. Στοιχειομετρικές ποσότητες νιτρικών ενώσεων $Sm(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ (99.9%, Aldrich), $Sr(NO_3)_2$ (99.0%,Aldrich) και $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (Aldrich) ζυγίζονται σε ζυγό ακριβείας έτσι ώστε να ισχύει Sm:Sr:Co=0.5:0.5:1.
2. Οι στοιχειομετρικές ποσότητες $Sm(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$, $Sr(NO_3)_2$ και $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ διαλύονται σε δισαπεσταγμένο νερό υπό συνεχή ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα όπου παράλληλα θερμαίνεται και διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία ~80^oC.

3. Γλυκίνη (NH_2 – CH_2 – COOH) (καθαρότητας 98.5+%, Aldrich) προστίθεται κατόπιν στο διάλυμα, έτσι ώστε να ισχύει ότι 0.5mol γλυκίνης αντιστοιχούν σε 1 mol NO_3^- [162].
4. Το πρόδρομο αυτό διάλυμα διατηρείται υπό συνθήκες θέρμανσης στους 120 ^oC και αναδεύεται συνεχώς σε θερμαντική πλάκα έως ότου το διάλυμα μετατραπεί σε ένα κόκκινο κολλώδες ρευστό.
5. Επιπλέον θέρμανση αυτού του κολλώδους ρευστού προκαλεί αυτανάφλεξη στους ~300 ^oC. Το αποτέλεσμα αυτής της καύσης είναι λεπτόκοκκη σκόνη μαύρου χρώματος.
6. Η σκόνη SSC θερμαίνεται σε φούρνο στους 800°C για 2h έτσι ώστε να απομακρυνθεί το υπόλειμμα του άνθρακα και να μετατραπεί σε μεγαλύτερο ποσοστό στην περοβσκιτική δομή $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ (SSC).

$$25^oC \xrightarrow{2^oC\,min^{-1}} 800^oC\ (2h) \xrightarrow{2^oC\,min^{-1}} 25^oC$$

Είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν τα βήματα 1 – 4 και στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί το κολλώδες ρευστό ως καθοδικό ηλεκτρόδιο. Το κεραμικό υλικό περοβσκιτικής δομής σε κολλώδη μορφή χρησιμοποιείται για την απευθείας επίστρωση πάνω σε στερεό ηλεκτρολύτη ως λεπτό στρώμα καθοδικού ηλεκτροδίου και η σύμφυση συμβαίνει μέσω της επιτόπιας πυρανάφλεξης, πάνω στον στερεό ηλεκτρολύτη όπως θα αναλυθεί παρακάτω.

$7^{ο}$ Κεφάλαιο: Εναπόθεση Ηλεκτροκαταλύτη σε Στερεό Ηλεκτρολύτη

7.1.Εισαγωγή

Κάποια από τα υλικά που παρασκευάσαμε, δηλαδή στερεοί ηλεκτρολύτες, άνοδοι και κάθοδοι, χρησιμοποιήθηκαν για να κατασκευάσουμε τις κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη συμβατικού τύπου (δύο διαμερισμάτων), για την μελέτη των υλικών σε in-situ λειτουργία της κυψελίδας. Οι κυψελίδες καυσίμου κατασκευάζονται με την εναπόθεση των ηλεκτροδιακών υλικών, της ανόδου και της καθόδου, πάνω στην επιφάνεια των στερών ηλεκτρολυτών, έτσι ώστε τα δύο ηλεκτρόδια να βρίσκονται στις αντίθετες πλευρές του στερεού ηλεκτρολύτη και να επιτυγχάνεται κατά αυτόν τον τρόπο ο ηλεκτρονιακός διαχωρισμός τους. Για την εναπόθεση των ηλεκτροδίων πάνω στον στερεό ηλεκτρολύτη αναπτύχθηκαν διάφορα θερμοκρασιακά πρωτόκολλα, μέσω των οποίων επιτυγχάνεται η δημιουργία λεπτών υμενίων της τάξης των 20-50μm, από τα οποία επιλέχθηκαν εκείνα τα πρωτόκολλα που παρήγαγαν υμένια καλής μηχανικής αντοχής και άριστη σύμφυση με τον στερεό ηλεκτρολύτη.

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι μεθοδολογίες που αναπτύχθηκαν για την εναπόθεση των ηλεκτροδιακών υλικών πάνω στους στερεούς ηλεκτρολύτες, έτσι ώστε να προκύψουν οι βέλτιστοι ανοδικοί και καθοδικοί ηλεκτροκαταλύτες για την αποδοτική λειτουργία των κυψελίδων καυσίμου υψηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών υπό συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του CH_4 με CO_2.

7.2. Εναπόθεση Ανοδικού Ηλεκτροκαταλύτη στον Στερεό Ηλεκτρολύτη

7.2.1.Εναπόθεση Ni/YSZ πάνω σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ

Η μικροδομή του ανοδικού ηλεκτροδιακού στρώματος είναι ιδιαίτερης σημασίας, αφού η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων, ο βαθμός συσσώρευσης και ανάπτυξης συσσωματωμάτων και η αναλογία του μετάλλου στην κεραμική φάση διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη αποτελεσματικών ανοδικών ηλεκτροδίων. Είναι αυτονόητο, λοιπόν, ότι η μεθοδολογία ανάπτυξης και επεξεργασίας των ηλεκτροδίων θα πρέπει να οδηγεί σε επιστρώσεις τέτοιες ώστε να αποτελούν ένα καλά αναμίξιμο υλικό μικροσκοπικών κατά το δυνατόν κρυσταλλιτών, όπου η μεταλλική φάση (Ni) να εμφανίζεται συνεχής, ώστε το ηλεκτρόδιο να παρουσιάζει καλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα.

Με σκοπό την δημιουργία λεπτών στρωμάτων ανοδικού υλικού κεραμομεταλλικής πάστας Ni/YSZ πάνω σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ και ανοδικού υλικού κεραμομεταλλικής πάστας Ni/GDC πάνω σε στερεό ηλεκτρολύτη GDC εξετάστηκε μια ποικιλία θερμοκρασιακών πρωτόκολλων, έτσι ώστε τελικά να προκύψουν ανοδικά ηλεκτρόδια με βέλτιστες ιδιότητες ως προς την μηχανική τους συμπεριφορά και με άριστη σύμφυση με τον στερεό ηλεκτρολύτη:

1. Τα ανοδικά υλικά σε μορφή λεπτόκοκκης σκόνης διαλύονται σε αιθυλική αλκοόλη ή σε δισαπεσταγμένο νερό με αποτέλεσμα ένα πυκνόρρευστο αιώρημα, το οποίο και λειοτριβείται για κάποια ώρα με σκοπό την επιπλέον μείωση του μεγέθους των κόκκων.
2. Το αιώρημα επαλείφεται με λεπτό πινέλο πάνω στον επιφάνεια του ηλεκτρολύτη για να προκύψει ένα λεπτό και ομοιόμορφο στρώμα της τάξης των 10mm, ώστε να αποφευχθεί τυχόν αποκόλληση της ανόδου από τον ηλεκτρολύτη ή την εμφάνιση σημείων ασυνέχειας.
3. Ο στερεός ηλεκτρολύτης στον οποίο έχει εναποτεθεί το λεπτό στρώμα της ανόδου επεξεργάζεται θερμικά σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών. Το βέλτιστο θερμοκρασιακό πρωτόκολλο το οποίο συμπεράναμε πως

καταλήγει στην παρασκευή ικανοποιητικών μηχανικών ιδιοτήτων στερεού ηλεκτρολύτη – ανόδου, καλής σύμφυσης της ανόδου πάνω στον στερεό ηλεκτρολύτη δίχως ταυτόχρονα να αλλοιώνει τις ιδιότητες τις ανόδου είναι το ακόλουθο :

$$40^{o}C \xrightarrow{2^{o}Cmin^{-1}} 1400^{o}C\ (5h) \xrightarrow{2^{o}Cmin^{-1}} 40^{o}C$$

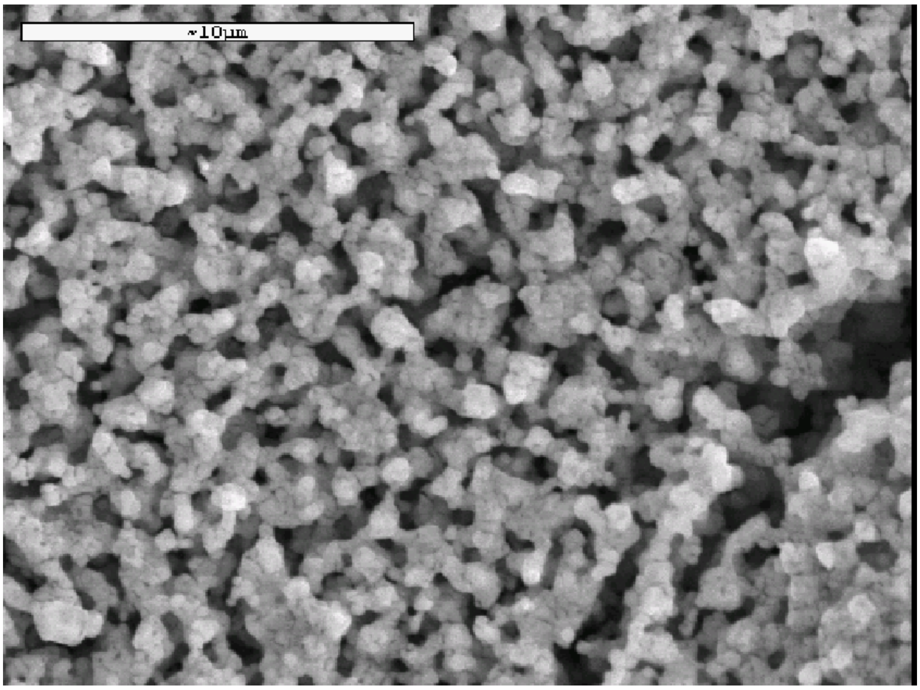
4. Στην περίπτωση που μια επίστρωση δεν οδηγήσει σε ικανοποιητικό πάχος ηλεκτροδίου, ακολουθούν και επιπρόσθετες επαλείψεις ανόδου πάνω στον στερεό ηλεκτρολύτη σύμφωνα με τα βήματα 1 και 2 επαναλαμβάνονται.

Το παραπάνω θερμοκρασιακό πρωτόκολλο χρησιμοποιήθηκε για την εναπόθεση κεραμομεταλλικών ανόδων του τύπου Ni/YSZ και Ni/GDC πάνω στους επιλεγμένους στερεούς ηλεκτρολύτες. Στην Εικόνα 7.1 απεικονίζεται ένα λεπτό υμένιο Ni-GDC τοποθετημένο πάνω σε επίπεδο δισκίο συμπαγούς στερεού ηλεκτρολύτη GDC και στην εσωτερική πλευρά στερεού ηλεκτρολύτη GDC σε κυλινδρική γεωμετρία ακολουθώντας το προαναφερθέν πρωτόκολλο.

Εικόνα 7.1.: Λεπτό υμένιο ανοδικού ηλεκτροδίου Ni-GDC cermet τοποθετημένο με τα κατάλληλα πρωτόκολλα σε συμπαγή στερεό ηλεκτρολύτη GDC σε επίπεδη και κυλινδρική γεωμετρία.

Μια φωτογραφία σε μικροσκοπικό επίπεδο, η οποία λήφθηκε με την τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM), της κεραμομεταλλικής ανόδου

Ni/YSZ (65%wt Ni) μετά την εναπόθεσή της στον στερεό ηλεκτρολύτη υψηλών θερμοκρασιών βασισμένο σε YSZ, φαίνεται στην Εικόνα 7.2. Η τελική θερμοκρασία επεξεργασίας – εναπόθεσης του ανοδικού ηλεκτροκαταλύτη Ni/YSZ στον στερεό ηλεκτρολύτη YSZ ήταν 1300°C με χρόνο παραμονής 30 min. Το υμένιο του ανοδικού ηλεκτροδίου όπως φαίνεται στην Εικόνα 7.2 έχει μια πορώδη μικροδομή, ενώ το Ni και η YSZ σχηματίζουν εμφανώς δυο διαφορετικές φάσεις. Παράλληλα, υποδεικνύεται καλή και συνεχής σύνδεση των κόκκων του Ni και της YSZ, σχηματίζοντας έτσι μια δομή που θα μπορεί να επεκτείνει τα όρια της δραστικής τριεπιφάνειας (TBP) Ni/YSZ – καύσιμο σε αρκετά μεγάλη έκταση στο βάθος μέσα στο ανοδικό ηλεκτροδιακό στρώμα.



Εικόνα 7.2.: Φωτογραφία SEM κεραμομεταλλικής ανόδου 65wt%Ni-YSZ. Τελική θερμοκρασία επεξεργασίας – εναπόθεσης στον στερεό ηλεκτρολύτη YSZ 1300^{o}C για 30 min.

7.3. Εναπόθεση Καθοδικού Ηλεκτροκαταλύτη στον Στερεό Ηλεκτρολύτη

7.3.1. Εναπόθεση Καθοδικού Ηλεκτροκαταλύτη LSM σε Στερεό Ηλεκτρολύτη GDC

Όπως είναι γνωστό, η χημική και δομική φύση της διεπιφάνειας μεταξύ της καθόδου και του ηλεκτρολύτη διαδραματίζει σπουδαίο ρόλο στην λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου ως προς την σταθερότητα στο χρόνο, αλλά και ως προς την απόδοση. Ο σχηματισμός ενώσεων όπως το $La_2Zr_2O_7$ ή το $SrZrO_3$ στην διεπιφάνεια YSZ/LSM επιφέρει και λιγότερο επιθυμητές ιδιότητες, όπως η διάχυση των κατιόντων ανάμεσα στα συνδετικά μέρη της κυψελίδας, το οποίο και τελικά καταλήγει σε μείωση της απόδοσης της κυψελίδας. Έχει υπολογιστεί πως οι ενώσεις $La_2Zr_2O_7$ και $SrZrO_3$ έχουν δυο έως τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα από ότι το YSZ. Η δημιουργία τέτοιων ενώσεων μεταξύ της διεπιφάνειας YSZ/LSM συμβαίνει σε υψηλές θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης γύρω στους 1400°C για χρονικό διάστημα >5h. Επομένως η θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης επηρεάζει σημαντικά την καθοδική υπέρταση. Από την άλλη πλευρά όμως, η διεργασία της πυροσυσσωμάτωσης των κόκκων του καθοδικού υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες είναι απαραίτητη για την πλήρη ανάδειξη της περοβσκιτικής φάσης. Για τους λόγους αυτούς η θερμοκρασία πυροσσυσωμάτωσης που επιλέξαμε ήταν κατά πολύ μικρότερη από τους 1400°C αφού είχαμε προεπεξεργαστεί την σκόνη του περοβσκίτη πριν την εναπόθεσή της πάνω στον στερεό ηλεκτρολύτη σε θερμοκρασία 1000°C για αρκετό μεγάλο χρονικό διάστημα ~6h[164].

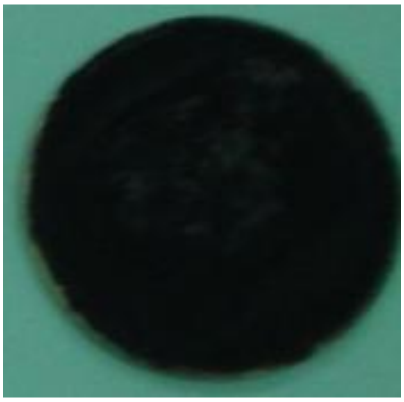
Για την εναπόθεση των περοβσκιτικών υλικών τύπου LSM ($La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ ή $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$) υπό μορφή ενός λεπτού ηλεκτρονιακού υμενίου (~20-30μm) πάνω στην επιφάνεια των στερεών ηλεκτρολυτών, χρησιμοποιήθηκαν θερμικές επεξεργασίες με τελικές θερμοκρασίες 900^{o}C – 1100^{o}C, με παραμονή στην θερμοκρασία αυτή για ~5h και με σχετικά μικρό ρυθμό αύξησης και μείωσης της θερμοκρασίας ~ 3 ^{o}C/min. Η διαδικασία έχει αναλυτικά τα παρακάτω στάδια:

1. Ο περοβσκίτης σε μορφή λεπτόκοκκης σκόνης διαλύεται σε αιθυλική αλκοόλη και λειοτριβείται για αρκετή ώρα με σκοπό την επιπλέον μείωση του μεγέθους των κόκκων είτε σε κατάλληλο γουδί ή σε σφαιρόμυλο.
2. Το αιώρημα επαλείφεται με λεπτό πινέλο πάνω στον επιφάνεια του ηλεκτρολύτη για να προκύψει ένα λεπτό και ομοιόμορφης κατανομής στρώμα πάχους ~10mm. Η ομοιόμορφη λεπτή στρώση περοβσκίτη πρέπει έχει ως στόχο την αποφυγή εμφάνισης σημείων ασυνέχειας.
3. Ο στερεός ηλεκτρολύτης μετά την προσθήκη του περοβσκίτη στην επιφάνειά του τοποθετείται σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών όπου πυροσυσσωματώνεται. Εφόσον η σκόνη του περοβσκίτη είχε ήδη προεπεξεργαστεί σε τελική θερμοκρασία 1000^{o}C (για 6h) πριν την εναπόθεσή της στο στερεό ηλεκτρολύτη, και επομένως η περοβσκιτική φάση είχε σχηματιστεί σε υψηλά ποσοστά, η πυροσυσσωμάτωση του περοβσκιτικού υλικού πάνω στον στερεό ηλεκτρολύτη πραγματοποιήθηκε σε μέγιστη θερμοκρασία 950^{o}C – 1000^{o}C για χρονικό διάστημα μικρότερο των 6h.
4. Μετά από δοκιμές διαφόρων θερμοκρασιακών προγραμμάτων επιλέχτηκε το ακόλουθο ως το πλέον κατάλληλο, εφόσον οδηγεί σε αρκετά σταθερό ηλεκτρόδιο με υψηλό ποσοστό περοβσκιτικής φάσης και δεν εμφανίζεται εμποτισμός της δομής του στερεού ηλεκτρολύτη από τον περοβσκίτη:

$$40^o\mathrm{C} \xrightarrow{3^o\mathrm{C\,min}^{-1}} 1000^o\mathrm{C}\ (5h) \xrightarrow{3^o\mathrm{C\,min}^{-1}} 40^o C$$

5. Παράλληλα με την εναπόθεση του περοβσκιτικού υλικού πάνω στον στερεό ηλεκτρολύτη, τοποθετήσαμε ταυτόχρονα πλέγμα λευκόχρυσου (Platinum Gauze, 52 mesh, Aldrich), το οποίο λειτουργεί ως συλλέκτης ηλεκτρονίων, αυξάνοντας έτσι την απόδοση (σε αγωγιμότητα) των καθοδικών ηλεκτροδίων.

Στην Εικόνα 7.3 παρουσιάζουμε ένα λεπτό υμένιο περοβσκίτη LSM εναποτεθειμένο πάνω σε δισκίο συμπαγούς στερεού ηλεκτρολύτη GDC ακλουθώντας το προαναφερθέν πρωτόκολλο.



Εικόνα 7.3.: Υμένιο καθοδικού ηλεκτροδίου LSM εναποτεθειμένο σε δισκίο συμπαγούς στερεού ηλεκτρολύτη GDC.

7.3.2. Εναπόθεση Καθοδικού Ηλεκτροκαταλύτη LSCF σε Στερεό Ηλεκτρολύτη GDC

Για την εναπόθεση του περοβσκιτικού υλικού τύπου $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ πάνω στην επιφάνεια του στερεού ηλεκτρολύτη, ακολουθήθηκε σε γενικές γραμμές η διαδικασία που περιγράφηκε και για τους περοβσκίτες LSM. Σε αυτή την περίπτωση τα θερμοκρασιακά προγράμματα επεξεργασίας που δοκιμάστηκαν είχαν τελικές θερμοκρασίες 750^oC (1h) και 900^oC (5h), με ρυθμούς αύξησης της θερμοκρασίας $5^oC/min$ και $3^oC/min$ αντίστοιχα.

7.4. Εναπόθεση ηλεκτρολύτη SDC σε άνοδο Ni/SDC

Η άνοδος αποτελούμενη από την λεπτόκοκκη σκόνη σε μορφή πούδρας 65%wt Ni/SDC, που παρασκευάσαμε εργαστηριακά με τη μέθοδο της γλυκίνης – νιτρικών, συμπιέστηκε σε χειροκίνητη πρέσα ταυτόχρονα μαζί με ένα λεπτό στρώμα σκόνης SDC το οποίο τοποθετήθηκε προσεχτικά στο άνω μέρος του καλουπιού της πρέσας πάνω από τη σκόνη της ανόδου Ni/SDC. Η ποσότητα της σκόνης 65%wt Ni/SDC ήταν αρκετά μεγαλύτερή από το ποσό της σκόνης του στερεού ηλεκτρολύτη SDC. Κατά αυτό τον τρόπο δημιουργήθηκε ένα δισκίο στηριγμένο σε άνοδο, με εναπόθεση πάνω σε αυτό λεπτό στρώμα ηλεκτρολύτη. Η άνοδος Ni/SDC και ο στερεός ηλεκτρολύτης σε μορφή λεπτού δισκίου (~1mm) κατόπιν πυροσυσσωματώθηκαν για 5h στους 1400°C σύμφωνα με το πρωτόκολλο:

$$40^{o}C \xrightarrow{2^{o}Cmin^{-1}} 1400^{o}C(5h) \xrightarrow{2^{o}Cmin^{-1}} 40^{o}C$$

Στο δισκίο αυτό ακολούθησε εναπόθεση ενδιάμεσου στρώματος ηλεκτρολύτη και κατόπιν η εναπόθεση του καθοδικού ηλεκτροκαταλύτη, για την κατασκευή της κυψελίδας στηριγμένης στην άνοδο.

7.5. Εναπόθεση ενδιάμεσου στρώματος μεταξύ ηλεκτρολύτη – καθόδου

Όπως αναφέραμε το μειονέκτημα των υλικών της καθόδου είναι η αντιδραστικότητα τους με τους στερεούς ηλεκτρολύτες σε υψηλές θερμοκρασίες, προς σχηματισμό μονωτικών φάσεων, υψηλής αντίστασης, καθώς και φαινόμενα εμποτισμού του στερεού ηλεκτρολύτη από τον περοβσκίτη. Η αποτροπή της αντίδρασης ηλεκτρολύτη-καθόδου και του εμποτισμού του ηλεκτρολύτη είναι δυνατόν να συμβεί με την εισαγωγή ενός ενδιάμεσου στρώματος μεταξύ του στερεού ηλεκτρολύτη και της καθόδου. Σημείο που πρέπει να ερευνηθεί κατά την εισαγωγή του ενδιάμεσου αυτού στρώματος είναι η χημική συμβατότητα μεταξύ των υλικών περοβσκίτη/ενδιάμεσου στρώματος/ηλεκτρολύτη. Ως ενδιάμεσο στρώμα είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί ηλεκτρολύτης σπογγώδους μορφής, από τον ίδιο τον ηλεκτρολύτη ή από πιθανά άλλο ιοντικά αγώγιμο υλικό, ως πρόδρομο στρώμα για την καλύτερη σύμφυση και συμπεριφορά της καθόδου(71).

Ενδιάμεσο στρώμα μεταξύ της καθόδου και του στερεού ηλεκτρολύτη μπορεί να αποτελέσει το SDC. Ενδεικτικά το ενδιάμεσο στρώμα SDC παράγεται από 40% σκόνης SDC, όπως αυτή την παρασκευάσαμε με την διεργασία πυρανάφλεξης νιτρικών-γλυκίνης και 60% μίγματος που αποτελείται από αιθυλική κυτταρίνη (ethyl cellulose), γραφίτη και αλκοόλη της τερπένης (terpineol). Το 80% του συνολικού μίγματος αιθυλικής κυτταρίνης, γραφίτη και αλκοόλης της τερπένης αντιστοιχεί στην αιθυλική κυτταρίνη και το 20% στον γραφίτη, ενώ τέλος προστίθενται μερικές σταγόνες από την αλκοόλη της τερπένης. Το υλικό αυτό το επεξεργαστήκαμε σε γουδί χειρονακτικά για αρκετή ώρα ή εναλλακτικά σε σφαιρόμυλο για την δημιουργία ομοιογενούς παχύρευστου αιωρήματος. Κατόπιν ακολουθεί επάλειψή του πάνω στον στερεό ηλεκτρολύτη με λεπτό πινέλο. Στη συνέχεια, αφού αφεθεί για μερικές ώρες να ξηρανθεί στον αέρα συνεχίζουμε με δεύτερο στρώμα βαφής που αποτελείται μόνο από τον περοβσκίτη και ακολουθεί η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης με τα θερμοκρασιακά πρωτόκολλα που αναφέραμε ανάλογα με το καθοδικό υλικό.

Ένας άλλος τρόπος αποφυγής του εμποτισμού του στερεού ηλεκτρολύτη από το καθοδικό υλικό μέσω ενδιάμεσου στρώματος είναι η επάλειψη πάνω στον συμπαγή στερεό ηλεκτρολύτη ενός ενδιάμεσου στρώματος από ένα μίγμα που θα αποτελείται από το περοβσκίτικό υλικό και τον στερεό ηλεκτρολύτη σε αναλογία βαρών ~1/1. Αφού διαλύσουμε σε δισαπέσταγμένο νερό τον ηλεκτρολύτη και τον περοβσκίτη σε αυτήν την αναλογία και τον επεξεργαστούμε σε γουδί χειρονακτικά για αρκετή ώρα ή σε σφαιρομυλο για την δημιουργία ομοιογενούς παχύρευστου αιωρήματος, ακολουθεί επάλειψη του πάνω στον στερεό ηλεκτρολύτη με λεπτό πινέλο. Κατόπιν, αφού αφεθεί για μερικές ώρες να ξηρανθεί στον αέρα, συνεχίζουμε με δεύτερο στρώμα βαφής που αποτελείται μόνο από τον περοβσκίτη και ακολουθεί η διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης με τα θερμοκρασιακά πρωτόκολλα που αναφέραμε ανάλογα με το καθοδικό υλικό.

7.6. Εναπόθεση καθόδου SSC

Ο ηλεκτροκαταλύτης SSC εναποτέθηκε με δυο τρόπους στην κυψελίδα στηριγμένη στην άνοδο Ni/SDC. Κατά τον πρώτο τρόπο στοιχειομετρικές ποσότητες νιτρικών πρόδρομων ενώσεων $Sm(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ (99.9%, Aldrich), $Sr(NO_3)_2$ (99.0%,Aldrich) και $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (Aldrich) σε μοριακή αναλογία Sm:Sr:Co=0.5:0.5:1, διαλύονται σε δισαπεσταγμένο νερό και θερμαίνονται υπό ανάδευση ώστε να δημιουργηθεί ένα παχύρευστο αιώρημα. Αυτό το παχύρευστο αιώρημα SSC κατόπιν εναποτίθεται στην πλευρά του στερεού ηλεκτρολύτη SDC, πάνω από το ενδιάμεσο πορώδες στρώμα SDC. Το δισκίο που δημιουργήθηκε κατά αυτόν τον τρόπο πυροσυσσωματώθηκε in-situ στους 700°C για 10min με ένα ρυθμό αύξησης και μείωσης της θερμοκρασίας 10°C· min^{-1} και σύμφωνα με το εξής πρωτόκολλο:

$$40^{o}C \xrightarrow{10^{o}Cmin^{-1}} 700^{o}C\ (10min) \xrightarrow{10^{o}Cmin^{-1}} 40^{o}C$$

Κατά αυτόν τον τρόπο πραγματοποιείται η εναπόθεση λεπτού στρώματος καθοδικού ηλεκτροκαταλύτη πάνω στην κυψελίδα, το οποίο και ουσιαστικά εμποτίζεται μέσα στο πορώδες ενδιάμεσο στρώμα SDC. Πραγματοποιήσαμε διαδοχικές επιστρώσεις στρώματος καθοδικού ηλεκτροκαταλύτη SSC. Τα στρώματα αυτά της καθόδου, περίπου 3, που εναποθέσαμε με την ίδια διαδικασία ήταν τόσα, ώστε η φόρτιση του SSC να είναι τελικά όσο το 0.75 του βάρος του SDC στο δισκίο. Τέλος, η κυψελίδα πυροσυσσωματώνεται στους 800°C για 2h ώστε να σχηματιστεί η περοβσκιτική φάση.

Ο δεύτερος τρόπος εναπόθεσης πραγματοποιήθηκε όταν μίγμα αποτελούμενο από λεπτόκοκκη σκόνη SSC, την οποία παρασκευάσαμε όπως αναλύσαμε σε προηγούμενο κεφάλαιο με τη μέθοδο γλυκίνης-νιτρικών, 20% γραφίτη και 80% αιθυλική κυτταρίνη και αλκοόλη της τερπένης, το λειοτριβίσαμε και το εναποθέσαμε στην πλευρά του στερεού ηλεκτρολύτη SDC, πάνω από το ενδιάμεσο στρώμα του SDC. Η κυψελίδα μετά την εναπόθεση του καθοδικού ηλεκτροδίου κατά αυτόν τον τρόπο πυροσυσσωματώθηκε στους 800°C για 2h ώστε να σχηματιστεί η περοβσκιτική φάση και να ισχυροποιηθεί η πρόσφυση του ηλεκτροδίου πάνω στο δισκίο.

8ο Κεφάλαιο: Κατασκευή Κυψελίδας Καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη

8.1. Εισαγωγή

Οι κυψελίδες καυσίμου που κατασκευάσαμε και μελετήσαμε μετά από την παρασκευή των κατάλληλων ηλεκτροκαταλυτικών υλικών και την εναπόθεση τους πάνω στους στερεούς ηλεκτρολύτες ήταν κυψελίδες καυσίμου στηριγμένες στον στερεό ηλεκτρολύτη. Σχηματικά η κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη στηριγμένη σε στερεό ηλεκτρολύτη, η οποία αποτελεί και την κλασσική τεχνοτροπία, παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.1:

Σχήμα 8.1.: Σχηματική απεικόνιση κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη με την κλασσική τεχνοτροπία.

Τα υλικά που παρασκευάσαμε με την μέθοδο της γλυκίνης – νιτρικών τα χρησιμοποιήσαμε για να κατασκευάσουμε κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη στηριγμένη στην άνοδο, η οποία ήταν η Ni-SDC/SDC/ SDC/ SSC. Τα τελευταία χρόνια η έρευνα έχει επικεντρωθεί σε κυψελίδες καυσίμου που θα λειτουργούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από 500 – 800°C για την απώτερη μείωση του κόστους κατασκευής και λειτουργίας τους. Το γεγονός αυτό έχει οδηγήσει στον σχεδιασμό κυψελίδων καυσίμου στηριγμένων στην άνοδο. Οι μεγάλου πάχους άνοδοι, όμως, ως υποστρώματα κυψελίδων καυσίμου έχουν μειονεκτήματα που πρέπει να ξεπεραστούν, όπως η μηχανική αστάθειά τους καθώς και η ελλιπής αντοχή τους σε θερμικές και μηχανικές τάσεις. Η σχηματική απεικόνιση της κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη αυτής της προηγμένης τεχνολογίας (κυψελίδα υποστηριζόμενη στην άνοδο, anode supported SOFC) φαίνεται στο Σχήμα 8.2.

Σημειώνουμε εδώ πως την κυψελίδα αυτή (Ni-SDC/SDC/ SDC/ SSC) στηριγμένη στην άνοδο τελικά δεν κατορθώσαμε να την μελετήσουμε πλήρως και για τον λόγο αυτό δεν θα παρουσιάσουμε αποτελέσματα στην παρούσα διδακτορική διατριβή. Η κυψελίδα Ni-SDC/SDC/ SDC/ SSC θα αποτελέσει, όμως, υλικό για περαιτέρω έρευνα από μέλη της ομάδας του εργαστηρίου μας.

Σχήμα 8.2.: Σχηματική απεικόνιση κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη προηγμένης τεχνολογίας (κυψελίδες υποστηριζόμενες στην άνοδο, anode supported SOFCs).

8.2. Κατασκευή κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη στηριγμένων σε ηλεκτρολύτη (κλασσική τεχνοτροπία)

Οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη που μελετήσαμε στην παρούσα διδακτορική διατριβή ήταν στηριγμένες στον στερεό ηλεκτρολύτη και ήταν δυο τύπων, θερμοκρασιών υψηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών. Η πλευρά του ανοδικού ηλεκτροκαταλύτη βρίσκεται σε άμεση επαφή με το καύσιμο. Πάνω στην επιφάνεια της ανόδου το καύσιμο ανάγεται και δημιουργούνται ηλεκτρόνια και πρωτόνια. Τα πρωτόνια άγονται μέσω του ηλεκτρολύτη προς την κάθοδο, ενώ τα ηλεκτρόνια υποχρεώνονται να μεταφερθούν μέσω εξωτερικού κυκλώματος προς την κάθοδο. Η κάθοδος βρίσκεται προς την πλευρά του οξειδωτικού που συνήθως είναι ο αέρας και αποτελεί την αρνητική πλευρά της κυψελίδας όπου οδηγούνται τα ηλεκτρόνια. Τα μόρια του οξυγόνου ανάγονται πάνω στην επιφάνεια της καθόδου και δημιουργούνται ιόντα οξυγόνου, τα οποία μέσω του ηλεκτρολύτη που βρίσκεται ανάμεσα στην άνοδο και στην κάθοδο, άγονται προς την άνοδο. Μια τυπική κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη έχει την εξής διάταξη:

Καύσιμο / Άνοδος / Ηλεκτρολύτης / Κάθοδος / Οξειδωτικό

Συγκεκριμένα, οι κυψελίδες υψηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών που κατασκευάσαμε και μελετήσαμε υπό συνθήκες κλειστού κυκλώματος στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν οι ακόλουθες:

1. Υψηλών θερμοκρασιών κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη:

Βιοαέριο (CH_4+CO_2), Ni-YSZ cermet / YSZ / περοβσκίτης *($La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$), αέρας*

2. Ενδιάμεσων θερμοκρασιών κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη:

Βιοαέριο (CH_4+CO_2), Ni-GDC cermet / GDC / περοβσκίτης *($La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$), αέρας*

Σημειώνεται εδώ πως και οι δύο κυψελίδες ήταν βασισμένες σε στερεό ηλεκτρολύτη επίπεδης διαμόρφωσης και σχημάτιζαν αντιδραστήρα σωλήνα κλειστού του ενός άκρου.

Η κυψελίδα καυσίμου τοποθετείται σε κατάλληλη συσκευή έτσι ώστε να αποτελέσει αντιδραστήρα συνεχούς ροής. Η συσκευή υποστηρίζεται με τις τεχνικές της αέριας χρωματογραφίας (Gas Chromatography, GC) και της φασματομετρίας μάζας (Mass Spectrometry, MS), μέσω των οποίων μελετήσαμε την λειτουργία της κυψελίδας σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος, ως προς την ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά της ανόδου και την συνολική συμπεριφορά της κυψελίδας, κατά την διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα. Ο επισταμένος έλεγχος της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς συναρτήσει του χρόνου στις διάφορες συστάσεις βιοαερίου έως την τελική απενεργοποίηση των κυψελίδων ήταν ο βασικός ερευνητικός στόχος στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

9^{ο} Κεφάλαιο: Πειραματική Διάταξη Μελέτης Κυψελίδων Καυσίμου Στερεού Ηλεκτρολύτη

9.1. Εισαγωγή

Η μελέτη της ηλεκτροκαταλυτικής – ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των κυψελίδων καυσίμου, υψηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών, που κατασκευάσαμε ως προς το χρόνο έλαβε χώρα σε διάφορες συστάσεις βιοαερίου (CH_4/CO_2), δηλαδή σε διάφορες ποιότητες προσομοιωμένου βιοαερίου, οι οποίες και εναλλάσσονταν. Σκοπός μας ήταν να αποκτηθεί η πλήρης εικόνα της συμπεριφοράς των κυψελίδων και επομένως της σταθερότητας της απόδοσης σε παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος αυτών σε μεγάλο χρονικό διάστημα, για pilot plan λειτουργία.

Η πειραματική διάταξη την οποία χρησιμοποιήσαμε για αυτήν την πειραματική μελέτη της ξηρής αναμόρφωσης του CH_4 με διοξείδιο του άνθρακα εσωτερικά σε κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, που παρασκευάσαμε σύμφωνα με τις μεθόδους που περιγράψαμε παραπάνω, θα περιγραφεί στο σημείο αυτό. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήσαμε είναι μια συσκευή συνεχούς λειτουργίας, μέσω της οποίας μπορούμε να ελέγξουμε την συμπεριφορά των χαρακτηριστικών εξόδου, καθώς και την απόδοση των κυψελίδων σε μακρόχρονη λειτουργία, δίχως διακοπές και υπό συνθήκες που θα επιλέξουμε να μελετήσουμε κάθε φορά, όπως για παράδειγμα ήταν η μεταβολή της σύστασης του βιοαερίου ή η μεταβολή της θερμοκρασίας και η εναλλαγή των συστάσεων.

Όργανα ανάλυσης προηγμένης τεχνολογίας τα οποία είναι συνδεδεμένα με την συσκευή αυτή μπορούν να καταγράφουν τις αλλαγές στην σύσταση του μίγματος των αντιδρώντων και των προϊόντων στην κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη. Η αέρια χρωματογραφία και η φασματομετρία μαζών ήταν οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν.

Η αέρια χρωματογραφία είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό του αερίου μίγματος στα συστατικά του με διαδοχικές κατανομές του ανάμεσα σε μια κινητή αέρια φάση και μια στατική στερεή φάση. Ο διαχωρισμός στα συστατικά του μίγματος γίνεται ανάλογα με την ικανότητα προσρόφησης αυτών στη στερεή φάση, καθώς περνούν από μια κατάλληλη στήλη συνήθως μακρύς, σπειροειδής σωλήνας. Τα συστατικά εκλύονται με την αέρια κινητή φάση και αναδύονται από τη στήλη. Στη συνέχεια, οδηγούνται στον ανιχνευτή, ενώ οι μεταβολές καταγράφονται σε έναν καταγραφέα (ηλεκτρονικό υπολογιστή)[165], [166].

Η φασματομετρία μαζών βασίζεται στην παραγωγή δέσμης ιοντικών θραυσμάτων με βομβαρδισμό των εξεταζόμενων μορίων συνήθως με ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας. Τα παραγόμενα θραύσματα στη συνέχεια διαχωρίζονται με εφαρμογή ηλεκτρικού ή μαγνητικού πεδίου ή με συνδυασμό και των δύο. Ο διαχωρισμός βασίζεται στον διαφορετικό λόγο μάζας/φορτίου (m/z) κάθε ιοντικού θραύσματος. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα θραύσματα είναι μονοφορτισμένα (z=1) και για τον λόγο αυτό ο όρος λόγος μάζα/φορτίο αντικαθίσταται από τον όρο μάζα. Η ικανότητα ενός φασματομέτρου μαζών να διαφοροποιήσει το ένα ιοντικό θραύσμα από το άλλο συνήθως αναφέρεται ως διαχωριστική ικανότητα (resolution), η οποία ορίζεται ως R = m/Dm όπου Dm: η διαφορά μαζών μεταξύ δύο μόλις διαχωριζόμενων κορυφών και m: η ονομαστική μάζα της πρώτης κορυφής[165], [166].

Τέλος, η πειραματική διάταξη διαθέτει κατάλληλο ηλεκτρικό κύκλωμα με σκοπό να καταγράφει την απόδοσή της κυψελίδας καυσίμου ως προς την παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας. Το κύκλωμα αυτό περιλαμβάνει αμπερόμετρο, βολτόμετρο και κιβώτιο αντιστάσεων.

