



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

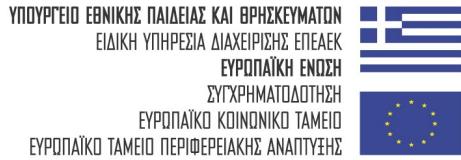
**Κινητική, ηλεκτροκινητική συμπεριφορά και
ηλεκτροδιακά φαινόμενα καινοτόμων
ηλεκτροκαταλυτών σε κυψελίδες καυσίμου για
αντιδράσεις που σχετίζονται με τον έλεγχο ρυπογόνων
εκπομπών**

*Διατριβή που υπεβλήθη για την απόκτηση του τίτλου του Διδάκτορα του
Πολυτεχνείου Κρήτης*

Υπό

ΓΡΑΜΜΑΤΙΚΗ ΓΟΥΛΑ

Χανιά, Μάιος 2009



Η παρούσα διδακτορική διατριβή με τίτλο «Κινητική, ηλεκτροκινητική συμπεριφορά και ηλεκτροδιακά φαινόμενα καινοτόμων ηλεκτροκαταλυτών σε κυψελίδες καυσίμου για αντιδράσεις που σχετίζονται με τον έλεγχο ρυπογόνων εκπομπών» αποτελεί υποέργο του προγράμματος:
«Ηράκλειτος: Υποτροφίες Έρευνας με Προτεραιότητα στην Βασική Έρευνα».

Το πρόγραμμα «ΗΡΑΚΛΕΙΤΟΣ» συγχρηματοδοτείται από το Ευρωπαϊκό Κοινοτικό Ταμείο και από Εθνικούς Πόρους.

The project ‘HRAKLEITOS’ is co-funded by the European Social Fund and National Resources.

*Στονς γονείς μου
Χρήστο και Αγγελική*

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η διδακτορική αυτή διατριβή, με τίτλο «Κινητική, ηλεκτροκινητική συμπεριφορά και ηλεκτροδιακά φαινόμενα καινοτόμων ηλεκτροκαταλυτών σε κυψελίδες καυσίμου για αντιδράσεις που σχετίζονται με τον έλεγχο ρυπογόνων εκπομπών», εκπονήθηκε στο εργαστήριο ‘Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών’ του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Από τη θέση αυτή θα ήθελα καταρχήν να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ιωάννη Γεντεκάκη για την πολύτιμη βοήθεια και συμπαράσταση που μου προσέφερε όλο αυτό το διάστημα. Οι πολύτιμες συμβουλές του και η συνεχής ουσιαστική επιστημονική του καθοδήγηση συνέλαβαν καταλυτικά στην επιτυχημένη ολοκλήρωση της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Τον ευχαριστώ ειλικρινά για την συνεργασία και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε.

Παράλληλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συνεπιβλέποντες της παρούσας εργασίας καθηγητές κ. Νικόλαο Καλογεράκη και κ. Νικόλαο Καλλίθρακα-Κόντο, καθώς και τους καθηγητές κ. Διονύσιο Μαντζαβίνο, κ. Θεοχάρη Τσούτσο, κ. Γεώργιο Μαρνέλλο και κ. Μιχαήλ Κονσολάκη οι οποίοι μου έκαναν την τιμή να αποτελέσουν μέλη της εξεταστικής μου επιτροπής και να παραστούν στην υποστήριξη της διδακτορικής μου διατριβής.

Τον καθηγητή κ. Νικόλαο Καλλίθρακα-Κόντο θα ήθελα να τον ευχαριστήσω επιπλέον για την βοήθεια που μας προσέφερε στην πραγματοποίηση κάποιων μετρήσεων με την τεχνική XRF. Επίσης, ευχαριστώ ιδιαίτερα την Dr. Λώρη Ναλμπαντιάν (ΕΚΕΤΑ, Θεσσαλονίκη) για την βοήθειά της στην ανάλυση κάποιων δειγμάτων με τεχνικές που δεν διαθέτει το εργαστήριό μας (SEM, XRD), καθώς και τον κ. Στυλιανό Νεοφυτίδη (ΕΙΧΗΜΥΘ/ΙΤΕ, Πάτρα) για την συνεργασία που μας προσέφερε.

Ακόμα, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλους τους συναδέλφους-μέλη του εργαστηρίου ‘Φυσικοχημείας και Χημικών Διεργασιών’ για το όμορφο κλίμα συνεργασίας και συνύπαρξης που αναπτύχθηκε μεταξύ μας. Ιδιαίτερα θα ήθελα να σταθώ και να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στις συναδέλφους, αλλά και πάνω από όλα φίλες, Θεοδώρα Παπαδάμ, Γεωργία Μποτζολάκη και Βασιλική Ματσούκα, για την διαρκή ηθική, και όχι μόνο, συμπαράστασή τους.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου και στην αδερφή μου Βασιλική Γούλα για την αμέριστη υποστήριξη και συμπαράστασή τους όλα αυτά τα χρόνια.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή αναπτύσσονται δύο τύποι καινοτόμων κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFCs) συμβατικού τύπου (ήτοι, δύο διαμερισμάτων) για την μελέτη της εσωτερικής αναμόρφωσης του CH₄ από CO₂, με σκοπό την αποτελεσματικότερη αξιοποίηση του φυσικού αερίου και του βιοαερίου προς παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας:

- i. Κυψελίδα καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών ($T > 800^{\circ}\text{C}$), με στερεό ηλεκτρολύτη βασισμένο σε YSZ (ZrO₂ σταθεροποιημένη με 8 mol% Y₂O₃) και ανοδικό ηλεκτρόδιο κεραμομεταλλικού τύπου με βάση το Ni (Ni/YSZ), και
- ii. Κυψελίδα καυσίμου ενδιάμεσων θερμοκρασιών ($T < 750^{\circ}\text{C}$), με στερεό ηλεκτρολύτη βασισμένο σε GDC (CeO₂ ενισχυμένη με Gd₂O₃) και ανοδικό ηλεκτρόδιο κεραμομεταλλικού τύπου με βάση το Ni (Ni(Au)/GDC).

Και οι δύο τύποι κυψελίδων καυσίμου εξετάστηκαν με απευθείας τροφοδοσία μιγμάτων προσομοιωμένου βιοαερίου (μίγμα CH₄ + CO₂) ως καύσιμο, και συγκεκριμένα τροφοδοσίες βιοαερίου συστάσεων: ισομοριακού, φτωχού και πλούσιου σε CH₄. Και στις δύο καινοτόμες κυψελίδες καυσίμου βιοαερίου πραγματοποιήθηκαν τόσο καταλυτικές μελέτες, δηλαδή μετρήσεις καταλυτικής ενεργότητας σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, όσο και ηλεκτροκαταλυτικές μελέτες, ήτοι πειράματα σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος, για την εξέταση της καταλυτικής και ηλεκτροκαταλυτικής συμπεριφοράς τους, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν δείχνουν ότι και οι δύο αυτοί τύποι κυψελίδων καυσίμου μπορούν να λειτουργούν αποδοτικά παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια σε τροφοδοσία βιοαερίου οποιασδήποτε ποιότητας, ενώ η λειτουργία τους παρουσιάζει βέλτιστη συμπεριφορά στην περίπτωση ισομοριακής σύστασης. Η απόδοση των δύο κυψελίδων σε παραγόμενη ηλεκτρική ισχύ βρέθηκε αρκετά ικανοποιητική και εξαιρετικά σταθερή.

Επίσης, στην συγκεκριμένη διατριβή μελετάται και η ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά του Ir σε ηλεκτροχημικά στοιχεία ενός διαμερίσματος του τύπου Ir/β''(K)Al₂O₃/Au και υπό συνθήκες ηλεκτροχημικής προώθησης (NEMCA) κατά την αναγωγή του NO από C₃H₆ κάτω από συνθήκες μεταβαλλόμενης σύστασης οξυγόνου, μία αντίδραση που αποσκοπεί στον έλεγχο ρυπογόνων εκπομπών που περιέχουν οργανικούς ρύπους σε συνδυασμό με NOx. Στο τμήμα αυτό της διατριβής πραγματοποιήθηκαν κινητικές μελέτες της αντίδρασης NO+C₃H₆+O₂ σε καταλύτη Ir ηλεκτροχημικά τροποποιημένου με πρωθητή κάλιο (K), σε ένα ευρύ φάσμα

θερμοκρασιών (250 - 400°C), συγκεντρώσεων οξυγόνου (0 - 5% O₂) και φορτίσεων προωθητή (Κ). Παρατηρήθηκε ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις οξυγόνου η επίδραση του καλίου στην ενεργότητα και στην εκλεκτικότητα του Ir είναι αμελητέα, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις οξυγόνου το κάλιο προκάλεσε ισχυρή δηλητηρίαση στους ρυθμούς αναστροφής κατανάλωσης τόσο του προπενίου, όσο και του NO (σε ποσοστό 85% και 65%, αντίστοιχα). Ακόμα, η προσθήκη του καλίου οδήγησε σε μια σημαντική υποβάθμιση της εκλεκτικότητας του μελετώμενου συστήματος ως προς άζωτο. Γενικά, η προσθήκη του καλίου στην επιφάνεια του καταλύτη Ir κατά τη διάρκεια της αντίδρασης C₃H₆+NO+O₂ εμφανίστηκε επιβλαβής και για την οξείδωση του προπυλενίου και για την δραστικότητα της αναγωγής του NO, καθώς και για την εκλεκτικότητα του καταλύτη ως προς το N₂ για ένα ευρύ φάσμα μελετώμενων συγκεντρώσεων οξυγόνου.

ABSTRACT

The aim of the present thesis is the efficient use of natural gas and biogas for electrical energy production. Two types of novel solid oxide fuel cells (SOFCs) were developed for the study of the CO₂ internal reforming of CH₄:

- iii. High temperature fuel cell (T>800°C), based on YSZ (ZrO₂ stabilized 8 mol% Y₂O₃) solid electrolyte and Ni/YSZ cermet anode, and
- iv. Intermediate temperature fuel cell (T<750°C), based on GDC (CeO₂ doped Gd₂O₃) solid electrolyte and Ni(Au)/GDC cermet anode.

Both types of fuel cells were tested on direct feed of simulated biogas (CH₄ + CO₂ mixture) feeds, including equimolar, poor and rich methane biogas constitutions. Both catalytic, i.e. open-circuit, and electrocatalytic, i.e. closed-circuit, measurements were carried out. The kinetic and closed-circuit data show that both cells can operate satisfactorily in a variety of biogas compositions, while equimolar CH₄/CO₂ feed ratio maximizes the rate of the dry internal reforming reaction of methane and consequently the electrical energy output characteristics of the cells. Both cells produced high electrical power densities and operated stably for a long period of time for all biogas compositions.

Moreover, in the present thesis the C₃H₆+NO+O₂ reaction has been studied in a wide range of temperatures (ca. 250 - 400°C) and oxygen concentrations (0 - 5% O₂) over potassium-modified Ir surfaces. The study was performed in a “single-pellet” type electrochemical reactor, where Ir catalyst in the form of thin film was interfaced with a potassium β''-Al₂O₃ solid electrolyte disk, a K⁺ ions conductor. In this way, the electrochemical promotion (NEMCA) concept was applied in order to investigate the performance of the C₃H₆+NO+O₂ reaction on a variety of potassium coverages on Ir surface. At low oxygen concentrations, the effect of potassium on the Ir activity and selectivity is negligible, while at higher oxygen concentrations, strong K-induced poisoning on both propene and NO turnover consumption rates (as high as ~85% and ~65%, respectively) were recorded. Significant reduction on the system selectivity towards to N₂ was also recorded under these conditions. Generally, the addition of potassium to Ir catalyst during the C₃H₆+NO+O₂ reaction is detrimental for both propene oxidation and NO reduction efficiency, as well as N₂-selectivity of the catalyst for all oxygen concentrations up to very excess oxygen.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή έχει ως αντικείμενο την ανάπτυξη βασικής και εφαρμοσμένης τεχνογνωσίας στον τομέα της κατάλυσης και της ηλεκτροκατάλυσης, και ειδικότερα στην ανάπτυξη και μελέτη της λειτουργικότητας και συμπεριφοράς καινοτόμων κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη. Κύριοι στόχοι της αποτέλεσαν η ανάπτυξη καινοτόμων κυψελίδων καυσίμου και πρακτικών διατάξεων για την αποτελεσματικότερη και φιλικότερη προς το περιβάλλον χρήση του φυσικού αερίου και του βιοαερίου προς παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και ηλεκτροχημικών διατάξεων για τον έλεγχο ρυπογόνων εκπομπών.