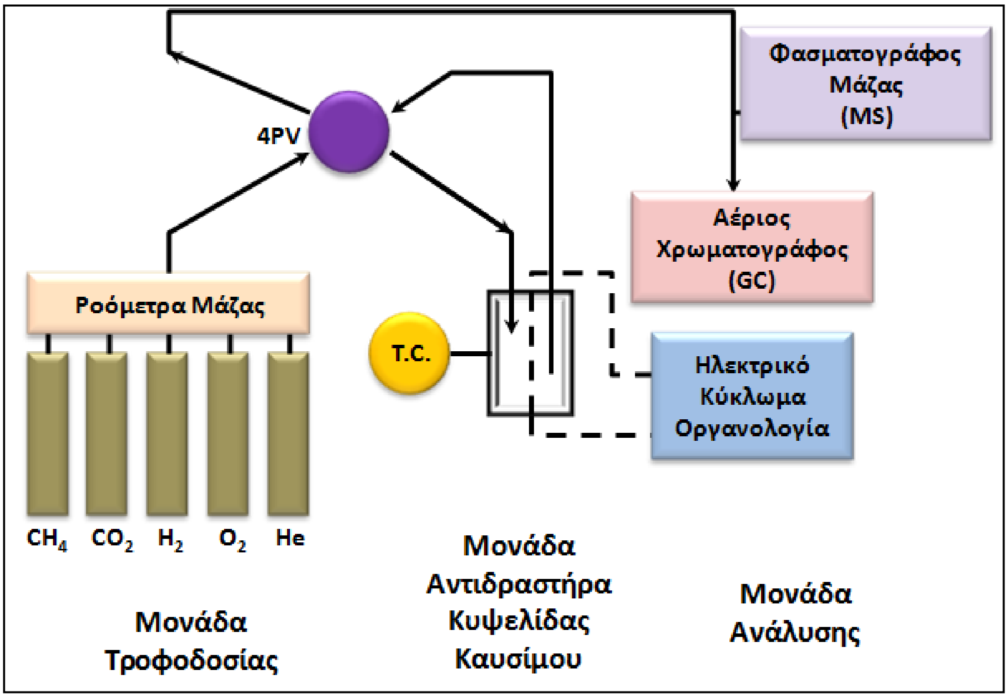
9.2. Πειραματική Διάταξη

Οι πειραματικές μετρήσεις που πραγματοποιήσαμε για να εντοπίσουμε τις συνθήκες εκείνες (σύσταση βιοαερίου, θερμοκρασία λειτουργίας, χρόνος απενεργοποίησης κυψελίδας) που βελτιστοποιούν την απόδοση της κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη σε παραγόμενη ηλεκτρική ισχύ και να είμαστε σε θέση να προβλέψουμε ακόμη και την συμπεριφορά της στην αλλαγή των συνθηκών αυτών, διεξήχθησαν σε πειραματική διάταξη που περιλαμβάνει τις επιμέρους τρεις διακριτές μεταξύ τους μονάδες:

1. μονάδα τροφοδοσίας
2. μονάδα αντιδραστήρα κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη
3. μονάδα ανάλυσης

Από τις τρείς αυτές μονάδες ο αντιδραστήρας της κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη αποτελεί την κεντρική μονάδα της συνολικής διάταξης. Αξίζει να επισημάνουμε στο σημείο αυτό πως στην διάταξη δεν υπάρχει μονάδα εξωτερικού αναμορφωτή, αφού στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν η μελέτη της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου εσωτερικά στην κυψελίδα καυσίμου και συγκεκριμένα απευθείας πάνω στην επιφάνεια της ανόδου της κυψελίδας. Επομένως, αποφύγαμε, με την τεχνολογία που χρησιμοποιήσαμε εδώ, την ενεργοβόρο χρήση μια τέτοιας μονάδας εξωτερικού αναμορφωτή, παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια δίχως την απόρριψη στο περιβάλλον οποιουδήποτε ρύπου.

Η πειραματική διάταξη στην οποία έλαβαν χώρα οι πειραματικές μελέτες των κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη απεικονίζεται στο Σχήμα 9.1. Ενώ στην Εικόνα 9.1 παρουσιάζεται φωτογραφία της πειραματικής μας διάταξης η οποία είναι εγκατεστημένη στο εργαστήριο Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών, στο Γενικό Τμήμα, στο Πολυτεχνείο Κρήτης στα Χανιά, του οποίου Διευθυντής είναι ο καθηγητής Ιωάννης Γεντεκάκης.



Σχήμα 9.1.: Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης για την μελέτη της εσωτερικής, απευθείας ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα σε κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη.

Εικόνα 9.1.: Απεικόνιση της πειραματικής διάταξης για την μελέτη της εσωτερικής, απευθείας ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα σε κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη.

Σκοπός μας ήταν η μελέτη της συμπεριφοράς και της απόδοσης των κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη που κατασκευάσαμε όταν αυτές λειτουργούν με καύσιμο βιοαέριο, δηλαδή μίγμα μεθανίου (CH_4) και διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) σε μεγάλο χρονικό διάστημα σε “pilot plan” λειτουργία. Ελέγξαμε διάφορες συστάσεις βιοαερίου και συγκεκριμένα σύσταση πλούσια σε μεθάνιο, ισομοριακή σύσταση και σύσταση φτωχή σε μεθάνιο. Για την χρήση προσομοιωμένου βιοαερίου η μονάδα της τροφοδοσίας αποτελείται από τις φιάλες των δυο αυτών αέριων, μεθανίου, και διοξειδίου του άνθρακα, υψηλής πίεσης (~200 bar). Τα αέρια αυτά είναι καθορισμένης σύστασης και έχουν προμηθευτεί και πιστοποιηθεί από την Messer Hellas. Στην μονάδα τροφοδοσίας συμπεριλαμβάνονται τα αέρια που απαιτούνται στην είσοδο του αντιδραστήρα της κυψελίδας καυσίμου για τους πειραματικούς σκοπούς της παρούσας διατριβής και είναι τα ακόλουθα:

- μεθάνιο, CH_4 καθαρότητας 99.5%
- διοξείδιο του άνθρακα, CO_2 καθαρότητας 99.6%
- ήλιο, He καθαρότητας 99.99%, για την αραίωση του μίγματος της τροφοδοσίας της κυψελίδας
- υδρογόνο, H_2 καθαρότητας 99.999%, για την in – situ προ-επεξεργασία/επεξεργασία του ανοδικού κυρίως ηλεκτροδίου της κυψελίδας καυσίμου
- οξυγόνο, 20.7% O_2 διαλυμένο σε He για την in – situ προ-επεξεργασία του καταλύτη της κυψελίδας καυσίμου από τον εναποτεθειμένο άνθρακα.

Η μονάδα της ανάλυσης που χρησιμοποιείται για την συνεχή in situ ανάλυση τόσο των αντιδρώντων όσο και των προϊόντων της κυψελίδας καυσίμου απαρτίζεται από δύο όργανα προηγμένης τεχνολογίας. Το πρώτο ήταν αέριος χρωματογράφος (GC), ο οποίος όποτε κρινόταν απαραίτητο κατά την διάρκεια της πειραματικής μελέτης της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου λάμβανε μετρήσεις της σύστασης του αερίου μίγματος της κυψελίδας καυσίμου. Το δεύτερο ήταν φασματογράφος μάζας (MS), ο οποίος είχε την δυνατότητα για συνεχείς, in-situ μετρήσεις κατά την πειραματική μελέτη μας.

Ειδικότερα για την ανάλυση της σύστασης των αντιδρώντων και των προϊόντων χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος του τύπου SHIMADJU GC 14-B, ο οποίος ήταν εξοπλισμένος με έναν ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD) και δύο χρωματογραφικές στήλες, Molecular Sieve 5A και Porapak N με θερμοκρασία λειτουργίας 80^oC. Ο χρωματογράφος ήταν συνδεδεμένος με υπολογιστή για την καταγραφή των αποτελεσμάτων, και την ανάλυση των αποτελεσμάτων από κατάλληλο εγκατεστημένο πρόγραμμα.

Ο φασματογράφος μάζας που χρησιμοποιείται είναι ο PFEIFFER – VACUUM, OMNISTAR PRISMA και είναι συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή ο οποίος έχει εγκατεστημένο κατάλληλο πρόγραμμα. Ο φασματογράφος μάζας βρίσκεται σε συνεχή, in-situ λειτουργία ώστε να επιτυγχάνει την καταγραφή της σχετικής έντασης του ιοντικού ρεύματος που αντιστοιχεί σε κάθε λόγο μάζας/φορτίο όλων των αερίων. Κατόπιν μέσω καμπυλών βαθμονόμησης η σχετική ένταση του ιοντικού ρεύματος κάθε αερίου αντιστοιχίζεται με την συγκέντρωση αυτού στο μίγμα κάθε στιγμή στην κυψελίδα καυσίμου. Στα πειράματά μας καταγράφαμε σε συνεχή βάση την ονομαστική (μονοϊσοτοπική) μάζα του κάθε αερίου που λάμβανε μέρος στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης. Για το κάθε αέριο η τιμή αυτή της ονομαστικής μάζας ήταν CH_4 =16amu, CO_2 =44amu, H_2 =2amu, CO=28amu, O_2 =32amu.

Χρησιμοποιώντας κατάλληλο σύστημα εκτονωτών και μανομέτρων, οι φιάλες τροφοδοτούσαν τέσσερα ροόμετρα μάζας (MKS-247), τα οποία ρυθμίζουν την παροχή του κάθε αερίου. Ανάλογα με την σύσταση του αντιδρώντος μίγματος προσομοιωμένου βιοαερίου με το οποίο επιλέγουμε να τροφοδοτήσουμε την κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη που έχουμε κατασκευάσει, ρυθμίζουμε τα ροόμετρα μάζας. Το μίγμα προσομοιωμένου βιοαερίου που ρυθμίζουμε δημιουργείται σε κατάλληλο θάλαμο όπου καταλήγουν όλες οι έξοδοι των ροόμετρων και αποτελεί την τροφοδοσία καυσίμου για την κυψελίδα καυσίμου την οποία και θα μελετήσουμε. Η σύσταση του μίγματος των αντιδρώντων ελέγχεται επίσης και μέσω του αέριου χρωματογράφου της μονάδας ανάλυσης για επιπρόσθετη ακρίβεια στις πειραματικές μελέτες μας.

Για τον υπολογισμό της συνολικής ογκομετρικής παροχής τόσο των αντιδρώντων, όσο και των προϊόντων του αντιδρώντος σε cm^3/min

χρησιμοποιείται το ροόμετρο φυσαλίδας. Η διάταξη αυτή είναι ουσιαστικά ένα κυλινδρικό γυάλινο δοχείο με μία διαβάθμιση στη διάμετρό του, το πάνω άκρο του οποίου είναι ανοιχτό, ενώ στο κάτω μέρος του βρίσκεται μία ελαστική φούσκα μέσα στην οποία τοποθετείται σαπουνόνερο για τη δημιουργία φυσαλίδων. Καθώς το αέριο εισέρχεται στο ροόμετρο, αναγκάζεται να περάσει μέσα από το σαπουνόνερο για να δημιουργηθεί φυσαλίδα, η οποία στη συνέχεια παρασύρεται από τη ροή προς την έξοδο. Καθώς η φυσαλίδα διατρέχει το δοχείο, στα τοιχώματα του οποίου υπάρχει διαγράμμιση ανά $10cm^3$, είναι δυνατή η ακριβής χρονομέτρησή με ηλεκτρονικό χρονόμετρο της διαδρομής της για την κάλυψη συγκεκριμένου όγκου, και συνεπώς ο προσδιορισμός της ογκομετρικής παροχής σε cm^3/min.

Η εισαγωγή των αντιδρώντων αερίων απευθείας στην μονάδα ανάλυσης ή απευθείας μέσα στην κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη πραγματοποιείται μέσω μιας τετράπορτης βαλβίδας (4PV) η οποία είναι συνδεδεμένη με την μονάδα της τροφοδοσίας και κατά αυτόν τον τρόπο οδηγεί τα αντιδρώντα στο υπόλοιπο σύστημα της πειραματικής μας διάταξης. Η τετράπορτη αυτή βαλβίδα παρέχει την δυνατότητα να πραγματοποιείται ανάλυση είτε της σύστασης του μίγματος της τροφοδοσίας των αντιδρώντων, είτε της σύστασης των αερίων προϊόντων μετά την διοχέτευση των αντιδρώντων μέσα στον αντιδραστήρα της κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη.

Ο αντιδραστήρας της κυψελίδας καυσίμου εισάγεται σε κατάλληλα κατασκευασμένο φούρνο υψηλών θερμοκρασιών έως ~1000°C. Η επιθυμητή θερμοκρασία επιτυγχάνεται με τροφοδοτικό, η ηλεκτρική παροχή του οποίου ρυθμίζεται με τη βοήθεια ψηφιακού ρυθμιστή και ενός θερμοστοιχείου τύπου K, τοποθετημένου στο εσωτερικό του φούρνου σε μικρή απόσταση από τον πυθμένα του αντιδραστήρα. Ο αντιδραστήρας τοποθετείται ολόκληρος στον φούρνο έως το σημείο που βρίσκεται το υδρόψυκτο καπάκι που φέρει, το οποίο παραμένει εκτός του φούρνου αυτού.

Για τον έλεγχο της θερμοκρασίας χρησιμοποιείται θερμοστοιχείο τύπου K, συνδεδεμένο με θερμορυθμιστή μέσω του οποίου ρυθμίζουμε την θερμοκρασία στον αντιδραστήρα που βρίσκεται στο εσωτερικό του κατάλληλα κατασκευασμένου φούρνου υψηλών θερμοκρασιών. Το θερμοστοιχείο μετρά in-situ κατά την διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων τη θερμοκρασία σε απόσταση ~1mm από το ανοδικό ηλεκτρόδιο της κυψελίδας καυσίμου, και εμφανίζει την ένδειξη στην οθόνη του θερμορυθμιστή.

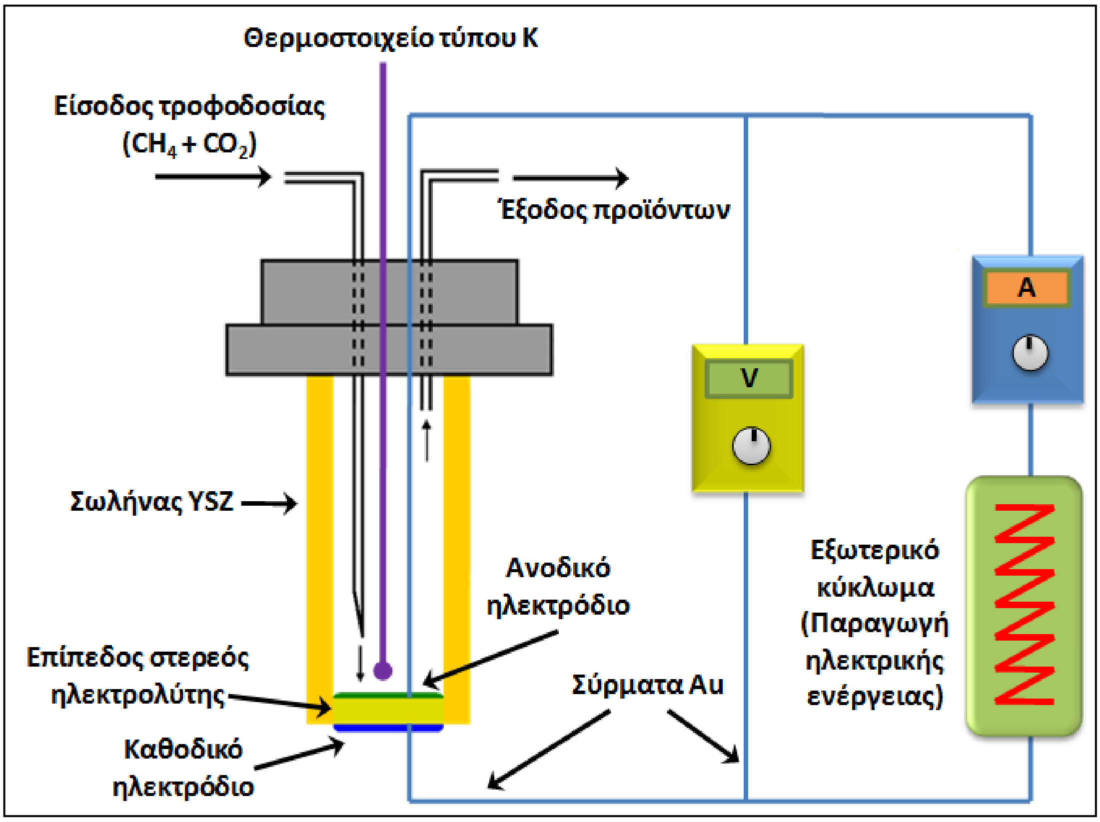
Ένα αμπερόμετρο συνδέθηκε για την in-situ συνεχή μέτρηση της έντασης του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα καυσίμου, ενώ ένα κιβώτιο αντιστάσεων παρεμβάλλεται για την επιβολή κατάλληλης εξωτερικής αντίστασης. Ένα βολτάμετρο συνδέεται παράλληλα στο κύκλωμα και χρησιμοποιείται για την in-situ συνεχή μέτρηση δυναμικού σε συνθήκες ανοικτού ή κλειστού κυκλώματος, μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και αναφοράς. Ως αμπερόμετρο και βολτάμετρο χρησιμοποιήθηκαν ψηφιακά πολύμετρα της εταιρίας METEX®.

9.3.Αντιδραστήρας Κυψελίδας Καυσίμου Βιοαερίου Στερεού Ηλεκτρολύτη

Ο αντιδραστήρας της κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη όπως αναφέραμε είναι η κεντρική μονάδα της πειραματικής μας συσκευής. Ο αντιδραστήρας της κυψελίδας καυσίμου αποτελείται από έναν στερεό ηλεκτρολύτη επίπεδης γεωμετρίας, όπου στηρίζεται σε ανοιχτό σωλήνα ώστε να σχηματιστεί σωλήνας τύπου κλειστού του ενός άκρου. Στα απέναντι τοιχώματα του πυθμένα του σωλήνα είναι εναποτεθειμένα τα δυο ηλεκτρόδια, έτσι ώστε το ανοδικό ηλεκτρόδιο να βρίσκεται στο εσωτερικό της βάσης του σωλήνα, ενώ το καθοδικό ηλεκτρόδιο στο εξωτερικό μέρος του πυθμένα. Η άνοδος θα βρίσκεται κατά αυτόν τον τρόπο σε επαφή με το αντιδρών καύσιμο, ενώ η κάθοδος θα τροφοδοτείται με το οξειδωτικό, δηλαδή με τον αέρα. Ο αντιδραστήρας τύπου σωλήνα κλειστού στο ένα άκρο επιλέγεται, αφού με την διαμόρφωση αυτή τα αντιδρώντα προσκρούουν στον καταλύτη δημιουργώντας τύρβη γεγονός που επιτρέπει την συνεχή τους ανάμιξη, έτσι ώστε ο αντιδραστήρας να προσομοιάζει με αντιδραστήρα συνεχούς λειτουργίας πλήρους ανάμιξης (CSTR). Από μελέτες της απόκρισης αυτών των σχημάτων αντιδραστήρων σε βηματική επιβολή ιχνοστοιχείων προέκυψε ότι αυτοί μπορούν να θεωρηθούν ως αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας πλήρης ανάμιξης (CSTR) σε μια ευρεία περιοχή παροχών (10-300cm^3/min) [167] μέσα στα όρια της οποίας εργαστήκαμε και στην παρούσα διατριβή (60cm^3/min).

Ο στερεός ηλεκτρολύτης αφού τοποθετήθηκε στον εμπορικό σωλήνα YSZ, με την άνοδο να βρίσκεται στην εσωτερική βάση του κυλίνδρου και την κάθοδο στην εξωτερική, κατόπιν συγκολλήθηκε και στεγανοποιήθηκε με χρήση ειδικής αδρανούς υαλώδους κόλλας. Χρησιμοποιούμε τους εμπορικούς σωλήνες YSZ, γιατί το υλικό της YSZ είναι αρκετά ανθεκτικό στις μηχανικές και θερμικές τάσεις που αναπτύσσονται στην κυψελίδα που μελετάμε.

Στο Σχήμα 9.2 παρουσιάζεται η σχηματική απεικόνιση αντιδραστήρα κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, με χρήση ηλεκτρολύτη επίπεδης γεωμετρίας, συμπαγές δισκίο, προσαρμοσμένο σε εμπορικό σωλήνα YSZ για την επίτευξη διαμόρφωσης σωλήνα κλειστού του ενός άκρου. Στο σύστημα έχουν συνδεθεί όλα τα απαιτούμενα όργανα για τον έλεγχο και την καταγραφή των παραμέτρων λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου.



Σχήμα 9.2.: Σχηματική απεικόνιση αντιδραστήρα κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη με στερεό ηλεκτρολύτη επίπεδης γεωμετρίας και του ηλεκτρικού του κυκλώματος.

Το επάνω ανοικτό άκρο του αντιδραστήρα προσαρμόστηκε σε κεφαλή από ανοξείδωτο χάλυβα που λειτουργεί ως κάλυμμα του αντιδραστήρα, ενώ μεγάλη προσοχή δίνεται στην αεροστεγή επαφή τους ώστε να μην υπάρχουν διαρροές αερίου από την άνοδο προς την κάθοδο ή και αντίστροφα. Η σύσφιξη του επάνω ανοικτού άκρου του αντιδραστήρα, εξασφάλιζε την αεροστεγή προσαρμογή του σωλήνα YSZ στην κεφαλή με τη χρήση δύο ελαστικών O-rings και ενός δακτυλιδιού από ανοξείδωτο χάλυβα. Το τμήμα αυτό του αντιδραστήρα ψυχόταν με συνεχή ροή νερού που διέρχονταν από αγωγό ανοξείδωτου χάλυβα, προσαρμοσμένου κατάλληλα στην κεφαλή, έτσι ώστε η θερμοκρασία να μην υπερβαίνει τους ~100°C. Η είσοδος των αντιδρώντων και η έξοδος των προϊόντων, γινόταν με τη βοήθεια ειδικά τοποθετημένων στην κεφαλή διόδων από σωλήνα ανοξείδωτου χάλυβα, οι οποίες έφταναν μέχρι το επάνω μέρος του σωλήνα YSZ.

Επίσης, το υδρόψυκτο αυτό καπάκι διαθέτει μια επιπρόσθετη οπή στην οποία εισάγεται σύρμα Au και το θερμοστοιχείο, τα οποία βρίσκονται κλεισμένα σε σωλήνα α-Al_2O_3 (πολύ μικρής διαμέτρου). Το σύρμα αυτό του χρυσού συνδέεται στην πειραματική διάταξη, ώστε να εξασφαλιστεί η ηλεκτρική σύνδεση της ανόδου που βρίσκεται στην εσωτερική βάση του κλειστού σωλήνα της κυψελίδας και της καθόδου που βρίσκεται στην εξωτερική βάση του κυλίνδρου του αντιδραστήρα της κυψελίδας, ώστε να κλείσει το ηλεκτρικό κύκλωμα.

10^{ο} Κεφάλαιο: Μελέτη Ηλεκτροχημικής Συμπεριφοράς και Σταθερότητας Κυψελίδων Καυσίμου Βιοαερίου υπό Ξηρή Αναμόρφωση CH_4

10.1.Πειραματικά Αποτελέσματα Κυψελίδας Καυσίμου Βιοαερίου Στερεού Ηλεκτρολύτη Υψηλών Θερμοκρασιών

10.1.1. Εισαγωγή

Τα καταλυτικά συστήματα που έχουν χρησιμοποιηθεί για την αναμόρφωση του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα αφορούν κυρίως καταλύτες νικελίου και ευγενών μετάλλων (Rh, Ru, Ir, Pd, και Pt) υποστηριζόμενοι σε οξείδια, όπως το ZrO_2, το SiO_2, το Al_2O_3, οι οποίοι είναι εξαιρετικά ενεργοί και ανθεκτικοί στην εναπόθεση γραφιτικού άνθρακα, αλλά δεν συνιστώνται πρακτικά λόγω του υψηλού κόστους τους[(168), (169), (170)]. Οι καταλύτες νικελίου είναι αρκετά ενεργοί, λιγότερο ακριβοί από τα ευγενή μέταλλα, αλλά είναι δύσκολο να εμποδιστεί η σύντηξη του νικελίου και η εναπόθεση του άνθρακα σε υψηλές θερμοκρασίες. Για αυτό το λόγο έχουν γίνει προσπάθειες για τον σχεδιασμό καταλυτών νικελίου ανθεκτικών στην εναπόθεση του γραφιτικού άνθρακα, εισάγοντας το μέταλλο σε οξείδια τύπου περοβσκίτη (ABO_3) [(171)].

Οι G.Goula et al.[(172)] μελέτησαν την καταλυτική και ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά κεραμομεταλλικών ανόδων νικελίου, στην εσωτερική ξηρή αναμόρφωση σε κυψελίδες καυσίμους στερεού ηλεκτρολύτη. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη βασισμένες σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ με κεραμομεταλλική άνοδο Ni-YSZ, είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν επιτυχώς ως συσκευές παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με καύσιμο το βιοαέριο. Αν και η ισομοριακή τροφοδοσία CO_2/CH_4 μεγιστοποιούσε το εύρος της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου και συνεπώς και των χαρακτηριστικών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας της κυψελίδας καυσίμου βιοαερίου, η κυψελίδα λειτουργούσε σταθερά σε μεγάλο εύρος συστάσεων CO_2/CH_4, ακόμα και με χαμηλής ποιότητας βιοαέριο. Κατά τη λειτουργία κλειστού κυκλώματος της κυψελίδας, δεν παρατηρήθηκε εναπόθεση γραφιτικού άνθρακα στην κεραμομεταλλική-Ni άνοδο.

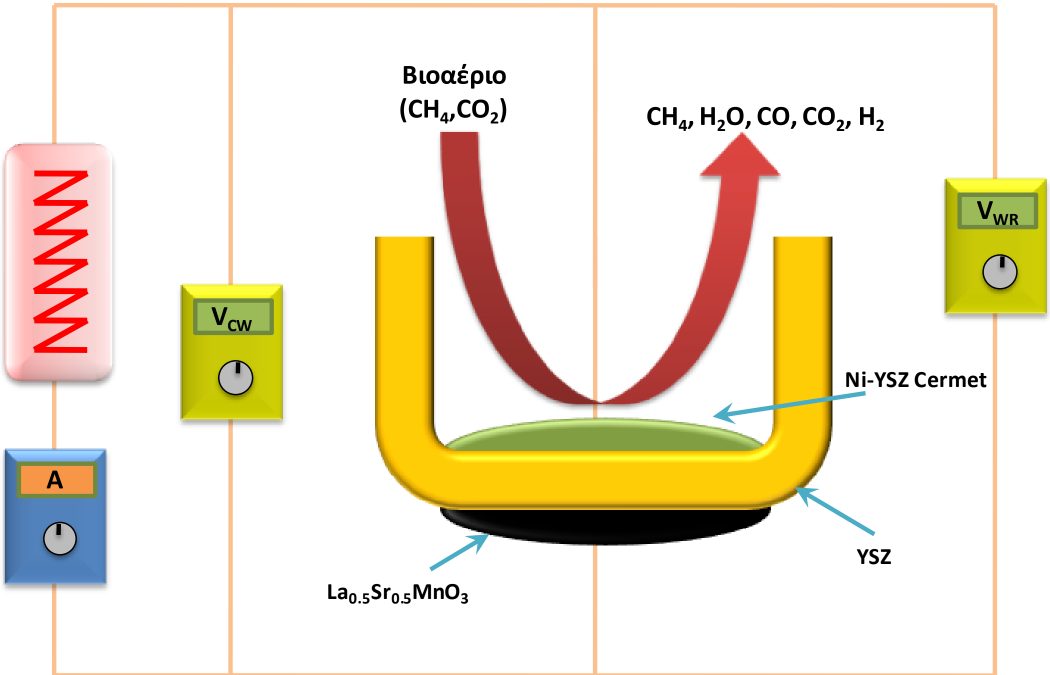
Επεκτείνοντας την έρευνα των παραπάνω, στο παρόν κεφάλαιο μελετάμε την σταθερότητα της αντίδρασης εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του CH_4 με CO_2 σε κυψελίδα βιοαερίου υψηλών θερμοκρασιών (T>800°C). Όπως αναφέραμε και σε προηγούμενα κεφάλαια, η αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα ευνοείται θερμοδυναμικά σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες και για το λόγο αυτό μελετήσαμε την απόδοση της κυψελίδας βιοαερίου στερεού ηλεκτρολύτη υψηλών θερμοκρασιών σε διάφορες ποιότητες βιοαερίου. Λόγω της εναπόθεσης γραφιτικού άνθρακα σε αυτές όμως τις υψηλές θερμοκρασίες και της μείωσης της απόδοσης μετά από κάποιο χρονικό διάστημα λειτουργίας της κυψελίδας μελετήθηκε η συμπεριφορά της σε ένα αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα (~ 600 ωρών). Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν κατά την πειραματική μελέτη της κυψελίδας καυσίμου βιοαερίου υψηλών θερμοκρασιών στο μακρόχρονο αυτό διάστημα.

10.1.2. Περιγραφή Κυψελίδας Καυσίμου Βιοαερίου Στερεού Ηλεκτρολύτη Υψηλών Θερμοκρασιών

Στο σημείο αυτό θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα κυψελίδας καυσίμου βιοαερίου στερεού ηλεκτρολύτη υψηλών θερμοκρασιών, στηριγμένη σε ηλεκτρολύτη και η οποία τροφοδοτούνταν με καύσιμο προσομοιωμένο βιοαέριο και λειτουργούσε σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος. Η κυψελίδα που μελετήθηκε ήταν η εξής:

Βιοαέριο (CH_4+CO_2), Ni-YSZ / YSZ / $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, Αέρας

Η κυψελίδα βιοαερίου παριστάνεται στο Σχήμα 10.1 και όπως φαίνεται είναι συνδεδεμένη με κατάλληλο κλειστό ηλεκτρικό κύκλωμα. Η άνοδος ήταν ηλεκτροκαταλύτης Ni(65%wt)/YSZ, ο στερεός ηλεκτρολύτης τύπου σωλήνα κλειστού του ενός άκρου ήταν βασισμένος σε YSZ και το καθοδικό ηλεκτρόδιο ήταν περοβσκίτης του τύπου $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$. Η παρασκευή των υλικών καθώς και η κατασκευή της κυψελίδας, έχουν ήδη περιγραφεί. Το πάχος του στερεού ηλεκτρολύτη ήταν ~ 1 – 1.1mm, ενώ η επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου ήταν ~ 0.8cm^2.



Σχήμα 10.1.: Σχηματική απεικόνιση κυψελίδας καυσίμου βιοαερίου στερεού ηλεκτρολύτη υψηλών θερμοκρασιών συνδεδεμένη με κλειστό ηλεκτρικό κύκλωμα.

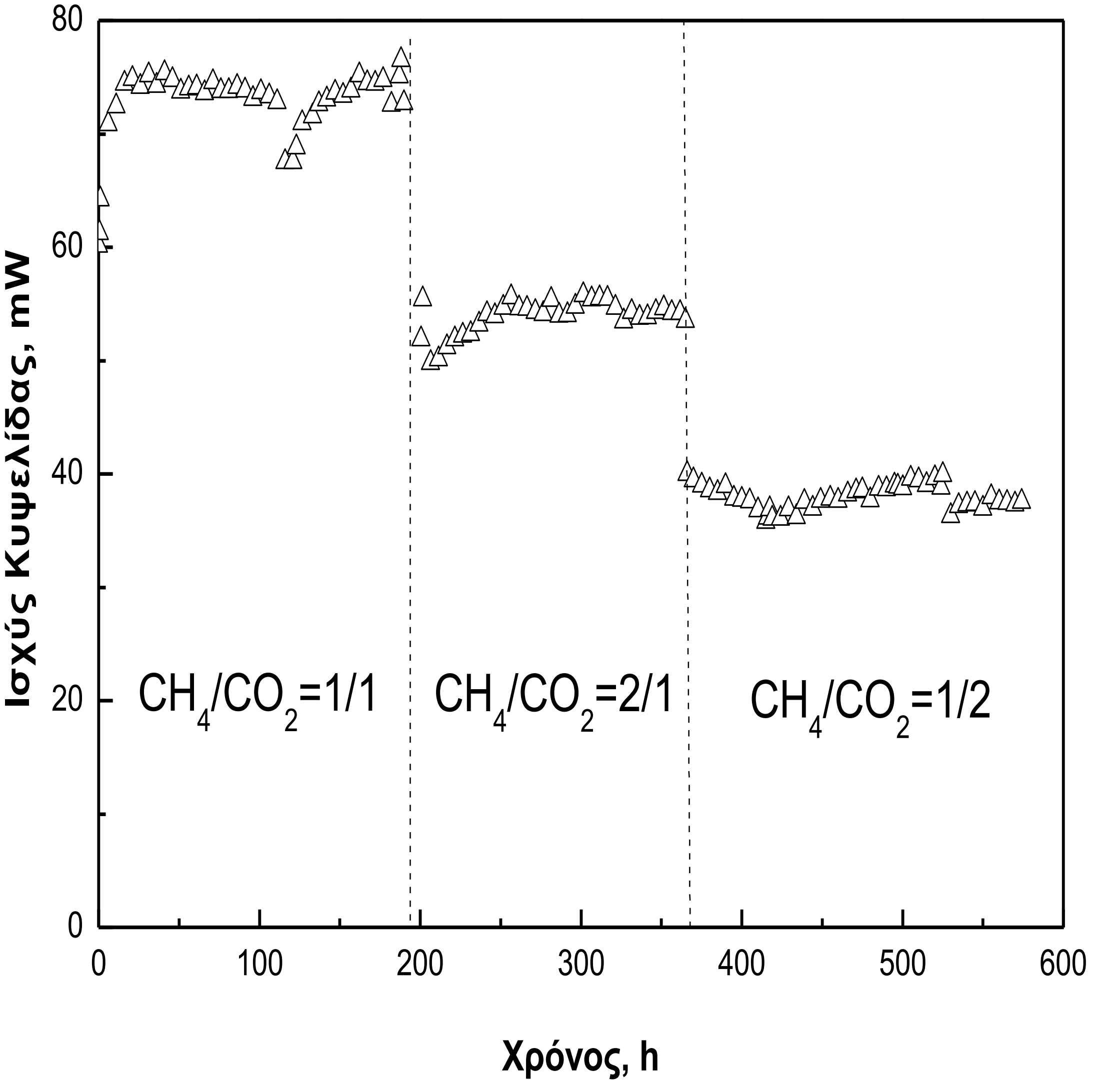
10.1.3. Συζήτηση Ηλεκτροχημικών Αποτελεσμάτων Λειτουργίας Κυψελίδας Καυσίμου Βιοαερίου Στερεού Ηλεκτρολύτη Υψηλών Θερμοκρασιών

Αρχικά τονίζεται πως υπήρξε διεργασία προεπεξεργασίας της ανόδου, μέσω αναγωγής της με H_2. Η διεργασία αναγωγής του NiO σε μεταλλικό Ni δημιουργεί στο στρώμα της ανόδου πόρους απαραίτητους για την διάχυση του αερίου μέσω αυτής. Επίσης, το μεταλλικό Ni καταλύει την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του CH_4. Για τους λόγους αυτούς η άνοδος Ni(65%wt)/YSZ προεπεξεργάστηκε με ροή H_2, για την μετατροπή του NiO σε μεταλλικό Ni. Ενώ, αυξανόταν η θερμοκρασία στο εσωτερικό της κυψελίδας από τους 700°C στους 875°C, διερχόταν μέσα από τον αντιδραστήρα της κυψελίδας αέριο H_2 καθαρότητας 99.99%, με συνολική παροχή 43 cm^3/min. Η διαδικασία αυτή της αναγωγής διήρκησε περίπου 30min.

Η λειτουργία της κυψελίδας υψηλών θερμοκρασιών μελετήθηκε υπό σταθερό δυναμικό (450 mV) και σταθερή θερμοκρασία (T=875°C), για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα (~ 600 ωρών). Η συνεχής λειτουργία της κυψελίδας στο διάστημα των 600 ωρών χωρίζεται σε τρεις εξακολουθητικές φάσεις των 200 περίπου ωρών η κάθε μία: στην πρώτη φάση η κυψελίδα λειτουργούσε σε τροφοδοσία προσομοιωμένου βιοαερίου ισομοριακής σύστασης (CH_4/CO_2 = 1/1.02~1/1) για ~190h, κατάσταση που έπεται από λειτουργία σε τροφοδοσία προσομοιωμένου μίγματος βιοαερίου πλούσιου σε CH_4 (αναγωγικό μίγμα βιοαερίου, CH_4/CO_2 = 2.41/1~ 2/1) για ~165h, και ολοκληρώνεται με τροφοδοσία προσομοιωμένου βιοαερίου φτωχού σε CH_4 (οξειδωτικό μίγμα βιοαερίου, CH_4/CO_2 = 1/2.12~ 1/2) για ~210h. Η συνολική παροχή σε κάθε μελετώμενη τροφοδοσία προσομοιωμένου βιοαερίου διατηρήθηκε στην τιμή των ~60cm^3/min.

Τα πειραματικά αποτελέσματα που αποκομίσθηκαν από την λειτουργία της κυψελίδας σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος και υπό τρεις συστάσεις τροφοδοσίας (Παράρτημα Πίνακες I.1, I.3, I.5) παρουσιάζονται στους Πίνακες I.2, I.4, I.6 στο Παράρτημα. Έτσι, προκύπτουν το διάγραμμα Ισχύος συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της κυψελίδας στις τρεις συστάσεις τροφοδοσίας, P vs t, (Σχήμα 10.2), τα διαγράμματα μερικών πιέσεων με το χρόνο,P_{CH_4} - P_{CO_2} - P_{CO} vs t, (Σχήμα 10.3), των μερικών πιέσεων των αερίων συναρτήσει της έντασης της κυψελίδας, P_{CH_4} - P_{CO_2} - P_{CO} vs I, (Σχήματα 10.5, 10.7, 10.9) και τα αντίστοιχα τυπικά διαγράμματα Τάσης-Έντασης-Ισχύος (Σχήματα 10.4, 10.5, 10.8) για τις τρεις συστάσεις βιοαερίου. Τα συγκριτικά αποτελέσματα Τάσης-Έντασης και Ισχύος-Έντασης εμφανίζονται στην συνέχεια στο Σχήμα 10.10. Επίσης, μελετήθηκε παρόμοια κυψελίδα σε διαφορετικές θερμοκρασίες (900°C, 875°C, 830°C) και παρουσιάζονται τα διαγράμματα Τάσης-Έντασης και Ισχύος-Έντασης (Σχήμα 10.11) που προέκυψαν από την λειτουργία της στις διαφορετικές θερμοκρασίες. Στο σημείο αυτό παρουσιάζονται και αναλύονται όλα τα αποτελέσματα.

Στο Σχήμα 10.2 απεικονίζεται η σταθερότητα της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς κυψελίδας καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας σε συνθήκες ξηρής – εσωτερικής αναμόρφωσης του CH_4 με CO_2, σε τρεις διαφορετικές συστάσεις βιοαερίου (ισομοριακή, πλούσια και φτωχή σε μεθάνιο) για μακρόχρονη λειτουργία, όπως την αναλύσαμε αμέσως παραπάνω.



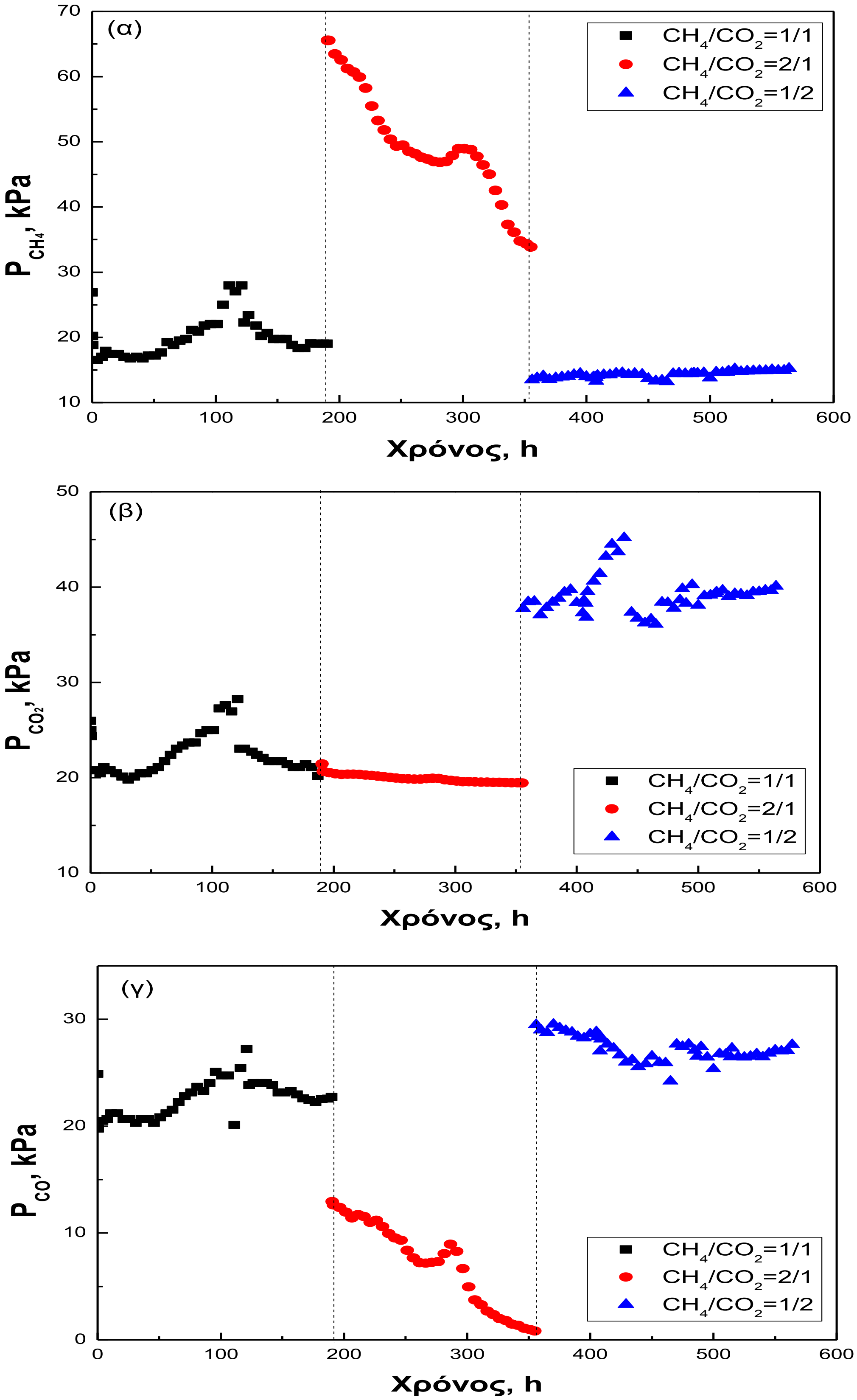
Σχήμα 10.2.: Μελέτη σταθερότητας ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς κυψελίδας καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας υπό συνθήκες εσωτερικής – ξηρής αναμόρφωσης του CH_4: συνεχής λειτουργία υπό σταθερή θερμοκρασία (T=875°C) και σταθερό δυναμικό (450mV), σε διαδοχικές τροφοδοσίες βιοαερίου: P_{CH4}/P_{CO2}=50.22/49.1~1/1, P_{CH4}/P_{CO2}=68.73/28.41~2/1, P_{CH4}/P_{CO2}=31.65/66.31~1/2. F=60cm^3/min. Επιφάνεια ανοδικού ηλεκτροδίου ~ 0.8cm^2.