Ένα μεγάλο μέρος της διατριβής ασχολείται με την μελέτη της απευθείας ηλεκτροοξείδωσης του μεθανίου και την εσωτερική αναμόρφωση του μεθανίου από CO₂ σε καινοτόμες κυψελίδες καυσίμου (μελέτες που αποσκοπούν στην αποτελεσματικότερη αξιοποίηση του φυσικού αερίου και του βιοαερίου). Διερευνάται η σχέση ανάμεσα στις φυσικοχημικές ιδιότητες καινοτόμων ηλεκτροδίων που αναπτύσσονται (πχ, σύσταση, μορφολογία επιφάνειας) με την ενεργότητά τους σε αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου και σε άλλες καταλυτικές αντιδράσεις που συμβαίνουν ταυτόχρονα στην επιφάνειά τους, καθώς και η δυνατότητα εκλεκτικής συμπεριφοράς αυτών προς επιζητούμενες ανοδικές ή καθοδικές αντιδράσεις. Οι χρησιμοποιούμενοι καταλύτες εξετάζονται τόσο σε καταλυτικές, όσο και σε ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις με στόχο την ανάπτυξη πρόσθετης τεχνογνωσίας όσον αφορά στις διαδικασίες παρασκευής νέων ενεργών και εκλεκτικών καταλυτών-ηλεκτροκαταλυτών. Το υπόλοιπο της διατριβής αφορά στην μελέτη της ηλεκτροκαταλυτικής συμπεριφοράς του Ir σε ηλεκτροχημικά στοιχεία ενός διαμερίσματος του τύπου Ir/β''(K)Al₂O₃/Au και υπό συνθήκες ηλεκτροχημικής προώθησης (NEMCA) κατά την αναγωγή του NO από C₃H₆ κάτω από συνθήκες μεταβαλλόμενης σύστασης οξυγόνου, αντίδραση που αποσκοπεί στον έλεγχο ρυπογόνων εκπομπών που περιέχουν οργανικούς ρύπους σε συνδυασμό με NOx. Οι κινητικές μελέτες της εν λόγω αντίδρασης για τον έλεγχο ρυπογόνων εκπομπών NOx σε καταλύτη Ir ηλεκτροχημικά τροποποιημένου με K πραγματοποιούνται σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών και συγκεντρώσεων οξυγόνου.

Συγκεκριμένα, η παρούσα εργασία περιλαμβάνει τέσσερα μέρη. Στο ΜΕΡΟΣ Ι αναπτύσσεται το βασικό θεωρητικό υπόβαθρο που αφορά στις κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, στην αντίδραση αναμόρφωσης CH₄ από CO₂ και στο φαινόμενο της ηλεκτροχημικής προώθησης (NEMCA). Παραθέτονται κάποια βασικά θεωρητικά στοιχεία και πραγματοποιείται σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση.

Το ΜΕΡΟΣ II αφορά στην πειραματική μελέτη της εσωτερικής αναμόρφωσης CH₄ από CO₂ σε καινοτόμες κυψελίδες καυσίμου βιοαερίου. Παρουσιάζονται αρχικά οι τρόποι παρασκευής των ηλεκτροδιακών και ηλεκτρολυτικών υλικών, καθώς και οι τρόποι εναπόθεσης των ηλεκτροδιακών υλικών στους στερεούς ηλεκτρολύτες, με σκοπό την κατασκευή των κυψελίδων. Στην συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον χαρακτηρισμό (ως προς σύσταση και μορφολογία) κάποιων από τα ηλεκτροδιακά και ηλεκτρολυτικά υλικά που παρασκευάστηκαν μέσω αναλύσεων XRF, XRD και SEM, ενώ περιγράφεται και η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη των κυψελίδων. Στο μέρος αυτό εμπεριέχονται, επίσης, τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν κατά την μελέτη της εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του CH₄ με CO₂ στις κυψελίδες καυσίμου υψηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών που αναπτύχθηκαν και πραγματοποιείται η ανάλυση και η συζήτηση αυτών των αποτελεσμάτων. Και για τους δύο τύπους των καινοτόμων κυψελίδων καυσίμου βιοαερίου πραγματοποιήθηκαν τόσο κινητικά, όσο και ηλεκτροχημικά πειράματα, ενώ μελετήθηκε και η σταθερότητά της λειτουργίας τους σε σημαντικό χρονικό διάστημα.

Στο ΜΕΡΟΣ III μελετάται η επίδραση του καλίου στο καταλυτικό σύστημα Ir/C₃H₆+NO+O₂ υπό συνθήκες ηλεκτροχημικής προώθησης (NEMCA). Παρουσιάζονται αρχικά η πειραματική διάταξη και η διάταξη του αντιδραστήρα που χρησιμοποιήθηκαν και περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία που υιοθετήθηκε, ενώ ακολουθούν τα πειραματικά αποτελέσματα που αποκομίστηκαν και η συζήτηση αυτών. Πραγματοποιήθηκαν τυπικά πειράματα ηλεκτροχημικής προώθησης (πειράματα γαλβανοστατικής λειτουργίας) και μελετήθηκαν η επίδραση της συγκέντρωσης οξυγόνου και της θερμοκρασίας στο υπό εξέταση σύστημα.

Τέλος, το ΜΕΡΟΣ IV περιλαμβάνει τα βασικά συμπεράσματα που προέκυψαν από την πειραματική έρευνα που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΜΕΡΟΣ Ι: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ – ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ I.1: Κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cells – SOFCs).....	2
I.1.1. ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ (FUEL CELLS).....	2
I.1.2. ΤΥΠΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΚΑΙ ΥΠΕΡΤΑΣΕΙΣ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	6
I.1.3. ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ (SOFCS).....	10
I.1.3.1. Διατάξεις των SOFCs	14
I.1.3.2. Υλικά των SOFCs.....	16
I.1.3.2.1. Στερεοί ηλεκτρολύτες των SOFCs.....	16
I.1.3.2.2. Ανοδικά υλικά των SOFCs.....	19
I.1.3.2.3. Καθοδικά υλικά των SOFCs.....	26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ I.2: Αναμόρφωση CH₄ από CO₂.....	30
I.2.1. ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ ΚΑΙ ΒΙΟΑΕΡΙΟ.....	30
I.2.2. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΚΑΙ SOFCs.....	34
I.2.3. ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΣΤΑ SOFCs.....	39
I.2.4. ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΜΕ ΑΤΜΟ.....	41
I.2.5. ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ.....	43
I.2.6. ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΑΠΟ CO ₂ (ΞΗΡΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ).....	45
I.2.6.1. Μηχανισμός και κινητική της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου.....	47
I.2.6.2. Σχηματισμός και εναπόθεση άνθρακα κατά την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου.....	51
I.2.6.3. Στηριγμένοι καταλύτες Ni και αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου.....	59
I.2.6.4. Εσωτερική αναμόρφωση CH ₄ από CO ₂ σε SOFCs.....	70

ΚΕΦΑΛΑΙΟ I.3: Ηλεκτροχημική προώθηση (NEMCA).....	76
I.3.1. Μη-ΦΑΡΑΝΤΑΪΚΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ – ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ NEMCA.....	76
I.3.2. ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ NEMCA – ΣΗΜΑΝΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ.....	78
ΚΕΦΑΛΑΙΟ I.4: Βιβλιογραφία Μέρους I.....	84

ΜΕΡΟΣ II: ΜΕΛΕΤΗ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ CH₄ ΑΠΟ CO₂

(Ξηρή αναμόρφωση) - ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ II.1: Παρασκευή ηλεκτροδιακών και ηλεκτρολυτικών υλικών...110	
II.1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	110
II.1.2. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΝΟΔΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....	111
II.1.3. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΘΟΔΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....	114
II.1.4. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ.....	115
ΚΕΦΑΛΑΙΟ II.2: Εναπόθεση των ηλεκτροδιακών υλικών στα ηλεκτρολυτικά υλικά – Κατασκευή των κυψελίδων καυσίμου.....120	
II.2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	120
II.2.2. ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΤΩΝ ΑΝΟΔΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΣΤΟΥΣ ΣΤΕΡΕΟΥΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ.....	120
II.2.3. ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΤΩΝ ΚΑΘΟΔΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ (ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΩΝ) ΣΤΟΥΣ ΣΤΕΡΕΟΥΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ.....	123
II.2.4. ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ.....	124

ΚΕΦΑΛΑΙΟ II.3: Χαρακτηρισμός ηλεκτροδιακών και ηλεκτρολυτικών υλικών (XRF, XRD, SEM).....125	
II.3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	125
II.3.2. XRF ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΚΡΙΒΗ ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΑΝΟΔΙΚΩΝ ΚΑΙ ΚΑΘΟΔΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....	125

II.3.3. XRD ΜΕΛΕΤΕΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΜΕΝΩΝ ΑΝΟΔΙΚΩΝ ΚΑΙ ΚΑΘΟΔΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ.....	127
II.3.4. ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΗΣ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑΣ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕΣΩ SEM.....	131
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ II.4: Πειραματική διάταξη για την μελέτη των κυψελίδων καυσίμου.....	143
II.4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	143
II.4.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ – ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ – ΟΡΓΑΝΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....	143
II.4.3. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ - ΚΥΨΕΛΙΔΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	146
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ II.5: Εσωτερική Ξηρή Αναμόρφωση CH₄ – SOFC Βιοαερίου Υψηλών Θερμοκρασιών (T>800°C): Πειραματικά αποτελέσματα – Συζήτηση αποτελεσμάτων.....	148
II.5.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	148
II.5.2. ΚΥΨΕΛΙΔΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ ΥΨΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ (T>800°C).....	149
II.5.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	151
II.5.3.1. Κινητική μελέτη της ξηρής (CO ₂) αναμόρφωσης του CH ₄ – Καταλυτική συμπεριφορά της κυψελίδας υψηλών T (συνθήκες ανοικτού κυκλώματος).....	151
II.5.3.2. Συμπεριφορά του SOFC υψηλών T σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος (Ηλεκτροχημικά πειράματα).....	155
II.5.4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	165
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ II.6: Εσωτερική Ξηρή Αναμόρφωση CH₄ – SOFC Βιοαερίου Ενδιάμεσων Θερμοκρασιών (T=500-700°C): Πειραματικά αποτελέσματα – Συζήτηση αποτελεσμάτων.....	166
II.6.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	166
II.6.2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ ΕΝΔΙΑΜΕΣΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ (T<750°C).....	168
II.6.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	169
II.6.3.1. Κινητική μελέτη της ξηρής (CO ₂) αναμόρφωσης του CH ₄ – Καταλυτική συμπεριφορά της κυψελίδας ενδιάμεσων T (συνθήκες ανοικτού κυκλώματος).....	169

II.6.3.2. Ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά του SOFC ενδιάμεσων Τ (συνθήκες κλειστού κυκλώματος).....	172
II.6.3.3. Μελέτη της σταθερότητας της κυψελίδας σε παρατεταμένη λειτουργία.....	178
II.6.4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	179
II.6.5. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΔΥΟ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ ΥΨΗΛΗΣ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ.....	180
ΚΕΦΑΛΑΙΟ II.7: Βιβλιογραφία Μέρους II.....	182