Στο Σχήμα 10.2 παρουσιάζεται η παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος της κυψελίδας υψηλών θερμοκρασιών, σε κατάσταση λειτουργίας υπό σταθερό δυναμικό (450 mV) και θερμοκρασία (T=875°C), για ένα αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα, συνολικής διάρκειας λειτουργίας ~ 600 ωρών. Η συνεχής λειτουργία της κυψελίδας στο διάστημα των 600 ωρών χωρίζεται σε τρεις εξακολουθητικές φάσεις των 200 περίπου ωρών η κάθε μία: στην πρώτη φάση η κυψελίδα λειτουργεί σε τροφοδοσία βιοαερίου ισομοριακής σύστασης (CH_4/CO_2 = 1/1), κατάσταση που έπεται από λειτουργία σε τροφοδοσία πλούσιου βιοαερίου σε μεθάνιο (CH_4/CO_2 = 2/1) και ολοκληρώνεται με τροφοδοσία φτωχού σε μεθάνιο βιοαερίου (CH_4/CO_2 = 1/2), όπως αναλύθηκε διεξοδικά και παραπάνω.

Από το Σχήμα 10.2 διαπιστώνεται ότι η κυψελίδα βιοαερίου υψηλών θερμοκρασιών (Ni-YSZ/YSZ/LSM) παρουσιάζει μια χαρακτηριστική σταθερότητα στην παραγόμενη ηλεκτρική ισχύ της σε όλες τις τροφοδοσίες βιοαερίου, που αποτελούν και τις τρεις φάσεις της πειραματικής διαδικασίας, δηλαδή σε τροφοδοσίες βιοαερίου: CH_4/CO_2 = 1/1 για χρονικό διάστημα ~190h, CH_4/CO_2 = 2/1 για διάρκεια λειτουργίας ~165h σε αυτή τη σύσταση και CH_4/CO_2 = 1/2 για περίοδο λειτουργίας ~210h.

Εφόσον, στην περίπτωση βιοαερίου πλούσιου σε CH_4 ευνοείται το φαινόμενο της εναπόθεσης γραφιτικού άνθρακα στην άνοδο, η χαρακτηριστική σταθερότητα που εμφανίζει η κυψελίδα για χρονικό διάστημα λειτουργίας σε αυτή την κατάσταση, δηλαδή για ~200 ώρες, υποδεικνύει ότι τέτοια συσωρευτική, καταστροφική για την κυψελίδα, τάση εναπόθεσης γραφιτικού άνθρακα δεν υφίσταται, όπως διαπιστώνεται και στη φάση 2 του Σχήματος 10.2.

Στην περίπτωση βιοαερίου φτωχού σε CH_4 ευνοείται η οξείδωση της ανόδου, η μετατροπή δηλαδή του Ni σε NiO, που θα είχε ως αποτέλεσμα τον σταδιακό σχηματισμό NiO το οποίο, ως γνωστό δεν ευνοεί ούτε την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του CH_4 με CO_2, αλλά ούτε και την λειτουργικότητα της ανόδου, ως ηλεκτρονιακά αγώγιμου ηλεκτροδίου. Παρόλα αυτά, τέτοια φαινόμενα δεν φαίνεται να υπεισέρχονται στην λειτουργία της εν λόγω κυψελίδας, αφού η σταθερότητα της λειτουργίας της και σε αυτές τις συνθήκες είναι χαρακτηριστική, όπως απεικονίζεται στη φάση 3 του Σχήματος 10.2.



Σχήμα 10.3.: Μεταβολή της μερικής πίεσης (α) CH_4, (β) CO_2, (γ) CO σε συνάρτηση με το χρόνο υπό συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης CH_4 σε τρεις διαφορετικές συστάσεις βιοαερίου. Συνθήκες : T=875°C, F=60cm^3/min, P_{CH4}/P_{CO2}=50.22/49.1~1/1, P_{CH4}/P_{CO2}=68.73/28.41~2/1, P_{CH4}/P_{CO2}=31.65/66.31~1/2.

Στο Σχήμα 10.3 παρουσιάζεται η μεταβολή της μερικής πίεσης των αερίων CH_4, CO_2 και CO σε συνάρτηση με το χρόνο υπό συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης CH_4 στις τρεις διαφορετικές συστάσεις βιοαερίου, όπως τις αναλύσαμε παραπάνω.

Είναι γνωστό, όπως έχει αναπτυχθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο, πως το σχήμα των χημικών (αντιδράσεις 10.1 – 10.5) και των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων (αντιδράσεις 10.6 – 10.8), που λαμβάνουν μέρος κατά την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα εσωτερικά, απευθείας στην κυψελίδα καυσίμου, είναι το ακόλουθο:

$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO$ Ξηρή αναμόρφωση CH_4 [10.1]

$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$ Πυρόλυση CH_4 [10.2]

$2CO \leftrightarrow C + CO_2$ Αντίδραση Boudouard [10.3]

$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$ Αντίδραση Μετατόπισης του Υδραερίου [10.4]

$CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2$ Ατμό - Αναμόρφωση CH_4 [10.5]

$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ Ηλεκτροχημική Οξείδωση H_2 [10.6]

$CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$ Ηλεκτροχημική Οξείδωση CO [10.7]

και πολύ πιθανόν η:

$C_{(s)} + O^{2-} \rightarrow CO + 2e^-$

ή/και Ηλεκτροχημική Οξείδωση C [10.8]

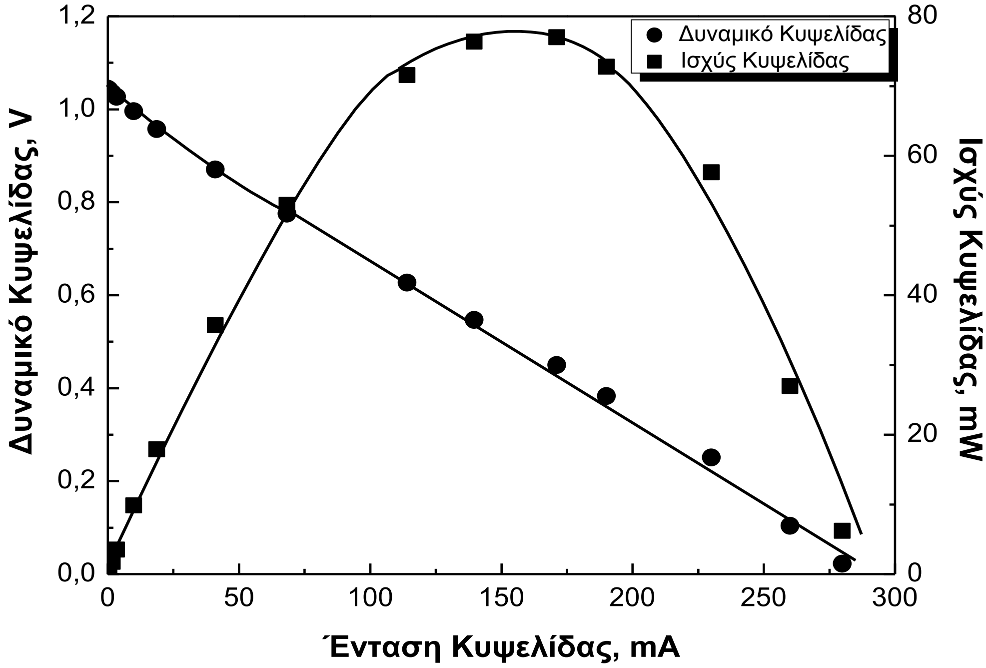
$C_{(s)} + 2O^{2-} \rightarrow CO_2 + 4e^-$

Έτσι, στην περίπτωση τροφοδοσίας μίγματος βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο, δηλαδή εκεί όπου ισχύει P_{CH_4}/P_{CO_2}=68.73/28.41~2/1, παρατηρούμε την μείωση της συγκέντρωσης του μεθανίου στην έξοδο της κυψελίδας, σχεδόν κατά το ήμισυ, σε διάστημα ~ 170h (Σχήμα 10.3.α), την σχεδόν σταθερή συμπεριφορά της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα στην έξοδο της κυψελίδας κατά τη διάρκεια αυτών των ~170 ωρών (Σχήμα 10.3.β) και την συγκέντρωση του παραγόμενου μονοξειδίου του άνθρακα να μειώνεται (Σχήμα 10.3.γ), στο ίδιο χρονικό αυτό διάστημα. Αυτό υποδεικνύει, πως η αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του CH_4 (αντίδραση 10.1) ως προς το χρόνο βελτιώνεται, αφού αυξάνεται η μετατροπή του μεθανίου. Οι μερικές πιέσεις του διοξειδίου του άνθρακα, του μονοξειδίου του άνθρακα και του υδρογόνου στο σύστημα θα καθορίζονται περαιτέρω, από την κινητική ή και την πολύπλοκη ισορροπία του υπόλοιπου σχήματος των παραπάνω αντιδράσεων, χημικών και ηλεκτροχημικών (αντιδράσεις 10.2-10.8), που λαμβάνουν μέρος εσωτερικά στην κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου υψηλών θερμοκρασιών.

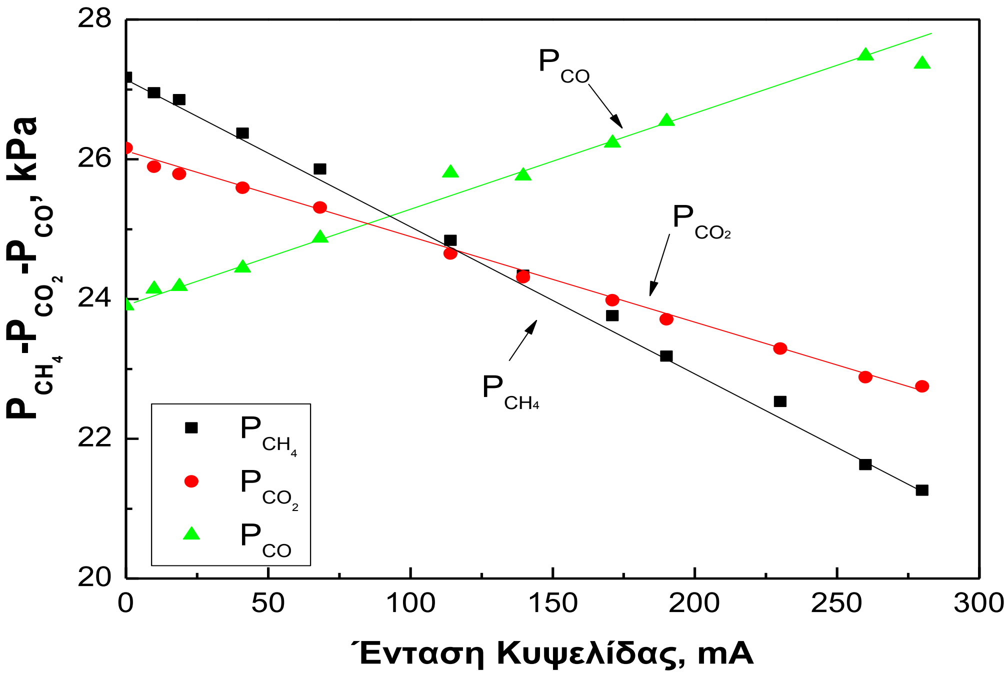
Όμως, η βελτίωση ως προς το χρόνο της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου (αντίδραση 10.1), στην σύσταση βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο, θα συνεπαγόταν και την μείωση της μερικής πίεσης του CO_2 (P_{CO_2}), ταυτόχρονα με την μείωση της μερικής πίεσης του CH_4 (P_{CH_4}). Εφόσον αυτό δεν συμβαίνει, αλλά αντίθετα παρατηρείται μια σχετικά σταθερή συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα στην έξοδο της κυψελίδας για το χρονικό διάστημα των ~170h, συμπεραίνουμε ότι το CO_2 αναπληρώνεται πιθανά από την αντίδραση της ηλεκτροχημικής οξείδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα (αντίδραση 10.7), πιθανά και από την αντίδραση Boudouard (αντίδραση 10.3) ή/και την αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό (αντίδραση 10.5). Επομένως, γίνεται φανερό ότι το σύστημα σε αυτή την περίπτωση, της τροφοδοσίας πλούσιου σε μεθάνιο βιοαερίου, παράγει αυξημένες ποσότητες υδρογόνου, αφού λαμβάνουν χώρα οι προαναφερόμενες αντιδράσεις.

Σημειώνεται στο σημείο αυτό, πως το υδρογόνο δεν μετρήθηκε άμεσα στα πειράματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Για την τροφοδοσία βιοαερίου ισομοριακού μίγματος παρουσιάζονται τα παρακάτω αποτελέσματα:



Σχήμα 10.4.: Συμπεριφορά Τάσης-Ισχύος-Έντασης Κυψελίδας Καυσίμου Βιοαερίου υψηλής θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης CH_4 υπό ισομοριακή σύσταση βιοαερίου. Συνθήκες: $T=875^{\circ}C$, $F=60cm^3/min$, $P_{CH_4}/P_{CO_2}=50.22/49.1\approx 1/1$. Επιφάνεια ανοδικού ηλεκτροδίου ~ $0.8cm^2$.



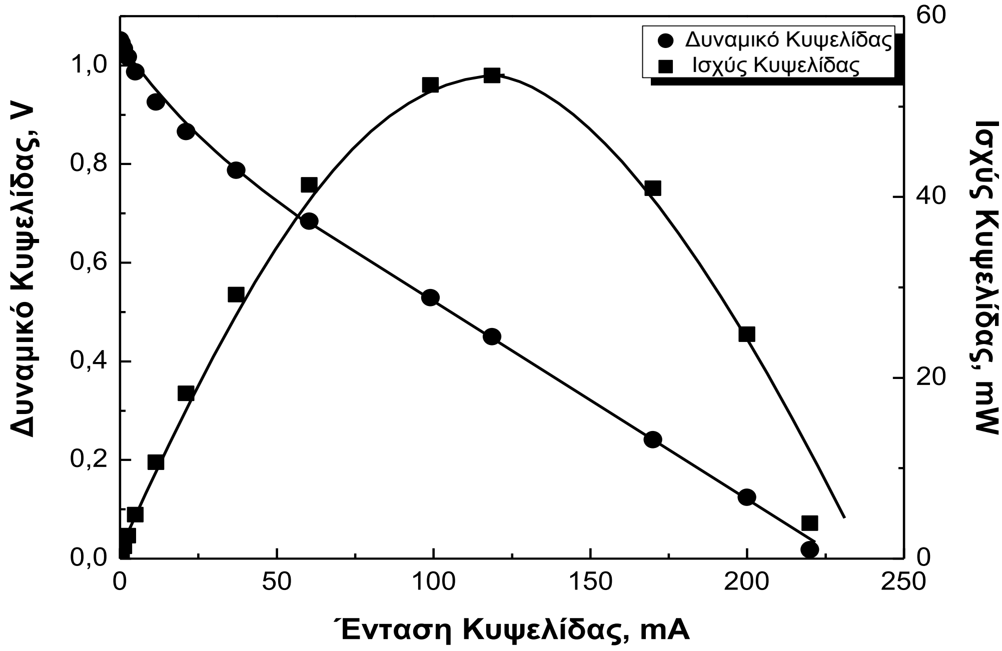
Σχήμα 10.5.: Μεταβολή της μερικής πίεσης των αερίων CH_4, CO_2 και CO συναρτήσει της έντασης του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου υψηλής θερμοκρασίας υπό συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης CH_4 σε ισομοριακή τροφοδοσία βιοαερίου. Συνθήκες: $T=875^{\circ}C$, $F=60cm^3/min$, $P_{CH_4}/P_{CO_2}=50.22/49.1\sim 1/1$.

Στο Σχήμα 10.4 παρουσιάζεται το τυπικό διάγραμμα Τάσης-Ισχύος-Έντασης κυψελίδας καυσίμου βιοαερίου υψηλής θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης CH_4 υπό ισομοριακή σύσταση βιοαερίου και ενώ η κυψελίδα είχε λειτουργήσει για χρονικό διάστημα ~190h σε αυτή την σύσταση. Η τιμή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (OCV) ήταν 1.044V, ενώ η μέγιστη τιμή της παραγόμενης ισχύος ήταν ~77mW, όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.4. Η υπέρταση συγκέντρωσης είναι σχετικά μικρή αφού το εκθετικό κομμάτι της καμπύλης τάσης-έντασης, σε μικρές τιμές της έντασης του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα, είναι αμελητέο. Ως κύρια πηγή υπέρτασης φαίνεται να είναι η ωμική υπέρταση, η οποία καθορίζει και την κλίση της γραμμής Τάσης -Έντασης (V – I) στο Σχήμα 10.4.

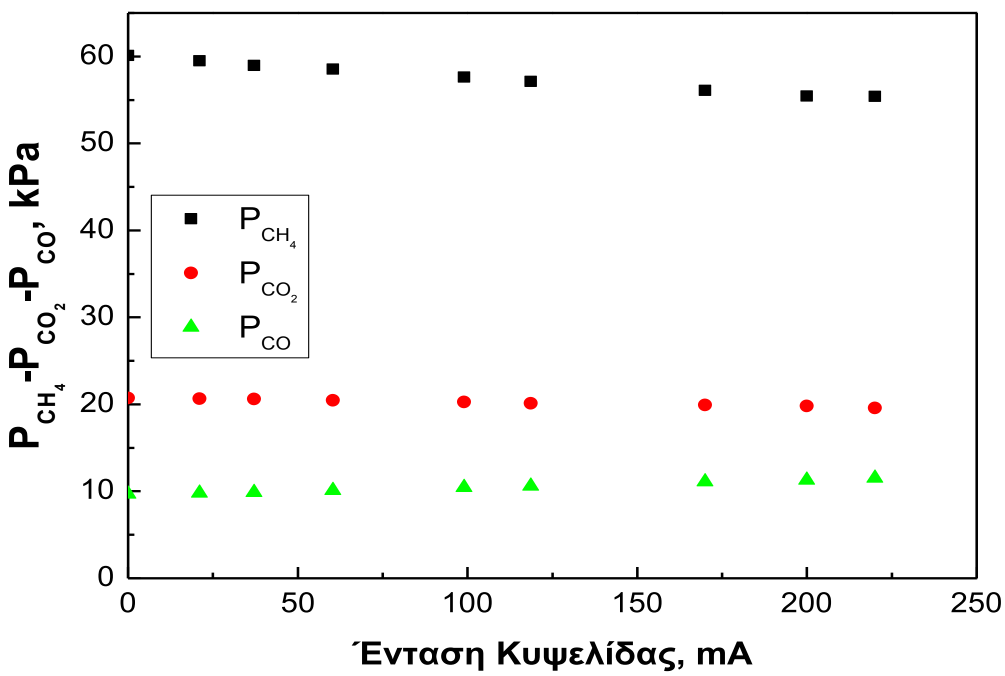
Στο Σχήμα 10.5 απεικονίζεται η μεταβολή της μερικής πίεσης των αερίων CH_4, CO_2 και CO συναρτήσει της έντασης του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου υψηλής θερμοκρασίας υπό ισομοριακή τροφοδοσία βιοαερίου. Στο Σχήμα 10.5 παρατηρείται η μείωση των P_{CH_4} και P_{CO_2} με την αύξηση του ρεύματος, ενώ η P_{CO} αυξάνεται με την αύξηση του διαρρέοντος ρεύματος της κυψελίδας. Η μείωση της συγκέντρωσης του CH_4 σε μεγαλύτερο ποσοστό από ότι η μείωση της συγκέντρωσης του CO_2, ταυτόχρονα με την αύξηση της συγκέντρωσης του CO, συναρτήσει της αύξησης του ρεύματος της κυψελίδας, συνεπάγεται πως το CH_4 καίγεται ηλεκτροχημικά. Το CH_4 αφού πιθανά πυρολύεται, εναποτίθεται στην άνοδο της κυψελίδας (αντίδραση 10.2), όπου ταχύτατα μετατρέπεται σε CO, και εν μέρει συνεισφέρει στην παραγωγή CO_2, καθόσον φαίνεται να λαμβάνει χώρα κατά κύριο λόγο η βασική ηλεκτροχημική αντίδραση οξείδωσης του άνθρακα (αντίδραση 10.8) προς παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Είναι αναμενόμενο ότι οι αυξημένες συγκεντρώσεις CO, σε αυξημένες τιμές ρεύματος, ευνοούν την περαιτέρω ηλεκτροοξείδωσή του για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Έτσι, η κυψελίδα λειτουργεί ευνοϊκά προς συμπαραγωγή H_2. Φαίνεται λοιπόν, ότι στις εν λόγω συνθήκες το ηλεκτροχημικό οξυγόνο (O^{2-}) αντιδρά ευνοϊκότερα με τον άνθρακα και με τα ανθρακούχα είδη (CO_X), αντί του παραγόμενου από την αναμόρφωση του CH_4 υδρογόνου, καθιστώντας την κυψελίδα ως μια διεργασία παραγωγής H_2 ταυτόχρονα με την παραγωγή ηλεκτρισμού.

Για την σύσταση βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο (αναγωγική σύσταση) προκύπτουν τα εξής αποτελέσματα:



Σχήμα 10.6.: Συμπεριφορά Τάσης-Ισχύος-Έντασης Κυψελίδας Καυσίμου Βιοαερίου υψηλής θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης CH_4 υπό σύσταση βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο. Συνθήκες: T=875°C, F=60cm^3/min, P_{CH_4}/P_{CO_2}=68.73/28.41~2/1. Επιφάνεια ανοδικού ηλεκτροδίου ~ 0.8cm^2.

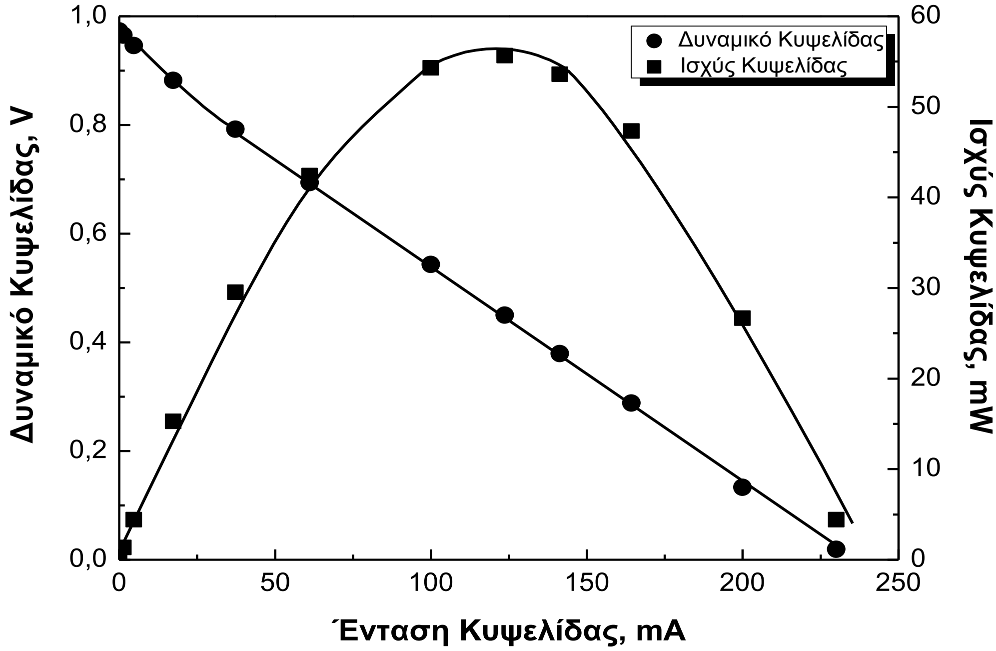


Σχήμα 10.7.: Μεταβολή της μερικής πίεσης των αερίων CH_4, CO_2 και CO συναρτήσει της έντασης του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου υψηλής θερμοκρασίας υπό συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης CH_4 σε τροφοδοσία βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο. Συνθήκες: T=875°C, F=60cm^3/min, P_{CH_4}/P_{CO_2}=68.73/28.41~2/1.

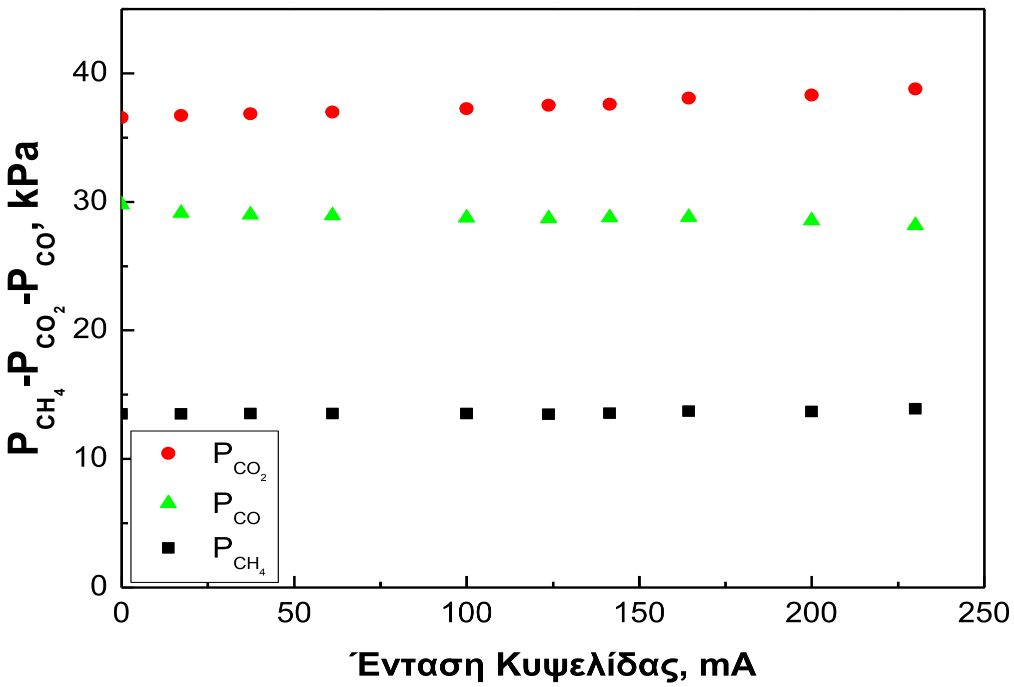
Στο Σχήμα 10.6 παρουσιάζεται το τυπικό διάγραμμα Τάσης-Ισχύος-Έντασης κυψελίδας καυσίμου βιοαερίου υψηλής θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης CH_4 υπό σύσταση βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο (αναγωγική σύσταση βιοαερίου) και ενώ η κυψελίδα είχε λειτουργήσει για χρονικό διάστημα ~164h σε αυτή την σύσταση. Η τιμή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (OCV) ήταν 1.052V, ενώ η μέγιστη τιμή της παραγόμενης ισχύος ήταν ~54mW, όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.6. Η υπέρταση συγκέντρωσης είναι μεγαλύτερη σε αυτή την τροφοδοτούμενη σύσταση βιοαερίου, αφού το εκθετικό κομμάτι της καμπύλης τάσης-έντασης (V – I) εκτείνεται έως την τιμή έντασης ρεύματος 10mA. Επομένως, οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις αντιμετωπίζουν μια δυσκολία στο να επιτελεσθούν στην σύσταση βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο. Αντίθετα, η ωμική υπέρταση δεν είναι σημαντικά διαφοροποιημένη από αυτή στην ισομοριακή τροφοδοσία βιοαερίου, αφού και εδώ η κλίση του γραμμικού κομματιού της καμπύλης τάσης-έντασης (V – I) σε ενδιάμεσες τιμές ρεύματος, που αντιστοιχεί στον όρο της ωμικής υπέρτασης, είναι παρόμοια, με κλίση ελάχιστα μικρότερη από αυτή της ισομοριακής τροφοδοσίας.

Οι μερικές πιέσεις των αερίων CH_4, CO_2, CO σε συνάρτηση με την ένταση του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου υψηλών θερμοκρασιών σε τροφοδοσία μίγματος βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο παρουσιάζεται στο Σχήμα 10.7. Στο εν λόγω σχήμα (Σχήμα 10.7) εμφανίζεται μια σταθερή σχετικά συμπεριφορά των μερικών πιέσεων των τριών αυτών αερίων, CH_4, CO_2 και CO, με την αύξηση του διαρρέοντος ρεύματος της κυψελίδας καυσίμου. Εφόσον, η αύξηση του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα δεν επηρεάζει τις μερικές πιέσεις των αερίων CH_4, CO_2 καθώς και την μερική πίεση του CO που παράγεται από το σύστημα, υποδεικνύεται ότι το ηλεκτροχημικά, αυθόρμητα αντλούμενο ρεύμα της κυψελίδας σχετίζεται κυρίως με την ηλεκτροξείδωση του υδρογόνου (αντίδραση 10.6). Επίσης, είναι δυνατό να συμπεράνουμε από την μη μεταβολή των μερικών πιέσεων των αερίων με την αύξηση του παραγόμενου ρεύματος, ότι δεν έχει εναποτεθεί στην επιφάνεια της ανόδου της κυψελίδας σημαντική ποσότητα άνθρακα, ώστε να διαδραματίσει κυρίαρχο ρόλο στις ηλεκτροπαραγωγικές αντιδράσεις, δηλαδή να είναι δυνατόν να λάβει χώρα η ηλεκτροξείδωση του C και του CO πάνω στην τριεπιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου.

Για την τροφοδοσία φτωχού σε μεθάνιο βιοαερίου (οξειδωτική σύσταση) παρουσιάζονται τα παρακάτω αποτελέσματα:



Σχήμα 10.8.: Συμπεριφορά Τάσης-Ισχύος-Έντασης Κυψελίδας Καυσίμου Βιοαερίου υψηλής θερμοκρασίας υπό συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης CH_4 υπό σύσταση βιοαερίου φτωχού σε μεθάνιο. Συνθήκες: T=875°C, F=60cm^3/min, P_{CH4}/P_{CO2}=31.65/66.31~1/2. Επιφάνεια ανοδικού ηλεκτροδίου ~ 0.8cm^2.

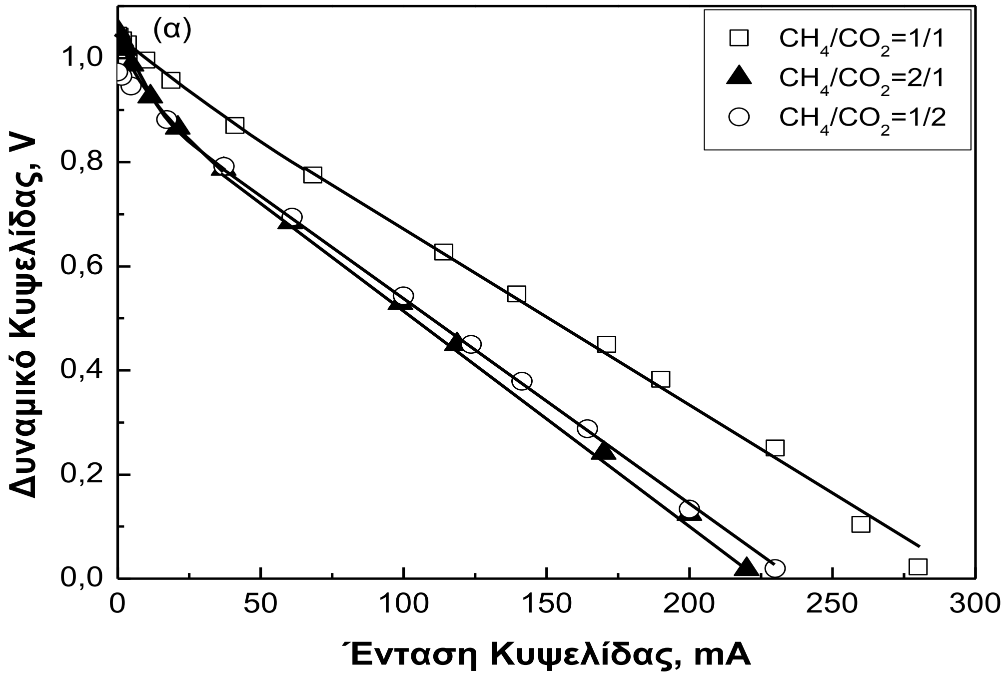


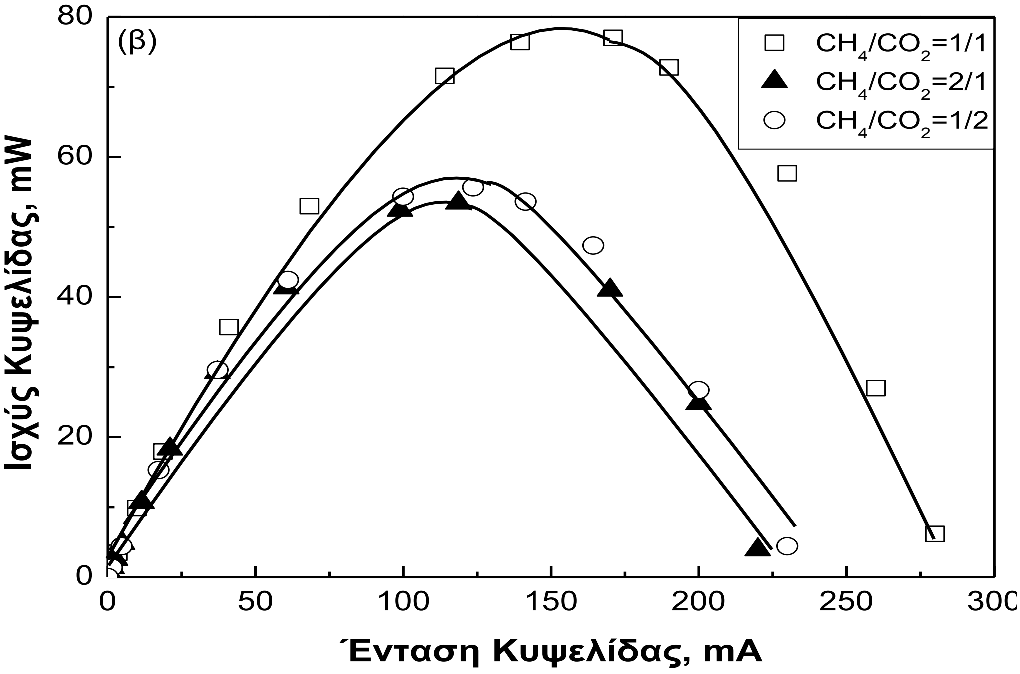
Σχήμα 10.9.: Μεταβολή της μερικής πίεσης των αερίων CH_4, CO_2 και CO συναρτήσει της έντασης του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου υψηλής θερμοκρασίας υπό συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης CH_4 σε σύσταση βιοαερίου φτωχού σε μεθάνιο. Συνθήκες: T=875°C, F=60cm^3/min, P_{CH4}/P_{CO2}=31.65/66.31~1/2.

Στο Σχήμα 10.8 παρουσιάζεται το τυπικό διάγραμμα Τάσης-Ισχύος-Έντασης Κυψελίδας καυσίμου βιοαερίου υψηλής θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης CH_4, υπό σύσταση βιοαερίου φτωχού σε μεθάνιο και ενώ η κυψελίδα είχε λειτουργήσει για χρονικό διάστημα ~210h σε αυτή την σύσταση. Η τιμή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (OCV) ήταν 0.973V, ενώ η μέγιστη τιμή της παραγόμενης ισχύος ήταν ~56mW, όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.8. Η υπέρταση συγκέντρωσης είναι σχετικά μικρή αφού το εκθετικό κομμάτι της καμπύλης Τάσης-Έντασης, (V – I) σε μικρές τιμές έντασης ρεύματος, είναι αρκετά μικρό. Επίσης, η ωμική υπέρταση δεν είναι μεγάλη αφού η κλίση του γραμμικού κομματιού της καμπύλης τάσης-έντασης σε ενδιάμεσες τιμές ρεύματος, που αντιστοιχεί στον όρο της ωμικής υπέρτασης, είναι μικρή και έχει παρόμοια τιμή με την σύσταση βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο (αναγωγική) και την ισομοριακή τροφοδοσία.

Στο Σχήμα 10.9, όπου φαίνεται η μεταβολή της μερικής πίεσης των αερίων CH_4, CO_2 και CO συναρτήσει της έντασης του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου υψηλής θερμοκρασίας υπό τροφοδοσία βιοαερίου φτωχού σε μεθάνιο, δεν παρατηρείται καμιά ουσιαστική μεταβολή των μερικών πιέσεων των αερίων αυτών με την αύξηση της έντασης του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα καυσίμου. Η μη μεταβολή αυτή της μετρούμενης μερικής πίεσης, των αερίων αντιδρώντων (CH_4, CO_2) και του αερίου προϊόντος (CO), ακόμη και σε αυξημένες τιμές ρεύματος όπως και στην περίπτωση της τροφοδοσίας βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο για την ίδια κυψελίδα, υποδεικνύει επίσης τον κυρίαρχο ρόλο που διαδραματίζει το παραγόμενο υδρογόνο από το σύστημα στην ηλεκτροπαραγωγική διαδικασία. Δηλαδή, το παραγόμενο ρεύμα είναι κυρίως αποτέλεσμα της αντίδρασης ηλεκτροξείδωσης του υδρογόνου σε πολύ μεγαλύτερο ποσοστό, από ότι το ποσοστό του ρεύματος που παράγεται από την αντίδραση ηλεκτροξείδωσης του άνθρακα ή/και του μονοξειδίου του άνθρακα.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα Τάσης-Έντασης και Ισχύος-Έντασης για τις τρείς συστάσεις βιοαερίου.





Σχήμα 10.10.: Συμπεριφορά (α) Τάσης-Έντασης, (β) Ισχύος-Έντασης Κυψελίδας Καυσίμου Βιοαερίου υψηλής θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης CH_4 σε τρεις διαφορετικές συστάσεις βιοαερίου. Συνθήκες: T=875°C, F=60cm^3/min, P_{CH4}/P_{CO2}=50.22/49.1~1/1, P_{CH4}/P_{CO2}=68.73/28.41~2/1, P_{CH4}/P_{CO2}=31.65/66.31~1/2. Επιφάνεια ανοδικού ηλεκτροδίου ~ 0.8cm^2.

Το Σχήμα 10.10.(α) απεικονίζει την συμπεριφορά τάσης-έντασης κυψελίδας (V – I), ενώ το Σχήμα 10.10.(β) την συμπεριφορά ισχύος-έντασης (P – I) κυψελίδας βιοαερίου υψηλών θερμοκρασιών (Ni-YSZ/YSZ/LSM) σε συνθήκες που αντιστοιχούν στις τρεις φάσεις της πειραματικής διαδικασίας όπως αυτή αναλύθηκε παραπάνω, δηλαδή σε τροφοδοσίες βιοαερίου CH_4/CO_2=1/1, 2/1 και 1/2. Σημειώνεται πως τα αποτελέσματα για την ισομοριακή τροφοδοσία ελήφθησαν μετά την πάροδο ~190h σταθερής λειτουργίας της κυψελίδας σε αυτή την σύσταση βιοαερίου, για την σύσταση βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο (αναγωγικό μίγμα βιοαερίου) τα δεδομένα αποκτήθηκαν αμέσως μετά την σταθεροποίηση της κυψελίδας στην τροφοδοσία αυτή με συνολικό χρόνο λειτουργίας της κυψελίδας τις ~200h, ενώ για την σύσταση βιοαερίου φτωχή σε μεθάνιο (οξειδωτικό μίγμα) αμέσως μετά την σταθεροποίηση των τιμών σε αυτή τη σύσταση, με συνολικό χρόνο λειτουργίας της κυψελίδας τις ~360h.

Φαίνεται ξεκάθαρα ότι πέραν της ωμικής υπέρτασης που εμφανίζει η κυψελίδα (γραμμικό τμήμα των καμπύλων τάσης έντασης, Σχήμα 10.10.(α)), η οποία είναι παρόμοια και για τις τρεις περιπτώσεις – εκτός μιας μικρής διαφοροποίησης (ελάττωσης της ωμικής υπέρτασης) στην περίπτωση ισομοριακού βιοαερίου – εκείνο που διαφοροποιεί πιο έντονα την παραγωγικότητα ισχύος της ηλεκτρικής ενέργειας της κυψελίδας στις τρεις περιπτώσεις είναι η υπέρταση ενεργοποίησης (αρχική εκθετική πτώση της τάσης της κυψελίδας σε μικρές τιμές διαρρέοντος ρεύματος), η οποία φαίνεται να είναι σαφώς μικρότερη στην περίπτωση βιοαερίου ισομοριακής σύστασης.

Κινητικές μελέτες της αντίδρασης ξηρής – εσωτερικής αναμόρφωσης του μεθανίου απέδειξαν ότι ο ρυθμός της χημικής αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου ($CH_4+CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$) ακολουθεί το μηχανιστικό σχήμα Langmuir – Hinshelwood και παρουσιάζει μέγιστο σε ισομοριακή περίπου σύσταση (CH_4/CO_2~1/1) [(172), (173), (174)]. Είναι λοιπόν κατανοητή και η ελάττωση της υπέρτασης ενεργοποίησης σε αυτή την περίπτωση, καθόσον αυτή συμπίπτει με την μέγιστη διαθεσιμότητα των προϊόντων H και CO (αλλά και των C_{ads}) στην επιφάνεια του καταλύτη, που έχει ως συνέπεια την μεγιστοποίηση του ρυθμού των ηλεκτροχημικών ημι – αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου που είναι υπεύθυνες για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργεια, δηλαδή των αντιδράσεων ηλεκτροξείδωσης του υδρογόνου, του μονοξειδίου του άνθρακα και του άνθρακα.

Σημειώνεται στο σημείο αυτό πως η υπέρταση ενεργοποίησης της τροφοδοσίας πλούσιου βιοαερίου σε μεθάνιο παρουσιάζεται μεγαλύτερη από εκείνη της τροφοδοσίας βιοαερίου φτωχού σε μεθάνιο, ενώ από το Σχήμα 10.10.(α) φαίνεται πως οι δυο μελετώμενες περιπτώσεις τροφοδοσίας, πλούσιου και φτωχού βιοαερίου σε μεθάνιο (αναγωγική και οξειδωτική τροφοδοσία, αντίστοιχα), υποδεικνύουν ποιοτικά παρόμοιες ωμικές αντιστάσεις (παράλληλα γραμμικά τμήματα των καμπυλών τάσης – έντασης σε ενδιάμεσες τιμές ρεύματος). Αυτό υποδηλώνει ότι δεν υπάρχουν αλλαγές στην χημική φύση της επιφάνειας του κεραμομεταλλικού ηλεκτροδίου Ni, εξαιτίας του φαινομένου της εναπόθεσης γραφιτικού άνθρακα (σε πλούσια επίπεδα μεθανίου) ή οξείδωση του Ni σε NiO (σε χαμηλά επίπεδα μεθανίου) για τις πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιήσαμε και μελετήσαμε.

Η υπέρταση ενεργοποίησης, όπως συζητήθηκε διεξοδικά και σε προηγούμενα κεφάλαια, υποδεικνύει την δυσχέρεια των ηλεκτροδίων στις αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου που επιτελούνται πάνω στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων της κυψελίδας, με αποτέλεσμα την μείωση της απόδοσης της κυψελίδας. Αν και, οι παρατηρούμενες υπερτάσεις ενεργοποίησης στην κυψελίδα που μελετήσαμε είναι σχετικά χαμηλές, η ύπαρξή τους φανερώνει ότι η λειτουργία των ηλεκτροδίων που αναπτύξαμε θα μπορούσε να βελτιστοποιηθεί περαιτέρω για τις επιθυμητές αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου, παρεμβαίνοντας ίσως στην σύνθεση των ηλεκτροδίων, για παράδειγμα με την χρήση προωθητών για την ενίσχυση των αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου. Από την άλλη πλευρά, η ωμική υπέρταση θα μπορούσε να μειωθεί με την παρασκευή λεπτότερων δισκίων στερεού ηλεκτρολύτη, δίχως όμως να διακυβεύεται η μηχανική αντοχή του ηλεκτρολύτη και ειδικότερα στην περίπτωση των κυψελίδων στηριγμένων στον στερεό ηλεκτρολύτη, όπως η κυψελίδα που μελετήσαμε. Τέλος, φαίνεται ότι δεν υφίστανται περιορισμοί μεταφοράς μάζας ή διάχυσης στους πόρους της ανόδου, ώστε να δημιουργήσουν υπέρταση συγκέντρωσης σε μεγαλύτερες τιμές έντασης ρεύματος, αφού τέτοιου είδους υπέρταση δεν εμφανίζεται στην κυψελίδα βιοαερίου που αναπτύξαμε και μελετήσαμε όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.10.(α).

Από το Σχήμα 10.10.(β) Ισχύος – Έντασης κυψελίδας οι τιμές που λαμβάνουμε για την μέγιστη παραγόμενη ισχύ στις τρεις τροφοδοσίες, σε θερμοκρασία 875°C είναι:~77mW για το ισομοριακό μίγμα βιοαερίου, ~54mW για την σύσταση βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο (αναγωγική τροφοδοσία βιοαερίου) και ~56mW για το μίγμα βιοαερίου φτωχού σε μεθάνιο. Η μικρότερη τιμή της παραγόμενης ισχύος στην περίπτωση της τροφοδοσίας βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο οφείλεται στην μεγαλύτερη υπέρταση ενεργοποίησης που παρουσιάζει η κυψελίδα που μελετήσαμε στην σύσταση αυτή.

Η τιμή της απόδοσης σε ηλεκτρική παραγόμενη ισχύ μπορεί να συγκριθεί ευνοϊκά με τιμές πυκνότητας ισχύος της τάξης των ~60mW/cm^2 που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία από τους Staniforth et al.[(175), (176)] αφού το πάχος του δισκίου του στερεού ηλεκτρολύτη ήταν περίπου 1mm, ενώ η επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου ήταν ≈ 0,8cm^2. Οι Staniforth et al. μελέτησαν παρόμοια YSZ-SOFCs, χρησιμοποιώντας παρόμοιες ανόδους από Ni-cermet, καθόδους LSM και στερεό ηλεκτρολύτη YSZ με πάχος, όμως, περίπου πέντε φορές μικρότερο από τον στερεό ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιήσαμε στην κυψελίδα που παρουσιάζουμε και μελετούμε στην παρούσα διδακτορική έρευνα. Λειτουργώντας την κυψελίδα τους σε παρόμοια θερμοκρασία των 850°C επέδειξαν ηλεκτρική ισχύ μόλις ~60mW/cm^2, παρά το σημαντικά μικρότερο πάχος του στερεού ηλεκτρολύτη.

10.1.4. Επίδραση της θερμοκρασίας σε κυψελίδα βιοαερίου υψηλών θερμοκρασιών (Ni-YSZ/YSZ/LSM)

Στο σημείο αυτό θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα της επίδρασης της θερμοκρασίας λειτουργίας σε κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου στερεού ηλεκτρολύτη υψηλών θερμοκρασιών, στηριγμένη σε ηλεκτρολύτη και η οποία τροφοδοτούνταν με ισομοριακή σύσταση βιοαερίου και λειτουργούσε σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος.

Η κυψελίδα που μελετήθηκε ήταν παρόμοιου τύπου με την κυψελίδα στην οποία πραγματοποιήσαμε τα πειράματα σταθερότητας της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς (Σχήμα 10.1) και συγκεκριμένα ήταν η παρακάτω:

Βιοαέριο (CH_4+CO_2), Ni-YSZ / YSZ / $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, Αέρας

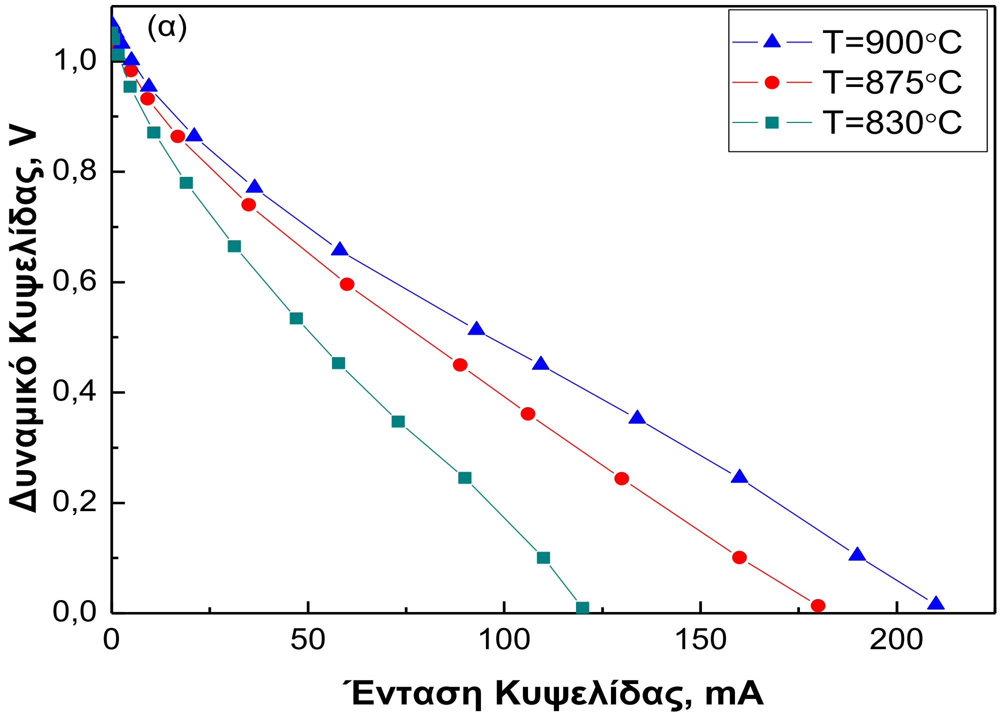
Η άνοδος ήταν κεραμομεταλλικού τύπου ηλεκτροκαταλύτης Ni(65%wt)/YSZ, ο στερεός ηλεκτρολύτης ήταν βασισμένος σε YSZ και είχε επίπεδη διαμόρφωση, ενώ το καθοδικό ηλεκτρόδιο ήταν περοβσκίτης του τύπου $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$. Ο στερεός ηλεκτρολύτης της κυψελίδας ήταν επίπεδης γεωμετρίας, ενώ η κυψελίδα ήταν κατασκευασμένη σε μορφή σωλήνα κλειστού του ενός άκρου. Η παρασκευή όλων των υλικών αυτών καθώς και η κατασκευή της εν λόγω κυψελίδας από τα υλικά αυτά, έχουν ήδη περιγραφεί σε προηγούμενα κεφάλαια.

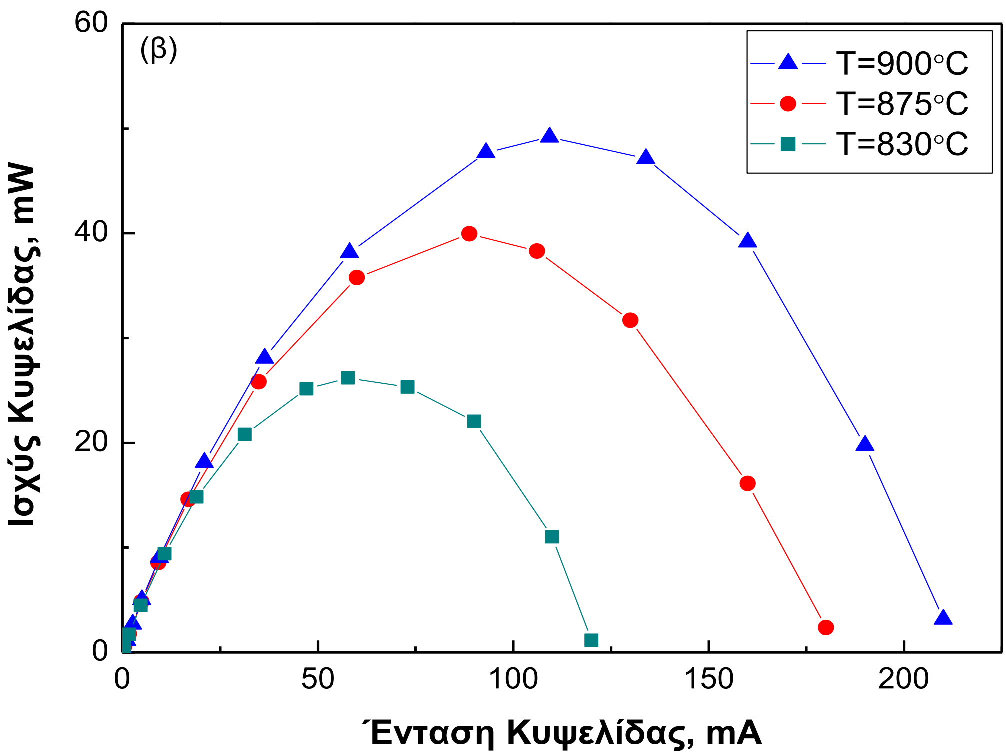
Σε αυτή την κυψελίδα υψηλών θερμοκρασιών (Ni-YSZ/YSZ/LSM) πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε διάφορες θερμοκρασίες, ώστε να εξεταστεί η επίδραση της θερμοκρασίας σε έναν τέτοιο τύπο κυψελίδας καυσίμου, αφού είναι γνωστό πως η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας διαδραματίζει έναν σημαντικό ρόλο, εξαιτίας της άμεσης εξάρτησης της ιοντικής αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη από την παράμετρο αυτή. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου ευνοείται η κινητική της αντίδρασης αναμόρφωσης, με αποτέλεσμα να παράγεται αρκετά περισσότερο υδρογόνο σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες και συνεπώς να παρουσιάζεται και αυξημένη η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και κατά συνέπεια και η απόδοση της κυψελίδας σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες.

Η παράμετρος της θερμοκρασίας είναι σημαντική και λόγω του ότι η κυψελίδα που μελετήσαμε ήταν στηριγμένη στον στερεό ηλεκτρολύτη, με συνέπεια το μεγάλο πάχος του στρώματος του ηλεκτρολύτη να δημιουργεί μεγάλες τιμές απωλειών, λόγω της ωμικής υπέρτασης που οφείλεται στην αντίσταση των ιόντων οξυγόνου (O^{2-}) να διέλθουν μέσα από τον ηλεκτρολύτη.

Οι θερμοκρασίες που μελετήσαμε ήταν οι 900°C, οι 875°C και οι 830°C υπό ισομοριακή τροφοδοσία βιοαερίου και λάβαμε τα παρακάτω αποτελέσματα της εξάρτησης της τάσης συναρτήσει της έντασης της κυψελίδας (Σχήμα 10.11(α)) και της ισχύος συναρτήσει της έντασης της κυψελίδας (Σχήμα 10.11(β)).

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα Τάσης-Έντασης και Ισχύος-Έντασης για τις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες.





Σχήμα 10.11.: Συμπεριφορά (α) Τάσης- Έντασης, (β) Ισχύος-Έντασης Κυψελίδας Βιοαερίου υψηλών θερμοκρασιών σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες υπό συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης CH_4, σε ισομοριακή σύσταση βιοαερίου. Συνθήκες: F=60cm^3/min, P_{CH4}/P_{CO2}=50.22/49.1~1/1. Επιφάνεια ανοδικού ηλεκτροδίου ~ 0.8cm^2.

Εκτός του ότι, η υψηλή θερμοκρασία επηρεάζει ευνοϊκά την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου, είναι γνωστό πως η θερμοκρασία είναι παράγοντας που επηρεάζει την συνολική υπέρταση μιας κυψελίδας καυσίμου, και ως εκ τούτου αυτό αποδεικνύεται στο Σχήμα 10.11(α), όπου οι υπερτάσεις, υπέρταση ενεργοποίησης και ωμική υπέρταση, για την αρχική θερμοκρασία των 900°C είναι σημαντικά μικρότερες από τις υπερτάσεις που εμφανίζονται στις δυο άλλες πειραματικές θερμοκρασίες που μελετήσαμε, δηλαδή τη θερμοκρασία των 875°C και τη θερμοκρασία των 830°C.

Επίσης, παρατηρούμε από το Σχήμα 10.11(α), ότι η υπέρταση ενεργοποίησης έχει μια σημαντική αύξηση, εφόσον αυξάνεται το εκθετικό, μη γραμμικό κομμάτι των καμπυλών τάσης – έντασης σε μικρές τιμές ρεύματος, που διαρρέει την κυψελίδα, στις θερμοκρασίες των 875°C και των 830°C, σε σχέση με την θερμοκρασία των 900°C. Αυτό φανερώνει πως οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις αντιμετωπίζουν μια δυσχέρεια στο να επιτελεσθούν στις δυο αυτές μικρότερες θερμοκρασιακές τιμές. Όμως, και η ωμική υπέρταση αυξάνεται, όπως φαίνεται από τις καμπύλες τάσης-έντασης για τις δυο μικρότερες θερμοκρασίες στις ενδιάμεσες τιμές διαρρέοντος της κυψελίδας. Από τις δυο καμπύλες τάσης-έντασης για τις δυο μικρότερες θερμοκρασίες (875°C και 830°C), εκείνη που αντιστοιχεί στην θερμοκρασία των 875°C παρουσιάζει λίγο καλύτερη συμπεριφορά, αφού έχει μικρότερη κλίση σε σχέση με την καμπύλη των 900°C, ενώ αντίθετα η μικρότερη θερμοκρασία των 830°C παρουσιάζει αρκετά απότομη κλίση και άρα μεγαλύτερη ωμική υπέρταση σε σχέση και με την καμπύλη της θερμοκρασίας των 900°C και των 875°C, αποδεικνύοντας βιβλιογραφικά αποτελέσματα που αναφέρουν πως ο ηλεκτρολύτης YSZ έχει πολύ μεγαλύτερη τιμή αγωγιμότητας $0.1S\cdot cm^{-1}$ στη θερμοκρασία των 1000°C από ότι σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, όπως αυτή των 800°C όπου η αγωγιμότητα μειώνεται στο $0.001Scm^{-1}$[38].

Στο Σχήμα 10.11(β) παρουσιάζεται η απόδοση της κυψελίδας στους 900ºC όπου η μέγιστη παραγόμενη ισχύς αγγίζει τα 50mW, ενώ η μέγιστη ισχύς στους 875ºC δεν παρουσιάζει μεγάλη διαφορά ,αφού φθάνει τα ~40mW. Αντιθέτως, στους 830ºC η ισχύς της κυψελίδας είναι κατά πολύ μικρότερη παρά την μικρή θερμοκρασιακή διαφορά της από τις άλλες δυο εξεταζόμενες τιμές, δηλαδή 70ºC και 45ºC αντίστοιχα, και έχει τιμή ίση με

~26mW, στοιχείο που υποδηλώνει την σημαντικά μεγάλη αύξηση των λειτουργικών απωλειών της κυψελίδας στην θερμοκρασία αυτή, λόγω εμφάνισης μεγάλων τιμών υπέρτασης ενεργοποίησης και ωμικής υπέρτασης.

10.1.5. Συμπεράσματα λειτουργίας κυψελίδας βιοαερίου υψηλών θερμοκρασιών

Την ηλεκτροχημική συμπεριφορά της κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη υψηλών θερμοκρασιών:

Βιοαέριο (CH_4+CO_2), Ni-YSZ / YSZ / $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, Αέρας

υπό συνθήκες ξηρής – εσωτερικής αναμόρφωσης μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα σε μακρόχρονη, pilot plant, λειτουργία μελετάμε στο σημείο αυτό. Η μελέτη αυτή απέδειξε πως η κυψελίδα παρουσιάζει πολύ καλή μηχανική αντοχή και πολύ καλή σύμφυση μεταξύ των υλικών που αποτελούν την εν λόγω κυψελίδα σε τρείς συστάσεις βιοαερίου, σε ισομοριακή τροφοδοσία για χρόνο λειτουργίας ~190h, σύσταση βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο για ~165h και τέλος σύσταση φτωχού σε μεθάνιο βιοαερίου για χρονική διάρκεια ~210h. Σημειώνεται πως οι συστάσεις διαδέχονταν η μια την άλλη δίχως καμία διακοπή της λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου βιοαερίου στερεού ηλεκτρολύτη.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την μελέτη της κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη με κεραμομεταλλική άνοδο Ni/YSZ που αναπτύξαμε, αποδεικνύουν ότι τέτοιου τύπου κυψελίδες καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών μπορούν επιτυχώς να χρησιμοποιηθούν ως συσκευές παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, με απευθείας τροφοδοσία βιοαερίου ως καύσιμο, με σταθερή λειτουργία σε οποιαδήποτε ποιότητα σύστασης του βιοαερίου, συμπεριλαμβανομένης και της φτωχής σύστασης σε μεθάνιο βιοαερίου.

Ο ρυθμός της αντίδρασης της εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου με CO_2 και κατά συνέπεια και η απόδοση της κυψελίδας καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών σε ηλεκτρική ισχύ μεγιστοποιούνται στην περίπτωση τροφοδοσίας προσομοιωμένου βιοαερίου ισομοριακής σύστασης CH_4/CO_2=1/1 και η παραγόμενη αυτή ισχύς ήταν της τάξης των ~77mW υπό θερμοκρασία λειτουργίας 875°C. Επίσης, η κυψελίδα υψηλών θερμοκρασιών εμφάνισε ικανοποιητική και σταθερή συμπεριφορά για αρκετό χρονικό διάστημα λειτουργίας (600h) σε όλες τις ποιότητες βιοαερίου που εξετάστηκαν, συμπεριλαμβανομένης και του φτωχού σε CH_4 βιοαερίου.

Κατά την λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος δεν παρατηρήθηκε καθόλου εναπόθεση γραφιτικού άνθρακα, τουλάχιστον δια γυμνού οφθαλμού, πάνω στην κεραμομεταλλική άνοδο Ni/YSZ και αποδείχτηκε ότι μπορεί να λειτουργεί πολύ σταθερά για μια μακρά χρονική περίοδο (~600h). Ορισμένη μείωση της απόδοσης της κυψελίδας μετά από λειτουργία στην κάθε σύσταση για μεγάλο χρονικό διάστημα (~200h) πιθανά να οφειλόταν σε εναπόθεση γραφιτικού άνθρακα, φαινόμενο που επηρέαζε την μικροδομή της ανόδου και στοιχείο που δεν ήταν όμως αντιληπτό σε μακροσκοπική κλίμακα. Συνολικά, τα αποτελέσματα που αποκομίσθηκαν από την πραγματοποίηση του συνόλου των πειραμάτων είναι πολύ ενθαρρυντικά για τις κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη υψηλών θερμοκρασιών. Σημειώνεται παρόλα αυτά ότι σημαντικές βελτιώσεις στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας είναι πιθανό να επιτευχθούν με την χρήση λεπτότερου στερεού ηλεκτρολύτη YSZ, δίχως όμως να διακυβεύεται η μηχανική αντοχή του ηλεκτρολύτη.

Τέλος, η θερμοκρασία λειτουργίας κυψελίδας μελετήθηκε για παρόμοια κυψελίδα υψηλών θερμοκρασιών:

Βιοαέριο (CH_4+CO_2), Ni-YSZ / YSZ / $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, Αέρας

σε συνθήκες ξηρής – εσωτερικής αναμόρφωσης μεθανίου και συγκεκριμένα σε ισομοριακή τροφοδοσία βιοαερίου, εκεί όπου έχει αποδειχτεί ότι μεγιστοποιούνταν η παραγόμενη ισχύς παρόμοιας κυψελίδας Οι τρεις θερμοκρασίες που μελετήσαμε ήταν οι 900°C, οι 875°C και οι 830°C. Όπως αναμενόταν η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί μονότονα τις επιδόσεις της κυψελίδας, λόγω σημαντικής ελάττωσης των υπερτάσεων, κυρίως της ωμικής υπέρτασης (δηλαδή της αύξησης της αγωγιμότητας του στερεού ηλεκτρολύτη).

10.2. Πειραματικά Αποτελέσματα Κυψελίδας Καυσίμου Βιοαερίου Στερεού Ηλεκτρολύτη Ενδιάμεσων Θερμοκρασιών

10.2.1. Εισαγωγή

Οι ερευνητές που μελετούν κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη επεκτείνουν την έρευνά τους στην ανάπτυξη κυψελίδων καυσίμου με χαμηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας από τις θερμοκρασίες των κυψελίδων καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών, δηλαδή σε θερμοκρασίες μεταξύ 500 – 700°C. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της διάρκειας ζωής τους και την μείωση του κόστους κατασκευής τους, αφού μειώνονται οι απαιτήσεις των υλικών στα υπόλοιπα μέρη που συνθέτουν την κυψελίδα, καθώς και το λειτουργικό τους κόστος. Προσπάθειες γίνονται για την εξεύρεση κατάλληλων ηλεκτρολυτικών υλικών, τα οποία να διαθέτουν ικανοποιητική τιμή ιοντικής αγωγιμότητας (O^{2-}) και στις χαμηλότερες αυτές θερμοκρασίες λειτουργίας.

Όμως, η μείωση στην θερμοκρασία μπορεί να προκαλέσει και διάφορα προβλήματα στη λειτουργία της κυψελίδας, όπως σημαντική αύξηση της ωμικής υπέρτασης του ηλεκτρολύτη ή/και δυσλειτουργία των ηλεκτροδίων σε αντιδράσεις μεταφοράς φορτίων, και ταυτόχρονη μείωση της απόδοσής της. Για να αντιμετωπιστούν αυτά τα προβλήματα μπορούν να κατασκευαστούν συμβατικά υλικά με μειωμένο πάχος στον ηλεκτρολύτη, να βελτιστοποιηθούν τα ηλεκτρόδια και να βελτιωθούν οι διεπιφάνειες, όπου λαμβάνει χώρα η ανταλλαγή των ηλεκτρονίων για την δημιουργία ιόντων, ενώ μπορούν να παρασκευαστούν νέοι εναλλακτικοί στερεοί ηλεκτρολύτες κατάλληλοι για λειτουργία σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες[(177), (178), (179), (180)]. Έχει αποδειχθεί ότι οι στερεοί ηλεκτρολύτες βασισμένοι στο οξείδιο του δημητρίου (CeO_2), μπορούν επιτυχώς να χρησιμοποιηθούν ως εξαιρετικά αγώγιμα (O^{2-}) υλικά σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες (500-700°C), αφού πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι το οξείδιο του δημητρίου ενισχυμένο με οξείδιο του γαδολινίου (GDC) ή το οξείδιο του δημητρίου ενισχυμένο με οξείδιο του σαμαρίου (SDC) επιδεικνύουν πολύ υψηλή ιοντική αγωγιμότητα (O^{2-})[(181), (182), (183), (184)].

Πράγματι, το GDC ή το SDC εμφανίζουν σημαντικά υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα από το YSZ σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες λειτουργίας (500 – 700°C), βελτιώνοντας έτσι σημαντικά, εάν χρησιμοποιηθούν ως βάση για την κατασκευή κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, την μεταφορά ιόντων οξυγόνου από τη κάθοδο στον ηλεκτρολύτη και από τον ηλεκτρολύτη στην άνοδο, ενώ παράλληλα, σε αναγωγικό περιβάλλον καυσίμου μετατρέπονται σε μικτό ιοντικό και ηλεκτρονιακό αγωγό, οδηγώντας και σε μια επέκταση της τριφασικής περιοχή επαφής(185).

Σε περιπτώσεις μάλιστα που χρησιμοποιείται ως καύσιμο στην κυψελίδα μεθάνιο ή κάποιος άλλος υδρογονάνθρακας, τότε οι ηλεκτρολύτες που βασίζονται στο οξείδιο του δημητρίου (CeO_2) πλεονεκτούν από άποψη κινητικής των αντιδράσεων, καθόσον έχουν υψηλή καταλυτική ικανότητα για την αντίδραση οξείδωσης και αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων, ενώ παρουσιάζουν παράλληλα και ικανότητα αντίστασης στο φαινόμενο της εναπόθεσης γραφιτικού άνθρακα πάνω στο ανοδικό ηλεκτρόδιο(186), (187).

Ο τροποποιημένος στερεός ηλεκτρολύτης CeO_2, ενώ εμφανίζει υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα σε σχέση με την YSZ σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες λειτουργίας, σε αναγωγικό περιβάλλον καυσίμου γίνεται ένας μικτός αγωγός n-τύπου, ιοντικός και ηλεκτρονιακός αγωγός, φαινόμενο το οποίο αποτελεί μειονέκτημα αφού αυτός ο ηλεκτρολύτης μεταφέρει και ιόντα αλλά και ηλεκτρόνια ($Ce^{4+} \leftrightarrow Ce^{3}$), δημιουργώντας ένα εσωτερικό κύκλωμα μέσα στην κυψελίδα που οδηγεί σε μείωση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος (OCV), επομένως και σε μείωση της παραγόμενης ηλεκτρικής ενέργειας της κυψελίδας και σε μείωση της απόδοσης της (188), (189), (190), (191).

Επίσης, αναφέρεται βιβλιογραφικά πως όσο μειώνεται η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας, η εμφάνιση της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας της GDC μειώνεται συνεχώς, ενώ σε θερμοκρασίες κάτω από τους 450^oC η αγωγιμότητα που εμφανίζει είναι καθαρά ιοντική ακόμα και σε αναγωγικές συνθήκες περιβάλλοντος(83). Η $Ge_{1-x}Gd_xO_{2-δ}$ παρουσιάζει μεγαλύτερες αγωγιμότητες για x=0.10-0.25 και αν και οι αγωγιμότητες των GDC με συστάσεις $Ge_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ και $Ge_{0.9}Gd_{0.1}O_2$ είναι παρόμοιες (με μικρή αύξηση της αγωγιμότητας της $Ge_{0.9}Gd_{0.1}O_2$ όσο χαμηλώνει η θερμοκρασία), η $Ge_{0.9}Gd_{0.1}O_2$ εμφανίζει μεγαλύτερη σταθερότητα σε χαμηλές μερικές πιέσεις οξυγόνου και επομένως θεωρείται ως πολλά υποσχόμενος ηλεκτρολύτης στις μειωμένες θερμοκρασίες λειτουργίας κυψελίδων(146).

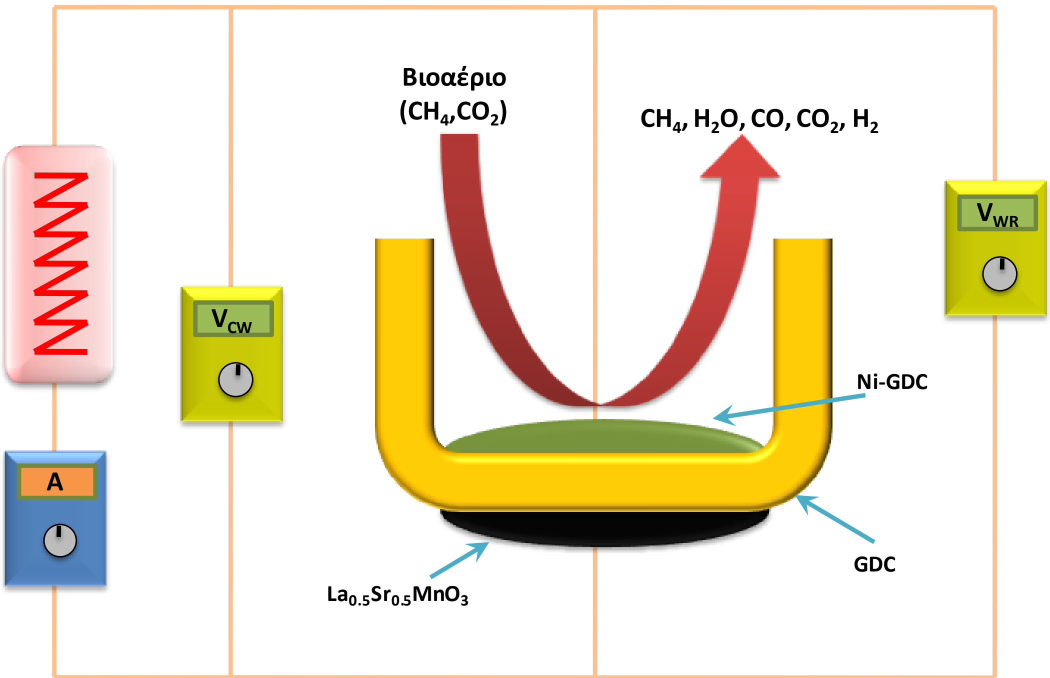
Στο κεφάλαιο αυτό μελετάται η αντίδραση της εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του CH_4 με CO_2 σε κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου στερεού ηλεκτρολύτη ενδιάμεσων θερμοκρασιών (T<700°C), ώστε να διερευνηθεί η δυνατότητα και ικανότητα τέτοιων κυψελίδων να λειτουργούν αποτελεσματικά και σταθερά, υπό τροφοδοσία βιοαερίου οποιασδήποτε ποιότητας για μεγάλο χρονικό διάστημα. Το τροποποιημένο οξείδιο του δημητρίου με οξείδιο του γαδολινίου που χρησιμοποιείται ως φορέας στην κεραμομεταλλική άνοδο με μέταλλο νικελίου επιλέγεται τόσο για κινητικούς λόγους, όσο και για επίτευξη καλύτερης σύμφυσης με τον στερεό ηλεκτρολύτη που αποτελείται από το ίδιο υλικό, δηλαδή τροποποιημένο οξείδιο του δημητρίου με οξείδιο του γαδολινίου.

10.2.2. Περιγραφή Κυψελίδας Καυσίμου Βιοαερίου Στερεού Ηλεκτρολύτη Ενδιάμεσων Θερμοκρασιών

Στο σημείο αυτό θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη ενδιάμεσων θερμοκρασιών η οποία τροφοδοτούνταν με καύσιμο προσομοιωμένο βιοαέριο και λειτουργούσε σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος. Η κυψελίδα που μελετήθηκε ήταν η :

Βιοαέριο (CH_4+CO_2), Ni-GDC / GDC / $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$, Αέρας

και παριστάνεται στο Σχήμα 10.12, όπου είναι συνδεδεμένη με κατάλληλο κλειστό ηλεκτρικό κύκλωμα για την μελέτη της ηλεκτροχημικής της συμπεριφοράς και της σταθερότητάς της στο χρόνο. Η άνοδος ήταν κεραμομεταλλικού τύπου ηλεκτροκαταλύτης Ni(65%wt)/GDC, ο στερεός ηλεκτρολύτης GDC είναι επίπεδο δισκίο το οποίο προσαρμόζεται σε σωλήνα YSZ, ώστε να προκύψει σχεδιασμός κυψελίδας τύπου σωλήνα κλειστού του ενός άκρου, ενώ το καθοδικό ηλεκτρόδιο ήταν περοβσκίτης του τύπου $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$. Η παρασκευή όλων των υλικών αυτών, καθώς και η κατασκευή της κυψελίδας από τα υλικά αυτά έχουν ήδη περιγραφεί στα ανωτέρω κεφάλαια. Το πάχος του δισκίου του στερεού ηλεκτρολύτη ήταν ~ 1 – 1.1mm, ενώ η επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου ήταν ~ 0.6-0.8cm^2.



Σχήμα 10.12.: Σχηματική απεικόνιση κυψελίδας καυσίμου βιοαερίου στερεού ηλεκτρολύτη ενδιάμεσων θερμοκρασιών συνδεδεμένη με κλειστό ηλεκτρικό κύκλωμα.

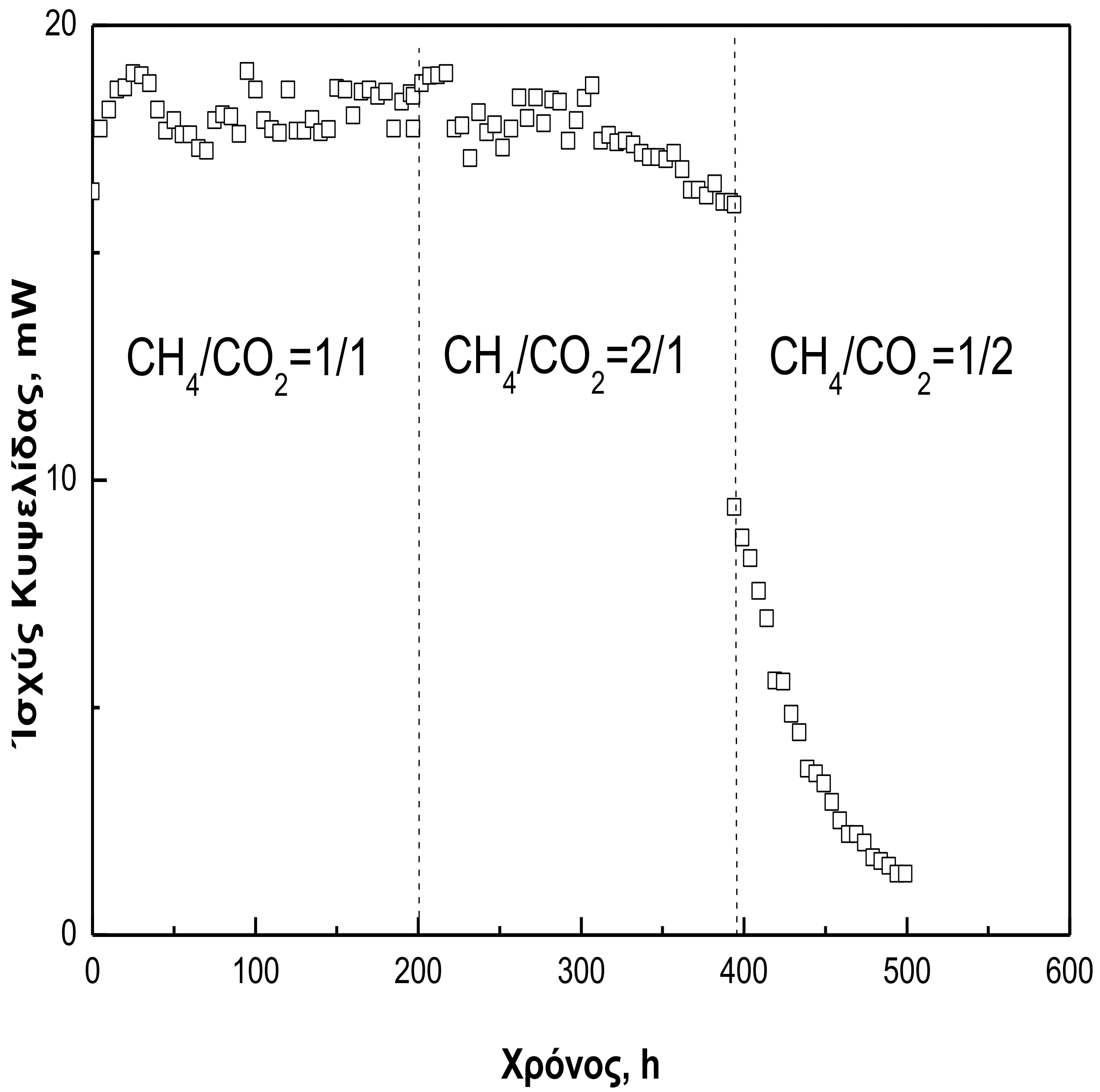
10.2.3. Συζήτηση Ηλεκτροχημικών Αποτελεσμάτων Λειτουργίας Κυψελίδας Καυσίμου Βιοαερίου Στερεού Ηλεκτρολύτη Ενδιάμεσων Θερμοκρασιών

Η κεραμομεταλλική άνοδος Ni(65%wt)/GDC επεξεργάστηκε αρχικά, μέσω της διεργασίας αναγωγής, με ροή υδρογόνου. Η διεργασία αναγωγής του NiO σε μεταλλικό Ni δημιουργεί στο στρώμα της ανόδου κατάλληλο πορώδες, για την διάχυση του αερίου μέσω αυτής. Επίσης, το μεταλλικό Ni καταλύει την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα. Για τους λόγους αυτούς η κεραμομεταλλική άνοδος Ni(65%wt)/GDC προεπεξεργάστηκε με ροή H_2 για την μετατροπή του NiO σε μεταλλικό Ni. Ενώ, αυξανόταν η θερμοκρασία στο εσωτερικό της κυψελίδας από την θερμοκρασία περιβάλλοντος στους 675°C, διερχόταν μέσα από τον αντιδραστήρα της κυψελίδας καυσίμου αέριο H_2 με σύσταση H_2 30%/He και συνολική παροχή 50 cm^3/min, ενώ η χρονική διάρκεια της διαδικασία της αναγωγής ήταν ~ 3h.