ΜΕΡΟΣ III: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΚΑΛΙΟΥ ΣΤΟ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

Ir/C₃H₆+NO+O₂ – ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΩΘΗΣΗ (NEMCA)

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ III.1: Πειραματική διάταξη – Διάταξη αντιδραστήρα – Πειραματική διαδικασία.....	188
III.1.1. Εισαγωγή.....	188
III.1.2. Πειραματική Διαταξη – Τροφοδοσία – Οργάνα Αναλύσης.....	189
III.1.3. Διαταξη Αντιδραστήρα.....	191
III.1.4. Βασική Πειραματική Διαδικασία.....	197

ΚΕΦΑΛΑΙΟ III.2: Επίδραση Του Καλίου Στο Καταλυτικό Σύστημα Ir/C₃H₆+NO+O₂:Πειραματικά αποτελέσματα – Συζήτηση αποτελεσμάτων.....193

III.2.1. Εισαγωγή.....	193
III.2.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	195
III.2.2.1. Τυπικό πείραμα ηλεκτροχημικής προώθησης – Γαλβανοστατική λειτουργία δυναμικής απόκρισης.....	195
III.2.2.2. Σταθερή-Μόνιμη λειτουργία σε σταθερά επιβαλλόμενα καταλυτικά δυναμικά.....	198
III.2.2.2.1. Επίδραση της συγκέντρωσης οξυγόνου.....	198
III.2.2.2.2. Επίδραση της θερμοκρασίας.....	201
III.2.2.3. Συζήτηση αποτελεσμάτων.....	205
III.2.3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	209

ΚΕΦΑΛΑΙΟ III.3: Βιβλιογραφία Μέρους III.....211

**ΜΕΡΟΣ IV: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ
ΕΡΕΥΝΑ**

ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV.1: Συμπεράσματα.....216

IV.1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	216
IV.1.2. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΜΕΛΕΤΗΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ CH ₄ ΑΠΟ CO (ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ).....	216
IV.1.3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΜΕΛΕΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ ΚΑΛΙΟΥ ΣΤΟ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ Ir/C ₃ H ₆ +NO+O ₂ (ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΩΘΗΣΗ).....	217

ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV.2: Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....219

IV.2.1. ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΗ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΠΕΚΤΑΣΗ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ.....	219
---	-----

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΜΕΡΟΣ Ι: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ – ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Σχήμα I.1: Τυπική αναπαράσταση μιας κυψελίδας καυσίμου (<i>Fuel Cell</i>).....	4
Σχήμα I.2: Τυπικό διάγραμμα τάσης-έντασης κελιών καυσίμου – Περιοχές υπέρτασης [A]	8
Σχήμα I.3: Αρχή λειτουργίας ενός <i>SOFC</i> [8,28].....	12
Σχήμα I.4: Σωληνωτού τύπου κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη [29].....	15
Σχήμα I.5: Επίπεδου τύπου κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη [11].....	15
Σχήμα I.6: Μονολιθικού τύπου κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη [3].....	16
Σχήμα I.7: Αγωγιμότητα διαφόρων ηλεκτρολυτικών υλικών, αγωγών ιόντων οξυγόνου, συναρτήσει της θερμοκρασίας [27].....	19
Σχήμα I.8: Μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας διαφόρων <i>Ni/YSZ cermets</i> επεξεργασμένων σε διαφορετικές θερμοκρασίες συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε <i>Ni</i> . Η μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκε στους 1000°C [79].....	23
Σχήμα I.9: Αγωγιμότητα ενισχυμένης σίριας σε ατμόσφαιρα καυσίμου στους 800°C [32].....	25
Σχήμα I.10: Σύγκριση της ανοδικής υπέρτασης των ανοδικών ηλεκτροδίων <i>Ni/YSZ</i> και <i>Ni-GDC</i> σε τροφοδοσία υδρογόνου ως καύσιμου σε δύο θερμοκρασίες, ήτοι 700 και 800°C. Από το διάγραμμα είναι φανερή η καλύτερη συμπεριφορά της <i>Ni/GDC</i> [79].....	25
Σχήμα I.11: Ηλεκτρική αγωγιμότητα του <i>LaMnO₃</i> εμπλουτισμένου με <i>Sr</i> συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας [27].....	27
Σχήμα I.12: Μεταβολή της αντίστασης μεταφοράς φορτίου της διεπιφάνειας <i>La_{1-x}Sr_xMnO₃/YSZ</i> συναρτήσει του μοριακού κλάσματος του ενισχυτή <i>Sr²⁺</i> στους 1000°C [103].....	27

Σχήμα I.13: Σχηματική απεικόνιση της δομής: (a) απλής καθόδου βασισμένη σε περοβσκίτη, και (b) μιας σύνθετης καθόδου που συνδυάζει περοβσκίτη με κάποιο ηλεκτρολυτικό υλικό [105]	29
Σχήμα I.14: Πορεία αερίου σύνθεσης από το φυσικό αέριο στα χημικά προϊόντα [134]	33
Σχήμα I.15: Ο ‘κύκλος’ του αερίου σύνθεσης και των συνθετικών κανσίμων. F-T: Σύνθεση Fischer-Tropsch, TIGAS: Topsoe integrated gasoline synthesis, MTG: Μέθοδος methanol to gasoline, DME: Διμεθυλαιθέρας [136]	33
Σχήμα I.16: Τρόποι αναμόρφωσης του μεθανίου σε SOFCs: (a) Εξωτερική αναμόρφωση (ER), (b) Εμμεση εσωτερική αναμόρφωση (IIR), και (c) Απευθείας εσωτερική αναμόρφωση (DIR) [140]	38
Σχήμα I.17: Γενικό διάγραμμα ενός SOFC με έναν έμμεσο εσωτερικό αναμορφωτή [145]	38
Σχήμα I.18: Λόγοι παραγωγής των H_2/CO (□) και H_2O/CO (■) για ταντόχρονη πραγματοποίηση των αντιδράσεων αναμόρφωσης CH_4 από CO_2 και RWGS σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{tot}=1atm$, $CH_4/CO_2/He=1/1/1.8$ [205]	47
Σχήμα I.19: Σχέση μεταξύ του ρυθμού σχηματισμού μη δραστικού άνθρακα και της μερικής πίεσης των αντιδρώντων CO_2 και CH_4 [227]	55
Σχήμα I.20: Αποτελέσματα της ενεργότητας συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης (τεστ απενεργοποίησης) για τους καταλύτες (○) $Ni/\alpha-Al_2O_3$, (●) $Ni/ZrO_2/\alpha-Al_2O_3$, (▲) Ni/ZrO_2 . Συνθήκες αντίδρασης: $T=700^{\circ}C$, $N_2/CH_4/CO_2=6/1/1$, $F=130cm^3/min$ [151]	66
Σχήμα I.21: Ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου για καταλύτες Ni/Al_2O_3 και $Ni/CeO_2-Al_2O_3$ (8wt% CeO_2) στους $900^{\circ}C$ και σε διάφορες τροφοδοσίες CH_4/CO_2 [311]	67
Σχήμα I.22: Καταλυτική ενεργότητα καταλυτών Ni/ZrO_2 , Ni/CeO_2 και Ni/CeO_2-ZrO_2 κατά την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου. Συνθήκες αντίδρασης: $T=800^{\circ}C$, $CH_4/CO_2=1/1$ [214]	69
Σχήμα I.23: Ενεργότητες των καταλυτών $Ni/xYDC$ και $Ni/\gamma-Al_2O_3$: (a) $Ni/\gamma-Al_2O_3$, (b) $Ni/40YDC$, (c) $Ni/20YDC$, (d) $Ni/10YDC$, (e) $Ni/5YDC$, (f) Ni/CeO_2 . Συνθήκες αντίδρασης: $T=450^{\circ}C$, $P=1atm$, $F=100ml/min$ [256]	69
Σχήμα I.24: Συμπεριφορά Τάσης-Εντασης και Ισχύος-Εντασης του ηλεκτροχημικού κελιού $Ni-YSZ-CeO_2$ (4% CeO_2)/YSZ/LSMC υπό συνθήκες τροφοδοσίας H_2 (40%), H_2O	

(3%) και CH_4 (5%), CO_2 (5%). Ανοιχτά σύμβολα: H_2 , και κλειστά σύμβολα: CH_4 , CO_2 . Συνθήκες αντίδρασης: $T=800^{\circ}C$, $P=1atm$ [215].....	71
Σχήμα I.25: TG αποτελέσματα του ηλεκτροδίου $Ni-YSZ-CeO_2$ μετά την αντίδραση στο ηλεκτροχημικό κελί στους $800^{\circ}C$ για $50h$ κάτω από συνθήκες: (a) ανοικτού κυκλώματος, και (b) κλειστού κυκλώματος [215].....	71
Σχήμα I.26: Συμπεριφορά Τάσης-Εντασης και Ισχύος-Εντασης του ηλεκτροχημικού κελιού $NiO-MgO/YSZ/(La,Sr)MnO_3$ υπό συνθήκες τροφοδοσίας CH_4 (12.5vol.%) και CO_2 (12.5vol.%). Συνθήκες αντίδρασης: $T=800^{\circ}C$, $F=20ml/min$ [216].....	73
Σχήμα I.27: Σύγκριση της παραγωγής ενέργειας σε $SOFCE$ με χρήση διαφορετικών αερίων τροφοδοσίας. Συνθήκες αντίδρασης: $T=850^{\circ}C$, $CH_4:CO_2=2:1$ [316].....	73
Σχήμα I.28: Βελτίωση της συμπεριφοράς της κυψελίδας κανσίμου με την προσθήκη αέρα στην τροφοδοσία του προσομοιωμένου βιοαερίου. Συνθήκες αντίδρασης: $T=850^{\circ}C$, $CH_4:CO_2=2:1$, $F_{air}=75ml/min$ [316].....	73
Σχήμα I.29: Παραγόμενη ενέργεια σε ένα $SOFCE$ που λειτουργεί με τροφοδοσία βιοαερίου συναρτήσει της περιεκτικότητας του βιοαερίου σε μεθάνιο. Συνθήκες αντίδρασης: $T=850^{\circ}C$, $F=6ml/min$, (cell potential 0.7V) [318].....	74
Σχήμα I.30: Συστάσεις των παραγόμενων αερίων εξόδου από ένα $SOFCE$ που λειτουργεί με τροφοδοσία βιοαερίου συναρτήσει της περιεκτικότητας του βιοαερίου σε μεθάνιο. Συνθήκες αντίδρασης: $T=850^{\circ}C$, $F=6ml/min$ [318,319].....	74
Σχήμα I.31: Τυπική διάταξη που χρησιμοποιείται για την εφαρμογή του φαινομένου της ηλεκτροχημικής προώθησης (φαινόμενο NEMCA) [A].....	79
Σχήμα I.32: Η φυσική ερμηνεία του φαινομένου NEMCA με χρήση στερεού ηλεκτρολύτη (a) $ZrO_2(Y_2O_3)$, αγωγός ιόντων O^{2-} και (b) β'' - Al_2O_3 , αγωγός ιόντων Na^+ [20].....	80

ΜΕΡΟΣ ΙΙ: ΜΕΛΕΤΗ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ CH_4 ΑΠΟ CO_2

(Ξηρή αναμόρφωση) - ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Σχήμα ΙΙ.1: Δείγματα στερεών ηλεκτρολυτών βασισμένων σε οξείδιο του ζιρκονίου σταθεροποιημένου με οξείδιο του νττρίου (YSZ) σε μορφή σωλήνων κλειστού του ενός άκρου (διαφόρων διαστάσεων), οι οποίοι προμηθεύτηκαν από το εμπόριο.....