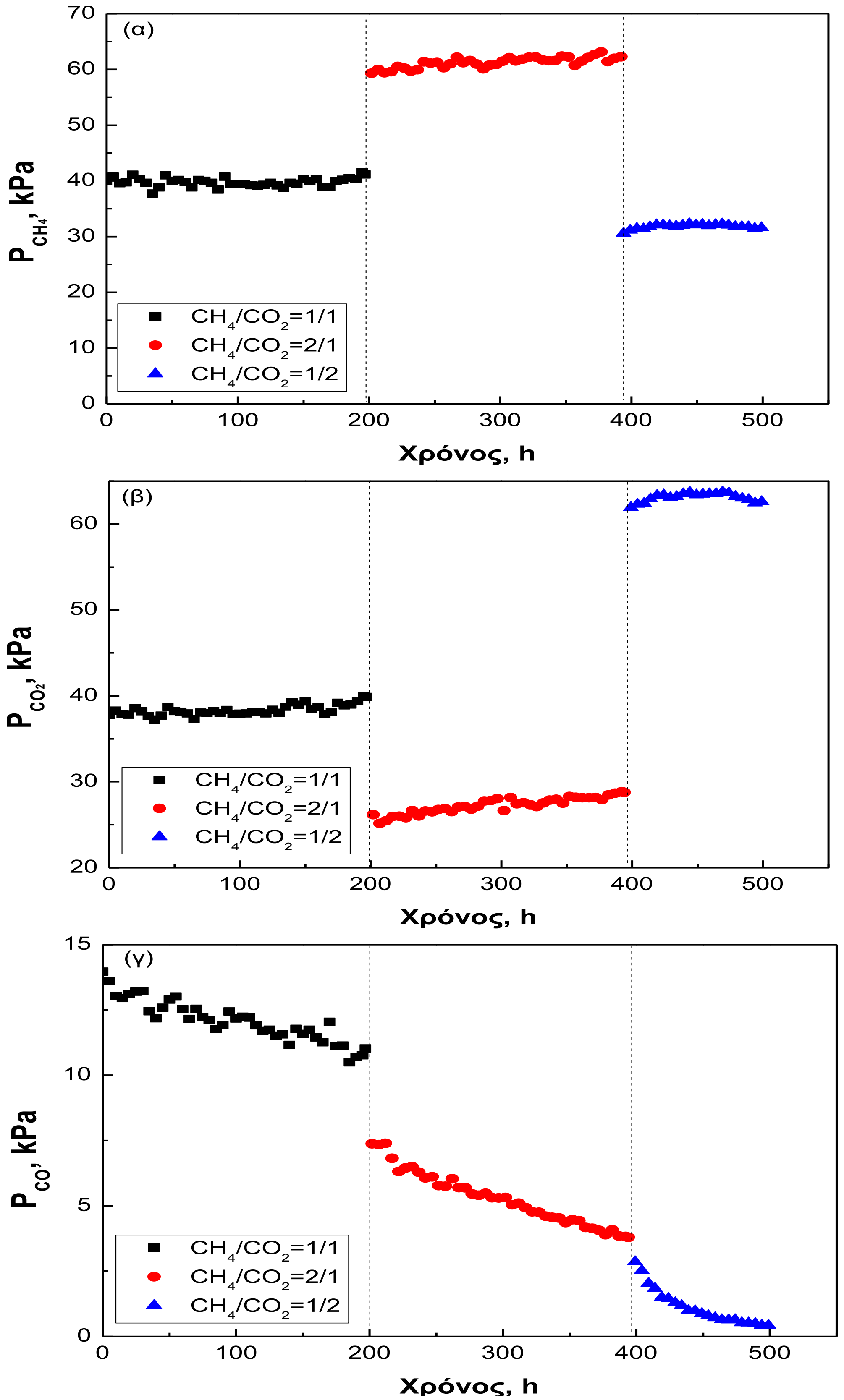
Οι πειραματικές μετρήσεις που λάβαμε κατά την λειτουργία της κυψελίδας βιοαερίου ενδιάμεσων θερμοκρασιών πραγματοποιήθηκαν σε κατάσταση λειτουργίας αυτής υπό σταθερό δυναμικό (450 mV) και σταθερή θερμοκρασία (T=675°C), για μεγάλο χρονικό διάστημα (~600 ωρών). Η συνεχής λειτουργία της κυψελίδας βιοαερίου στερεού ηλεκτρολύτη ενδιάμεσων θερμοκρασιών στο διάστημα των 600h χωρίζεται σε τρεις εξακολουθητικές φάσεις των 200h περίπου η κάθε μία.Στην πρώτη φάση η κυψελίδα λειτούργησε σε τροφοδοσία προσομοιωμένου βιοαερίου ισομοριακής σύστασης (CH_4/CO_2 = 1/1) για ~197h, κατάσταση που συνοδεύτηκε από λειτουργία σε τροφοδοσία πλούσιου βιοαερίου σε μεθάνιο (CH_4/CO_2 = 2.06/1 ~2/1) για ~197h, και ολοκληρώθηκε με τροφοδοσία φτωχού βιοαερίου σε μεθάνιο (CH_4/CO_2 = 1/2) για ~107h.

Τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από την λειτουργία της κυψελίδας σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος και υπό τρεις συστάσεις τροφοδοσίας (Παράρτημα Πίνακες II.1, II.3, II.5) παρουσιάζονται στους Πίνακες II.2, II.4, II.6 στο Παράρτημα. Έτσι, προκύπτουν το διάγραμμα Ισχύος συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της κυψελίδας σε τρεις συστάσεις τροφοδοσίας, P vs t, (Σχήμα 10.13), των μερικών πιέσεων CH_4, CO_2, CO συναρτήσει του χρόνου, P_{CH_4}-P_{CO_2}-P_{CO} vs t, (Σχήμα 10.14), των μερικών πιέσεων των αερίων συναρτήσει της έντασης της κυψελίδας, P_{CH_4}-P_{CO_2}-P_{CO} vs I, (Σχήματα 10.16, 10.18, 10.20) και τα αντίστοιχα διαγράμματα Τάσης-Έντασης-Ισχύος (Σχήματα 10.15, 10.17, 10.19) για τις τρεις συστάσεις. Τα συνολικά αποτελέσματα Τάσης-Έντασης-Ισχύος εμφανίζονται στην συνέχεια (Σχήμα 10.21). Επίσης, παρατίθενται τα διαγράμματα P_{CH_4}-P_{CO_2}-P_{CO} vs I (Σχήμα 10.22) και Τάσης-Έντασης-Ισχύος (Σχήμα 10.23) για τις τρεις συστάσεις βιοαερίου, στην αρχή της λειτουργίας στην κάθε σύσταση και μετά τη λειτουργία στην αντίστοιχη σύσταση. Στη συνέχεια παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα αυτής της κυψελίδας καυσίμου βιοαερίου.

Στο Σχήμα 10.13 απεικονίζεται η σταθερότητα της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς κυψελίδας καυσίμου ενδιάμεσων θερμοκρασιών σε τρεις διαφορετικές συστάσεις βιοαερίου για σταθερή λειτουργία όπως αυτή αναλύθηκε παραπάνω. Δηλαδή ισομοριακή σύσταση (CH_4/CO_2 = 1/1) για ~197h, κατόπιν τροφοδοσία πλούσιου βιοαερίου (CH_4/CO_2 = 2.06/1 ~ 2/1) για ~197h και τέλος φτωχού βιοαερίου (CH_4/CO_2 = 1/2) για χρόνο ~107h. Ενώ, στο Σχήμα 10.14 παρουσιάζεται η μερική πίεση των CH_4, CO_2,CO συναρτήσει του χρόνου, στις ίδιες συνθήκες λειτουργίας όπως αυτές στο Σχήμα 10.13.



Σχήμα 10.13.: Μελέτη σταθερότητας ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς κυψελίδας καυσίμου ενδιάμεσων θερμοκρασιών υπό συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης CH_4: συνεχής λειτουργία υπό σταθερή θερμοκρασία (T=675°C) και σταθερό δυναμικό (450mV), σε τρεις διαδοχικές τροφοδοσίες βιοαερίου: P_{CH4}/P_{CO2}=49.6/49.60=1/1, P_{CH4}/P_{CO2}=67.69/32.80~2/1, P_{CH4}/P_{CO2}=32.80/64.93=1/2. Επιφάνεια ανοδικού ηλεκτροδίου ~0.6 – 0.8cm^2.



Σχήμα 10.14.: Μεταβολή της μερικής πίεσης (α) CH_4, (β) CO_2, (γ) CO σε συνάρτηση με το χρόνο υπό συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης CH_4 σε τρεις διαφορετικές συστάσεις βιοαερίου. Συνθήκες : T=675°C, F=60cm^3/min, P_{CH_4}/P_{CO_2}=49.6/49.60=1/1, P_{CH_4}/P_{CO_2}=67.69/32.80~2/1, P_{CH_4}/P_{CO_2}=32.80/64.93=1/2.

Όμοια, με την κυψελίδα βιοαερίου υψηλών θερμοκρασιών που αναλύσαμε παραπάνω, η κυψελίδα ενδιαμέσων θερμοκρασιών παρουσιάζει πολύ καλή σταθερότητα στις περιπτώσεις τροφοδοσίας βιοαερίου ισομοριακής σύστασης και βιοαερίου πλουσίου σε CH_4, όπως φαίνεται από το Σχήμα 10.13 και συγκεκριμένα στις φάσεις 1 και 2, αντίστοιχα. Όμως, δεν συμβαίνει το ίδιο στην περίπτωση της τροφοδοσίας βιοαερίου φτωχού σε μεθάνιο, όπου παρατηρείται μια ραγδαία μείωση της απόδοσης της κυψελίδας, μέχρι τελικής απενεργοποίησης αυτής μετά από παρέλευση ~107 ωρών, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 10.13 και συγκεκριμένα στη φάση 3.

Η απόδοση της κυψελίδας καυσίμου ενδιάμεσων θερμοκρασιών στην πάροδο του χρόνου είναι δυνατόν να επηρεαστεί από διάφορους παράγοντες όπως είναι (α) η ικανότητα του οξειδίου του δημητρίου να ανάγεται, όταν το τροποποιημένο CeO_2 συνιστά υλικό της ανόδου, αλλά αποτελεί και το υλικό του στερεού ηλεκτρολύτη της κυψελίδας, (β) οι αλλαγές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας καθώς και του πορώδους λόγω της αργής πυροσυσσωμάτωσης της ανόδου, (γ) η αντίδραση της αλακλικής γαίας με το διοξείδιο του άνθρακα, (δ) η αλληλεπίδραση των φάσεων υπό τις συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας. Επίσης, σε μεγάλες διακυμάνσεις του δυναμικού του οξυγόνου, όπως συμβαίνει συνήθως στην τυπική λειτουργία κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, το τροποποιημένο CeO_2 είναι δυνατόν να υποστεί μηχανική αποσύνθεση[(72), (192), (193)].

Παρατηρούμε, λοιπόν, τη μονότονη υποβάθμιση της παραγωγικής ικανότητας της κυψελίδας σε ηλεκτρική ισχύ όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.13 φάση 3, η οποία συνοδεύεται από μια μονότονη μείωση της μετατροπής του μεθανίου (αύξηση της συγκέντρωσης μεθανίου στην έξοδο της κυψελίδας), Σχήμα 10.14 (α), η οποία υποδεικνύεται και από την έντονη μείωση της παραγωγής μονοξειδίου του άνθρακα από το σύστημα όπως αυτή παρουσιάζεται στο Σχήμα 10.14(γ). Αυτή η συνολική πτώση των παραμέτρων απόδοσης της κυψελίδας, με συνέπεια την τελική απενεργοποίησή της, είναι δυνατόν να οφείλεται σε δυο παράγοντες, τους οποίους και αναλύουμε στη συνέχεια.

Ο φορέας της ανόδου στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι το GDC. Είναι γνωστό ότι το GDC έχει την δυνατότητα αποθήκευσης O_2 με μεγαλύτερη ευχέρεια από τον φορέα YSZ. Είναι λοιπόν πιθανόν, κάτω από οξειδωτικές συνθήκες (φτωχό βιοαέριο), και λόγω της συγκράτησης υψηλής ποσότητας O_2 από την GDC, να ευνοείται η οξείδωση του Ni που είναι διεσπαρμένο στην GDC. Αξίζει εδώ να τονίσουμε ότι αν και έγιναν προσπάθειες επανα-ενεργοποίησης του ηλεκτροδίου μέσω αναγωγής του σε ατμόσφαιρα H_2, αυτές δεν καρποφόρησαν. Πολύ πιθανόν η εναλλαγή του ηλεκτροδίου μεταξύ οξειδωμένης και ανηγμένης κατάστασής του να είχε καταστροφικές συνέπειες σε αυτό (αποκόλληση, κονιορτοποίηση), όπως αναφέρεται και στην βιβλιογραφία(194).

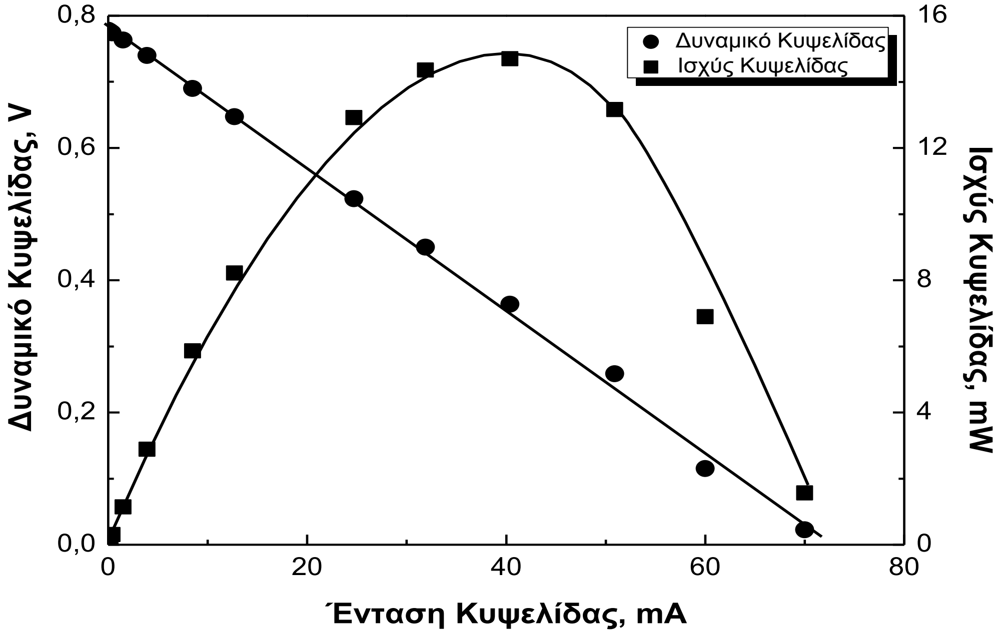
Μια άλλη πιθανή αιτία της καταστροφής της ανόδου Ni-GDC είναι η συμμετοχή του GDC ως καταλύτη στην αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του CH_4. Οι αντιδράσεις για αυτήν της την καταλυτική συνεισφορά περιγράφονται από τα παρακάτω βήματα(195).

$$CeO_2 + nCH_4 \rightarrow CeO_{2-n} + nCO + 2nH_2 \qquad [10.9]$$

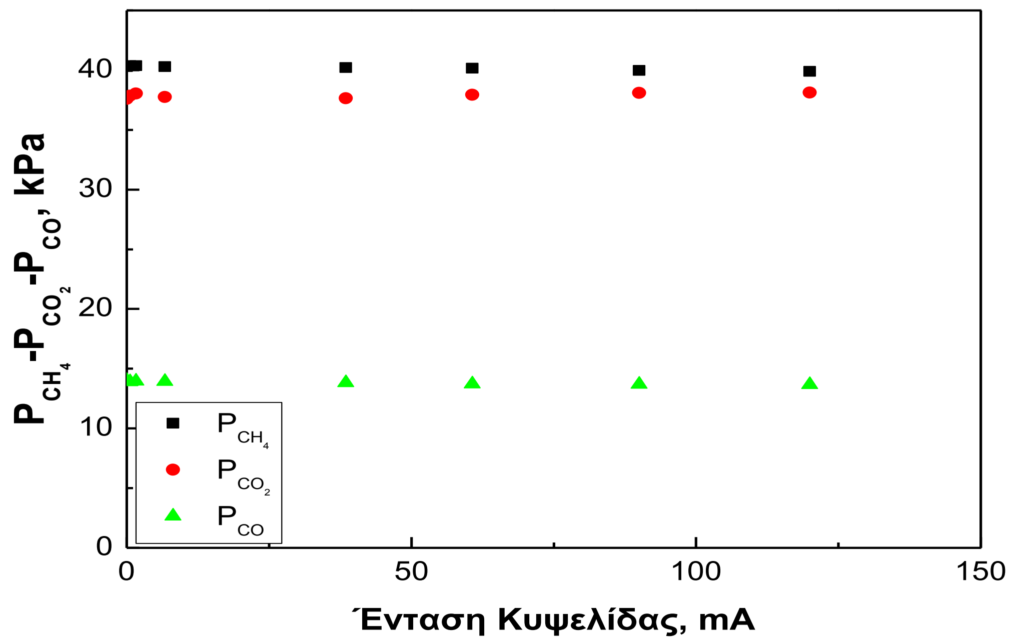
$$CeO_{2-n} + nCO_2 \rightarrow CeO_2 + nCO \qquad [10.10]$$

Μια τέτοια συμμετοχή του φορέα σε ένα, ως άνω, οξειδοαναγωγικό κύκλο (ιδιαίτερα σε υψηλές συγκεντρώσεις CO_2, αντίδραση 10.10), που συνοδεύεται αναπόφευκτα από χημική συστολή/διαστολή όγκου του φορέα, θα μπορούσε να έχει καταστροφικές συνέπειες στην μηχανική αντοχή και τη σύμφυση του ηλεκτροδίου πάνω στον στερεό ηλεκτρολύτη. Ένας από τους δύο ή και οι δυο παραπάνω παράγοντες είναι κατά πάσα πιθανότητα η αιτία της μόνιμης απενεργοποίησης της κυψελίδας ενδιαμέσων θερμοκρασιών με άνοδο Ni-GDC κατά την διαδικασία της απευθείας εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα.

Για την ισομοριακή τροφοδοσία στην κυψελίδα έχουμε τα παρακάτω αποτελέσματα:



Σχήμα 10.15.: Συμπεριφορά Τάσης-Ισχύος-Έντασης Κυψελίδας Καυσίμου Βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης CH_4 υπό ισομοριακή σύσταση βιοαερίου. Συνθήκες: $T=675^{\circ}C$, $F=60cm^3/min$, $P_{CH_4}/P_{CO_2}=49.6/49.60=1/1$. Επιφάνεια ανοδικού ηλεκτροδίου ~ 0.6 – 0.8cm^2.

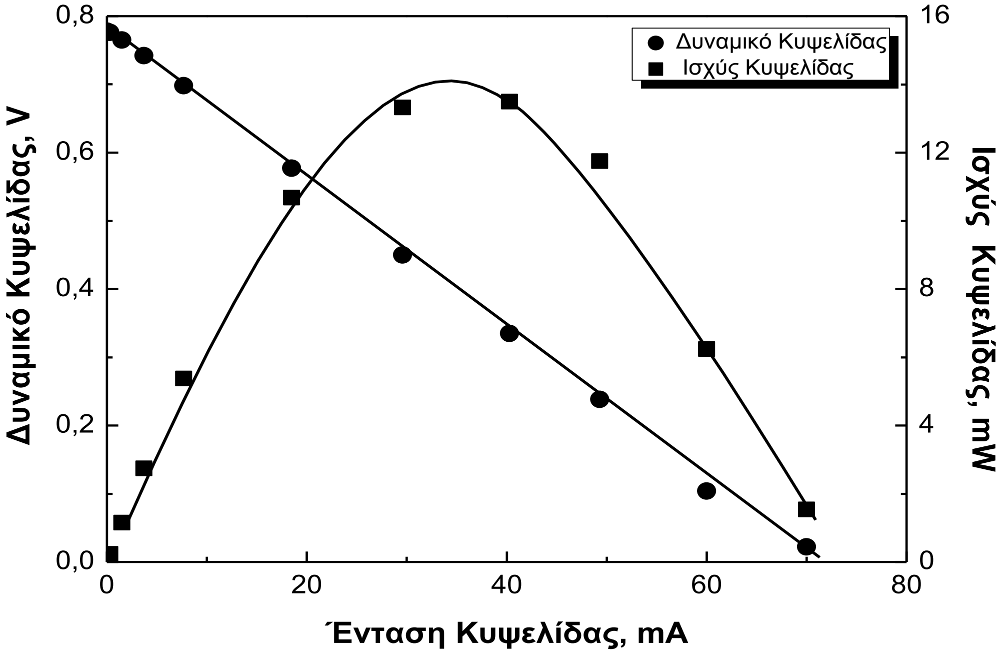


Σχήμα 10.16.: Μεταβολή της μερικής πίεσης των αερίων CH_4, CO_2 και CO συναρτήσει της έντασης του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης CH_4 υπό ισομοριακή σύσταση βιοαερίου. Συνθήκες: $T=675^{\circ}C$, $F=60cm^3/min$, $P_{CH_4}/P_{CO_2}=49.6/49.60=1/1$.

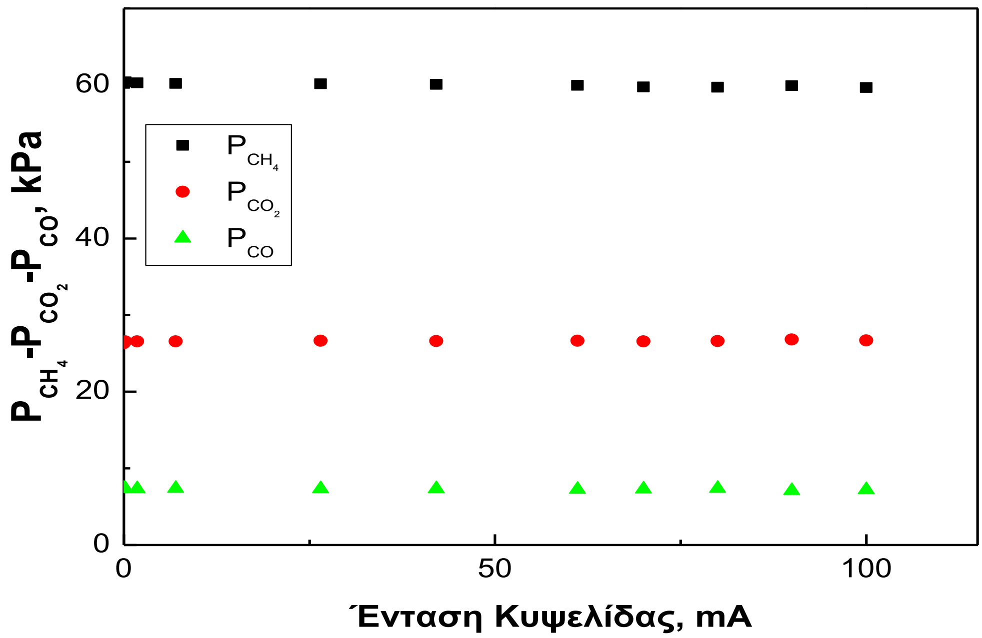
Στο Σχήμα 10.15 παρουσιάζεται το τυπικό διάγραμμα Τάσης-Ισχύος-Έντασης κυψελίδας καυσίμου βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης CH_4, υπό ισομοριακή σύσταση βιοαερίου, και ενώ η κυψελίδα είχε λειτουργήσει για χρονικό διάστημα ~197h σε αυτή την σύσταση. Η τιμή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (OCV) ήταν 0.778V, ενώ η μέγιστη τιμή της παραγόμενης ισχύος ήταν ~15mW, όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.15. Η καμπύλη της τάσης με την αύξηση του ρεύματος σε αυτή την τροφοδοσία βιοαερίου για την κυψελίδα ενδιάμεσης θερμοκρασίας παρουσιάζει μια ξεκάθαρα γραμμική συμπεριφορά, στοιχείο που υποδηλώνει πως η υπέρταση συγκέντρωσης είναι αμελητέα και επομένως οι αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου σε αυτή την κυψελίδα είναι ταχείες. Η ωμική υπέρταση δεν είναι μεγάλη, αφού η κλίση του γραμμικού κομματιού της καμπύλης τάσης-έντασης (V – I) σε ενδιάμεσες τιμές ρεύματος, είναι μικρή.

Στο Σχήμα 10.16 απεικονίζεται η μεταβολή της μερικής πίεσης των αερίων CH_4, CO_2 και CO συναρτήσει της έντασης του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες απευθείας εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης υπό ισομοριακή σύσταση βιοαερίου. Η μη μεταβολή των συγκεντρώσεων των αερίων CH_4, CO_2 και CO στην έξοδο της κυψελίδας, κατά συνέπεια και η μη μεταβολή των σχετικών μετατροπών των αντιδρώντων, CH_4 και CO_2, προς παραγωγή του προϊόντος, CO, συναρτήσει της έντασης του ρεύματος της κυψελίδας υποδεικνύει ότι το παραγόμενο ρεύμα σχετίζεται κατά ελάσσονα τρόπο με τις αντιδράσεις ηλεκτροξείδωσης του C και του CO. Επομένως, αυτό θα συνεπάγεται πως το παραγόμενο ρεύμα θα προέρχεται κατά μείζονα τρόπο από την αντίδραση ηλεκτροξείδωσης του H_2. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται πως το σύστημα παράγει υδρογόνο ως παραπροϊόν, που όμως αποτελεί και εξαιρετικό καύσιμο για την κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη.

Για σύσταση βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο τα αποτελέσματα της κυψελίδας είναι τα εξής:



Σχήμα 10.17.: Συμπεριφορά Τάσης-Ισχύος-Έντασης Κυψελίδας Καυσίμου Βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης CH_4 υπό σύσταση βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο. Συνθήκες: T=675°C, F=60cm^3/min, P_{CH_4}/P_{CO_2}=67.69/32.80~2/1. Επιφάνεια ανοδικού ηλεκτροδίου ~ 0.6 – 0.8cm^2.

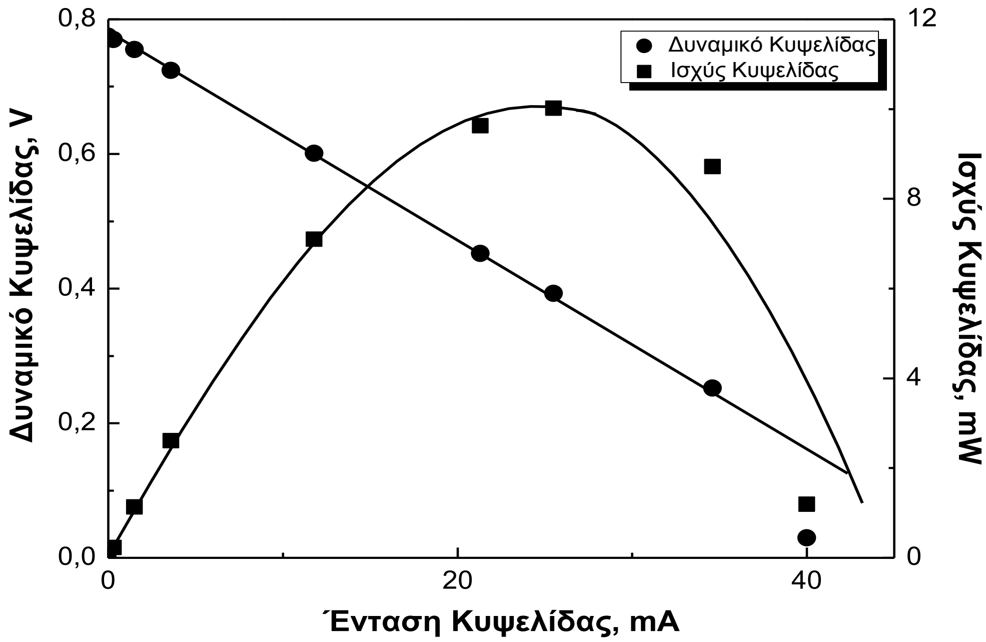


Σχήμα 10.18.: Μεταβολή της μερικής πίεσης των αερίων CH_4, CO_2 και CO συναρτήσει της έντασης του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης CH_4 υπό σύσταση βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο. Συνθήκες: T=675°C, F=60cm^3/min, P_{CH_4}/P_{CO_2}=67.69/32.80~2/1.

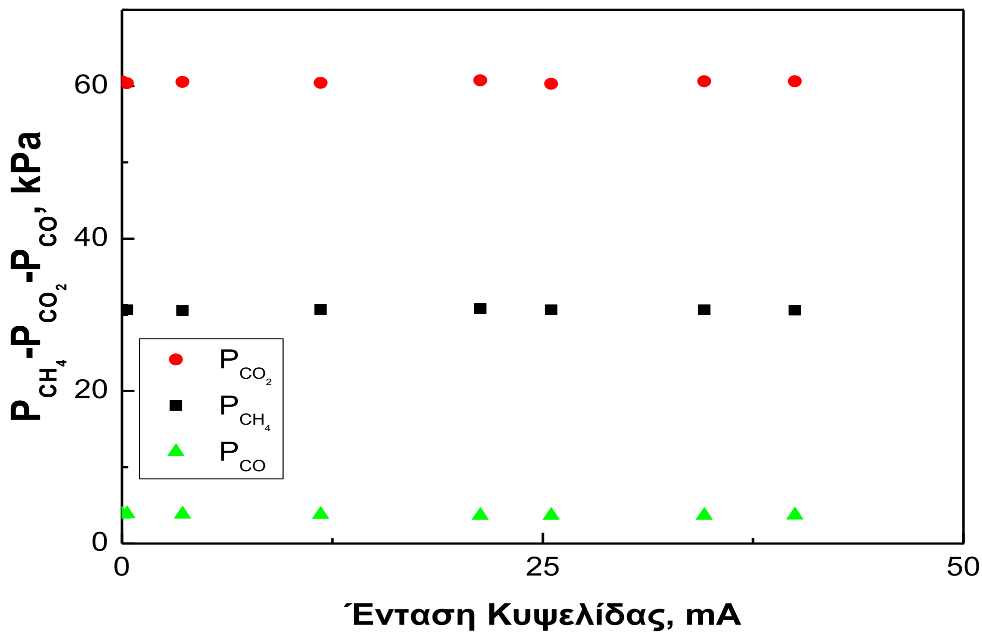
Στο Σχήμα 10.17 παρουσιάζεται το τυπικό διάγραμμα Τάσης-Ισχύος-Έντασης Κυψελίδας Καυσίμου Βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης CH_4, υπό σύσταση βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο και ενώ η κυψελίδα είχε λειτουργήσει για χρονικό διάστημα ~197h σε αυτή την σύσταση. Η τιμή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (OCV) ήταν 0.778V, ενώ η μέγιστη τιμή της παραγόμενης ισχύος ήταν ~14mW, όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.17. Η καμπύλη της τάσης με την αύξηση του ρεύματος της κυψελίδας σε αυτή την τροφοδοσία βιοαερίου για την κυψελίδα ενδιάμεσης θερμοκρασίας παρουσιάζει μια ξεκάθαρα γραμμική συμπεριφορά. Αυτή η γραμμική συμπεριφορά φανερώνει πως δεν υπάρχει ο όρος της υπέρτασης συγκέντρωσης και επομένως οι αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου επιτελούνται ταχέως στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Η ωμική υπέρταση είναι μικρή, αφού η κλίση του γραμμικού κομματιού της καμπύλης τάσης-έντασης σε ενδιάμεσες τιμές ρεύματος είναι μικρή.

Από το Σχήμα 10.18 παρατηρούμε τη μεταβολή των μερικών πιέσεων των αερίων αντιδρώντων, CH_4, CO_2, και του παραγόμενου CO που παράγεται από το σύστημα, κατά την αντίδραση εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης υπό σύσταση βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο (αναγωγική σύσταση βιοαερίου), συναρτήσει της έντασης του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας. Σε αυτό αντιλαμβανόμαστε πως δεν υπάρχει κάποια διαφοροποίηση των τιμών των μερικών αυτών πιέσεων, ούτε διαφοροποίηση της μορφής που ακολουθούν τα αποτελέσματα αυτών ως προς την αύξηση του ρεύματος της κυψελίδας. Αυτό σημαίνει, όπως και στην περίπτωση των αντίστοιχων αποτελεσμάτων για την κυψελίδα βιοαερίου υψηλών θερμοκρασιών, πως αφού η αύξηση του ρεύματος δεν επηρεάζει τις τιμές των μερικών πιέσεων των αερίων CH_4, CO_2, δηλαδή των σχετικών μετατροπών των αντιδρώντων, CH_4 και CO_2, καθώς και την μερική πίεση του παραγόμενου CO, το αυθόρμητα αντλούμενο ρεύμα της κυψελίδας είναι άμεσα, κυρίαρχα εξαρτώμενο από την αντίδραση ηλεκτροξείδωσης του υδρογόνου, παρά από οποιαδήποτε άλλη αντίδραση μεταφοράς φορτίου που συμβαίνει στο σύστημα και είναι υπεύθυνη για την παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας.

Για την τροφοδοσία φτωχού σε μεθάνιο βιοαερίου έχουμε τα παρακάτω αποτελέσματα:



Σχήμα 10.19.: Συμπεριφορά Τάσης-Ισχύος-Έντασης Κυψελίδας Καυσίμου Βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης CH_4 υπό σύσταση φτωχού σε μεθάνιο βιοαερίου. Συνθήκες: T=675°C, F=60cm^3/min, P_{CH_4}/P_{CO_2}=32.80/64,93~1/2. Επιφάνεια ανοδικού ηλεκτροδίου ~ 0.6 – 0.8cm^2.



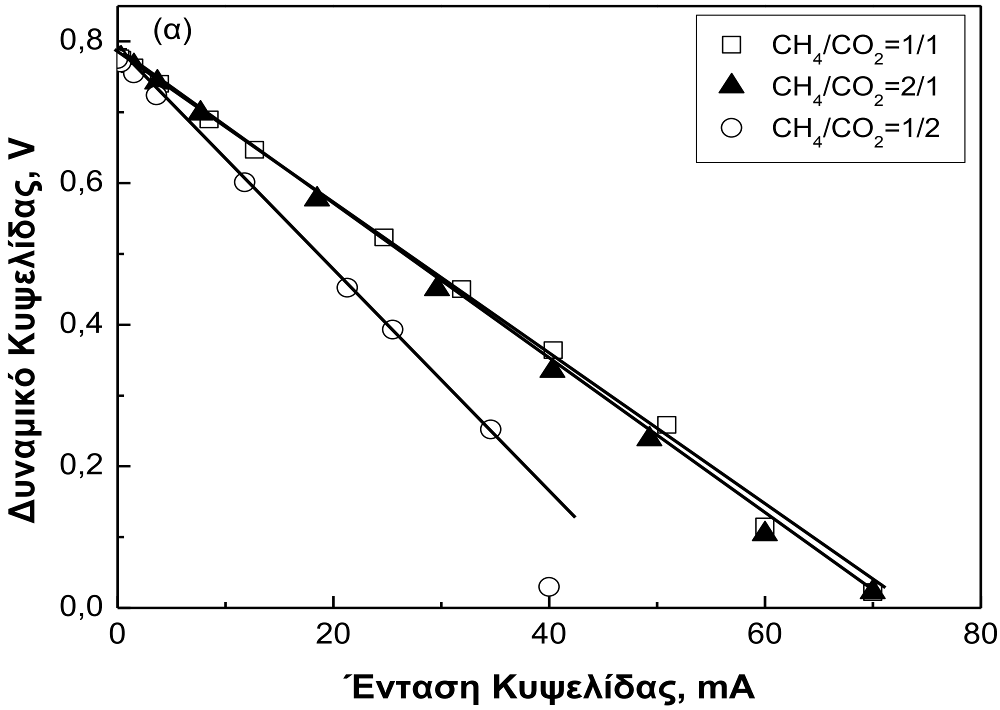
Σχήμα 10.20.: Μεταβολή της μερικής πίεσης των αερίων CH_4, CO_2 και CO συναρτήσει της έντασης του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης CH_4 υπό σύσταση φτωχού σε μεθάνιο βιοαερίου. Συνθήκες: T=675°C, F=60cm^3/min, P_{CH_4}/P_{CO_2}=32.80/64,93~1/2.

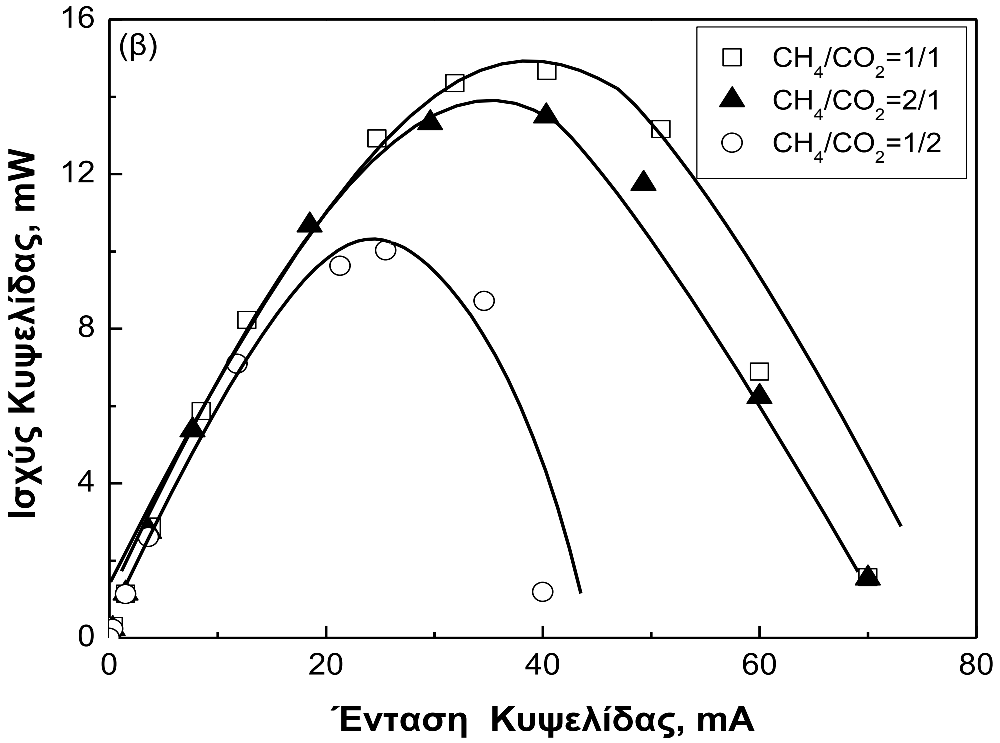
Στο Σχήμα 10.19 παρουσιάζεται το τυπικό διάγραμμα Τάσης-Ισχύος-Έντασης κυψελίδας καυσίμου βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης CH_4, υπό σύσταση φτωχού βιοαερίου σε μεθάνιο (οξειδωτική σύσταση βιοαερίου) και ενώ η κυψελίδα είχε λειτουργήσει για συνολικό χρονικό διάστημα ~400h σε ισομοριακή σύσταση βιοαερίου (~200h) και σύσταση βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο (~200h). Η τιμή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (OCV) ήταν 0.775V, ενώ η μέγιστη τιμή της παραγόμενης ισχύος ήταν ~10mW, όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.19. Η κυψελίδα παρουσιάζει μόνο ωμική υπέρταση, αφού στο διάγραμμα τάσης-έντασης η καμπύλη δεν παρουσιάζει εκθετική μείωση της τάσης με την αύξηση του ρεύματος. Η ωμική υπέρταση είναι παρόμοια (ελαφρώς μεγαλύτερη) με εκείνη των συστάσεων ισομοριακής και βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο.

Στο Σχήμα 10.20 παρουσιάζεται η μεταβολή της μερικής πίεσης των αερίων CH_4, CO_2 και του παραγόμενου αερίου CO συναρτήσει της έντασης του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης υπό σύσταση φτωχού σε μεθάνιο βιοαερίου (οξειδωτική σύσταση βιοαερίου). Και σε αυτήν την τροφοδοσία δεν παρατηρείται κάποια μεταβολή των τιμών των μερικών πιέσεων των αερίων CH_4, CO_2 και CO στην έξοδο της κυψελίδας με το αυξανόμενο ρεύμα. Η σταθερότητα αυτή είναι αποτέλεσμα της ισχυρής εξάρτησης του ηλεκτροχημικά, αυθόρμητα αντλούμενου ρεύματος από την ηλεκτροχημική οξείδωση του αερίου υδρογόνου που παράγεται από το σύστημα υπό τις μελετώμενες αυτές συνθήκες μέσα στην κυψελίδα.