Σχήμα II.2: Δείγματα στερεών ηλεκτρολυτών βασισμένων σε GDC σε μορφή σωλήνων κλειστού του ενός áκρου (διαφόρων διαστάσεων), οι οποίοι παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της χύτευσης.....	118
Σχήμα II.3: Δείγματα στερεών ηλεκτρολυτών βασισμένων σε GDC σε μορφή λεπτών φιλμ, οι οποίοι παρασκευάστηκαν με την ζηρή μέθοδο συμπίεσης (χειροκίνητη πρέσα).....	119
Σχήμα II.4: XRD φάσμα του ανοδικού ηλεκτροδίου Ni/YSZ, (a): πριν από οποιαδήποτε επεξεργασία, και (b): μετά την αναγωγή του με ροή H_2 (10% H_2 σε He στους $850^\circ C$ για 30min) και την λειτουργία του κελιού καυσίμου σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος και εσωτερικής ζηρής αναμόρφωσης του μεθανίου ($CH_4/CO_2=2/1$ στους $850^\circ C$ για 30min).....	128
Σχήμα II.5: XRD διάγραμμα (φάσμα) του ανοδικού ηλεκτροδιακού υλικού Ni(Au)/GDC, (a): πριν από οποιαδήποτε επεξεργασία, και (b): μετά την αναγωγή του με ροή H_2 (10% H_2 σε He στους $650^\circ C$ για 30min).....	129
Σχήμα II.6: XRD διαγράμματα (φάσματα) του περοβσκίτη $La_{0.54}Sr_{0.46}MnO_3$, (a): επεξεργασμένου σε $700^\circ C$ για 24 hrs, και (b): εν συνεχείᾳ επεξεργασμένου σε $1000^\circ C$ για 6 h.....	130
Σχήμα II.7: Φωτογραφία SEM του ανοδικού ηλεκτροδιακού υλικού Ni/YSZ, (a): πριν από οποιαδήποτε επεξεργασία, και (b): μετά την αναγωγή του με ροή H_2 (10% H_2 σε He στους $850^\circ C$ για 30min) και την λειτουργία του κελιού καυσίμου σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος και εσωτερικής ζηρής αναμόρφωσης του μεθανίου ($CH_4/CO_2=2/1$ στους $850^\circ C$ για 30min).....	132
Σχήμα II.8: Φωτογραφίες SEM του ανοδικού ηλεκτροδιακού υλικού 65wt%Ni(Au)/GDC με 0.42% κ.β. Au, παρασκευασμένο με την μέθοδο της επιτόπιας πυρανάφλεξης και με τελική θερμοκρασία επεξεργασίας εναπόθεσης του $650^\circ C$	133
Σχήμα II.9: Φωτογραφίες SEM του ανοδικού ηλεκτροδιακού υλικού 65wt%Ni(Au)/GDC με 0.42% κ.β. Au, μετά την αναγωγή του με ροή 10% H_2 στους $650^\circ C$ για 30min.....	136
Σχήμα II.10: Φωτογραφίες SEM συμπαγούς στερεού ηλεκτρολύτη GDC σε μορφή λεπτού φιλμ, που παρασκευάστηκε με την ζηρή μέθοδο συμπίεσης.....	139
Σχήμα II.11: Φωτογραφία SEM συμπαγούς στερεού ηλεκτρολύτη GDC σε μορφή σωλήνα κλειστού του ενός áκρου, που παρασκευάστηκε με την μέθοδο της χύτευσης και επεξεργάστηκε σε τελική θερμοκρασία $1350^\circ C$ για 2h.....	142

Σχήμα ΙΙ.12: Σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής διάταξης, που παρέχει ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων μέσω αέριας χρωματογραφίας, φασματοσκοπίας μάζας και ηλεκτρικών μετρήσεων.....	144
Σχήμα ΙΙ.13: Απεικόνιση της πειραματικής διάταξης ελέγχου δραστικότητας καταλυτών και αποδοτικότητας κυψελίδων καυσίμων.....	145
Σχήμα ΙΙ.14: Σχηματική απεικόνιση του αντιδραστήρα κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη και του ηλεκτρικού κυκλώματος.....	146
Σχήμα ΙΙ.15: Σχηματική απεικόνιση της κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη υψηλών θερμοκρασιών.....	150
Σχήμα ΙΙ.16: Επίδραση του λόγου των μερικών πιέσεων του CH_4 και του CO_2 (P_{CH_4}/P_{CO_2}) στον ρυθμό κατανάλωσης του CH_4 κατά την αντίδραση της εσωτερικής ζηρής αναμόρφωσης με χρήση ηλεκτροκαταλύτη Ni/YSZ για τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες, με την μερική πίεση του CO_2 σταθερή και ίση με: $P_{CO_2}=5kPa$. Συνολική παροχή: $F=180cm^3/min [A]$	152
Σχήμα ΙΙ.17: Επίδραση του λόγου των μερικών πιέσεων του CH_4 και του CO_2 (P_{CH_4}/P_{CO_2}) στον ρυθμό παραγωγής του H_2 κατά την αντίδραση της εσωτερικής ζηρής αναμόρφωσης με χρήση ηλεκτροκαταλύτη Ni/YSZ για τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες, με την μερική πίεση του CO_2 σταθερή και ίση με: $P_{CO_2}=5kPa$. Συνολική παροχή: $F=180cm^3/min [A]$	153
Σχήμα ΙΙ.18: Επίδραση του λόγου των μερικών πιέσεων του CH_4 και του CO_2 (P_{CH_4}/P_{CO_2}) στον ρυθμό παραγωγής του CO κατά την αντίδραση της εσωτερικής ζηρής αναμόρφωσης με χρήση ηλεκτροκαταλύτη Ni/YSZ για τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες, με την μερική πίεση του CO_2 σταθερή και ίση με: $P_{CO_2}=5kPa$. Συνολική παροχή: $F=180cm^3/min [A]$	153
Σχήμα ΙΙ.19: Επίδραση του λόγου των μερικών πιέσεων του CO_2 και του CH_4 (P_{CO_2}/P_{CH_4}) στον ρυθμό κατανάλωσης του CH_4 κατά την αντίδραση της εσωτερικής ζηρής αναμόρφωσης με χρήση ηλεκτροκαταλύτη Ni/YSZ για τρείς διαφορετικές θερμοκρασίες, με την μερική πίεση του CH_4 σταθερή και ίση με: $P_{CH_4}=5kPa$. Συνολική παροχή: $F=180cm^3/min [A]$	154
Σχήμα ΙΙ.20: Μεταβολή της μερικής πίεσης του CH_4 καθώς μεταβάλλεται η ένταση των ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου υψηλής θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ζηρής αναμόρφωσης σε τρεις διαφορετικές συστάσεις βιοαερίου. Συνθήκες: $T=875^\circ C$, $F=60cm^3/min$	161

- Σχήμα ΙΙ.21:** Μεταβολή της μερικής πίεσης του CO καθώς μεταβάλλεται η ένταση του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου υψηλής θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ζηρής αναμόρφωσης σε τρεις διαφορετικές συστάσεις βιοαερίου. Συνθήκες: $T=875^{\circ}C$, $F=60cm^3/min$161
- Σχήμα ΙΙ.22:** Συμπεριφορά Τάσης-Έντασης της κυψελίδας καυσίμου βιοαερίου υψηλής θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ζηρής αναμόρφωσης σε τρεις διαφορετικές συστάσεις βιοαερίου. Συνθήκες: $T=875^{\circ}C$, $F=60cm^3/min$162
- Σχήμα ΙΙ.23:** Συμπεριφορά Ισχύος-Έντασης της κυψελίδας καυσίμου βιοαερίου υψηλής θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ζηρής αναμόρφωσης σε τρεις διαφορετικές συστάσεις βιοαερίου. Συνθήκες: $T=875^{\circ}C$, $F=60cm^3/min$162
- Σχήμα ΙΙ.24:** Εξάρτηση της πυκνότητας ηλεκτρικής ισχύος της κυψελίδας καυσίμου βιοαερίου υψηλής θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ζηρής αναμόρφωσης από την τροφοδοσία CH_4/CO_2 σε συγκεκριμένη σταθερή θερμοκρασία και τάση κελιού. Συνθήκες: $T=875^{\circ}C$, $V=450mV$, $F=60cm^3/min$163
- Σχήμα ΙΙ.25:** Σχηματική απεικόνιση της κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη ενδιάμεσων θερμοκρασιών.....169
- Σχήμα ΙΙ.26:** Επίδραση του λόγου των μερικών πιέσεων του CH_4 και του CO_2 (P_{CH_4}/P_{CO_2}) στον ρυθμό κατανάλωσης του CH_4 κατά την αντίδραση της εσωτερικής ζηρής αναμόρφωσης με χρήση ηλεκτροκαταλύτη $Ni(Au)/GDC$. Συνθήκες: $T=600^{\circ}C$, $F=100cm^3/min$170
- Σχήμα ΙΙ.27:** Επίδραση του λόγου των μερικών πιέσεων του CH_4 και του CO_2 (P_{CH_4}/P_{CO_2}) στον ρυθμό παραγωγής του CO κατά την αντίδραση της εσωτερικής ζηρής αναμόρφωσης με χρήση ηλεκτροκαταλύτη $Ni(Au)/GDC$. Συνθήκες: $T=600^{\circ}C$, $F=100cm^3/min$171
- Σχήμα ΙΙ.28:** Μεταβολή της μερικής πίεσης του CH_4 καθώς μεταβάλλεται η ένταση του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ζηρής αναμόρφωσης σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες: $T=600^{\circ}C$ και $T=640^{\circ}C$. Συνθήκες: $CH_4/CO_2=1/1$, $F=20cm^3/min$176
- Σχήμα ΙΙ.29:** Μεταβολή της μερικής πίεσης του CO καθώς μεταβάλλεται η ένταση του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ζηρής αναμόρφωσης σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες: $T=600^{\circ}C$ και $T=640^{\circ}C$. Συνθήκες: $CH_4/CO_2=1/1$, $F=20cm^3/min$176

- Σχήμα ΙΙ.30:** Συμπεριφορά Τάσης-Έντασης της κυψελίδας καυσίμου βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ζηρής αναμόρφωσης σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες: $T=600^{\circ}C$ και $T=640^{\circ}C$. Συνθήκες: $CH_4/CO_2=1/1$, $F=20cm^3/min$177
- Σχήμα ΙΙ.31:** Συμπεριφορά Ισχύος-Έντασης της κυψελίδας καυσίμου βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ζηρής αναμόρφωσης σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες: $T=600^{\circ}C$ και $T=640^{\circ}C$. Συνθήκες: $CH_4/CO_2=1/1$, $F=20cm^3/min$177
- Σχήμα ΙΙ.32:** Μεταβολή της πυκνότητας ισχύος ως προς τον χρόνο λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ζηρής αναμόρφωσης σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες: $T=600^{\circ}C$ και $T=640^{\circ}C$. Συνθήκες: $CH_4/CO_2=1/1$, $F=20cm^3/min$179

ΜΕΡΟΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΚΑΛΙΟΥ ΣΤΟ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

Ir/C₃H₆+NO+O₂ – ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΩΘΗΣΗ (NEMCA)

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

- Σχήμα ΙΙΙ.1:** Σχηματική απεικόνιση του καταλυτικού αντιδραστήρα απλού δισκίου.....190
- Σχήμα ΙΙΙ.2:** Σχηματική απεικόνιση των ηλεκτροδίων πάνω στο δισκίο του στερεού ηλεκτρολύτη και συνδεσμολογία με τον γαλβανοστάτη/ποτενσιοστάτη.....191
- Σχήμα ΙΙΙ.3:** Τυπικό πείραμα ηλεκτροχημικής προώθησης (γαλβανοστατικής λειτουργίας) που δείχνει τις αποκρίσεις των ρυθμών αναστροφής κατανάλωσης των C₃H₆ και NO και του καταλυτικού δυναμικού (V_{WR}) στις βηματικές αλλαγές του εφαρμοζόμενου ρεύματος. Συνθήκες: $T=320^{\circ}C$, $[NO]=2000ppm$, $[C_3H_6]=2000ppm$, $[O_2]=1.0\%$, $(S=1.22)$, $F=140cm^3/min$196
- Σχήμα ΙΙΙ.4:** Τυπικό πείραμα ηλεκτροχημικής προώθησης (γαλβανοστατικής λειτουργίας) που δείχνει τις αποκρίσεις των ρυθμών αναστροφής κατανάλωσης των C₃H₆ και NO και του καταλυτικού δυναμικού (V_{WR}) στις βηματικές αλλαγές του εφαρμοζόμενου ρεύματος. Συνθήκες: $T=350^{\circ}C$, $[NO]=2000ppm$, $[C_3H_6]=2000ppm$, $[O_2]=1.0\%$, $(S=1.22)$, $F=140cm^3/min$197
- Σχήμα ΙΙΙ.5:** Η επίδραση της συγκέντρωσης του οξυγόνου που εμπεριέχεται στο αέριο ρεύμα της τροφοδοσίας στον ρυθμό αναστροφής κατανάλωσης του προπυλενίου σε

τέσσερα διαφορετικά ρυθμιζόμενα δυναμικά του καταλύτη. Συνθήκες: $T=320^{\circ}C$, $[NO]=2000\text{ppm}$, $[C_3H_6]=2000\text{ppm}$, $F=140\text{cm}^3/\text{min}$. Ο επάνω οριζόντιος άξονας απεικονίζει τον στοιχειομετρικό λόγο S	199
Σχήμα III.6: Η επίδραση της συγκέντρωσης του οξυγόνου που εμπεριέχεται στο αέριο ρεύμα της τροφοδοσίας στον ρυθμό αναστροφής κατανάλωσης του NO σε τέσσερα διαφορετικά ρυθμιζόμενα δυναμικά του καταλύτη. Συνθήκες: $T=320^{\circ}C$, $[NO]=2000\text{ppm}$, $[C_3H_6]=2000\text{ppm}$, $F=140\text{cm}^3/\text{min}$. Ο επάνω οριζόντιος άξονας απεικονίζει τον στοιχειομετρικό λόγο S	200
Σχήμα III.7: Η επίδραση της συγκέντρωσης του οξυγόνου που εμπεριέχεται στο αέριο ρεύμα της τροφοδοσίας στην αντίστοιχη εκλεκτικότητα ως προς N_2 σε τέσσερα διαφορετικά ρυθμιζόμενα δυναμικά του καταλύτη. Συνθήκες: $T=320^{\circ}C$, $[NO]=2000\text{ppm}$, $[C_3H_6]=2000\text{ppm}$, $F=140\text{cm}^3/\text{min}$. Ο επάνω οριζόντιος άξονας απεικονίζει τον στοιχειομετρικό λόγο S	200
Σχήμα III.8: Η επίδραση του δυναμικού του καταλύτη V_{WR} στον ρυθμό αναστροφής σχηματισμού του CO_2 σε τρεις διαφορετικές ρυθμιζόμενες θερμοκρασίες. Συνθήκες: $[NO]=2000\text{ppm}$, $[C_3H_6]=2000\text{ppm}$, $[O_2]=1.0\%$, ($S=1.22$), $F=140\text{cm}^3/\text{min}$. Ο επάνω οριζόντιος άξονας απεικονίζει την κατά προσέγγιση γραμμικοποιημένη κάλυψη του καλίου (θ_K^*).....	201
Σχήμα III.9: Η επίδραση του δυναμικού του καταλύτη V_{WR} στον ρυθμό αναστροφής σχηματισμού του N_2 σε τρεις διαφορετικές ρυθμιζόμενες θερμοκρασίες. Συνθήκες: $[NO]=2000\text{ppm}$, $[C_3H_6]=2000\text{ppm}$, $[O_2]=1.0\%$, ($S=1.22$), $F=140\text{cm}^3/\text{min}$. Ο επάνω οριζόντιος άξονας απεικονίζει την κατά προσέγγιση γραμμικοποιημένη κάλυψη του καλίου (θ_K^*).....	202
Σχήμα III.10: Η επίδραση του δυναμικού του καταλύτη V_{WR} στην αντίστοιχη εκλεκτικότητα ως προς N_2 σε τρεις διαφορετικές ρυθμιζόμενες θερμοκρασίες. Συνθήκες: $[NO]=2000\text{ppm}$, $[C_3H_6]=2000\text{ppm}$, $[O_2]=1.0\%$, ($S=1.22$), $F=140\text{cm}^3/\text{min}$. Ο επάνω οριζόντιος άξονας απεικονίζει την κατά προσέγγιση γραμμικοποιημένη κάλυψη του καλίου (θ_K^*).....	202
Σχήμα III.11: Η επίδραση της θερμοκρασίας (διαγράμματα Arrhenius) στον ρυθμό αναστροφής σχηματισμού του CO_2 σε διάφορα ρυθμιζόμενα δυναμικά του καταλύτη και σε διάφορες καλύψεις καλίου στην επιφάνεια του Ir. Συνθήκες: $[NO]=2000\text{ppm}$, $[C_3H_6]=2000\text{ppm}$, $[O_2]=5.0\%$, ($S=5.67$), $F=140\text{cm}^3/\text{min}$	203
Σχήμα III.12: Η επίδραση της θερμοκρασίας (διαγράμματα Arrhenius) στον ρυθμό αναστροφής σχηματισμού του NO σε διάφορα ρυθμιζόμενα δυναμικά του καταλύτη και	

σε διάφορες καλύψεις καλίου στην επιφάνεια του Ir. Συνθήκες: $[NO]=2000\text{ppm}$, $[C_3H_6]=2000\text{ppm}$, $[O_2]=5.0\%$, $(S=5.67)$, $F=140\text{cm}^3/\text{min}$204

Σχήμα III.13: Η επίδραση της θερμοκρασίας (διαγράμματα Arrhenius) στην αντίστοιχη εκλεκτικότητα ως προς N_2 σε διάφορα ρυθμιζόμενα δυναμικά του καταλύτη και σε διάφορες καλύψεις καλίου στην επιφάνεια του Ir. Συνθήκες: $[NO]=2000\text{ppm}$, $[C_3H_6]=2000\text{ppm}$, $[O_2]=5.0\%$, $(S=5.67)$, $F=140\text{cm}^3/\text{min}$204

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΜΕΡΟΣ Ι: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ – ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Πίνακας Ι.1: Τύποι κυψελίδων κανσίμου και κάποια βασικά τεχνικά χαρακτηριστικά τους [1,2,4,5,9-11]	6
Πίνακας Ι.2: Τυπική σύσταση του φυσικού αερίου (σε κλάσματα μοριακά και μάζας) [121].....	30
Πίνακας Ι.3: Στηριγμένοι καταλύτες Ni που έχουν μελετηθεί για εφαρμογή στην ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου.....	61
Πίνακας Ι.4: Καταλύτες και αντίστοιχα στερεοί ηλεκτρολύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά την μελέτη του φαινομένου NEMCA.....	78

ΜΕΡΟΣ ΙΙ: ΜΕΛΕΤΗ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ CH_4 ΑΠΟ CO_2

(Ξηρή αναμόρφωση) - ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Πίνακας ΙΙ.1: Σύγκριση των σχεδιαζόμενων συστάσεων με τις συστάσεις που προέκυψαν από την ανάλυση των δειγμάτων με XRF.....	126
Πίνακας ΙΙ.2: Αποτελέσματα της λειτουργίας της κυψελίδας βιοαερίου σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος υπό τροφοδοσία ισομοριακής σύστασης βιοαερίου ($CH_4^{in}/CO_2^{in}=1/1$). $F=60cm^3/min$, $T=875^\circ C$	156
Πίνακας ΙΙ.3: Αποτελέσματα της λειτουργίας της κυψελίδας βιοαερίου σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος υπό τροφοδοσία αναγωγικού βιοαερίου ($CH_4^{in}/CO_2^{in}=1.7$ ($\sim 2/1$)). $F=60cm^3/min$, $T=875^\circ C$	157
Πίνακας ΙΙ.4: Αποτελέσματα της λειτουργίας της κυψελίδας βιοαερίου σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος υπό τροφοδοσία οξειδωτικού βιοαερίου ($CH_4^{in}/CO_2^{in}=0.6$ ($\sim 1/2$))). $F=60cm^3/min$, $T=875^\circ C$	157

Πίνακας ΙΙ.5: Αποτελέσματα της λειτουργίας της κυψελίδας βιοαερίου ενδιάμεσων θερμοκρασιών σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος υπό τροφοδοσία ισομοριακής σύστασης βιοαερίου ($CH_4^{in}/CO_2^{in}=1/1$). $F=20cm^3/min$, $T=600^oC$172

Πίνακας ΙΙ.6: Αποτελέσματα της λειτουργίας της κυψελίδας βιοαερίου ενδιάμεσων θερμοκρασιών σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος υπό τροφοδοσία ισομοριακής σύστασης βιοαερίου ($CH_4^{in}/CO_2^{in}=1/1$). $F=20cm^3/min$, $T=640^oC$173

ΜΕΡΟΣ Ι

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ – ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ

ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι.1:

Κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cells – SOFCs)

I.1.1. ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ (FUEL CELLS)

Οι κυψελίδες καυσίμου δεν αποτελούν γενικά μια νέα τεχνολογία παραγωγής ενέργειας, αφού η αρχική ανακάλυψη τους τοποθετείται πολλά χρόνια πίσω. Συγκεκριμένα, το 1839 ο Sir William R. Grove, ένας Βρετανός δικηγόρος και επιστήμονας (φυσικός), δημιούργησε τον πρώτο κυψελίδας καυσίμου, η οποία αποκαλείται ‘Grove cell’, βασιζόμενος στην ηλεκτρόλυση του νερού [A,1-5]. Χρησιμοποίησε αραιό θειικό οξύ ως ηλεκτρολύτη, υδρογόνο και οξυγόνο ως καύσιμα και ηλεκτρόδια λευκόχρυσου ως καταλύτη, καταλήγοντας στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [1-3]. Μετά από αυτή την ανακάλυψη, αρκετοί επιστήμονες ασχολήθηκαν με την ανάπτυξη και τον τρόπο λειτουργίας των κελιών καυσίμου, ενώ τα πρώτα κεραμικά κελιά ξεκίνησαν να αναπτύσσονται μετά από την ανακάλυψη των στερεών ηλεκτρολυτών από τον Nernst το 1899 [4,5]. Η πρώτη ουσιαστική εφαρμογή, βέβαια, των κυψελίδων καυσίμου για την παραγωγή ενέργειας χρονολογείται αρκετά χρόνια αργότερα, μετά την ανακάλυψη από τον Bacon στην δεκαετία του 1960 της αλκαλικής κυψελίδας γνωστής ως ‘Bacon cell’, η οποία υιοθετήθηκε από τις εταιρείες Siemens και Pratt & Wittney και χρησιμοποιήθηκε με μεγάλη επιτυχία στα διαστημικά προγράμματα Apollo και Gemini από την NASA, ενώ ακόμα και σήμερα χρησιμοποιείται ευρέως σε διαστημικές αποστολές [A,2,4,5]. Η πιθανή χρήση τους σε σταθερές εφαρμογές παραγωγής ενέργειας, καθώς και σε κινητές μονάδες (μέσα μαζικής μεταφοράς) άρχισε να εκτιμάται και να αξιοποιείται σε βιομηχανικό και εμπορικό επίπεδο μετά το 1990.