Ανάλογα αποτελέσματα τάσης-έντασης-ισχύος με την κυψελίδα βιοαερίου υψηλών θερμοκρασιών επέδειξε και η κυψελίδα βιοαερίου ενδιαμέσων θερμοκρασιών, τα οποία συγκεντρωτικά παρουσιάζονται στο Σχήμα 10.21. Σημειώνουμε πως οι καμπύλες ισχύος-έντασης και τάσης-έντασης σχηματίζονται από τα αποτελέσματα που λάβαμε μετά από λειτουργία της κυψελίδας ενδιάμεσων θερμοκρασιών στην ισομοριακή σύσταση για ~197h και στην σύσταση βιοαερίου πλούσιου σε CH_4 για ~197h, ενώ για την σύσταση φτωχού βιοαερίου σε CH_4 κατά την έναρξη σε αυτή την τροφοδοσία, δηλαδή αφού η κυψελίδα είχε λειτουργήσει συνολικά ~400h στις άλλες δυο συστάσεις (ισομοριακή και αναγωγική).

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα Τάσης-Έντασης και Ισχύος-Έντασης για τις τρεις συστάσεις βιοαερίου.





Σχήμα 10.21.: Συμπεριφορά (α) Τάσης-Έντασης, (β) Ισχύος-Έντασης Κυψελίδας Καυσίμου Βιοαερίου ενδιάμεσων θερμοκρασιών υπό συνθήκες εσωτερικής ξηρής CH_4 αναμόρφωσης σε τρεις διαφορετικές συστάσεις βιοαερίου. Συνθήκες: T=675°C, F=60cm^3/min, P_{CH_4}/P_{CO_2}=49.6/49.60=1/1, P_{CH_4}/P_{CO_2}=67.69/32.80~2/1, P_{CH_4}/P_{CO_2}=32.80/64.93=1/2.Επιφάνεια ανοδικού ηλεκτροδίου ~ 0.6 – 0.8cm^2.

Από τις καμπύλες τάσης-έντασης (Σχήμα 10.21(α)) φαίνεται πως η διαφοροποίηση της σύστασης του βιοαερίου επηρεάζει σημαντικά και την ωμική υπέρταση κατά περίπτωση. Το γεγονός αυτό είναι σαφής ένδειξη της διαφοροποίησης της χημικής κατάστασης της ανόδου συναρτήσει της σύστασης του βιοαερίου, στοιχείο που υποδηλώνει συμμετοχή του φορέα GDC της ανόδου στην αντίδραση, η οποία μπορεί να τροποποιεί τόσο την οξειδωτική κατάσταση του Ni, όσο και την ιοντική αγωγιμότητα της ανόδου, με επακόλουθες αλλαγές της συνολικής αγωγιμότητάς της. Η απουσία υπέρτασης ενεργοποίησης φανερώνει πως τα ηλεκτρόδια που παρασκευάσαμε επιτελούν με ταχείς ρυθμούς και με μεγάλη ευχέρεια τις ηλεκτροχημικές ημι-αντιδράσεις που είναι υπεύθυνες για την μεταφορά φορτίου και συνεπώς την παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας και κατά συνέπεια και την απόδοση της κυψελίδας.

Επίσης, στις καμπύλες τάσης-έντασης (Σχήμα 10.21(α)) παρατηρούμε την μείωση της τιμής του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (OCV) ~0.8V στους 675°C σε σχέση με την τιμή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος για τις κυψελίδες με στερεό ηλεκτρολύτη το YSZ στους 875°C. Αυτή η μείωση οφείλεται στο γεγονός ότι σε χαμηλές τιμές μερικής πιέσεως οξυγόνου, το οξείδιο του δημητρίου επιδεικνύει μικτή αγωγιμότητα, δηλαδή παρουσιάζει και ιοντική αλλά και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, ως αποτέλεσμα της αναγωγής του Ce^{4+} σε Ce^{3+}. Επομένως, η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του τροποποιημένου οξειδίου του δημητρίου ελαττώνει την τιμή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος και κατά συνέπεια και την απόδοση της κυψελίδας καυσίμου. Επίσης, είναι γνωστό πως τιμή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (OCV) για τον στερεό ηλεκτρολύτη GDC μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας το οποίο είναι αποτέλεσμα ακριβώς αυτής της μικτής αγωγιμότητάς του(196). Έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία για στερεό ηλεκτρολύτη GDC με πάχος 12μm ότι η τιμή δυναμικού ανοικτού κυκλώματος είναι 0.85V στους 600°C(197). Η θεωρητική τιμή δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (OCV) είναι 1.14 V στους 500°C με καύσιμο 3 vol.% H_2O-H_2 και αέρα ως οξειδωτικό.

Σημειώνουμε στο σημείο αυτό πως η τιμή του ανοικτού δυναμικού (OCV) μπορεί να επηρεαστεί από παράγοντες όπως η θερμοκρασία λειτουργίας, οι ιδιότητες του στερεού ηλεκτρολύτη, για παράδειγμα το πάχος του ηλεκτρολύτη καθώς και το πόσο συμπαγής είναι αυτός, οι αντιστάσεις λόγω υπερτάσεων, η φύση και το υλικό των ηλεκτροδίων, η σύσταση του αερίου καυσίμου και η μερική πίεση του οξυγόνου στο αέριο καύσιμο (ειδικά στην περίπτωση στερεών ηλεκτρολυτών βασισμένων στο οξείδιο του δημητρίου με μικτή ιοντική και ηλεκτρονική αγωγιμότητα) και οι υποβαθμισμένες μηχανικές ιδιότητες της κυψελίδας. Επίδραση στην τιμή του ανοικτού δυναμικού (OCV) παρατηρείται και εξαιτίας της γεωμετρικής επιφάνειας της κυψελίδας καυσίμου[(193)].

Στο Σχήμα 10.21(β) παρουσιάζονται οι τιμές μέγιστης παραγόμενης ισχύος σε θερμοκρασία 675°C για τις τρεις συστάσεις του βιοαερίου μετά από λειτουργία της κυψελίδας, όπως αυτή που αναλύσαμε και παραπάνω. Η μέγιστη παραγόμενη ισχύς για την ισομοριακή τροφοδοσία βιοαερίου είναι 15mW, για σύσταση βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο (αναγωγικό μίγμα βιοαερίου) είναι 14mW, ενώ για τη σύσταση φτωχού σε μεθάνιο βιοαερίου (οξειδωτικό μίγμα βιοαερίου) η παραγόμενη ισχύς έχει τιμή 10mW.

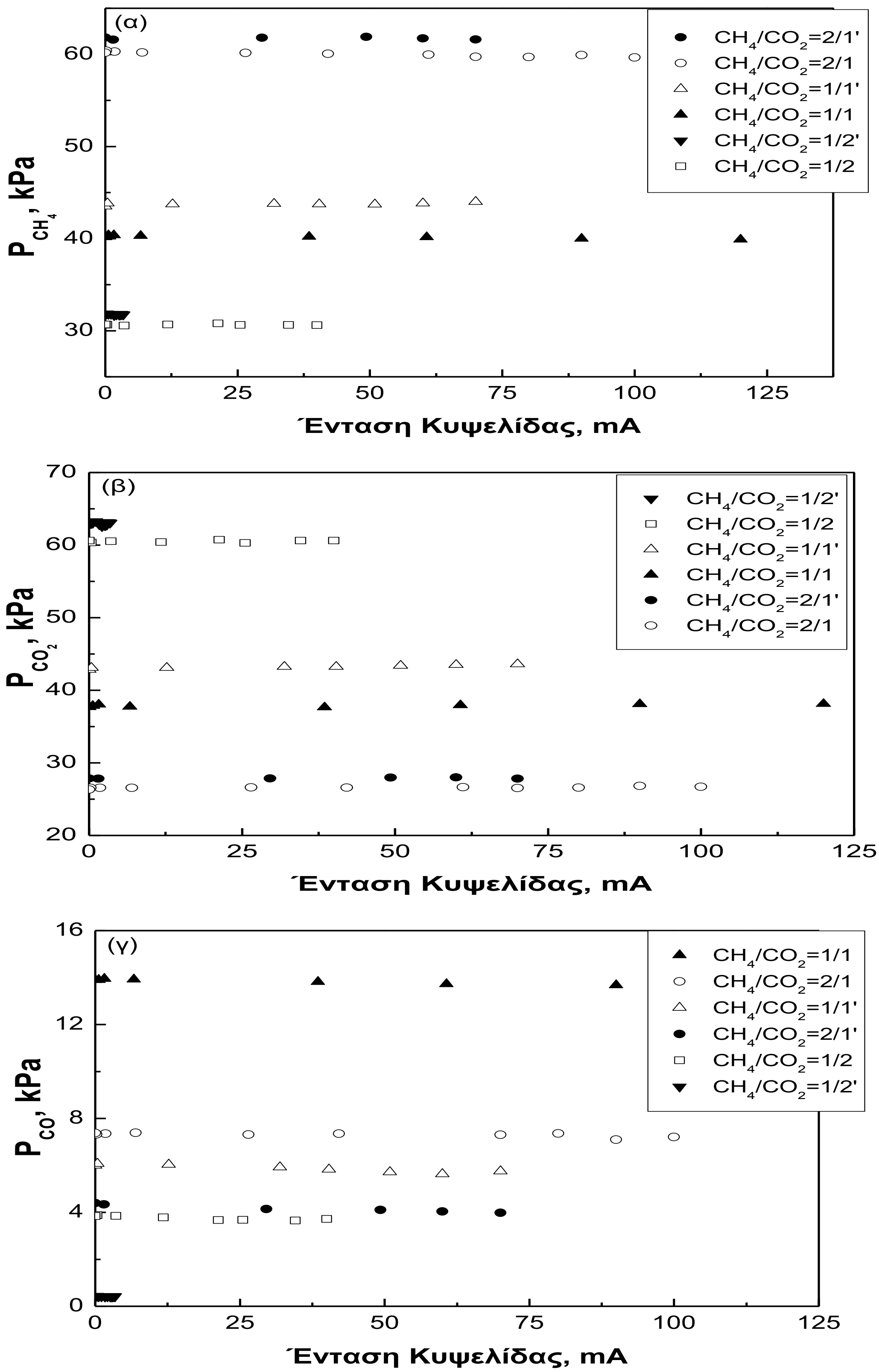
Η μεγιστοποίηση της απόδοσης ισχύος στην περίπτωση βιοαερίου ισομοριακής σύστασης είναι κάτι που αναμενόταν, εφόσον στην σύσταση αυτή μεγιστοποιείται και ο ρυθμός της αντίδρασης εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου, όπως έδειξαν και τα κινητικά αποτελέσματα της διδακτορικής διατριβής της Γ. Γούλα[(198)]. Αυτό μπορεί πιθανόν να εξηγηθεί από το γεγονός ότι το ανοδικό ηλεκτρόδιο εκτίθεται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις CO και H_2 για να προχωρήσει με μεγαλύτερη ευχέρεια στις παρούσες συνθήκες κλειστού κυκλώματος στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, που είναι υπεύθυνες για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Η απουσία της υπέρτασης ενεργοποίησης υποδεικνύει ότι οι επιθυμητές ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου είναι γρήγορες και πραγματοποιούνται με μεγάλη ευχέρεια πάνω στα ανοδικά και καθοδικά υλικά που χρησιμοποιήσαμε για την κατασκευή της κυψελίδας στη θερμοκρασία που εξετάσαμε. Αντίστοιχα, φαίνεται ότι δεν υφίστανται περιορισμοί μεταφοράς μάζας ή διάχυσης στους πόρους της ανόδου, ώστε να δημιουργήσουν υπέρταση συγκέντρωσης. Οι παρατηρήσεις αυτές δείχνουν καθαρά ότι η λειτουργία και η απόδοση της κυψελίδας σε παραγόμενη ηλεκτρική ισχύ μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά μέσω απλών διαδικασιών και συγκεκριμένα με μείωση του πάχους του στερεού ηλεκτρολύτη ή με κάποια περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψελίδας. Και οι δυο αυτοί τρόποι βελτίωσης οδηγούν στην μείωση της ωμικής αντίστασης της κυψελίδας ενδιάμεσων θερμοκρασιών.

10.2.4. Αποτελέσματα πριν και μετά από τη λειτουργία σε κάθε σύσταση τροφοδοσίας βιοαερίου

Στη συνέχεια παρουσιάζονται διαγράμματα της εξάρτησης των μερικών πιέσεων των τριών αερίων μεθανίου, διοξειδίου του άνθρακα και μονοξειδίου του άνθρακα με την αύξηση του διαρρέοντος ρεύματος της κυψελίδας στην αρχή λειτουργιάς στην κάθε τροφοδοσία και στο τέλος λειτουργίας σε αυτή. Στο Σχήμα 10.22 παρουσιάζονται οι τιμές των μερικών πιέσεων των αερίων CH_4,CO_2 και CO σε σχέση με το διαρρέον ρεύμα, για τις εξής συστάσεις τροφοδοσίας και τους αντίστοιχους χρόνους λειτουργίας σε αυτές:

- ✓ Ισομοριακή *(καμπύλη CH_4/CO_2=1/1)*
- ✓ Πλούσιου σε μεθάνιο βιοαερίου *(καμπύλη CH_4/CO_2=2/1)* μετά από την λειτουργία σε: ισομοριακό μίγμα για 197h
- ✓ Ισομοριακή *(καμπύλη CH_4/CO_2=1/1΄)* μετά από την λειτουργία σε: ισομοριακό μίγμα για 197h και σε μίγμα βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο για 197h
- ✓ Πλούσιου σε μεθάνιο βιοαερίου *(καμπύλη CH_4/CO_2=2/1΄)* μετά από την λειτουργία σε: ισομοριακό μίγμα για 197h, μίγμα βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο 197h και σύσταση *CH_4/CO_2=1/1΄*
- ✓ Φτωχού σε μεθάνιο βιοαερίου *(καμπύλη C_{H4}/C_{O2}=1/2)* μετά από την λειτουργία σε: ισομοριακό μίγμα για 197h, μίγμα βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο 197h και συστάσεις *C_{H4}/C_{O2}=1/1΄* και *C_{H4}/C_{O2}=2/1΄*
- ✓ Φτωχού σε μεθάνιο βιοαερίου *(καμπύλη CH_4/CO_2=1/2΄)* μετά από την λειτουργία σε: ισομοριακό αρχικά μίγμα για 197h, μίγμα βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο για τις επόμενες 197h και μίγμα βιοαερίου φτωχού σε μεθάνιο για ακόμη 107h.

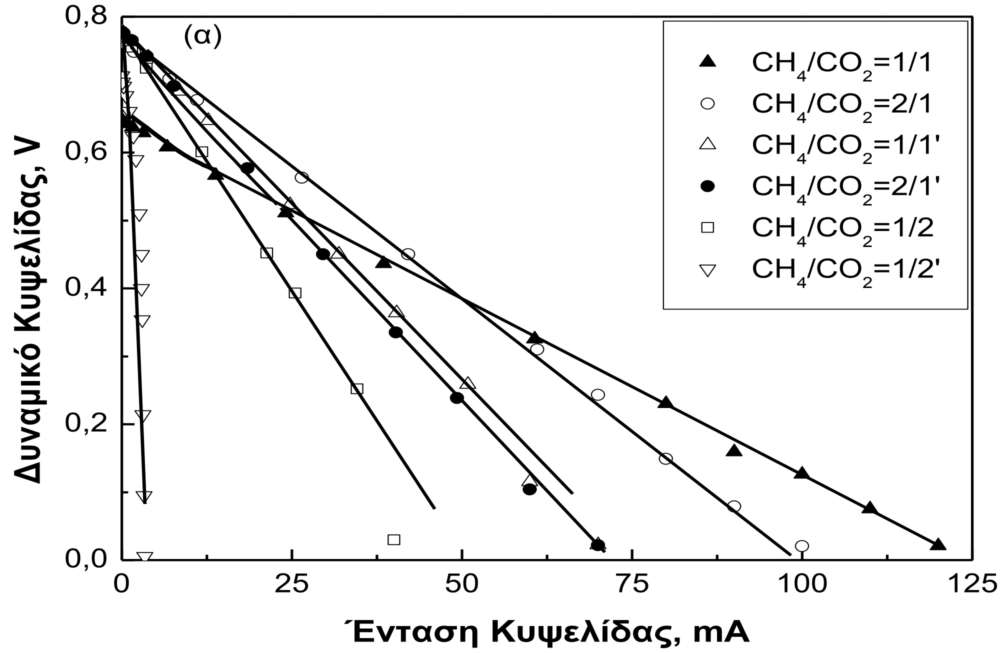


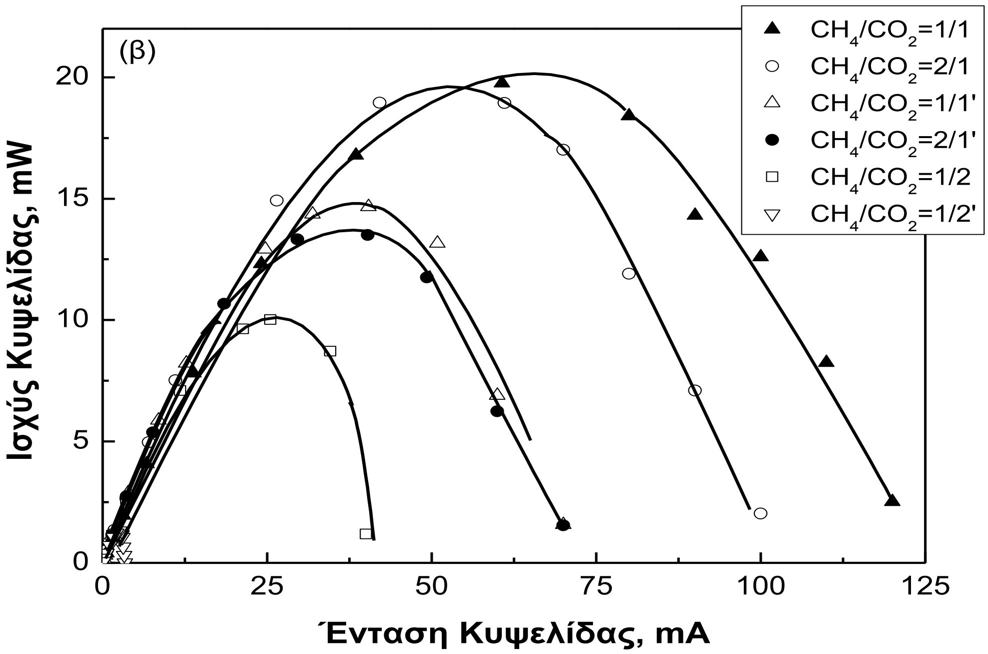
Σχήμα 10.22.: Μεταβολή της μερικής πίεσης (α) του CH_4, (β) του CO_2 και (γ) του CO συναρτήσει της έντασης κυψελίδας καυσίμου βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας υπό συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης CH_4 στις τρεις συστάσεις βιοαερίου στην αρχή και στο τέλος της λειτουργίας στην κάθε σύσταση. Συνθήκες: $T=675^{\circ}C$, $F=60cm^3/min$, $P_{CH_4}/P_{CO_2}=49.6/49.60=1/1$, $P_{CH_4}/P_{CO_2}=67.69/32.80\sim2/1$, $P_{CH_4}/P_{CO_2}=32.80/64.93=1/2$.

Στο Σχήμα 10.22 παρουσιάζεται η μεταβολή της μερικής πίεσης του CH_4, του CO_2 και του CO καθώς μεταβάλλεται η ένταση του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου υψηλής θερμοκρασίας υπό συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης CH_4 σε ισομοριακή σύσταση, σύσταση βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο και σύσταση φτωχού σε μεθάνιο βιοαερίου στην αρχή λειτουργίας της κυψελίδας στην κάθε σύσταση και μετά από αυτή τη λειτουργία στην κάθε σύσταση, όπως διεξοδικά αναλύθηκε παραπάνω. Στο Σχήμα 10.22 παρατηρούμε ότι η μερική πίεση του μεθανίου και του διοξειδίου του άνθρακα σε συνάρτηση με την αύξηση του διαρρέοντος ρεύματος και για τις τρεις συστάσεις μετά από λειτουργία της κυψελίδας στην κάθε τροφοδοσία, είναι σταθερά λίγο μεγαλύτερη από την αντίστοιχη τιμή στην αρχή της λειτουργίας στην κάθε σύσταση. Αυτό οφείλεται στην δυσκολία που αντιμετωπίζει το σύστημα να καταναλώσει το παρεχόμενο μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα μέσω της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του CH_4. Αιτία αυτής της μειωμένης απόδοσης της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του CH_4, και της μείωσης της απόδοσης της κυψελίδας, πιθανά να είναι η δέσμευση των ενεργών κέντρων της ανόδου από μόρια άνθρακα που δεν είναι αρκετά για να απενεργοποιήσουν την κυψελίδα, αλλά που παρόλα αυτά δυσχεραίνουν την ταχεία επίτευξη των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.

Στα Σχήμα 10.22 (γ) που αφορά στην μερική πίεση του CO στις συστάσεις και στους αντίστοιχους χρόνους λειτουργίας, όπως αυτές αναλύθηκαν διεξοδικά παραπάνω, παρατηρούμε την σταθερή μείωση της τιμής της μερικής πίεσης του παραγόμενου CO σε συνάρτηση με την αύξηση του διαρρέοντος ρεύματος της κυψελίδας βιοαερίου ενδιάμεσων θερμοκρασιών σε όλες τις συστάσεις μετά από τον αντίστοιχο χρόνο λειτουργίας στην κάθε σύσταση. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με το Σχήμα 10.22, αφού η μειούμενη μετατροπή των αντιδρώντων, CH_4 και CO_2, μέσω της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του CH_4 είναι αναμενόμενο να μην παράγει και μεγάλη ποσότητα CO. Εφόσον δεν αγγίζει την βέλτιστη τιμή της απόδοσης η αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του CH_4 στην κυψελίδα που μελετάμε, όπως αυτή που διαπιστώσαμε στην αρχή της λειτουργίας της κυψελίδας και για τις τρεις συστάσεις, αυτό συνεπάγεται και μείωση της μέγιστης δυνατής παραγόμενης ποσότητας CO από την κυψελίδα αυτή μετά από την μακρόχρονη λειτουργία της.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα Τάσης-Έντασης και Ισχύος-Έντασης για τις τρεις συστάσεις βιοαερίου, που αφορούν στην αρχή και στο πέρας της λειτουργίας στην κάθε σύσταση.





Σχήμα 10.23.: Συμπεριφορά (α) Τάσης-Έντασης, (β) Ισχύος-Έντασης Κυψελίδας Βιοαερίου ενδιάμεσων θερμοκρασιών υπό συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης CH_4 στις τρεις συστάσεις τροφοδοσίας βιοαερίου στην αρχή και στο πέρας λειτουργίας στην κάθε σύσταση. Συνθήκες : T=675°C, F=60cm^3/min, P_{CH_4}/P_{CO_2}=49.6/49.60=1/1, P_{CH_4}/P_{CO_2}=67.69/32.80~2/1, P_{CH_4}/P_{CO_2}=32.80/64.93=1/2. Επιφάνεια ανοδικού ηλεκτροδίου ~ 0.6 – 0.8cm^2.

Στο Σχήμα 10.23(α) παρουσιάζονται οι καμπύλες τάσης-έντασης στην αρχή της λειτουργίας και μετά από λειτουργία της κυψελίδας για ~200h στην κάθε σύσταση, όπως αναλύθηκε διεξοδικά και παραπάνω. Είναι φανερή η αύξηση της εσωτερικής υπέρτασης της κυψελίδας στην κάθε σύσταση μετά από την λειτουργία της κυψελίδας σε αυτή τη σύσταση για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα, κάτι που αναμενόταν και με βάση την ανάλυση των τιμών των μερικών πιέσεων που αφορούν στα αντιδρώντα (CH_4 και CO_2) και στο παραγόμενο CO με την αύξηση ρεύματος της κυψελίδας.

Επίσης, παρατηρείται μια μικρή αύξηση της τιμής του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (OCV) για τις τιμές που αφορούν στην λειτουργία της κυψελίδας μετά από ~200h στην κάθε σύσταση, με εξαίρεση να αποτελεί η σύσταση μίγματος βιοαερίου φτωχού σε μεθάνιο, όπου εκεί η τιμή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος μετά την λειτουργία της κυψελίδας μειώνεται. Η παρατήρηση για την μείωση της τιμής του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος στην σύσταση βιοαερίου φτωχού σε μεθάνιο μετά από την λειτουργία για ~107h σε αυτή την σύσταση αποδίδεται στην υποβάθμιση των συνολικών παραμέτρων λειτουργίας της κυψελίδας, αφού η κυψελίδα είχε πλέον και ουσιαστικά απενεργοποιηθεί, όπως παρατηρήθηκε και στη φάση 3 του Σχήματος 10.13, της παραγόμενης ισχύος με το χρόνο.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η κυψελίδα βιοαερίου ενδιάμεσων θερμοκρασιών που μελετήσαμε προεπεξεργάστηκε για μεγάλο χρονικό διάστημα με παροχή αερίου H_2 για την in-situ μετατροπή του NiO της ανόδου σε Ni. Συγκεκριμένα, διερχόταν μέσα από τον αντιδραστήρα της κυψελίδας καυσίμου αέριο H_2 με σύσταση H_2 30%/He και συνολική παροχή 50 cm^3/min, από αρχική θερμοκρασία περιβάλλοντος έως ότου η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα της κυψελίδας φθάσει στους 675°C, ενώ η χρονική διάρκεια της αυτής της διαδικασίας αναγωγής ήταν ~3h. Όμως, όπως είναι γνωστό από την βιβλιογραφία, και αναλύθηκε και παραπάνω, σε αναγωγικές συνθήκες αυξάνεται η ηλεκτρονική αγωγιμότητα των τροποποιημένων υλικών του CeO_2. Έτσι, το CeO_2 παρουσιάζει μικτή ιοντική και ηλεκτρονική αγωγιμότητα σε αναγωγικό περιβάλλον, με αποτέλεσμα την μείωση της μετρούμενης τιμής του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (OCV), από την αντίστοιχη θεωρητικά υπολογιζόμενη τιμή του με βάση την εξίσωση του Nernst.

Για το λόγο αυτό, η τιμή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (OCV) στην ισομοριακή σύσταση είναι σημαντικά μικρότερη στην αρχή της λειτουργίας της κυψελίδας, 0.648V, και αυξάνεται στην τιμή των 0.776V, μετά από λειτουργία ~200h στην ισομοριακή σύσταση (Σχήμα 10.23(α)). Αυτή η αύξηση της τιμής του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος, πιθανά να οφείλεται στην αλληλεπίδραση του CO_2 με το τροποποιημένο CeO_2 του υποστρώματος της ανόδου, στις πειραματικές αυτές συνθήκες. Το αποτέλεσμα αυτής της αλληλεπίδρασης είναι το τροποποιημένο CeO_2 να καθίσταται σε πιο οξειδωτική κατάσταση (Ce^{4+} σε μεγαλύτερο ποσοστό), αφού το CeO_2 δεν έχει δυνατότητα να αναχθεί επιπλέον, με συνέπεια το Ce^{4+} να μην μετατρέπεται σε Ce^{3+}, και να μειώνεται έτσι η μικτή αγωγιμότητά του και τελικά να συμπεριφέρεται εξολοκλήρου ως ιοντικός αγωγός. Έτσι, η τιμή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος αυξάνει αφού ένα ποσοστό του Ce^{3+} θα επανά-οξειδώνεται σε Ce^{4+}.

Αντίθετα, η εσωτερική υπέρταση της κυψελίδας στην αρχή της λειτουργίας στην ισομοριακή σύσταση είναι αρκετά μικρότερη, από ότι στο τέλος της λειτουργίας σε αυτή τη σύσταση, όπως γίνεται φανερό στο Σχήμα 10.23(α). Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως το τροποποιημένο CeO_2 εκτός του ότι είναι ο στερεός ηλεκτρολύτης στην κυψελίδα (GDC), αποτελεί και τον φορέα του ανοδικού ηλεκτροδίου (Ni/GDC), όπου μεταβάλλοντας την ισορροπία οξειδοαναγωγής ($Ce^{4+} \leftrightarrow Ce^{3+}$) μεταβάλλεται και ο όγκος του GDC. Αυτή η χημική διαστολή του όγκου του GDC στο ανοδικό ηλεκτρόδιο πιθανά να έχει ως συνέπεια την υποβάθμιση της σύμφυσης του ηλεκτροδίου με τον στερεό ηλεκτρολύτη (πιθανή μείωση της διεπιφάνειας τους). Εξαιτίας, αυτής της μεταβολής από την ανηγμένη στην οξειδωμένη κατάσταση, η κυψελίδα υπέστη κάποια μηχανική αποσύνθεση και δεν επιτελεί τόσο εύκολα και γοργά της ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στην τριεπιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου, όπως προκύπτει και από την αύξηση της εσωτερικής αντίστασης της κυψελίδας.

Ωστόσο, οι δυο καμπύλες τάσης-έντασης, στην αρχή της λειτουργίας της κυψελίδας στην ισομοριακή σύσταση και στο τέλος της λειτουργίας σε αυτή τη σύσταση μετά από ~200h (καμπύλη CH_4/CO_2=1/1 και καμπύλη CH_4/CO_2=1/1΄, αντίστοιχα), τέμνονται στην περιοχή που το δυναμικό έχει τιμή περίπου 450mV, όπου και ελήφθησαν οι μετρήσεις της συμπεριφοράς σταθερότητας της κυψελίδας (Σχήμα 10.13). Έτσι, αυτό το φαινόμενο δεν ήταν δυνατόν να παρατηρηθεί μέσω του διαγράμματος της ισχύος συναρτήσει του χρόνου (Σχήμα 10.13, P vs t, φάση 1), όπου διατηρούνταν η τιμή του δυναμικού σταθερή σε ολόκληρο το πειραματικό φάσμα, παρά τις μεταβολές που υπέστησαν τα ηλεκτρόδια.

Όμοια συμπεριφορά ισχύει και για την σύσταση βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο, όπου η τιμή του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος αρχικά είναι 0.761V, ενώ μετά από λειτουργία για ~200h στην ίδια αυτή σύσταση βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο (αναγωγική σύσταση), η τιμή δυναμικού ανοικτού κυκλώματος αυξάνεται στα 0.778V (Σχήμα 10.23(α)). Κατά την πειραματική διαδικασία η αλληλεπίδραση του CO_2 με το GDC, καθώς και η αυξημένη παραγωγή του CO στο τέλος της λειτουργίας από ότι στην αρχή της σύστασης βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο (αναγωγική σύσταση), δημιουργούν οξειδωτικές συνθήκες για το σύστημα της κυψελίδας με αποτέλεσμα το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος να αυξάνεται αφού και το GDC θα μετατρέπεται σε καθαρά ιοντικό αγωγό, από μικτός που είναι στο αρχικά αναγωγικό περιβάλλον. Επίσης, η εσωτερική αντίσταση της κυψελίδας παρουσιάζεται αυξημένη, στο πέρας της λειτουργίας στην σύσταση βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο από ότι στην αρχική λειτουργία στην ίδια σύσταση (καμπύλη CH_4/CO_2=2/1΄ και καμπύλη CH_4/CO_2=2/1, αντίστοιχα, Σχήμα 10.23(α)). Η αύξηση της υπέρτασης οφείλεται λόγω της πιθανής αλλοίωσης της σύμφυσης του ηλεκτροδίου, εξαιτίας της μεταβολής του όγκου (χημική διαστολή/συστολή) και λόγω της αλλαγής κατάστασης του τροποποιημένου CeO_2 από ανηγμένη σε οξειδωμένη. Εδώ, οι καμπύλες τέμνονται σε τιμές δυναμικού ~0.7V και η έναρξη της απενεργοποίησης της κυψελίδας ήταν εμφανής και από το διάγραμμα της παραγόμενης ισχύος με το χρόνο (Σχήμα 10.13, P vs t, φάση 2), μετά από χρόνο λειτουργίας ~150h.

Στο Σχήμα 10.23(β) εμφανίζονται οι καμπύλες ισχύος-έντασης των τριών συστάσεων τροφοδοσίας στην αρχή της λειτουργίας και μετά από λειτουργία της κυψελίδας (~200h) στην κάθε σύσταση. Τα παραπάνω έχουν ως συνέπεια την σημαντική διαφοροποίηση των καμπυλών της παραγόμενης ισχύος με την αύξηση του ρεύματος για τα αποτελέσματα που ελήφθησαν στις ίδιες συνθήκες αλλά σε διαφορετικές χρονικές στιγμές, διαφοροποίηση που δεν ήταν δυνατόν να γίνει αντιληπτή από το Σχήμα 10.13 της ισχύος συναρτήσει του χρόνου για τους λόγους τους οποίους μόλις παραπάνω αναπτύξαμε. Έτσι, η μέγιστη παραγόμενη ισχύς για ισομοριακή τροφοδοσία είναι 19.76mW, ενώ μετά από 200h λειτουργίας σε αυτή τη σύσταση η τιμή της έχει μειωθεί στα 14.66mW. Σε μίγμα βιοαερίου πλούσιο με μεθάνιο η παραγόμενη ισχύς μεγιστοποιείται στην τιμή των 18.95mW, ενώ μετά την λειτουργία στο ίδιο μίγμα τροφοδοσίας η τιμή αυτή μειώνεται στα 13.5mW. Ομοίως, η αρχική τιμή της μέγιστης παραγόμενης ισχύς στην σύσταση φτωχού σε μεθάνιο βιοαερίου είναι 10.02mW και αγγίζει μόλις την τιμή 1.3mW μετά από το πέρας λειτουργίας ~107h σε αυτή τη σύσταση, αν και εδώ σημειώνεται πως η κυψελίδα μετά της ~107h είχε απενεργοποιηθεί πλήρως.

10.2.5. Συμπεράσματα λειτουργίας κυψελίδας βιοαερίου ενδιάμεσων θερμοκρασιών

Η κυψελίδα καυσίμου ενδιάμεσης θερμοκρασίας με στερεό ηλεκτρολύτη GDC και άνοδο Ni/GDC, που αναπτύξαμε επέδειξε ικανοποιητική συμπεριφορά, η οποία υπόκειται σε περαιτέρω βελτιώσεις. Η τροφοδοσία ισομοριακής σύστασης CH_4/CO_2 μεγιστοποιεί τον ρυθμό της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του CH_4, αλλά και τα χαρακτηριστικά εξόδου της κυψελίδας, υπό συνθήκες λειτουργίας παραγωγής ενέργειας. Η μέγιστη αυτή τιμή της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος ήταν της τάξης των ~20mW.

Επίσης, η κυψελίδα ενδιάμεσων θερμοκρασιών εμφάνισε ικανοποιητική και σταθερή συμπεριφορά παραγωγής ισχύος, για μεγάλο χρονικό διάστημα λειτουργίας (197h σε ισομοριακή και 197h σε σύσταση βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο), με εξαίρεση την περίπτωση της τροφοδοσίας φτωχού βιοαερίου (107h), όπου πιθανόν η συμμετοχή του υποστρώματος GDC στην αντίδραση εσωτερικής αναμόρφωσης του CH_4 να έχει καταστρεπτικές συνέπειες στην ηλεκτροδιακή λειτουργία της ανόδου. Περαιτέρω έρευνα των συνθηκών που επηρεάζουν την οξειδοαναγωγική κατάσταση του ηλεκτρολύτη αλλά και των ηλεκτροδίων που περιέχουν το CeO_2 επιβάλλεται για την κατανόηση φαινομένων που επηρεάζουν την απόδοση της κυψελίδας ενδιάμεσων θερμοκρασιών.

Βελτιστοποίηση του ανοδικού ηλεκτρόδιου για την αύξηση της παραγόμενης ενέργειας θα μπορούσε να συμβεί είτε με χρήση διμεταλλικών ανόδων, μέσω μικρής προσθήκης Au στο μέταλλο του Ni, είτε βελτιστοποιώντας περαιτέρω τις διαδικασίες παρασκευής και προεπεξεργασίας της ανόδου. Επιπλέον, η συνολική παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια θα μπορούσε να αυξηθεί με χρήση ενός λεπτότερου δισκίου στερεού ηλεκτρολύτη GDC, αρκεί μια τέτοια ενέργεια να μην υποβαθμίσει την μηχανική αντοχή του στερεού ηλεκτρολύτη.

Θα ήταν σκόπιμο να σχεδιαστεί και να μελετηθεί κυψελίδα ενδιάμεσων θερμοκρασιών που θα είναι βασισμένη στο ηλεκτρόδιο και όχι στον στερεό ηλεκτρολύτη, όπως ήταν η κυψελίδα που μελετήσαμε στο σημείο αυτό, αφού κατά αυτόν τον τρόπο μειώνεται η ωμική υπέρταση που εμφανίζεται να επηρεάζει ισχυρά την απόδοση την κυψελίδα των ενδιάμεσων θερμοκρασιών. Έτσι, σε συνέχεια της παρούσας διδακτορικής έρευνας θα μελετηθεί η κυψελίδα ενδιάμεσων θερμοκρασιών, Ni-SDC/SDC/ SDC/ SSC, η οποία είναι στηριγμένη στην άνοδο (προηγμένης τεχνοτροπίας κυψελίδα), την οποία και κατασκευάσαμε σύμφωνα με τα όσα αναφέρθηκαν στο όγδοο κεφάλαιο.

11^{ο} Κεφάλαιο: Συμπεράσματα

Η καινοτομία των κυψελίδων καυσίμου βιοαερίου έγκειται στο γεγονός ότι επιτυγχάνουν εσωτερικά την αντίδραση αναμόρφωσης του CH_4 με CO_2, πάνω στο ηλεκτρόδιο της ανόδου, ταυτόχρονα με τις αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου. Τα πλεονεκτήματα αυτής της καινοτομίας είναι η απευθείας τροφοδοσία βιοαερίου των κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη δίχως την απαίτηση εξωτερικού αναμορφωτή, καθώς και η καλύτερη μεταφορά θερμότητας μεταξύ της ενδόθερμης αντίδρασης αναμόρφωσης του CH_4 με CO_2 και των εξώθερμων αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου, χωρίς απώλειες ενέργειας, με αποτέλεσμα την υψηλή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας που είναι και το επιθυμητό αποτέλεσμα της λειτουργίας αυτών των κυψελίδων.

Η μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή αφορά σε δυο τύπους κυψελίδων καυσίμου βιοαερίου, υψηλής και ενδιάμεσης θερμοκρασίας, για την παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος σε κατάσταση συνεχούς λειτουργίας υπό σταθερό δυναμικό (450 mV) και θερμοκρασία (T=875°C και T=675°C,αντίστοιχα), για μεγάλο χρονικό διάστημα ~ 600h έκαστη. Οι 600h διαχωρίστηκαν σε τρεις εξακολουθητικές φάσεις των ~ 200hrs υπό τροφοδοσία βιοαερίου : ισομοριακού μίγματος (CH_4/CO_2=1/1), μίγματος πλούσιου σε μεθάνιο (CH_4/CO_2=2/1) και μίγματος φτωχού σε μεθάνιο (CH_4/CO_2=1/2).

Και οι δυο τύποι κυψελίδων καυσίμου βιοαερίου εμφάνισαν μεγαλύτερη απόδοση παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος όταν τροφοδοτούνταν με ισομοριακής σύστασης βιοαέριο, όπου σε αυτή τη σύσταση μεγιστοποιείται και ο ρυθμός της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του CH_4 με CO_2. Ειδικότερα στην τροφοδοσία βιοαερίου ισομοριακής σύστασης (CH_4/CO_2=1/1), η κυψελίδα βιοαερίου υψηλών θερμοκρασιών (875°C) παρουσίασε μέγιστη ηλεκτρική ισχύ της τάξης των 77mW, ενώ η κυψελίδα βιοαερίου ενδιάμεσων θερμοκρασιών (675°C) παρήγαγε μέγιστη ηλεκτρική ισχύ της τάξης των 20mW.

Η συμπεριφορά των κυψελίδων καυσίμου βιοαερίου υψηλής και ενδιάμεσης θερμοκρασίας λειτουργίας, βασισμένες σε στερεό ηλεκτρολύτη

YSZ και GDC, αντίστοιχα, ήταν σταθερή στη μακρόχρονη λειτουργία των ~ 600h. Εξαίρεση της σταθερής αυτής συμπεριφοράς αποτέλεσε η κυψελίδα ενδιάμεσων θερμοκρασιών, με άνοδο Ni-GDC σε τροφοδοσία μίγματος βιοαερίου φτωχού σε μεθάνιο.