Παρά το γεγονός, όμως, ότι οι κυψελίδες καυσίμου αποτελούν ουσιαστικά μια παλιά ανακάλυψη, η ανάπτυξή τους ήταν σχετικά αργή, ενώ η εφαρμογή τους σε σταθερές (μονάδες παραγωγής ενέργειας, βιομηχανικές και εμπορικές εγκαταστάσεις) και κινητές (μέσα μεταφοράς, γεννήτριες, μικρο-υπολογιστικά συστήματα) επίγειες δραστηριότητες άργησε πολύ να πραγματοποιηθεί. Αυτό οφείλεται κυρίως στην τάση για χρήση και εφαρμογή της ήδη εγκατεστημένης και καλά εδραιωμένης τεχνολογίας, καθώς και στο γεγονός ότι υπήρχαν μέχρι πρόσφατα πολλά ζητήματα τεχνικής και οικονομικής φύσεως που έπρεπε να αντιμετωπιστούν στην τεχνολογία των κυψελίδων καυσίμου [2]. Επιπλέον, μπορεί να θεωρηθεί ότι τα περιβαλλοντικά και ενεργειακά θέματα/προβλήματα προέκυψαν έντονα τα τελευταία χρόνια, αποζητώντας ουσιαστικές και αποτελεσματικές λύσεις [1,2,4,5]. Είναι γεγονός ότι τα τελευταία

χρόνια οι ενεργειακές ανάγκες και απαιτήσεις είναι τρομαχτικά έντονες και εκτιμάται ότι σε μερικά χρόνια δεν θα είναι δυνατόν να καλυφτούν με χρήση των συμβατικών και καθιερωμένων μέσων, ενώ παράλληλα μεγάλο είναι το περιβαλλοντικό πρόβλημα που προκαλείται από την χρήση της συμβατικής τεχνολογίας παραγωγής ενέργειας, και κυρίως όσον αφορά στα αέρια του θερμοκηπίου. Η ανάγκη για παραγωγή ενέργειας με χρήση αποδοτικών, καθαρών και περιβαλλοντικά φιλικών μέσων είναι τώρα περισσότερη έκδηλη από ποτέ. Αυτή ακριβώς την ανάγκη έρχονται να καλύψουν οι κυψελίδες καυσίμου, αφού εμφανίζονται ικανές να συμβάλλουν στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και να αντικαταστήσουν την μέχρι τώρα εφαρμοζόμενη τεχνολογία, ενώ μπορούν και να οδηγήσουν σε σημαντική μείωση της περιβαλλοντικής ρύπανσης αποτελώντας μια από τις πιο αποτελεσματικές και αποδοτικές λύσεις στα σύγχρονα περιβαλλοντικά ζητήματα.

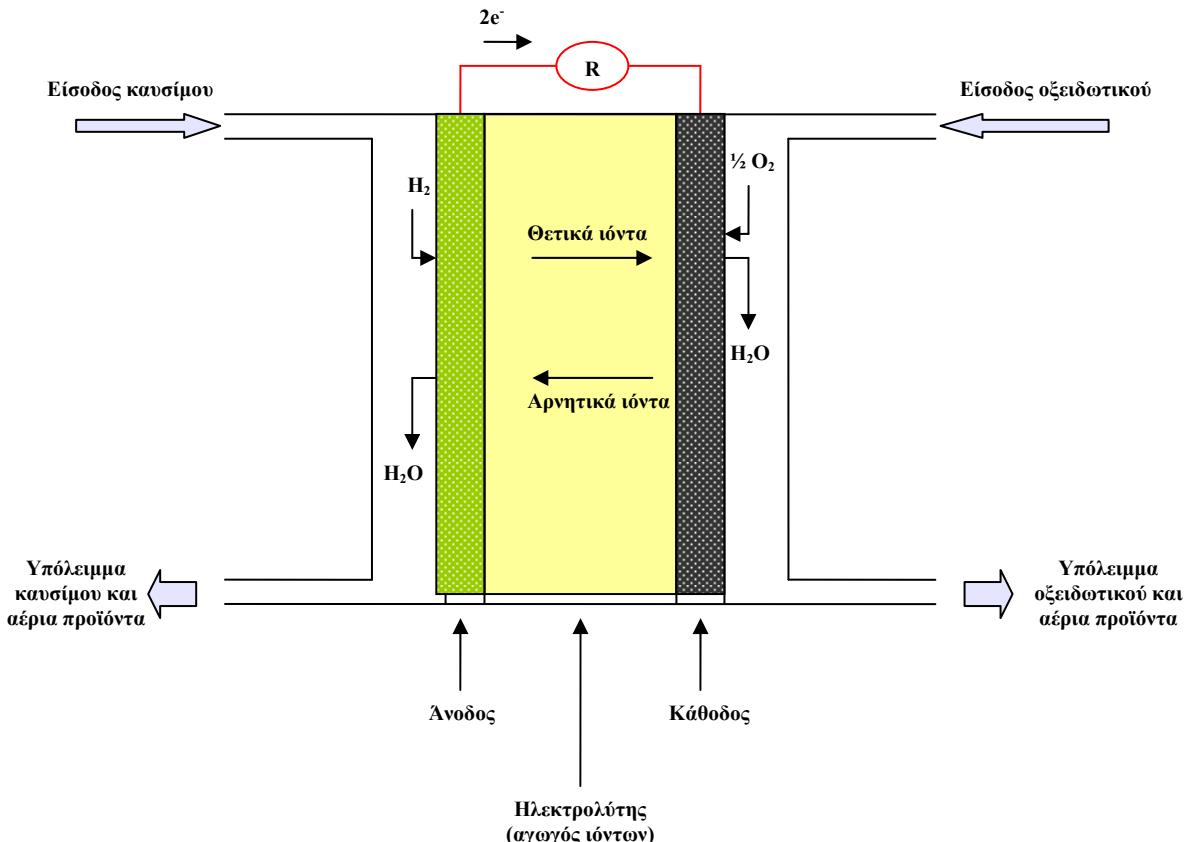
Ένας γενικός ορισμός για τις κυψελίδες καυσίμου θα μπορούσε να είναι ο ακόλουθος [A,6,7]:

«Οι κυψελίδες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις που μετατρέπουν απευθείας τη χημική ενέργεια εξώθερμων αντιδράσεων σε ηλεκτρική και μικρό ελεγχόμενο ποσοστό σε θερμότητα, αποφεύγοντας την κλασσική στοιχειοθεσία που προϋποθέτει τη μετάβαση από θερμική και μηχανική ενέργεια, με αποδόσεις που υπόκεινται σε περιορισμούς τύπου Carnot, μην ξεπερνώντας έτσι το ~30%.»

Ουσιαστικά, οι κυψελίδες καυσίμου μετατρέπουν την χημική ενέργεια που είναι αποθηκευμένη σε ένα αέριο καύσιμο απευθείας σε ηλεκτρική ενέργεια και θερμότητα, χωρίς την ανάγκη χρήσης διεργασιών καύσης. Με αυτό τον τρόπο, η κλασσική στοιχειοθεσία και οι περιορισμοί του Carnot, που ακολουθούνται στην σημερινή συμβατική τεχνολογία, προσπερνιούνται και επιτυγχάνονται πολύ υψηλές αποδόσεις, τουλάχιστον διπλάσιες από αυτές των συμβατικών μηχανών καύσης, ενώ παράλληλα τα κελιά καυσίμου καθίστανται ιδιαίτερα ελκυστικά από περιβαλλοντική άποψη [1,3-5,8-13]. Στην πραγματικότητα οι κυψελίδες καυσίμου θα μπορούσε να πει κανείς ότι λειτουργούν όπως οι μπαταρίες, μόνο που δεν χρειάζονται επαναφόρτιση και παράγουν συνεχώς ενέργεια, όπως οι μηχανές, όσο τροφοδοτούνται με καύσιμο και οξειδωτικό αέριο [4,8,10,11].

Οι κυψελίδες καυσίμου αποτελούνται από ένα ηλεκτρολυτικό υλικό και δύο ηλεκτρόδια. Ο ηλεκτρολύτης, ο οποίος είναι ιοντικά αγώγιμος, βρίσκεται ανάμεσα στα δύο ηλεκτροδιακά υλικά, τα οποία είναι τοποθετημένα στις δύο αντίθετες πλευρές του. Ο ηλεκτρολύτης μπορεί να είναι στερεός ή υγρός και αποτελεί την ιοντική γέφυρα μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, ενώ επιπλέον παίζει το ρόλο και του ηλεκτρονιακού μονωτή μεταξύ της ανόδου και της καθόδου, διαχωρίζοντας παράλληλα τα αντιδρώντα στις δύο πλευρές του κελιού. Το ένα ηλεκτρόδιο αποτελεί ουσιαστικά την άνοδο της κυψελίδας και το άλλο την κάθοδο και τα ηλεκτρόδια αυτά πρέπει να είναι πορώδη. Στην άνοδο παρέχεται το καύσιμο (αναγωγικό υλικό), ενώ η κάθοδος τροφοδοτείται με το οξειδωτικό μέσο. Το οξειδωτικό που συνήθως χρησιμοποιείται είναι το οξυγόνο, το οποίο παρέχεται από τροφοδοσία

ατμοσφαιρικού αέρα, ενώ τα καύσιμα είναι αέρια με συνηθέστερη χρήση του υδρογόνου. Άλλα αέρια καύσιμα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην τροφοδοσία της ανόδου είναι τα CO, φυσικό αέριο, βιοαέριο [A,1,4]. Στο Σχήμα I.1 παρουσιάζεται μια σχηματική απεικόνιση της βασικής δομικής μονάδας της κυψελίδας καυσίμου.



Σχήμα I.1: Τυπική αναπαράσταση μιας κυψελίδας καυσίμου (Fuel Cell).

Σε όλες τις κυψελίδες καυσίμου απαντάται σε γενικές γραμμές η ίδια κοινή βασική αρχή λειτουργίας. Η τροφοδοσία της ανόδου με καύσιμο και της καθόδου με οξειδωτικό οδηγεί τελικά σε μια ολοκληρωμένη χημική αντίδραση, η οποία επιτελείται σε δύο επιμέρους ηλεκτροχημικές αντιδράσεις (αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου) στις οποίες οφείλεται η παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος σε ένα εξωτερικό κύκλωμα. Το καύσιμο που τροφοδοτείται στην άνοδο του κελιού διαχωρίζεται καταλυτικά σε ηλεκτρόνια και ιόντα, ενώ οξυγόνο παρέχεται στην κάθοδο. Τα ηλεκτρόνια διαρρεόνταν σε ένα εξωτερικό κύκλωμα το οποίο ‘κλείνει’ με την σύνδεση μιας αντίστασης, ενώ τα ιόντα (O^{2-}) κινούνται αυθόρμητα μέσω του ηλεκτρολύτη προς την κάθοδο. Προφανώς, ανάλογα με τα χρησιμοποιούμενα καύσιμα και τον ηλεκτρολύτη, πραγματοποιούνται διαφορετικές χημικές αντιδράσεις, ενώ το κύριο

προϊόν που προκύπτει από την λειτουργία των κυψελίδων καυσίμου είναι συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα που προκύπτει από την κατευθυνόμενη ροή των ηλεκτρονίων από την άνοδο στην κάθοδο. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας συνεχίζεται για όσο χρονικό διάστημα διατηρείται η τροφοδοσία των αντιδρώντων και τα ηλεκτροδιακά και ηλεκτρολυτικά υλικά επιδεικνύουν αντοχή και παραμένουν αμετάβλητα από τις χημικές αντιδράσεις που επιτελούνται [Α,1,4,10]. Η τελική ποσότητα του διαθέσιμου ηλεκτρικού ρεύματος στο εξωτερικό κύκλωμα εξαρτάται από τη χημική ενεργότητα και την ποσότητα των αέριων ουσιών που παρέχονται ως καύσιμα, καθώς και από τις απώλειες που παρατηρούνται μέσα στην διάταξη της κυψελίδας [1,10]. Βέβαια, στις κυψελίδες καυσίμου μπορεί να ρυθμιστεί με σχετικά απλό τρόπο (με μεταβολή της εξωτερικής αντίστασης) το ποσοστό της χημικής ενέργειας που μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια ή σε θερμότητα. Η θερμική ενέργεια που παράγεται και που οφείλεται σε θερμότητα Joule (που προέρχεται από την εσωτερική αντίσταση της κυψελίδας) είναι συνήθως σημαντική, αλλά είναι και αυτή που στα κελιά που λειτουργούν σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες διατηρεί την κυψελίδα στην απαίτούμενη θερμοκρασία λειτουργίας, ενώ αποδίδει και την απαίτούμενη ενέργεια στις επιτελούμενες αντιδράσεις [Α].

Οι κυψελίδες καυσίμου εμφανίζουν πολλά πλεονεκτήματα και ελκυστικά χαρακτηριστικά, τα κυριότερα από τα οποία είναι τα ακόλουθα [1,3,4,8-12]:

- ✓ Υψηλές αποδόσεις μετατροπής ενέργειας μέσω απλών διαδικασιών
- ✓ Περιβαλλοντικά φιλικές διατάξεις με σχεδόν μηδαμινές εκπομπές ρύπων
- ✓ Αθόρυβες διεργασίες με εξαιρετικά χαμηλή ηχητική ρύπανση
- ✓ Ευελιξία στο μέγεθος και στο σχεδιασμό
- ✓ Ευελιξία στην χρήση καυσίμων.

Επιπλέον, τα κελιά καυσίμου μπορούν να χρησιμοποιηθούν εκτός από ενεργειακούς μετατροπείς και ως χημικοί αντιδραστήρες, αφού μπορούν να λειτουργήσουν ως ηλεκτρολυτικά κελιά για την παραγωγή χρήσιμων χημικών ουσιών ή και για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και χημικών ουσιών [Α,9].

Όλα αυτά τα χαρακτηριστικά των κυψελίδων καυσίμου οδηγούν στο να υπάρχει τα τελευταία χρόνια έντονο παγκόσμιο ενδιαφέρον για την χρήση τους ως μονάδες παραγωγής ενέργειας σε ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών. Οι κυψελίδες καυσίμου θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν και να εμπορευματοποιηθούν τόσο σε βιομηχανική κλίμακα όσο και στα μέσα μεταφοράς. Βέβαια, ανάλογα με την συγκεκριμένη εφαρμογή χρησιμοποιείται και διαφορετικός τύπος κυψελίδας καυσίμου, η επιλογή του οποίου εξαρτάται τόσο από τη θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού, όσο και από το κόστος κατασκευής του.

Γενικά, έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τύποι κυψελίδων καυσίμου και η ταξινόμησή τους εξαρτάται κυρίως από την θερμοκρασία λειτουργίας τους και από τον τύπο του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν [1,4,5,8-11]. Γενικά, υπάρχουν κυψελίδες καυσίμου χαμηλής κια υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας. Στον Πίνακα I.1 παρουσιάζονται διάφοροι τύποι κυψελίδων καυσίμου και κάποια βασικά χαρακτηριστικά τους [1,2,4,5,9-11].

Πίνακας I.1

Tύποι κυψελίδων καυσίμου και κάποια βασικά τεχνικά χαρακτηριστικά τους [1,2,4,5,9-11].

Τύποι κυψελίδων καυσίμου	Ηλεκτρολύτης	Θερμοκρασία λειτουργίας (°C)
Μεμβράνης πολυμερούς (PEMFCs και SPFCs)	Πολυμερής μεμβράνη	50-100
Φωσφορικού οξέος (PAFCs)	Πυκνό φωσφορικό οξύ	150-210
Αλκαλικές (AFCs)	Πυκνό καυστικό κάλιο	60-100
Απευθείας μετατροπής της μεθανόλης (DMFCs)	Οξικός ηλεκτρολύτης-Πολυμερής μεμβράνη	80-110
Τηγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFCs)	Τηγμένα ανθρακικά άλατα (σε μήτρα LiAlO ₂)	600-700
Θειικού οξέος (SAFCs)	Θειικό οξύ	80-90
Στερεού ηλεκτρολύτη (SOFCs)	Στερεός ηλεκτρολύτης (YSZ, GDC)	600-1000

Από όλους αυτούς τους τύπους κελιών καυσίμου, οι δημοφιλέστερες κυψελίδες είναι οι PEMFCs και SOFCs. Τα κελιά PEMFCs λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες, έχουν αναπτυχθεί ευρέως και θεωρούνται κατάλληλα για χρήση σε αυτοκίνητα και γενικότερα σε μέσα μεταφοράς. Από την άλλη, τα SOFCs λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες και οι δραστηριότητες έρευνας σε αυτό το πεδίο έχουν ενταθεί τα τελευταία χρόνια κυρίως λόγω της ικανότητάς τους για αξιοποίησή τους σε διάφορες εφαρμογές. Εφόσον, οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη αποτελούν αντικείμενο μελέτης της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής, θα παρουσιαστούν αναλυτικά παρακάτω.

I.1.2. ΤΥΠΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΚΑΙ ΥΠΕΡΤΑΣΕΙΣ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Η τυπική συμπεριφορά και τα χαρακτηριστικά λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου παρουσιάζονται συνήθως σε διαγράμματα που απεικονίζουν την σχέση ‘Τάσης-Πυκνότητας Έντασης’ του κελιού. Συχνά σε αυτό το διάγραμμα παρουσιάζεται και η πυκνότητα ισχύος του κελιού σε έναν δεύτερο κατακόρυφο άξονα. Η ισχύς του κελιού ισούται με το γινόμενο της τάσης του επί την ένταση του παραγόμενου ηλεκτρικού ρεύματος και δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$P = I \cdot V_{cell} = I^2 R_{ex} \quad (\text{I.1}),$$

όπου R_{ex} είναι η εξωτερική αντίσταση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, της ανόδου και της καθόδου [A].

Γενικά, στην συμπεριφορά των κυψελίδων καυσίμου παρατηρείται ότι η τάση τους μειώνεται καθώς αυξάνεται το ρεύμα που τις διαρρέει και η μέγιστη τιμή που μπορεί να πάρει η τάση αντιστοιχεί στο αντιστρεπτό δυναμικό (ή δυναμικό ισορροπίας) V_{rev} . Η μέγιστη απόδοση μιας κυψελίδας καυσίμου, κάτω από συνθήκες αντιστρεπτότητας, δίνεται από την σχέση:

$$\varepsilon_{max} = \frac{\Delta G}{\Delta H^o} = -\frac{nFV_{rev}}{\Delta H^o} \quad (I.2),$$

όπου n είναι το φορτίο του ιόντος, F η σταθερά Faraday και ΔH^o η μεταβολή στην ενθαλπία μεταξύ των προϊόντων και των αντιδρώντων της αντίδρασης που επιτελείται στην κυψελίδα [A]. Στην πραγματικότητα, όμως, οι κυψελίδες καυσίμου δεν λειτουργούν υπό συνθήκες αντιστρεπτότητας και το πραγματικό δυναμικό λειτουργίας τους είναι μικρότερο από το δυναμικό ισορροπίας λόγω κάποιων περιορισμών, οδηγώντας στην ακόλουθη σχέση για την πραγματική απόδοση τους:

$$\varepsilon_o = -\frac{nFV_{cell}}{\Delta H^o} = \left(-\frac{nFV_{rev}}{\Delta H^o} \right) \cdot \left(\frac{V_{cell}}{V_{rev}} \right) = \varepsilon_{max} \cdot \varepsilon_p \quad (I.3),$$

όπου $\varepsilon_p = V_{cell} / V_{rev}$ αποτελεί την απόδοση δυναμικού της κυψελίδας, ενώ το δυναμικό μιας κυψελίδας δίνεται γενικά από την σχέση:

$$V_{cell} = E_{(+)} - E_{(-)} \quad (I.4),$$

όπου $E_{(+)}, E_{(-)}$ είναι τα δυναμικά της καθόδου και της ανόδου αντίστοιχα, καθένα από τα οποία ισούται με το άθροισμα των διαφορών δυναμικού όλων των διεπιφανειών που υπάρχουν στο ημιστοιχείο και ισχύει [14]:

$$E_{cell}(i_{cell}) = \Delta\phi_{cathode}(i_{cell}) - \Delta\phi_{anode}(i_{cell}) - \Delta\phi_{electrolyte}(i_{cell}) \quad (I.5).$$

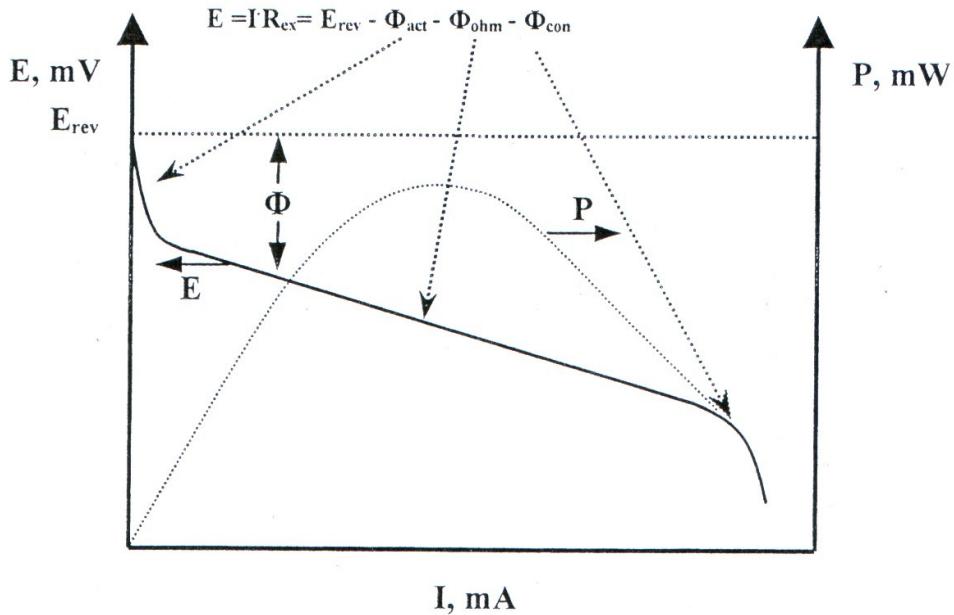
Η μειωμένη πραγματική απόδοση μιας κυψελίδας καυσίμου, ως συνέπεια και της μείωσης της τάσης της καθώς αυξάνει το ρεύμα που τη διαρρέει οφείλεται σε τρεις κύριους παράγοντες, ήτοι την ωμική υπέρταση (Φ_{ohm}), την υπέρταση ενεργοποίησης (Φ_{act}) και την υπέρταση συγκέντρωσης (Φ_{con}). Στο Σχήμα I.2 [A] παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα τάσης-έντασης ενός κελιού, καθώς και οι τρεις βασικές περιοχές μεταβολής της τάσης λόγω των περιοριστικών παραγόντων.