Συγκεκριμένα, η κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου υψηλής θερμοκρασίας (Ni-YSZ/YSZ/LSM) επέδειξε χαρακτηριστική σταθερότητα παραγόμενης ισχύος σε όλες τις τροφοδοσίες βιοαερίου. Ακόμη και στην τροφοδοσία βιοαερίου πλούσιου σε CH_4 παρατηρείται απουσία συσσωρευτικής καταστροφικής εναπόθεσης γραφιτικού άνθρακα στην επιφάνεια του ηλεκτροκαταλυτικού ηλεκτροδίου της ανόδου. Επίσης, στην κυψελίδα βιοαερίου υψηλών θερμοκρασιών στο μίγμα βιοαερίου φτωχού σε μεθάνιο δεν παρατηρείται οξείδωση της ανόδου, δηλαδή μετατροπή του μετάλλου του Ni σε οξείδιο του νικελίου, το οποίο και θα σήμαινε απενεργοποίηση της ανόδου, αφού το NiO δεν ευνοεί ούτε την αντίδραση αναμόρφωσης του CH_4, αλλά ούτε και την λειτουργικότητα της ανόδου ως ηλεκτρονιακά αγώγιμου ηλεκτροδίου.

Η υπέρταση ενεργοποίησης της κυψελίδας βιοαερίου υψηλών θερμοκρασιών είναι σαφώς μικρότερη στην τροφοδοσία ισομοριακού μίγματος βιοαερίου, όπου σε αυτή τη σύσταση του βιοαερίου και μεγιστοποιείται η παραγωγής της ηλεκτρικής ισχύος. Η ωμική υπέρταση που εμφανίζεται σε αυτή την κυψελίδα καυσίμου είναι παρόμοια και για τις τρεις περιπτώσεις τροφοδοσίας βιοαερίου. Για τους λόγους αυτούς, η απόδοση της κυψελίδας επηρεάζεται σημαντικά από την ύπαρξη της υπέρτασης ενεργοποίησης, όπου συνεπάγεται ότι οι ανοδικές αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου δεν είναι ικανοποιητικά ταχείες πάνω στο κεραμομεταλλικό ηλεκτρόδιο Ni-YSZ, υπό τις συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν. Ουσιαστικές βελτιώσεις στην λειτουργία κυψελίδας καυσίμου βασισμένης σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ μπορούν να επιτευχθούν με την βελτίωση των ηλεκτροκαταλυτικών ιδιοτήτων της ανόδου, μέσω αξιολόγησης της σύστασης και/ή της δομής της, καθώς και μέσω της απόθεσης κατάλληλων προωθητών, και με την μείωση του πάχους του στερεού ηλεκτρολύτη.

Η κυψελίδα βιοαερίου ενδιάμεσων θερμοκρασιών (Ni-GDC/GDC/LSM) επέδειξε πολύ καλή σταθερότητα στην λειτουργία της στην τροφοδοσία της με ισομοριακό και πλούσιο μίγμα βιοαερίου, ενώ αντίθετα παρατηρήθηκε ραγδαία μείωση της απόδοσης της στο φτωχό μίγμα, έως της τελικής απενεργοποίησης αυτής μετά από ~ 107h λειτουργίας στην σύσταση αυτή. Η απενεργοποίηση της κυψελίδας Ni-GDC/GDC/LSM πιθανά να οφείλεται σε δύο λόγους. Ο πρώτος λόγος είναι ότι το GDC ως φορέας της ανόδου διαθέτει μεγάλη δυνατότητα αποθήκευσης O_2, όπου εξαιτίας αυτής της υψηλής ποσότητας κατακράτησης O_2 είναι πιθανή η προώθηση της οξείδωσης του διάσπαρτου μετάλλου του Ni στην GDC υπό τις οξειδωτικές συνθήκες τροφοδοσίας της κυψελίδας. Ο δεύτερος λόγος της απενεργοποίησης της κυψελίδας είναι πιθανά η συμμετοχή του φορέα GDC ως καταλύτη στην αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του CH_4 με αποτέλεσμα την χημική συστολή/διαστολή του όγκου του φορέα με καταστροφικές τελικά συνέπειες στη μηχανική αντοχή και σύμφυση του ηλεκτροδίου πάνω στον στερεό ηλεκτρολύτη. Ένας από τους δύο ή και οι δυο παραπάνω παράγοντες είναι κατά πάσα πιθανότητα η αιτία της μόνιμης απενεργοποίησης των κυψελίδων ενδιαμέσων θερμοκρασιών με άνοδο Ni-GDC κατά την διαδικασία της εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του CH_4.

Η κυψελίδα βιοαερίου ενδιάμεσων θερμοκρασιών εμφανίζει κυρίως ωμική υπέρταση ως την μόνη αιτία απόκλισής της από την ιδανική τάση ανοικτού κυκλώματος. Σημαντική είναι η επίδραση της σύστασης του βιοαερίου στην ωμική υπέρταση. Το γεγονός αυτό είναι σαφής ένδειξη της διαφοροποίησης της χημικής κατάστασης της ανόδου συναρτήσει της σύστασης του βιοαερίου, πράγμα που υποδηλώνει την συμμετοχή του φορέα GDC της ανόδου στην αντίδραση, η οποία μπορεί να τροποποιεί τόσο την οξειδωτική κατάσταση του Ni όσο και την ιοντική αγωγιμότητα της ανόδου, με επακόλουθες αλλαγές της συνολικής αγωγιμότητάς της. Όπως και στην κυψελίδα υψηλών θερμοκρασιών η παρουσία ωμικής υπέρτασης οφείλεται και στην αντίσταση μεταφοράς O^{2-}, που παρουσιάζει ο σχετικά μεγάλου πάχους χρησιμοποιούμενος στερεός ηλεκτρολύτης. Έτσι, μείωση του πάχους του θα συντελέσει στην μείωση της ωμικής υπέρτασης, άρα και της ωμικής αντίστασης με αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης της κυψελίδας.

Γενικά, συμπεραίνουμε πως η νέα προτεινόμενη τεχνολογία για την τοπικής φύσεως ενεργειακή εκμετάλλευση βιοαερίου αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη μέθοδο για την παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας και υδρογόνου. Η καινοτόμος αυτή μέθοδος συνεισφέρει στην αποτελεσματικότερη διαχείριση αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων αφού μέσω των κυψελίδων καυσίμου βιοαερίου ενδιαμέσων και υψηλών θερμοκρασιών με κεραμομεταλλικές ανόδους που έχουν ως βάση το μέταλλο του Ni είναι εφικτή η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε ποικιλία συστάσεων βιοαερίου, συμπεριλαμβανομένου και την τροφοδοσία βιοαερίου φτωχού σε μεθάνιο (CH_4/CO_2=1/2). Τέλος, η σταθερότητα που επέδειξαν οι κυψελίδες που αναπτύξαμε για το χρονικό διάστημα των ~600h είναι ενθαρρυντική. Ιδιωτικοί φορείς θα μπορούσαν να αναπτύξουν παρόμοιες κυψελίδες σε pilot plan κλίμακα και να τις μελετήσουν ως προς τον χρόνο ζωής τους για τα απαιτούμενα μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα.

Τέλος, στο σημείο αυτό πρέπει να τονισθεί ο καινοτόμος χαρακτήρας της παρούσας διατριβής, όσον αφορά στην συνεισφορά της στην προαγωγή της επιστήμης, και ειδικότερα στον τομέα της παραγωγής ενέργειας από βιομάζα και ειδικότερα από βιοαέριο, το οποίο προέρχεται από βιολογική επεξεργασία υγρών απόβλητών, ο οποίος έγκειται στα παρακάτω:

- στην ανάπτυξη νέας τεχνολογίας/τεχνογνωσίας στον τομέα της εξοικονόμησης ενέργειας και στην παραγωγή ενέργειας από εναλλακτικές, ανανεώσιμες πηγές και μάλιστα με φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο
- στον συνδυασμό των καινοτόμων κυψελίδων καυσίμου με ανανεώσιμη ενέργεια ή/και παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα
- στην ανάπτυξη καινοτόμου τεχνολογίας για την αποτελεσματικότερη και περιβαλλοντικά αποδεκτή αξιοποίηση βασικών προϊόντων της βιομάζας (βιοαέριο), με τρόπο εντελώς πρωτότυπο που δεν έχει μέχρι σήμερα αναπτυχθεί ή τουλάχιστον δεν έχει αναπτυχθεί επαρκώς, όπως αυτό προκύπτει από την ανάλυση των ερευνητικών μας αποτελεσμάτων
- στην ανάπτυξη και μελέτη νέων σύνθετων υλικών με συνδυασμένες φυσικοχημικές ιδιότητες, ως προς την πολυπλοκότητα των ετεροκαταλυτικών τους δράσεων, που συμβαίνουν ταυτόχρονα με πολύπλοκες ηλεκτροχημικές δράσεις στις καινοτόμες κυψελίδες καυσίμου
- στην μελέτη της συμπεριφοράς των καινοτόμων κυψελίδων καυσίμου σε μακρόχρονη, pilot plan, λειτουργία, που οδηγεί έτσι την επιστήμη από την βασική/θεωρητική έρευνα στην κατεύθυνση της τεχνολογικής/εφαρμοσμένης έρευνας σε θέματα υψηλής πρακτικής σημασίας, όπως η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω καινοτόμων κυψελίδων καυσίμου με καύσιμο προερχόμενο από βιομάζα

12^{o} Κεφάλαιο: Μελλοντικές Προτάσεις

Εκτός από τις κατασκευαστικές και οικονομικά αποδοτικές διεργασίες, οι προσπάθειες ανάπτυξης κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη υψηλών θερμοκρασιών, για διάστημα άνω των 30 ετών, έχουν φέρει την τεχνολογία αυτών κοντά στον τελικό τους στόχο. Έτσι, μελλοντικές προτάσεις για την βελτίωση της λειτουργίας κυψελίδας καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών θα ήταν η εύρεση νέων ανόδων που θα είναι ικανές να λειτουργήσουν σε αυτές τις υψηλές θερμοκρασίες δίχως όμως να ευνοούν την εναπόθεση του γραφιτικού άνθρακα πάνω σε αυτές, όπως στην περίπτωση καταλύτη βασισμένου στο νικέλιο. Επίσης, προσπάθεια κατασκευής λεπτότερων στρωμάτων ηλεκτρολύτη δίχως όμως αυτό να έχει συνέπειες στην μηχανική αντοχή της κυψελίδας θα ήταν επιθυμητό.

Η τεχνολογία κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη ενδιάμεσων θερμοκρασιών είναι ακόμη σε στάδιο ανάπτυξης και διάφορες τεχνολογικές προκλήσεις παραμένουν άλυτες, πριν αυτός ο τύπος κυψελίδων καυσίμου μπορέσει να βρει τελικά πρακτικές εφαρμογές. Επομένως, μελέτη εναλλακτικών υλικών ως ηλεκτρολυτικά και ηλεκτροκαταλυτικά υλικά θα πρέπει να πραγματοποιηθεί. Θα πρέπει να αναπτυχθούν για παράδειγμα εναλλακτικά υλικά καθόδου για κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη ενδιάμεσων θερμοκρασιών αφού είναι γνωστό πως η καταλυτική ενεργότητα της καθόδου δεν είναι ικανοποιητική σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες. Το υλικό LSCF που ήδη έχουμε παρασκευάσει προτείνεται για τέτοιου είδους μελέτη. Το ScSZ επίσης αποτελεί ένα αρκετά ελκυστικό ηλεκτρολυτικό υλικό όσον αφορά στην αγωγιμότητα σε κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη ενδιάμεσων θερμοκρασιών και θα ήταν χρήσιμο να μελετηθεί. Πρόταση για μελλοντική έρευνα σε αυτές τις κυψελίδες μπορεί να αποτελέσει και η χρήση λεπτού υμενίου ηλεκτρολύτη, δηλαδή αντί της κατασκευής κυψελίδας καυσίμου στηριγμένης σε στερεό ηλεκτρολύτη να κατασκευαστούν κυψελίδες στηριγμένες στο ηλεκτρόδιο, είτε αυτό είναι το ανοδικό είτε είναι το καθοδικό. Προς αυτή την κατεύθυνση θα ήταν η μελέτη της κυψελίδας βασισμένη στην άνοδο (Ni-SDC/SDC/ SDC/ SSC) που ήδη έχουμε κατασκευάσει.

Βιβλιογραφία

1. **W. R. Grove.** *Philosophical Magazine.* 1839, Vol. 14, pp. 127-30.

2. **W. Nerst.** *Z Elektrochem.* 1899, Vol. 6, p. 41.

3. **E. Baur, H. Preis.** *Z. Elektrochem.* 1937, Vol. 43, pp. 727-32.

4. **H. H. Mobius.** *Journal of Solid State Electrochemistry.* 1997, Vol. 1, p. 2.

5. **C. G. Vayenas.** *Solid State Ionics.* 1988, Vols. 28-30, p. 1521.

6. **C. G. Vayenas, H R. D. Farr.** *Sience.* 1980, Vol. 208, p. 593.

7. **S. P. S. Badwal, K. Foger.** *Ceramics International.* 1996, Vol. 22, p. 257.

8. *Proceedings of 5th International Symposium on SOFCs.* **M. C. Williams.** Pennington : U. Stimming, S. C. Singal, H. Tagawa, W. Lehnert, 1997. p. 3.

9. —. **H. Nabielek.** Pennington : U. Stimming, S. C. Singal H. Tagawa, W. Lehnert, 1997. p. 26.

10. **H. Sasaki, K. Takasu.** Pennington, : U. Stimming, S. C. Singal H. Tagawa, W. Lehnert, 1997. p. 12.

11. **A. Hammou,J. Guindet.** *Solid Oxide Fuel cells in The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry.* s.l. : P.J.Gellings,H.J.M. Bouwmeeste,CRC Press, Inc. pp. 407-443.

12. **A. L. Lee, R. F. Zabransky,W. J. Huber.** *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 1990, Vol. 29, p. 766.

13. **S. Bebelis, C. Tiropani, S. Neophytides.** *Ionics.* 2001, Vol. 7, p. 1.

14. **N. Q. Minh.** *Journal of American Ceramic Society.* 1993, Vol. 76, p. 563.

15. *Proceedings of the 5th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells.* **S. C. Singhal.** 1997.

16. **www.nfcrc.uci.edu.**

17. **www.fuelcells.org.**

18. *Proceedings 3rd Intrenational Symposium on SOFCs.* **I.V. Yentekakis, S.G Neophytides, A.C. Kaloyannis, C.G. Vayenas.** USA : S.C. Singhal, H. Iwahara, 1993. Vols. 93-4, p. 904.

19. **www.eere.energy.gov.**

20. **Weissbart and Ruka.** *Journal of Electrochemical Society.* 1962, Vol. 109, p. 723.

21. **www.wisconcinpublicservice.com.**

22. **J. H. Hirschenhofer.** *IEEE Aerospace and Electronics Systems Magazine.* 1997, Vol. 12, p. 23.

23. **P. Costamagna, S. Srinivasan.** *Journal of Power Sources.* 2001, Vol. 102, p. 242.

24. **H. F. Oetjen, V. M. Schmidt,U. Stimming, F. Trilla.** *Journal of Electrochemical Society.* 1996, Vol. 143, p. 383.

25. **G.Xiao, Q. Li, H.A. Hjuler, N.J. Bjerrum.** *Journal of Electrochemical Society.* 1995, Vol. 142, p. 2890.

26. **A. Heinzel, V.M. Barragan.** *Journal of Power Sources.* 1999, Vol. 84, p. 70.

27. **T. J. Schmidt, M. Noeske,H.A. Gasteiger,R.J. Behm.** *Journal of Electrochemical Society.* 1998, Vol. 142, p. 925.

28. **A. J. Appelby, F. R. Foulkes.** *Fuel Cell Handbook.* NewYork, NY : Van Norstrand Reinold, 1989.

29. **P. W. Atkins.** *Physical Chemistry.* 3rd. New York, NY : W. H. Freeman and Company, 1986.

30. **A. Hammou, J. Guindet.** *CRC Handbook of Electrochemistry.* s.l. : CRC Press Inc, 1997.

31. **J. Larminie, A. Dicks.** *Fuel Cell Systems Explained.* 2nd. UK : Wiley Ltd, 2003.

32. **S.C. Singhal, K. Kendall.** *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells, Fundamentals, Design and Applications.* s.l. : Elsevier Ltd, 2004.

33. **S.B. Adler, J.A. Lane, B.C.H. Steele.** Journal of Electrochemical Society. 1996, Vol. 143, p. 3554.

34. **C.W. Tanner, K.Z. Fung, A.V. Virkar.** *Journal of Electrochemical Society.* 1997, Vol. 144, p. 21.

35. **T. Kenjo, S. Osawa, K. Fujikawa.** *Journal of Electrochemical Society.* 1991, Vol. 138, p. 349.

36. **H. Deng, M. Zhou, B. A. Abeles.** *Solid State Ionics.* 1994, Vol. 74, p. 75.

37. **J. W. Kim, A. V. Virkar, K.J. Fung, K. Mehta, S.C. Singhal.** *Journal of Electrochemical Society.* 1999, Vol. 146, p. 69.

38. **W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger.** *Handbook of Fuel Cells Fundamentals Technology and Applications.* s.l. : John Wiley & Sons Ltd, 2003. Vol. 4.

39. **K. Kiukkola, C. Wagner,.** *Journal of The Electrochemistry Society.* 1957, Vol. 104, p. 379.

40. **H. L. Tuller, A. S. Nowick,.** *Journal of The Electrochemical Society.* 1975, Vol. 122, p. 255.

41. **T. Ishihara, H. Matsuda, T. Takita.** *Solid State Ionics.* 1995, Vol. 79, p. 147.

42. **T. H. Etsell, S. N. Flengas.** *Chemical Reviews.* 1970, Vol. 70, p. 339.

43. **N. Q. Minh, T. Takahashi.** *Science and Technology of Ceramic Fuell Cells.* Amsterdam : Elsevier, 1995.

44. **T. Takahashi, T. Esaka, H. Iwahara.** *Journal of Applied Electrochemistry.* 1977, Vol. 7, p. 303.

45. **R. Cook, J. J.Osborne, J. H. White, R. G. MacDuff, A. V. Sammells.** *Journal of Electrochemical Society.* 1992, Vol. 129, p. L19.

46. **T. Ishihara. H. Masuda, Y. Takila.** *Journal of American Society.* 1994, Vol. 116, p. 3801.

47. **M. Feng, J. B. Goodenough.** *European Journal of Inorganic Chemistry .* 1994, Vol. 131, p. 663.

48. **T. Ishihara, T. Shibayama, M. Honda, H. Furutani, Y. Takila.** *Abstracts of 1998 Fuel Cell Seminar.* 1998.

49. **H. G. Scot, .** *Journal of Materials Science Letters.* 1975, Vol. 10, p. 1527.

50. **M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura.** *Solid State Ionics.* 1996, Vols. 86-88, p. 1131.

51. **F. A. Kroger, H. J. Vink,.** *Solid State Physics.* 1956, Vol. 3, p. 307.

52. **J.F. Baumard, P. Abelard.** *Science and Technology of Zirconia II.* [ed.] M. Riihle, A. H. Heuer N. Claussen. s.l. : American Ceramic Society Columbus OH, 1984. pp. 555-571.

53. **K. Nomura, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, O. Yamamoto, .** *Solid State Ionics.* 2000, Vol. 132, p. 235.

54. **A. N. Vlasov, M. V. Perfiliev.** *Solid State Ionics.* 1987, Vol. 25, p. 245.

55. **R. J. Stafford, S. J. Rothman, J. L. Routbort.** *Solid State Ionics.* 1989, Vol. 37, p. 67.

56. **M. F. Trubelja, V. S. Stubican.** *Solid State Ionics.* 1991, Vol. 49, p. 89.

57. **W. Weppner.** *Journal of Solid State Chemistry.* 1977, Vol. 20, p. 305.

58. **J. H. Park, R. N. Blumenthal, .** *Journal of The Electrochemistry Society.* 1989, Vol. 136, p. 2867.

59. **T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya.** *Solid State Ionics.* 1992, Vols. 53-56, p. 418.

60. **J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L. J. Perdenis.** *Solid State Ionics.* 2000, Vol. 131, p. 79.

61. *Proceedings of the 7th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells.* **W. A. Surdoval, S. C. Singhal, G. L. McVay.** 2001.

62. **O. Yamamoto.** *Solid State Electrochemistry.* s.l. : P. G. Bruce, Cambridge University Press, 1995, 11, pp. 292-332.

63. **E. C. Subbaro, H. S. Maiti.** *Solid State Ionics.* 1984, Vol. 11, p. 317.

64. **Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Irnanishi.** *Solid State Ionics.* 1999, Vol. 121, p. 133.

65. **M. Godickemeier, L. J. Gauckler,.** *Journal of Electrochemical Society.* 1998, Vol. 145, p. 414.

66. **H. Uchida, N. Macda, H. Iwahara.** *Solid Slate Ionics.* 1983, Vol. 11, p. 117.

67. **T. Kudo, Y. Obayashi.** *Journal Electrochemical Society.* 1976, Vol. 123, p. 415.

68. **B. C. H. Steele.** *High Conductivity Solid Ionic Conductors.* s.l. : T. Takahashi, 1989.

69. **H. Yao. Y. Baba, K. Eguchi, H. Arai, J. Electrochem.** *Journal of Electrochemical Society.* 1988, Vol. 135, p. 2077.

70. **H. Inaba, H. Tagawa.** *Solid Slate Ionics.* 1996, Vol. 83, p. 1.

71. **M. Mogensen, N. M. Sammes, C. A. Tompsett.** *Solid State Ionics.* 2000, Vol. 129, p. 63.

72. **B. C. H. Steele.** *Solid State Ionics.* 2000, Vol. 129, p. 95.

73. **H. Yahiro, Y. Eguchi, K. Eguchi, H. Arai.** *Journal of Applied Electrochemistry.* 1988, Vol. 18, p. 527.

74. **J. Faber, C. Geoffrey. A. Roux, A. Sylvestir, P. Abeland.** *Applied Physics.* 1989, Vol. A49, p. 225.

75. **J. A. Kilner, B. C. H. Steele.** *Nonstoichiometric Oxides.* San Diego : O.T. Sorensen, Academic Press, 1981.

76. **J. A. Kilner, R. J. Brook.** *Solid State Ionics.* 1982, Vol. 6, p. 237.

77. **V. Butler, C. R. A. Catlow, B. E. F. Fender, J. H. Harding.** *Solid State Ionics.* 1983, Vol. 8, p. 109.

78. **M. Godickemeier, K. Sasaki, L. J. Gauckler.** *Journal of Electrochemical Society.* 1997, Vol. 144, p. 1635.

79. **H. L. Tuller, A. S. Nowick.** *Journal of Electrochemical Society.* 1975, Vol. 122, p. 255.

80. **M. Godickemeier, L. J. Gauckler.** *Journal of Electrochemical Society.* 1999, Vol. 146, p. 1273.

81. **J. W. Petterson.** *Journal of Electrochemical Society.* 1971, Vol. 118, p. 1033.

82. **D. L. Maricle, T. E. Swarr, S. Karavolis.** *Solid Stale Ionics.* 1992, Vol. 52, p. 173.

83. **R. Doshi, V. L. Richards, J. D. Carver, X. Wang, M. Krumpelt.** *Journal of Electrochemical Society.* 1999, Vol. 146, p. 1273.

84. *Proceedings of the 5th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells.* **T. Tasi, S. A. Barnett.** Pennington, NJ : S. C. Singhal, H. Tagawa and W. Uhner, 1997.

85. **T. Takahashi.** *Physics of Electrolytes.* New York : J. Haladic, academic Press, 1972. Vol. 2.

86. **Y. Arachi, T. Ashai, O. Yamamoto, Y. Tateda, N, Imanishi. K. Kawata, C. Tamakoshi.** *Journal of Electrochemical Society.* 2001, Vol. 148, p. A520.

87. *Proceedings of the 5th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells.* **Y. Mizulani. M. Kawai, K. Nomura, Y. Nakamura, O. Yamamoto.** Pennington, NJ : U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehnert, The Electrochemical Society, 1997.

88. **S. P. S. Badwal.** *Journal of Matierals Science.* 1987, Vol. 22, p. 1435.

89. **O. Yamamoto, Y. Arachi. Y. Takeda, N, Imanishi, Y. Mimtani, M. Kawai, Y. Nakamuru.** *Solid Stale Ionics.* 1995, Vol. 79, p. 137.

90. **C. S. Tedmon, Jr, H. S. Spacil , S. P. Mitoff, .** *Journal of The Electrochemical Society.* 1969, Vol. 116, p. 1170.

91. **J. Mizusaki, H. Nambu, C. Nakao, H. Tagawa, H. Minamiue, T. Hashimoto.** *Electrochemical Society.* 1995, Vols. PV 95-1, pp. 444-453.

92. **J. Mizusaki, N. Mori, H. Takai, Y. Yonemura, H. Minamiue, H. Tagawa, M. Dokiya, H. Inaba, K. Naraya, T. Sasamoto, T. Hashimoto, .** *Solid State Ionics.* 2000, Vol. 129, p. 163.

93. **J. A. M. Roosmalen, E. H. P. Cordfunke, R. B. Helmholdt, H. W. Zandbergen, .** *Journal of Solid State Chemistry.* 1994, Vol. 110, p. 100.

94. **S. Miyoshi, J.-O. Hong, K. Yashiro, A. Kaimai, Y. Nigara, K. Kawamura, T. Kawada, J. Mizusaki, .** *Solid State Ionics.* 2003, Vol. 161, p. 209.

95. **J. Mizusaki, Y. Yonemura, H. Kamata, K. Ohyama, N. Mori, H. Takai, H. Tagawa, M. Dokiya, K. Naraya, T. Sasamoto,H. Inaba, T. Hashimoto,.** *Solid State Ionics.* 2000, Vol. 132, p. 167.

96. **A. M. van Roosmalen, E. H. P. Corfunke, .** *Journal of Solid State Chemistry.* 1991, Vol. 93, p. 212.

97. **B. A. Van Hassel, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, H. J. M. Bouwmeester.** *Solid State Ionics.* 1993, Vol. 66, p. 295.

98. **R.A. De Souza, J. A. Kilner, J.F. Walker.** *Material Letters.* 2000, Vol. 43, p. 43.

99. **H.Yokokawa, T. Horita, N. sakai, M. Dokiya, T. Kawada.** *Solid State Ionics.* 1996, Vols. 86-88, p. 1161.

100. **L. W. Tai, M. M. Nasrallah, H. V. Anderson, D. M. Sparlin, S.R. Sehlin.** *Solid State Ionics.* 1995, Vol. 76, p. 259.

101. **B. C. H. Steele.** *Solid State Ionics.* 1996, Vol. 86/88, p. 1223.

102. **J. A. Kilner.** *Solid State Ionics.* 2000, Vol. 129, p. 13.

103. **O. Yamamolo, Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda.** *Solid State Ionics.* 1987, Vol. 22, p. 241.

104. *Proceedings of the 7th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells.* **J. M. Ralph, J. T. Vaughey, M. Krumpelt.** Pennington, NJ : H. Yokokawa, S. C. Singhal, The Electrochemical Society, 2001.

105. **E. P. Murray, T. Tsai, S. A. Barnett.** *Nature.* 2000, Vol. 400, p. 265.

106. **S. Park R. Cracium, J. M. Vohs, R. J. Gorte.** *Journal of Elechtrocemical Society.* 1999, Vol. 146, p. 3603.

107. **O. A. Marina, C. Bagger, S. Primdahl, M. Mogensen.** *Solid State Ionics.* 1999, Vol. 123, p. 199.

108. **H. Uchida, T. Osuga, M. Watanabe.** *Journal of Electrochemical Society.* 1999, Vol. 146, p. 1677.

109. **M. Mori, T. Yamammoto, H. Itoh, H. Inaba, H. Tagawa.** *Jourmal of The Electrochemical Society.* 1998, Vol. 145, p. 1374.

110. **D.W. Dees, T.D. Claar, T.E. Easler, D.C. Fee, F.C. Mrazek,.** *Journal of The Electrochemical Society.* 1987, Vol. 134, p. 2141.

111. **T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, M. Mori, T. Iwata.** *Solid State Ionics.* 1990, Vols. 40-41, p. 402.

112. **N. Nakagawa, K. Nakajima, M.Sato, K. Kato.** *Journal of The Electrochemistry Society.* 1999, Vol. 146, p. 1290.

113. **R. Vassen, D. Simwonis, D. Stover.** *Journal of Materials Science.* 2001, Vol. 36, p. 147.

114. **J. M. Fox III.** *Catalysis Reviews, Science and Engineering.* 1993, Vol. 35, p. 169.

115. **J. T. Richardson, S.A. Paripatyadar.** *Applied Catalysis.* 1990, Vol. 61, p. 293.

116. **E. Meirovitch, A. Segal.** *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 1991, Vol. 46, p. 219.

117. **J.-R. Rostrup-Nielsen, J.-H. Bak-Hansen.** *Journal of Catalysis.* 1993, Vol. 38, p. 144.

118. **A. Gadalla, B. Bower.** *Chemical Engineering Science.* 1988, Vol. 43, p. 3049.

119. **A. Erdohelyi, J. Cserenyi, E. Papp, F. Solymosi.** *Appied Catalysis.* 1994, Vol. 108, p. 205.

120. **N.C. Triantafyllopoulos, S.G. Neophytides.** *Journal of Catalysis.* 2006, Vol. 239, p. 187.

121. **S.G. Neophytides, N.C. Triantafyllopoulos.** *Journal of Catalysis.* 2003, Vol. 217, p. 324.

122. **D.J. Moon, J.W. Ryu.** *Catalysis Today.* 2003, Vol. 87, p. 255.

123. **A. Gunji, C. Wen, J. Otomo, T. Kobayashi, K. Ukai,Y. Mizutani, H. Takahashi.** *Journal of Power Sources.* 2004, Vol. 131, p. 285.

124. *Symposium on High Temperature Materials.* **R. Mukundan, E. L. Brosha, F.H. Garzon.** Philadelphia : s.n., 2002. Vol. 5, p. 142.

125. **Ι. Γεντεκάκης.** *Ατμοσφαιρική Ρύπανση. Επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες.* Θεσσαλονίκη : Εκδόσεις Α. Τζιόλα Ο.Ε., 1999.

126. **Directive 2003/30/EC of the European Parliament and of the council of 8th May 2003 on the promotion of the use of bio-fuels or other renewable fuels for transport.** *Official Journal of European Union.* 2003, Vol. L123, p. 42.

127. **J.P. Scott,D.F. Ollis .** *Environmental Progress.* 1995, Vol. 14, p. 88.

128. **D. Mantzavinos, N. Kalogerakis .** *Environmental Internationa.* 2004, Vol. submitted.

129. **O. Karahan, H. Dulkadiroglu, I. Kabdasli, S. Sozen, F. Germirli-Babuna, D. Orhon.** *Environmental Technology.* 2002, Vol. 23, p. 1325.

130. **J.Beltrán-Heredia, J.Torregrosa, J.García, J.R. Domínguez, J.C. Tierno.** *Water Science & Technology.* 2001, Vol. 14, p. 103.

131. **R. Andreozzi, G.Longo, M.Majone, G.Modesti.** *Water Research.* 1998, Vol. 32, p. 2357.

132. **F.J. Benitez, J. Beltrán-Heredia, J. Torregrosa, J.L. Acero.** *Journal of Chemical Technology & Biotechnology.* 1999, Vol. 74, p. 639.

133. **J. Huang, R.J. Crookes.** *Fuel.* 1998, Vol. 77, p. 1793.

134. **M. Hammad, B. Badarneh, K. Tahboub.** *Energy Conversion and Management.* 1999, Vol. 40, p. 1463.

135. **K. Kordesch, G. Simader.** *Fuel Cells and their Applications, VCH.* NY : Weinheim/Wiley, 1996.

136. **C.G. Vayenas , S. Bebelis, I.V. Yentekakis, S. Neophytides.** *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry.* s.l. : Gellings & Bouwnmeester, CRC Press, 1997.

137. **M. F. Mark, W. F. Maier.** *Angewandte Chemie International Edition.* 1994, Vol. 33, p. 1657.

138. **J. Staniforth, R. M. Ormerod .** *Catalysis Letters.* 2001, Vol. 81, p. 19.

139. **J. Staniforth, R. M. Ormerod.** *Ionics.* 2003, Vol. 9, p. 336.

140. **J.V. Herle, Y. Membrez , O. Bucheli .** *Journal of Power Sources.* 2004, Vol. 127, p. 300.

141. **P. Piroonlerkgul, S. Assabumrungrat, N. Laosiripojana, A.A. Adesina .** *Chemical Engineering Journal.* 2008, Vol. 140, p. 341.

142. **M. Stoukides.** *Catalysis Reviews, Science and Engineering.* 2000, Vol. 42, p. 1.

143. **C.C. Chan, K.T. Chau.** *Modern Electric Vehicle Technology.* s.l. : Oxford Univeristy Press, 2001.

144. **L.A. Chick, L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L. Bates, L.E. Thomas,G. J. Exarhos.** *Materials Letters.* 1990, Vol. 10.

145. **L.Zhao, X. Huang, R. Zhu, Z. Lu, W. Sun, Y. Zhang, X. Ge, Z. Liu, W. Su.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 2008, Vol. 69, pp. 2019-2025.

146. **S. Zha, C. Xia, G. Meng .** *Journal of Power Sources.* 2003, Vol. 115, p. 44.

147. **R. Peng, C. Xia, Q. Fu, G. Meng, D. Peng,.** *Materials Letters.* 2002, Vol. 56, pp. 1043-1047.

148. **Y. Matsuzaki, I. Yasuda.** *Solid State Ionics.* 2000, Vol. 132, p. 261.

149. **Jiang, P.** 2006, Vol. 418, pp. 199-210.

150. **J.H. Lee,J.W. Heo, D.S. Lee,J. Kim ,H.W. Lee, H.S. Song, J.H. Moon,.** *Solid State Ionics.* 2003, Vol. 158, pp. 225-232.

151. **S.W. Zha, W. Rauch,M.L. Liu,.** *Solid State Ionics.* 2004, Vol. 166.

152. **Singhal, S. C.** 2000, Vol. 135.

153. **D.G. Lamas, A. Caneiro, D. Niebieskikwiat, R.D. Sanchez,D. Garcıa,B. Alascio,.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2002, Vol. 241, pp. 207-213.

154. **P. Kameli, H. Salamati,R. Sudhakar G.V. Rao, F.S. Ravazi,.** *Journal of Magnetism and Materials.* 2004, Vol. 283, pp. 305-309.

155. **H. M. Zhang, Y. Teraoka, N. Yamazoe,.** *Applied Catalysis.* 1998, Vol. 41, pp. 137-146.

156. **M. Juhl,S .Primdahl, C. Manon, M., Mogensen,.** *Journal of Power Sources.* 1996, Vol. 61, pp. 173-181.

157. **M.D. Anderson, J.W. Stevenson, S.P.Simner,.** *Journal of Power Sources.* 2004, Vol. 129, pp. 188-192.

158. **A. Mai, V.A.C., Haanappel,S. Uhlenbruck, F.Tietz, D. Stover,.** *Solid State Ionics.* 2005, pp. 1341-1346.

159. **R. Kikuchi, M. Futamura, T. Matsui, K. Eguchi, J.Kughai, K.Furusho, M.Shimomura, K.Hata,.** s.l. : Proceedings - Electrochemical Society, 2005. p. 1992. Vol. 7.

160. **Q. Xu, D.P. Huang, W. Chen, J. H. Lee, B.H. Kim, H. Wang, R.Z. Yan.** *Ceramics International.* 2004, Vol. 30, pp. 429-433.

161. **S. P. Jiang.** *Solid State Ionics.* 2002, Vol. 146, pp. 1-22.

162. **C.Xia, W. Rauch, F. Chen, M. Liu.** *Solid State Ionics.* 2002, Vol. 149, pp. 11-19.

163. **S. Yang, T. He, Q. He,.** *Journal of Alloys and Compounds.* 2008, Vol. 450, pp. 400-404.

164. **K. Yang, J.H. Shen, K. Yang, I. M. Hung, K. Fung, M. C. Wang.** *Journal of Power Sources.* 2006, Vol. 159, pp. 63-67.

165. **Θ.Π. Χατζηιωάννου, Μ.Α. Κουππάρη.** *Ενόργανη Ανάλυση.* Αθήνα : Εκδόσεις Πανεπιστημίου Αθηνών, 1997.

166. **W. L. McCabe, J. C. Smith, P. Harriot.** *Unit Operations of Chemicals Engineers.* 6th. UK : McGraw - Hill, 2001.

167. **C. G. Vayenas, S. Bebelis, I.V. Yentekakis, H. G. Lintz.** *Catalysis Today.* 1992, Vol. 11, pp. 303-442.

168. **R.D. Farr, C.G. Vayenas.** *Journal of Electrochemical Society.* 1980, Vol. 127, p. 1478.

169. **K. Asano, H. Iwahara.** *Journal of Electrochemical Society.* 1997, Vol. 144, p. 3125.

170. **T. Hibino, K. Ushiki, Y. Kuwahara.** *Solid State Ionics.* 1996, Vol. 91, p. 69.

171. **G. Valderrama, M.R Gold Wasser .** *Catalysis Today.* 2005, Vols. 107-108, p. 785.

172. **G. Goula, V. Kiousis, L. Nalbandian, I.V Yentekakis.** *Solid State Ionics.* 2006, Vol. 177, p. 2119.

173. **I.V. Yentekakis.** *Journal of Power Sources.* 2006, Vol. 160, p. 422.

174. **Β. Κιούσης, υπό την επίβλεψη του κ. Ι. Γεντεκάκη.** Ανάπτυξη και ανάλυση πρωτότυπων κυψελίδων καυσίμου. *Ερευνητική εργασία για την απόκτηση μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης .* Πανεπιστήμιο Πατρών : Τμήμα Χημικών Μηχανικών, 2001.

175. **J. Staniforth, K. Kendall.** *Journal of Power Sources.* 1998, Vol. 71, p. 275.

176. **J.Staniforth, K. Kendall.** *Journal of Power Sources.* 2000, Vol. 86, p. 401.

177. **P. Charpentier, P. Fragnaud, D.M. Schleich, E. Gehain .** *Solid State Ionics.* 2000, Vol. 135, p. 373.

178. **W. H. Kim,H.S. Song,J. Moon, H.W. Lee.** *Solid State Ionics.* 2006, Vol. 177, p. 3211.

179. **R. Peng, C. Xia, X. Liu, D. Peng,G. Meng .** *Solid State Ionics.* 2002, Vols. 152-153, p. 561.

180. **C. Xia, W. Rauch, F.M Chen, M. Liu.** *Solid State Ionics.* 2002, Vol. 149, p. 11.

181. **B. Zhu, X. Liu,P. Zhou, X. Yang, Z. Zhu, W. Zhu .** *Electrochemistry Communications.* 2001, Vol. 3, p. 566.

182. **S.J.A. Livermore, J.W. Cotton, R.K. Ormerod .** *Journal of Power Sources.* 2000, Vol. 86, p. 411.

183. **B.C.H. Steele.** *Solid State Ionics.* 2000, Vol. 129, p. 95.

184. **K. R. Reddy, K. Karan.** *Journal of Electroceramics.* 2005, Vol. 15, p. 45.

185. **E.P. Murray, T. Tsai, S.A. Barnett.** *Nature.* 1999, Vol. 400, p. 649.

186. **S. Wang, G.Q.M. Lu.** *Applied Catalysis B.* 1998, Vol. 19, p. 267.

187. *7ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής.* **Ν. Κακλίδης, Γ. Πεκρίδης, Β. Κωστούλα, Β. Τακούλα, Κ. Αθανασίου, Γ.Ε. Μαρνέλλος.** Πάτρα : s.n., 2009.

188. **Y.J. Leng, S.H. Chan, S.P. Jiang, K.A. Khor.** *Solid State Ionics.* 2004, Vol. 170, p. 9.

189. **C. Xia, M. Liu.** *Solid State Ionics.* 2001, Vol. 144, p. 249.

190. **M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tomsett.** *Solid State Ionics.* 2000, Vol. 129, p. 63.

191. **X. Zhang, M. Robertson, C. Deces-Petit, W. Qu, O. Kesler, R. Maric, D. Ghosh.** *Journal of Power Sources.* 2007, Vol. 164, p. 668.

192. **A. Atkinson.** *Solid State Ionics.* 1997, Vol. 95.

193. **M. Yang, A. Yan, M. Zhang, Z. Houa, Y. Dong, M. Cheng .** *Journal of Power Sources.* 2008, Vol. 175, p. 345.

194. **M. Liu, D. Dong, F. Zhao, J. Gao, D. Ding, X. Liu, G. Meng.** *Journal of Power Sources.* 2008, Vol. 182, p. 585.

195. **N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat.** *Applied Catalysis B.* 2005, Vol. 60, p. 107.

196. **N. Kim, B. Kim, D. Lee .** *Journal of Power Sources.* 2000, Vol. 90, p. 139.

197. **T. Suzuki, Z. Hasan, Y. Funahashi, T. Yamaguchi, Y. Fujishiro, M. Awano .** *Electrochemical and Solid-State Letters.* 2008, Vol. 11, p. B 87.

198. **Γ. Γούλα.** *«Κινητική, ηλεκτροκινητική συμπεριφορά και ηλεκτροδιακά φαινόμενα καινοτόμων ηλεκτροκαταλυτών σε κυψελίδες καυσίμου για αντιδράσεις που σχετίζονται με τον έλεγχο ρυπογόνων εκπομπών».* Χανιά : s.n., 2009.

Παράρτημα

Ι.1. Κυψελίδα Καυσίμου Βιοαερίου Στερεού Ηλεκτρολύτη Υψηλών Θερμοκρασιών

Πίνακας Ι.1.: Σύσταση Τροφοδοσίας CH_4:CO_2= 1:1

$P^{in}_{CH_4}$ (%)	$P^{in}_{CO_2}$ (%)	F_t (cm^3/min)	T (°C)
50,22	49,1	54,7	875

Πίνακας Ι.2.: Αποτελέσματα λειτουργίας κυψελίδας βιοαερίου σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος υπό τροφοδοσία ισομοριακής σύστασης βιοαερίου (CH_4/CO_2=1/1). F≈60cm^3/min, T=875°C.

Α/Α	$P^{out}_{CH_4}$ (%)	$P^{out}_{CO_2}$ (%)	P^{out}_{CO} (%)	F_t (cm^3/min)	I (mA)	V (mV)	P (mW)	t (hr)
1	26,90	25,95	24,89	71,77	133,6	450	60,12	0,1
2	20,20	24,99	19,77	69,76	136,1	450	61,25	0,15
3	18,83	24,34	19,77	71,77	142,7	450	64,22	0,5
4	16,54	20,76	20,48	73,80	157,5	450	70,88	4
5	17,00	20,44	20,66	74,16	161,0	450	72,45	8
6	17,91	21,09	21,19	74,35	165,0	451	74,42	11
7	17,46	20,76	21,19	72,81	166,3	450	74,84	16
8	17,46	20,44	20,66	73,53	164,8	450	74,16	21
9	17,00	20,11	20,66	75,00	166,3	452	75,17	26
10	16,77	19,79	20,30	74,20	164,6	451	74,24	31
11	17,00	20,11	20,66	73,50	166,7	452	75,35	36
12	16,77	20,44	20,66	75,00	166,1	450	74,75	41
13	17,23	20,44	20,30	74,50	164,2	449	73,73	46
14	17,23	20,76	20,83	75,28	164,5	450	74,02	51
15	17,68	21,09	21,19	74,53	164,7	450	74,12	56
16	19,28	21,74	21,54	74,07	163,5	450	73,58	61
17	18,83	22,39	22,25	77,50	165,7	450	74,57	66
18	19,51	23,04	22,78	76,43	164,0	450	73,80	71
19	19,74	23,36	23,14	74,82	164,8	450	73,80	76
20	21,11	23,69	23,67	74,44	164,1	450	74,16	81
21	20,88	23,69	23,31	74,81	162,4	450	73,85	86
22	21,80	24,66	24,02	74,44	163,8	450	73,08	91

A/A	$P_{CH_4}^{out}$ (%)	$P_{CO_2}^{out}$ (%)	P_{CO}^{out} (%)	F_t (cm^3/min)	I (mA)	V (mV)	P (mW)	t (hr)
23	22,03	24,99	25,08	74,35	162,9	450	73,71	96
24	22,03	24,99	24,73	73,35	161,8	450	73,30	101
25	25,00	27,26	24,73	69,70	150,1	450	72,80	106
26	27,97	27,59	20,12	70,10	149,9	450	67,50	111
27	27,06	26,94	25,44	72,30	152,9	450	67,50	116
28	27,97	28,24	27,21	72,30	157,7	450	68,81	121
29	22,26	23,04	23,84	72,30	157,7	450	70,96	123
30	23,40	23,04	24,02	72,60	159,0	450	71,55	126,5
31	21,80	22,71	24,02	73,40	160,0	454	72,64	133
32	20,20	22,39	24,02	73,30	162,3	450	73,04	137
33	20,66	22,06	23,84	72,81	163,6	450	73,62	142
34	19,74	21,74	23,14	72,30	163,0	450	73,35	147
35	19,74	21,74	23,14	73,72	164,1	450	73,85	152
36	19,74	21,74	23,31	73,80	166,3	452	75,17	157
37	18,83	21,41	22,96	74,60	165,5	450	74,48	162
38	18,37	21,09	22,60	75,00	165,4	450	74,43	167
39	18,37	21,09	22,43	75,00	166,1	450	74,75	172
40	19,06	21,41	22,25	73,20	161,6	449	72,56	177
41	32,77	33,11	32,52	73,17	165,7	453	75,06	182
42	29,57	30,19	30,57	76,00	161,3	452	76,52	187
43	27,29	27,59	27,74	73,98	162,3	448	72,71	190

Πίνακας Ι.3.: Σύσταση Τροφοδοσίας CH_4:CO_2= 2:1

$P_{CH_4}^{in}$ (%)	$P_{CO_2}^{in}$ (%)	F_t (cm^3/min)	T (°C)
68,73	28,41	60	875

Πίνακας Ι.4.: Αποτελέσματα λειτουργίας κυψελίδας βιοαερίου σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος υπό τροφοδοσία μίγματος βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο(CH_4/CO_2=2/1). F=60cm^3/min, T=875°C.

A/A	**$P^{out}_{CH_4}$ (%)**	**$P^{out}_{CO_2}$ (%)**	**P^{out}_{CO} (%)**	**F_t (cm^3/min)**	**I (mA)**	**V (mV)**	**P (mW)**	**t (hr)**
1	65,55	21,43	12,94	64,17	115,3	450	51,89	190,5
2	65,55	20,66	12,63	65,21	123,1	450	55,39	191,5
3	63,46	20,51	12,39	65,35	110,6	450	49,77	196,5
4	62,54	20,40	11,95	65,29	111,3	450	50,10	201,5
5	61,23	20,34	11,40	64,72	113,0	453	51,20	206,5
6	60,71	20,35	11,71	65,50	115,4	450	51,90	211,5
7	59,93	20,35	11,55	66,74	115,9	450	52,20	216,5
8	58,22	20,33	11,00	66,59	116,1	451	52,36	221,5
9	55,48	20,27	11,18	66,29	117,7	452	53,20	226,5
10	53,25	20,22	10,59	67,87	119,4	453	54,09	231,5
11	51,81	20,16	9,95	67,19	120,1	449	53,92	236,5
12	50,37	20,09	9,53	68,42	121,5	450	54,67	241,5
13	49,33	20,02	9,33	68,18	123,5	450	55,57	246,5
14	49,46	19,95	8,37	66,81	121,7	449	54,64	251,5
15	48,54	19,89	7,66	66,51	121,6	449	54,59	256,5
16	48,15	19,86	7,22	66,51	120,6	450	54,27	261,5
17	47,63	19,84	7,18	66,81	120,5	449	54,10	266,5
18	47,36	19,84	7,25	66,00	123,0	450	55,35	271,5
19	46,97	19,89	7,31	67,00	120,2	449	53,97	276,5
20	46,84	19,93	8,06	67,56	120,0	450	54,00	281,5
21	46,97	19,90	8,94	67,85	121,7	450	54,77	286,5
22	47,89	19,78	8,28	66,52	123,9	450	55,76	291,5
23	48,93	19,70	6,67	65,86	123,1	450	55,39	296,5
24	48,93	19,63	4,96	66,96	123,3	450	55,48	301,5
25	48,80	19,58	3,73	67,50	123,2	450	55,44	306,5
26	47,76	19,57	3,29	67,57	122,0	448	54,66	311,5
27	46,45	19,55	2,69	66,89	119,1	449	53,48	316,5
28	45,01	19,53	2,36	64,93	120,1	452	54,29	321,5
29	42,52	19,52	1,99	67,49	119,5	450	53,78	326,5
30	40,30	19,51	1,81	67,34	119,6	450	53,82	331,5
31	37,29	19,50	1,48	67,03	120,6	450	54,27	336,5
32	36,14	19,49	1,35	66,88	121,4	450	54,63	341,5
33	34,79	19,47	1,09	65,93	120,4	450	54,18	346,5
34	34,33	19,45	0,94	65,79	120,4	450	54,18	351,5
35	33,86	19,44	0,82	67,76	118,9	450	53,51	355

Πίνακας Ι.5.: Σύσταση Τροφοδοσίας CH_4:CO_2= 1:2

$P_{CH_4}^{in}$ (%)	$P_{CO_2}^{in}$ (%)	F_t (cm^3/min)	T (°C)
31,65	66,31	59,23	875

Πίνακας Ι.6.: Αποτελέσματα λειτουργίας κυψελίδας βιοαερίου σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος υπό τροφοδοσία μίγματος βιοαερίου φτωχού σε μεθάνιο (CH_4/CO_2=1/2). F≈60cm^3/min, T=875°C.

A/A	$P_{CH_4}^{out}$ (%)	$P_{CO_2}^{out}$ (%)	P_{CO}^{out} (%)	F_t (cm^3/min)	I (mA)	V (mV)	P (mW)	t (hr)
1	13,48	37,73	29,50	73,53	119,5	453	54,13	356
2	13,78	38,45	28,99	75,47	121,4	448	54,39	360
3	14,09	38,50	28,75	71,94	121,8	450	54,81	365
4	13,53	37,07	29,53	74,44	121,5	450	54,67	370
5	13,78	37,83	29,19	72,55	120,5	450	54,22	375
6	13,92	38,40	28,94	71,85	120,2	450	54,09	380
7	14,01	38,81	28,79	72,20	119,8	449	53,79	385
8	14,27	39,47	28,40	73,71	118,6	450	53,37	390
9	14,45	39,73	28,23	74,44	118,6	449	53,25	395
10	13,99	38,35	28,62	73,17	118,9	450	53,5	400
11	13,76	37,27	28,82	73,17	79,7	449	35,78	405
12	13,92	38,60	28,35	73,17	80,2	451	36,17	406
13	13,87	38,30	28,48	71,77	81,1	455	36,9	407,5
14	14,15	39,53	28,13	72,30	80,1	450	36,04	409
15	14,25	40,60	27,67	72,46	80,1	451	36,89	414
16	14,24	41,42	27,30	72,12	81,8	447	36,21	419
17	14,47	43,21	26,64	74,16	81,00	451	37,52	424
18	14,56	44,50	25,98	73,26	83,2	450	36,95	429
19	14,29	43,68	26,22	73,17	82,10	450	37,62	434
20	14,45	45,16	25,54	72,55	83,60	450	37,8	439
21	14,31	37,35	25,82	71,43	84,00	450	37,62	445
22	13,67	36,72	26,55	71,94	83,60	450	38,21	450
23	13,29	36,22	25,96	74,16	84,90	450	38,48	456
24	13,39	36,62	25,92	73,00	85,50	450	38,56	461
25	13,21	36,10	24,21	72,20	85,70	446	37,69	465
26	14,40	38,40	27,67	70,83	84,50	451	38,7	470
27	14,49	38,35	27,45	72,8	85,80	450	38,66	475
28	14,40	37,78	27,67	72,28	85,90	450	38,97	480
29	14,43	38,65	27,10	72,38	86,60	450	38,88	485

A/A	$P_{CH_4}^{out}$ (%)	$P_{CO_2}^{out}$ (%)	P_{CO}^{out} (%)	F_t (cm^3/min)	I (mA)	V (mV)	P (mW)	t (hr)
30	14,53	39,83	26,52	72,73	86,40	450	38,75	487
31	14,49	38,30	27,42	72,72	86,10	455	39,59	490
32	14,55	40,24	26,44	71,59	87,00	449	39,42	495
33	13,77	38,10	25,35	74,35	87,80	450	39,02	500
34	14,65	39,07	26,79	76,24	86,70	450	39,65	505
35	14,59	39,14	26,73	76,53	88,10	450	38,79	510
36	14,64	39,33	26,47	75,47	86,20	450	39,92	514
37	14,82	39,48	27,30	75,47	88,70	452	36,29	515
38	15,17	39,66	26,48	75,10	80,30	451	37,16	520
39	14,73	39,01	26,45	75,60	82,40	450	37,31	525
40	14,82	39,31	26,53	76,82	82,90	450	37,35	530
41	14,85	39,24	26,77	75,00	83,00	448	36,96	535
42	14,88	39,10	26,47	74,50	82,50	450	37,94	540
43	14,90	39,48	26,83	73,80	84,30	450	37,49	545
44	15,01	39,51	27,11	75,47	83,30	450	37,44	550
45	14,93	39,67	27,01	75,37	83,20	450	37,31	555
46	14,91	39,65	27,05	74,81	82,90	450	37,52	560
47	15,23	40,10	27,62	74,81	83,20	451	36,90	564

II.2. Κυψελίδα Καυσίμου Βιοαερίου Στερεού Ηλεκτρολύτη Ενδιάμεσων Θερμοκρασιών

Πίνακας II.1.: Σύσταση Τροφοδοσίας CH_4:CO_2= 1:1

$P^{in}_{CH_4}$ (%)	$P^{in}_{CO_2}$ (%)	F_t (cm^3/min)	T (°C)
49,6	49,6	60,10	675

Πίνακας II.2.: Αποτελέσματα λειτουργίας κυψελίδας βιοαερίου σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος υπό τροφοδοσία ισομοριακής σύστασης βιοαερίου (CH_4/CO_2=1/1). F=60,10 cm^3/min, T=675°C.

A/A	$P^{out}_{CH_4}$ (%)	$P^{out}_{CO_2}$ (%)	P^{out}_{CO} (%)	F_t (cm^3/min)	I (mA)	V (mV)	P (mW)	t (hr)
1	39,97	37,77	13,96	64,51	36,4	449	16,34	0
2	40,73	38,28	13,61	63,56	39,4	450	17,73	5
3	39,56	37,88	13,03	63,62	40,3	450	18,14	10
4	39,72	37,8	12,95	63,96	41,3	450	18,58	15
5	41,1	38,55	13,10	63,02	41,4	450	18,63	20
6	40,35	38,2	13,20	63,76	42,1	450	18,95	25
7	39,64	37,65	13,21	63,15	42,0	450	18,90	30
8	37,73	37,23	12,45	63,83	41,6	450	18,72	35
9	38,83	37,7	12,18	63,29	40,3	450	18,14	40
10	40,98	38,71	12,58	64,45	39,3	450	17,68	45
11	39,98	38,22	12,89	63,83	39,8	450	17,91	50
12	40,17	38,16	13,01	63,63	39,1	450	17,60	55
13	39,78	37,96	12,52	63,70	39,1	450	17,60	60
14	38,82	37,33	12,15	63,43	38,2	453	17,30	65
15	40,17	38,05	12,54	63,55	38,3	450	17,24	70
16	40	38,01	12,23	63,82	39,8	450	17,91	75
17	39,64	38,23	12,12	63,96	40,1	450	18,04	80
18	38,43	37,99	11,76	63,86	39,9	451	17,99	85
19	40,73	38,36	11,92	63,09	39,3	448	17,61	90
20	39,46	37,88	12,44	63,42	42,2	450	18,99	95
21	39,42	37,93	12,17	63,94	41,3	450	18,58	100
22	39,42	37,95	12,24	64,52	39,8	450	17,91	105
23	39,22	38,11	12,20	65,10	39,1	453	17,71	110
24	39,12	38,10	11,91	64,72	39,0	452	17,63	115
25	39,28	37,95	11,69	63,76	41,2	451	18,58	120

A/A	$P_{CH_4}^{out}$ (%)	$P_{CO_2}^{out}$ (%)	P_{CO}^{out} (%)	F_t (cm^3/min)	I (mA)	V (mV)	P (mW)	t (hr)
26	39,65	38,38	11,74	64,52	39,3	450	17,68	125
27	39,15	38,03	11,51	63,96	39,3	450	17,68	130
28	38,74	38,74	11,56	64,86	39,7	452	17,94	135
29	39,64	39,23	11,16	63,15	39,2	450	17,64	140
30	39,50	38,96	11,77	63,63	39,3	451	17,72	145
31	40,34	39,34	11,58	63,55	41,3	451	18,62	150
32	39,93	38,48	11,74	63,83	41,3	450	18,59	155
33	40,28	38,69	11,44	62,50	40,4	446	18,02	160
34	38,85	37,86	11,26	63,09	41,1	451	18,54	165
35	38,88	38,1	12,04	63,86	41,2	451	18,58	170
36	39,92	39,19	11,11	64,24	40,9	451	18,45	175
37	40,20	38,88	11,13	63,29	41,2	450	18,54	180
38	40,50	38,99	10,49	63,03	39,4	450	17,73	185
39	40,35	39,36	10,70	63,22	40,7	450	18,32	190
40	41,53	39,99	10,76	63,29	41,1	450	18,50	195
41	41,15	39,87	11,02	63,89	39,4	450	17,73	197

Πίνακας ΙΙ.3: Σύσταση Τροφοδοσίας CH_4:CO_2= 2:1

$P_{CH_4}^{in}$ (%)	$P_{CO_2}^{in}$ (%)	F_t (cm^3/min)	T (°C)
67,69	32,80	60,0	675

Πίνακας ΙΙ.4.: Αποτελέσματα λειτουργίας κυψελίδας βιοαερίου σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος υπό τροφοδοσία μίγματος βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο (CH_4/CO_2=1/1). F≈60,0 cm^3/min, T=675°C.

A/A	$P_{CH_4}^{out}$ (%)	$P_{CO_2}^{out}$ (%)	P_{CO}^{out} (%)	F_t (cm^3/min)	I (mA)	V (mV)	P (mW)	t (hr)
1	60,12	26,35	7,28	63,29	41,0	450	18,45	197
2	59,31	26,16	7,37	62,30	41,6	450	18,72	202
3	59,99	25,16	7,34	62,37	41,7	453	18,89	207
4	59,38	25,47	7,39	62,48	42,0	450	18,90	212
5	59,57	25,96	6,82	62,57	41,9	452	18,94	217
6	60,53	26,00	6,31	62,50	39,4	450	17,73	222
7	60,20	25,81	6,45	63,80	39,3	453	17,80	227
8	59,64	26,65	6,50	63,56	38,2	447	17,08	232

A/A	$P^{out}_{CH_4}$ (%)	$P^{out}_{CO_2}$ (%)	P^{out}_{CO} (%)	F_t (cm^3/min)	I (mA)	V (mV)	P (mW)	t (hr)
9	59,95	26,01	6,29	62,10	40,2	450	18,09	237
10	61,33	26,60	6,07	62,17	39,2	450	17,64	242
11	61,12	26,49	6,11	62,43	39,6	450	17,82	247
12	61,23	26,77	5,77	60,50	38,9	450	17,31	252
13	60,29	26,87	5,75	61,41	39,4	450	17,73	257
14	60,98	26,52	6,03	61,48	40,9	450	18,41	262
15	62,19	27,06	5,70	60,73	39,9	450	17,96	267
16	61,18	27,14	5,69	61,60	40,9	450	18,41	272
17	61,58	26,81	5,45	60,42	40,1	445	17,84	277
18	60,95	27,16	5,40	61,28	40,8	450	18,36	282
19	60,10	27,77	5,48	62,24	40,7	450	18,32	287
20	60,77	27,82	5,31	63,22	38,8	450	17,46	292
21	60,88	28,04	5,3	64,24	39,8	450	17,91	297
22	61,46	26,66	5,32	60,68	40,8	451	18,40	302
23	62,08	28,16	5,04	63,60	41,5	450	18,68	307
24	61,51	27,43	5,10	62,44	38,8	450	17,46	312
25	61,83	27,55	4,93	61,98	39,1	450	17,59	317
26	62,19	27,33	4,77	61,85	38,7	450	17,42	322
27	62,22	27,11	4,75	60,73	38,8	450	17,46	327
28	61,69	27,53	4,60	60,25	38,7	449	17,38	332
29	61,56	27,86	4,56	61,61	38,2	450	17,19	337
30	61,57	27,96	4,53	61,98	38,0	450	17,10	342
31	62,36	27,51	4,36	61,66	38,0	450	17,10	347
32	62,20	28,30	4,47	62,96	37,9	450	17,05	352
33	60,70	28,19	4,43	62,89	38,2	450	17,19	357
34	61,45	28,14	4,17	61,98	37,4	450	16,83	362
35	62,15	28,15	4,14	61,49	36,4	450	16,38	367
36	62,67	28,16	4,06	60,79	36,4	450	16,38	372
37	63,13	27,91	3,89	60,86	36,1	450	16,25	377
38	61,37	28,47	4,08	61,16	36,7	450	16,52	382
39	61,99	28,67	3,84	61,98	35,8	450	16,11	387
40	62,27	28,84	3,83	61,60	35,8	450	16,11	392
41	62,61	28,77	3,79	60,72	35,7	450	16,06	394

Πίνακας ΙΙ.5.: Σύσταση Τροφοδοσίας CH_4:CO_2= 1:2

$P^{in}_{CH_4}$ (%)	$P^{in}_{CO_2}$ (%)	F_t (cm^3/min)	T (°C)
32,80	64,93	59,80	675

Πίνακας ΙΙ.6.: Αποτελέσματα λειτουργίας κυψελίδας βιοαερίου σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος υπό τροφοδοσία μίγματος βιοαερίου φτωχού σε μεθάνιο (CH_4/CO_2=1/1). F≈59,80 cm^3/min, T=675°C.

A/A	$P^{out}_{CH_4}$ (%)	$P^{out}_{CO_2}$ (%)	P^{out}_{CO} (%)	F_t (cm^3/min)	I (mA)	V (mV)	P (mW)	t (hr)
1	30,61	60,90	3,49	60,18	20,9	450	9,41	394
2	31,15	61,92	2,86	60,79	19,4	450	8,73	399
3	31,47	62,30	2,52	60,68	18,4	450	8,28	404
4	31,40	62,43	2,03	60,72	16,8	450	7,56	409
5	31,75	62,93	1,84	61,41	15,5	449	6,96	414
6	32,10	63,33	1,49	59,82	12,1	462	5,59	419
7	32,08	63,39	1,45	61,16	12,4	449	5,57	424
8	31,93	63,09	1,29	60,85	10,8	450	4,86	429
9	31,86	63,19	1,18	61,60	9,90	450	4,46	434
10	32,01	63,51	0,99	62,56	8,10	450	3,65	439
11	32,30	63,69	0,98	61,22	7,9	449	3,55	444
12	32,10	63,38	0,88	60,79	7,4	450	3,33	449
13	32,16	63,47	0,79	60,54	6,5	450	2,92	454
14	31,95	63,52	0,72	61,71	5,6	451	2,52	459
15	32,13	63,53	0,64	59,20	4,9	449	2,21	464
16	32,25	63,74	0,63	60,10	4,9	450	2,21	469
17	32,05	63,60	0,64	59,80	4,5	450	2,03	474
18	31,79	63,20	0,52	60,85	3,8	450	1,71	479
19	31,79	63,01	0,51	61,28	3,6	450	1,62	484
20	31,73	62,85	0,49	62,90	3,4	448	1,52	489
21	31,45	62,45	0,43	61,98	3,0	450	1,35	494
22	31,58	62,60	0,42	61,79	3,0	450	1,35	499

Βιογραφικό Σημείωμα
Θεοδώρας Χ. Παπαδάμ

ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Επώνυμο:	Παπαδάμ	Διεύθυνση κατοικίας:	Θεοδώρου 4, 831 00 Σάμος
Όνομα:	Θεοδώρα	Τηλέφωνο:	2273350429
Όνομα Πατρός:	Χριστόδουλος	e-mail:	tpapadam@isc.tuc.gr

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

10/2005 –	Υποψήφια Διδάκτωρ Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος Πολυτεχνείου Κρήτης υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Ι. Γεντεκάκη. Θέμα Διδακτορικής Διατριβής: «Ανάπτυξη Καινοτόμων Κυψελίδων Καυσίμου για την Εσωτερική Αναμόρφωση Βιοαερίου με ταυτόχρονη Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας».
10/2004 – 09/2005	Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης με τίτλο: «Έλεγχος Ποιότητας και Διαχείριση Περιβάλλοντος», Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης. Βαθμός Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης : 9.
10/1996 – 03/2003	Δίπλωμα Χημικού Μηχανικού, Πολυτεχνική Σχολή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. Βαθμός Διπλώματος : 7,03 (Λίαν Καλώς).
1991 – 1994	2ο Γενικό Λύκειο Σάμου. Βαθμός απολυτηρίου : 19 και 2/10 (Άριστα).

ΣΥΓΓΡΑΦΙΚΟ ΕΡΓΟ

- Διδακτορική Διατριβή : «Ανάπτυξη Καινοτόμων Κυψελίδων Καυσίμου για την Εσωτερική Αναμόρφωση Βιοαερίου με ταυτόχρονη Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας», Χανιά 2009. Διεξαγωγή πειραμάτων : Εργαστήριο Φυσικοχημεία και Χημικών Διεργασιών, Γενικού Τμήματος, Πολυτεχνείου Κρήτης. Επιβλέπων : Ι. Γεντεκάκης, Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης.
- Μεταπτυχιακή Διατριβή : «Συνεπεξεργασία Οργανικών και Μετάλλων με Φωτοκατάλυση», Χανιά 2005. Διεξαγωγή πειραμάτων : Εργαστήριο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών και Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων, Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείου Κρήτης. Επιβλέπων : Δ. Μαντζαβίνος, Επίκουρος Καθηγητής Πολυτεχνείου Κρήτης.
- Διπλωματική Εργασία : «Απομάκρυνση Fe^{2+} και Mn^{2+} από το νερό με τη χρήση όζοντος», Θεσσαλονίκη 2003. Διεξαγωγή πειραμάτων : Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας, Πολυτεχνικής Σχολής, Α.Π.Θ. Επιβλέπων : Μ. Μήτρακας, Επίκουρος Καθηγητής Α.Π.Θ.
- Τεχνοοικονομική μελέτη: «Ίδρυση Μονάδας Παραγωγής Τσιμέντου», Θεσσαλονίκη 2000. Επιβλέπων : Α. Καράμπελας, Καθηγητής Α.Π.Θ.

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

05/2009 –	Υπάλληλος της Νομαρχιακής Αυτοδιοίκησης Σάμου, στην Δ/νση Ανάπτυξης, στο Τμήμα Προστασίας Περιβάλλοντος και Έκδοσης Οικοδομικών Αδειών, με αντικείμενο την έγκριση – έλεγχο περιβαλλοντικών όρων σε βιοτεχνικές – βιομηχανικές εγκαταστάσεις που δραστηριοποιούνται στο Νομό Σάμου.
03/2009-04/2009	Σύμβαση ιδιωτικού δικαίου ορισμένου χρόνου (Π.Δ. 407/80) με το Πολυτεχνείο Κρήτης για την διεξαγωγή διδακτικού και εξεταστικού έργου κατά το εαρινό εξάμηνο του ακαδημαϊκού έτους 2008-2009 στο Γενικό Τμήμα και στο πλαίσιο ανάθεσης εργαστηριακού διδακτικού έργου του μαθήματος «Φυσικοχημεία» στο Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.
10/2008-02/2009	Σύμβαση ιδιωτικού δικαίου ορισμένου χρόνου (Π.Δ. 407/80) με το Πολυτεχνείο Κρήτης για την διεξαγωγή διδακτικού και εξεταστικού έργου κατά το χειμερινό εξάμηνο του ακαδημαϊκού έτους 2008-2009 στο Γενικό Τμήμα και στο πλαίσιο ανάθεσης εργαστηριακού διδακτικού έργου του μαθήματος «Φυσικοχημεία» στο Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.
10/2005-09/2008	Σύμβαση ανάθεσης έργου με την επιτροπή ερευνών του Πολυτεχνείου Κρήτης για την εκπόνηση διδακτορικής διατριβής με θέμα «Ανάπτυξη Καινοτόμων Κυψελίδων Καυσίμου για την Εσωτερική Αναμόρφωση Βιοαερίου με Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας», στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος «ΠΕΝΕΔ’03/423 Καινοτόμος Διεργασία Απευθείας Παραγωγής Ηλεκτρικής Ενέργειας και H_2 από Επεξεργασία Αστικών και Βιομηχανικών Αποβλήτων Ποικίλου και Υψηλού COD».
03/2005-07/2005	Σύμβαση εξαρτημένης εργασίας ιδιωτικού δικαίου ορισμένου χρόνου με την επιτροπή ερευνών του Πολυτεχνείου Κρήτης για την εκπόνηση πρακτικής άσκησης «Συνεπεξεργασία Οργανικών και Μετάλλων με Φωτοκατάλυση», στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος «Προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας υγρών αποβλήτων και αδρανοποίησης αερίων ρύπων».
07/2003-11/2004	Σύμβαση ορισμένου χρόνου ιδιωτικού δικαίου με το ΕΠΙΜΕΛΗΤΗΡΙΟ ΣΑΜΟΥ για την σύνταξη τεχνοοικονομικών μελετών και εκθέσεων για την ανάθεση Ευρωπαϊκών Προγραμμάτων στο ΕΠΙΜΕΛΗΤΗΡΙΟ ΣΑΜΟΥ καθώς και την προώθηση και διαχείριση αυτών στο νομό Σάμου αλλά και στην Περιφέρεια Βορείου Αιγαίου.
10/2003-06/2004	Παράδοση μαθημάτων Χημείας σε τάξεις Α΄ και Β΄ Λυκείου στο Ενιαίο Λύκειο Σάμου στα πλαίσια της Πρόσθετης Διδακτικής Στήριξης.
10/2002-12/2002	Συμμετοχή στη “Βιομηχανική Άσκηση Φοιτητών Χημικών Μηχανικών” της Πολυτεχνικής Σχολής του Α.Π.Θ., και η οποία πραγματοποιήθηκε στην εταιρία SIGMA consultants Ε.Π.Ε, με θέμα : «Κατευθύνσεις για την εφαρμογή του κανονισμού του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου για την εκούσια συμμετοχή οργανισμών σε κοινοτικό σύστημα οικολογικής διαχείρισης και οικολογικού ελέγχου (EMAS)».
07/2001-09/2001	Συμμετοχή στο Πρόγραμμα Εκπαίδευσης της Δ.Ε.Η Α.Ε στον ΑΣΠ Σάμου, με κύρια ευθύνη στο χημείο του σταθμού τον έλεγχο των χαρακτηριστικών ποιότητας των νερών, λιπαντικών και καυσίμων που προοριζόταν για την λειτουργία των μηχανών του σταθμού.
07/2000-09/2000	Συμμετοχή στη “ Βιομηχανική Άσκηση Φοιτητών Χημικών Μηχανικών” της Πολυτεχνικής Σχολής του Α.Π.Θ., που πραγματοποιήθηκε στον Ο.Τ.Α. Βαθέος Σάμου με θέμα : «Προσδιορισμός της συγκέντρωσης λάσπης και όγκου της βιολογικής ύλης στην δεξαμενή αερισμού της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων, του Βιολογικού Καθαρισμού Αστικών Λυμάτων του Δ/Δ Α.Κωνσταντίνου Δήμου Βαθέος».
07/1999-09/1999	Διεξαγωγή διαφόρων φυσικοχημικών αναλύσεων σε κρασιά και ελαιόλαδο στο χημικό εργαστήριο της Ένωσης Οινοποιητικών Συνεταιρισμών Σάμου.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

- Θ. Παπαδάμ, Ι. Γεντεκάκης, «Περιβαλλοντικά φιλική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε μονάδες βιολογικής επεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων μέσω κυψελίδας καυσίμου βιοαερίου», Πρακτικά ‘3ου Συνεδρίου Συμβουλίου Περιβάλλοντος’, (2009), pp.553-560.

- Θ. Παπαδάμ, Ι. Γεντεκάκης, «Μελέτες Συμπεριφοράς και Σταθερότητας Κυψελίδων Καυσίμου Βιοαερίου Υψηλών και Ενδιαμέσων Θερμοκρασιών», Πρακτικά Συμποσίου ‘10ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης’, (2008), pp.121-124.

- I.V. Yentekakis, T. Papadam, G. Goula, «Electricity Production from Wastewater Treatment via a Novel Biogas-SOFC Aided Process», Solid States Ionics, (2008), Vol. 179, pp. 1521-1525.

- Γ. Γούλα, Π. Κατζουράκης, Ν. Βακάκης, Θ. Παπαδάμ, Μ. Κονσολάκης, Ι. Γεντεκάκης, «Ηλεκτροχημική Προώθηση με Κ της Καταλυτικής Συμπεριφοράς του Ir κατά την Αναγωγή του NO από C_3H_6 κάτω από Συνθήκες Μεταβαλλόμενης Σύστασης Οξυγόνου», Πρακτικά του 6ου Πανελλήνιου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, (2007).

- Γ. Γούλα, Θ. Παπαδάμ, Ι. Γεντεκάκης, «Μία νέα τεχνολογία ενεργειακής εκμετάλλευσης του βιοαερίου», Πρακτικά Συνεδρίου ’2ο Πανελλήνιο Συνέδριο Εναλλακτικών Καυσίμων και Βιοκαυσίμων’, (2007).

- G. Goula, P. Katzourakis, N. Vakakis, T. Papadam, M. Konsolakis, M. Tikhov, I.V. Yentekakis, «The effect of potassium on the $Ir/C_3H_6+NO+O_2$ catalytic system», Catalysis Today, Vol. 127, Issues 1-4, (2007), pp.199-206.

- T. Papadam, N. P. Xekoukoulotakis, I. Poulios, D. Mantzavinos, «Photocatalytic transformation of acid orange 20 and Cr(VI) in aqueous TiO_2 suspensions», Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, (2007), Vol. 186, pp.308-315.

- I.V. Yentekakis, G. Goula, T. Papadam, « A Novel Biogas – Fueled – SOFC Aided Processfor Direct Production of Electricity from Wastewater Treatment: Comparison of the Performance of High and Intermediate Temperature SOFCs», Lecture Series on Computer and Computational Sciences, (2006), Vol. 7, pp.624-628.

- I.V. Yentekakis, G. Goula, T. Papadam, N. Kalogerakis, D. Mantzavinos and M. Ninolakis, «A novel process for direct production of electricity and H_2 from municipal and industrial wastewater treatment», Πρακτικά του Διεθνούς Συνεδρίου ‘Protection and Restoration of the Environment VIII’, (2006), pp. 267-268 .

ΣΥΝΕΔΡΙΑ

- Συμμετοχή στο ‘3^{ο} Συνέδριο Συμβουλίου Περιβάλλοντος, Κλιματική Αλλαγή, Βιώσιμη Ανάπτυξη και Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας, αναζητώντας λύσεις για το ελληνικό περιβάλλον’, Θεσσαλονίκη (15/10/2009 – 17/10/2009).
- Συμμετοχή στο ‘10^{ο} Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης’, Μέτσοβο, (3/10/2008 – 4/10/2008).
- Συμμετοχή στο Διεθνές Συνέδριο ‘16th International Conference on Solid State Ionics (SSI-16)’, Shanghai, China, (01/07/2007 – 06/07/2007).
- Συμμετοχή στο ‘2^{ο} Πανελλήνιο Συνέδριο Εναλλακτικών Καυσίμων και Βιοκαυσίμων’, Λίμνη Πλαστήρα, Καρδίτσα, (26/4/2007 – 27/4/2007).
- Συμμετοχή στο ‘20^{ο} Πανελλήνιο Συνέδριο Στατιστικής: Στατιστική και Κοινωνία’, Λευκωσία, (11/4/2007 – 15/4/2007).
- Συμμετοχή στο Διεθνές Συνέδριο ‘International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2006 (ICCMSE)’, Χανιά, (27/10/2006 – 1/11/2006).
- Συμμετοχή στο Διεθνές Συνέδριο ‘Enviromental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP-1)’, Χανιά, (7/9/2006 – 9/9/2006).
- Συμμετοχή στο Διεθνές Συνέδριο ‘Protection and Restoration of the Environment VIII’, Χανιά, 3/7/2006 – 7/7/2006).
- Συμμετοχή στο Πανευρωπαϊκό Συνέδριο ‘Third European Bioremediation Conference’, Χανιά, (4/7/2005 – 7/7/2005).

ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ

- Συμμετοχή στο Πρόγραμμα Ανθρώπινα Δίκτυα Ερευνητικής και Τεχνολογικής Επιμόρφωσης της ΓΓΕΤ με τίτλο έργου: «Κατάλυση: Ζωτικό εργαλείο για την αναβάθμιση του περιβάλλοντος και την παραγωγή ενέργειας» και τίτλο ενότητας: «Αντιρρυπαντικές τεχνολογίες κατά την παραγωγή και χρήση συμβατικών καυσίμων», Ανάδοχος Φορέας: Ε.Κ.Ε.Τ.Α/ Θέρμη, Θεσσαλονίκη. Φορέας υλοποίησης: Πολυτεχνείο Κρήτης, με 30 ώρες θεωρητικής κατάρτισης και 30 ώρες πρακτικής άσκησης σε εργαστήρια του Πολυτεχνείου Κρήτης, Χανιά, (1/10/2007 – 16/11/2007).
- Συμμετοχή στο Πρόγραμμα Συνεχιζόμενης Επαγγελματικής Κατάρτισης που υλοποίησε το Ι.Ε.Κ.Ε.Μ. Τ.Ε.Ε. Α.Ε. με τίτλο: «Υπεύθυνοι Παρακολούθησης Υδάτινων Αποδεκτών και Ποιότητας Πόσιμου Νερού», με 280 ώρες θεωρητικής κατάρτισης και 120 ώρες πρακτικής άσκησης στη ΔΕΥΑ – Χανίων, Χανιά, (11/09/2006 – 30/11/2006).
- Συμμετοχή στο 4^{ο} Σεμινάριο Κατάρτισης της ΓΓΕΤ σε συνεργασία με το Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης, με τίτλο: «Εφαρμογή των μεθόδων της υγρής οξείδωσης, ηλεκτροχημικής οξείδωσης, σονόλυσης και συνδυασμού φυσικοχημικών και βιολογικών μεθόδων επεξεργασίας στην αντιμετώπιση της υγρής ρύπανσης, καθώς και της αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών», Χανιά, (29/11/2004 – 10/12/2004).

Δημοσιεύσεις στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής

Σε διεθνή περιοδικά

1. I.V. Yentekakis, T. Papadam, G. Goula, «Electricity Production from Wastewater Treatment via a Novel Biogas-SOFC Aided Process», Solid States Ionics, (2008), Vol. 179, pp. 1521-1525.
2. G. Goula, P. Katzourakis, N. Vakakis, T. Papadam, M. Konsolakis, M. Tikhov, I.V. Yentekakis, 'The effect of potassium on the Ir/C_3H_6+NO+O_2 catalytic system', Catalysis Today, Vol. 127, Issues 1-4, (2007), pp.199-206.
3. I.V. Yentekakis, G. Goula, T. Papadam, 'A Novel Biogas – Fueled – SOFC Aided Processfor Direct Production of Electricity from Wastewater Treatment: Comparison of the Performance of High and Intermediate Temperature SOFCs', Lecture Series on Computer and Computational Sciences, Vol. 7, (2006), pp.624-628.

Σε πρακτικά συνεδρίων

1. Θ. Παπαδάμ, Ι. Γεντεκάκης, «Περιβαλλοντικά φιλική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε μονάδες βιολογικής επεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων μέσω κυψελίδας καυσίμου βιοαερίου», Πρακτικά'3^{ου}Συνεδρίου Συμβουλίου Περιβάλλοντος',(2009),pp.553-560.
2. Θ. Παπαδάμ, Ι. Γεντεκάκης, «Μελέτες Συμπεριφοράς και Σταθερότητας Κυψελίδων Καυσίμου Βιοαερίου Υψηλών και Ενδιαμέσων Θερμοκρασιών», Πρακτικά Συμποσίου '10^{ο} Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης', (2008), pp.121-124.
3. Γ. Γούλα, Π. Κατζουράκης, Ν. Βακάκης, Θ. Παπαδάμ, Μ. Κονσολάκης, Ι. Γεντεκάκης (2007) 'Ηλεκτροχημική Προώθηση με Κ της Καταλυτικής Συμπεριφοράς του Ir κατά την Αναγωγή του NO από C_3H_6 κάτω από Συνθήκες Μεταβαλλόμενης Σύστασης Οξυγόνου', 6^{ο} Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, Ελλάδα.
4. Γ. Γούλα, Θ. Παπαδάμ, Ι. Γεντεκάκης (2007) 'Μια νέα τεχνολογία ενεργειακής εκμετάλλευσης του βιοαερίου', 2^{ο} Πανελλήνιο Συνέδριο Εναλλακτικών Καυσίμων και Βιοκαυσίμων, Καρδίτσα, Ελλάδα.
5. I.V. Yentekakis, G. Goula, T. Papadam (2006) 'A Novel Biogas – Fueled – SOFC Aided Processfor Direct Production of Electricity from Wastewater Treatment: Comparison of the Performance of High and Intermediate Temperature SOFCs', International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2006 (ICCMSE)', Chania, Greece.
6. I.V. Yentekakis, G. Goula, T. Papadam, N. Kalogerakis, D. Mantzavinos and M. Ninolakis (2006) 'A novel process for direct production of electricity and H_2 from municipal and industrial wastewater treatment', Protection and Restoration of the Environment VIII, Chania, Greece.