Λαμβάνοντας υπόψη αυτούς τους περιοριστικούς παράγοντες, προκύπτει ότι τελικά το πραγματικό δυναμικό λειτουργίας μιας κυψελίδας αποκλίνει σημαντικά από το αντιστρεπτό δυναμικό και ακολουθεί την σχέση [A,15-21]:

$$V_{cell} = V_{rev} - (\Phi_{act} + \Phi_{ohm} + \Phi_{con}) \quad (I.6).$$

Το άθροισμα των τριών αυτών παραγόντων, δηλαδή η διαφορά μεταξύ του πραγματικού δυναμικού από το δυναμικό ισορροπίας, δίνει την συνολική υπέρταση (Φ) της κυψελίδας. Ουσιαστικά, η σχέση (I.6) δίνεται αναλυτικά ως εξής μέσω της σχέσης (I.7) [22]:

$$V_{cell} = V_{rev} - \left[\frac{RT}{a_c F} \ln \frac{I/A_c}{i_{o,c}} + \frac{RT}{a_a F} \ln \frac{I/A_a}{i_{o,a}} \right] - IR_i - \left[\frac{RT}{nF} \ln(1 - \frac{I/A_c}{i_{L,c}}) + \frac{RT}{nF} \ln(1 - \frac{I/A_a}{i_{L,a}}) \right]$$



Σχήμα I.2: Τυπικό διάγραμμα τάσης-έντασης κελιών κανσίου – Περιοχές υπέρτασης [A].

Από το Σχήμα I.2 είναι φανερό ότι καθένας από αυτούς τους παράγοντες υπερισχύει σε σχέση με τους άλλους σε διαφορετικές περιοχές τιμών του ρεύματος. Η αρχική πτώση της τάσης του κελιού στην περιοχή εμφάνισης χαμηλών ρευμάτων οφείλεται σε υπέρταση ενεργοποίησης. Η ελάττωση της τάσης σε αυτή την περιοχή είναι εκθετικής μορφής και ουσιαστικά εκφράζει την ευχέρεια που επιδεικνύουν τα ηλεκτρόδια στο να επιτελούν αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου. Η υπέρταση ενεργοποίησης, Φ_{act} , και η σχέση της με την πυκνότητα ρεύματος, i, της κυψελίδας δίνεται από την εξίσωση Butler-Volmer [A,15-17,19,20,22-25]:

$$i = i_o [\exp(a_a F \Phi_{act} / RT) - \exp(-a_c F \Phi_{act} / RT)] \quad (I.8),$$

όπου i_o είναι η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής, η οποία καθορίζει το μέγεθος της υπέρτασης ενεργοποίησης που θα αναπτυχθεί από την άνοδο και την κάθοδο και α_a και α_c ο ανοδικός και καθοδικός συντελεστής μεταφοράς φορτίου αντίστοιχα, οι οποίοι εξαρτώνται από τον μηχανισμό της ηλεκτροχημικής αντίδρασης που παρατηρείται στα ηλεκτρόδια. Αναλυτικά, η σχέση της ανοδικής ($\Phi_{act,a}$) και καθοδικής ($\Phi_{act,c}$) υπέρτασης ενεργοποίησης με την πυκνότητα ρεύματος δίνεται από τις ακόλουθες σχέσεις [A]:

$$i = i_{o,a} \left[\exp(a_{a,a} F \Phi_{act,a} / RT) - \exp(-a_{c,a} F \Phi_{act,a} / RT) \right] \quad (\text{I.9})$$

$$i = i_{o,c} \left[\exp(a_{a,c} F \Phi_{act,c} / RT) - \exp(-a_{c,c} F \Phi_{act,c} / RT) \right] \quad (\text{I.10}).$$

Από το διάγραμμα του Σχήματος I.2 διαπιστώνεται στη συνέχεια ότι σε ενδιάμεσα ρεύματα εμφανίζεται μια γραμμική μείωση της τάσης της κυψελίδας με την αύξηση του ρεύματος και αυτή η πτώση οφείλεται στην ωμική υπέρταση. Σε αυτή την περιοχή της ωμικής υπέρτασης η μεταβολή στο δυναμικό καθορίζεται από την συνολική εσωτερική ωμική αντίσταση του κελιού (R_{int}), η οποία περιλαμβάνει την εσωτερική ιοντική αντίσταση του ηλεκτρολύτη (R_i), τις ωμικές αντιστάσεις των ηλεκτροδίων (R_{el}) και τις ηλεκτρικές αντιστάσεις των επαφών ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίων (R_c). Η εσωτερική ωμική αντίσταση του κελιού σε αυτή την περιοχή μπορεί να υπολογιστεί άμεσα από την κλίση της καμπύλης. Ουσιαστικά, η ωμική υπέρταση, Φ_{ohm} , μιας κυψελίδας καυσίμου δίνεται από την σχέση [A,16,21-23,26]:

$$\Phi_{ohm} = I \cdot (R_{el} + R_i + R_c) = I \cdot R_{int} \quad (\text{I.11}).$$

Τέλος, σε αρκετά υψηλά ρεύματα, εμφανίζονται φαινόμενα αντίστασης στη μεταφορά μάζας, αφού ο ρυθμός μεταφοράς ιόντων είναι τόσο γρήγορος, ώστε να μη μπορεί η αέρια φάση να τροφοδοτήσει επαρκώς τα ηλεκτρόδια με αντιδρώντα. Σε αυτή την περιοχή εμφανίζεται υπέρτασης συγκέντρωσης και η μείωση του δυναμικού μπορεί να καταλήξει και σε μηδενισμό της τάσης του κελιού. Η υπέρταση συγκέντρωσης, Φ_{con} , αποτελεί ουσιαστικά το άθροισμα των υπερτάσεων που αναπτύσσονται στην άνοδο και στην κάθοδο και μπορεί να προκύψει από την ακόλουθη σχέση [A,21,17,21-24]:

$$\Phi_{con} = (RT / nF) \cdot \left[\ln(1 - i / i_{L,c}) + \ln(1 - i / i_{L,a}) \right] \quad (\text{I.12}),$$

όπου $i_{L,a}$ και $i_{L,c}$ είναι η ανοδική και καθοδική πυκνότητα οριακού ρεύματος, αντίστοιχα.

Η εξίσωση Butler-Volmer, $i = i_o \left[\exp(-anF\Phi / RT) - \exp((1-a)nF\Phi / RT) \right]$, σε περιοχές οριακών τιμών υπέρτασης οδηγείται σε κάποιες οριακές προσεγγίσεις. Στην περιοχή που οι τιμές υπέρτασης είναι πολύ μεγάλες ($|\Phi| > 120\text{mV}$), περιοχές υπέρτασης ενεργοποίησης), τότε προκύπτουν οι γνωστές εξισώσεις Tafel:

$$\Phi = \left(\frac{RT}{anF} \right) \cdot \ln \left(\frac{i}{i_o} \right), \Phi > 0, i > 0 \quad (I.13)$$

$$\Phi = \left(\frac{RT}{(1-a)nF} \right) \cdot \ln \left(\frac{i}{i_o} \right), \Phi < 0, i < 0 \quad (I.14),$$

όπου παρατηρείται ότι η υπέρταση είναι πιο μικρή, όσο πιο μεγάλη είναι η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής. Παράλληλα, στις περιοχές που οι τιμές υπέρτασης είναι πολύ μικρές ($|\Phi| < 10\text{mV}$, περιοχές ωμικής υπέρτασης), η πυκνότητα ρεύματος εμφανίζεται ως γραμμική συνάρτηση της υπέρτασης και ισχύουν οι σχέσεις:

$$i = \frac{\Phi}{R_e} \quad (I.15)$$

$$i \cong \frac{i_o n F \Phi}{R T} \quad (I.16),$$

όπου R_e είναι η αντίσταση της διαχωριστικής επιφάνειας. Σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται ότι όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής, τόσο μεγαλύτερο είναι και το ρεύμα i και τόσο μικρότερη είναι η R_e , ενώ μεγάλη τιμή του ρεύματος αντιστοιχεί σε μικρή τιμή για την υπέρταση [A,15,19-21,23,25,27].

I.1.3. ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ (SOFCS)

Οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη παρουσιάζουν μια σειρά από ελκυστικά χαρακτηριστικά, εκτός από τα κοινά γενικότερα πλεονεκτήματα των κυψελίδων, τα οποία συνοψίζονται ως ακολούθως [3,5,8,12,16-18,23,24,28-32]:

- ✓ Πολύ υψηλές ολικές αποδόσεις
- ✓ Σχετικά μικρό κόστος, αφού χρησιμοποιούνται σχετικά φτηνά υλικά και εύκολα διαθέσιμα για την κατασκευή τους
- ✓ Σταθερότητα και αξιοπιστία
- ✓ Πολύ χαμηλές εκπομπές των SO_x και NO_x και σχεδόν μηδαμινές εκπομπές CO και CO_2
- ✓ Χαμηλή ευαισθησία σε προσμείξεις που μπορεί να εμπειρίζονται στο καύσιμο
- ✓ Ικανότητα για σχετικά μεγάλη διάρκεια ζωής
- ✓ Ικανότητα λειτουργίας με μια μεγάλη ποικιλία καυσίμων – Μεγάλη ευελιξία στο καύσιμο (αναμόρφωση υδρογονανθράκων)
- ✓ Σταθερή κατασκευή και ευέλικτο σχεδιασμό – Απλότητα στην κατασκευή.

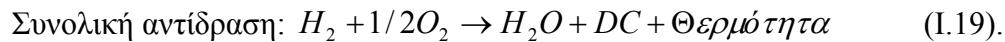
Πολύ σημαντικό είναι το γεγονός ότι οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη παρουσιάζουν μεγάλη ευχέρεια στην χρήση ενώσεων που περιέχουν άνθρακα ως αέρια καύσιμα, κυρίως λόγω της συνήθως υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας τους. Έτσι, μια μεγάλη ποικιλία υδρογονανθράκων, συμπεριλαμβανομένων του μεθανίου, του φυσικού αερίου και του βιοαερίου, μπορούν να χρησιμοποιηθούν άμεσα ως

καύσιμα στα SOFCs, οδηγώντας σε υψηλές αποδόσεις μετατροπής ενέργειας. Εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας που έχουν τα αέρια εξόδου, τα SOFCs μπορούν να συμπαράγουν θερμότητα και ηλεκτρική ενέργεια, με μεγαλύτερο το ποσοστό της ηλεκτρικής ενέργειας. Επίσης, η θερμότητα που παράγεται στα SOFCs είναι υψηλής ποιότητας και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για συμπαραγωγή ή σε συνδυαστικές εφαρμογές. Τα ορυκτά καύσιμα μπορούν να αναμορφωθούν εσωτερικά μέσα στα SOFCs ή να οξειδωθούν απευθείας στην άνοδό τους [3,8,28,29].

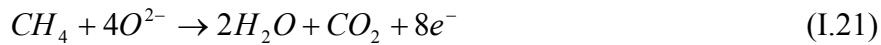
Είναι φανερό από όλα αυτά τα χαρακτηριστικά που εμφανίζουν οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη ότι δικαίως αποτελούν τις πιο ελπιδοφόρες και ελκυστικές διατάξεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και το έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον που υπάρχει για την ανάπτυξη και εφαρμογή τους είναι απολύτως δικαιολογημένο. Τα SOFCs εμφανίζονται ως πολλά υποσχόμενες διατάξεις για μια μεγάλη ποικιλία εφαρμογών, στατικών και κινητών και μεγάλης ή μικρότερης κλίμακας. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μεγάλες εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ή ακόμα και σε μικρής κλίμακας (αποκεντρωμένα συστήματα, οικιακή χρήση), ενώ πολλοί ερευνητές θεωρούν ότι τα SOFCs θα μπορέσουν να εφαρμοστούν ακόμα και στα αυτοκίνητα [5,23,28-35].

Μια κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια, ανοδικό και καθοδικό, τοποθετημένα στις δύο αντίθετες πλευρές ενός κεραμικού στερεού ηλεκτρολύτη, ικανού να άγει ιόντα οξυγόνου. Η βασική αρχή λειτουργίας των SOFCs είναι σε γενικές γραμμές η ίδια με την γενική αρχή λειτουργίας όλων των κελιών καυσίμου. Το αέριο καύσιμο τροφοδοτείται στην άνοδο και οξυγόνο, συνήθως από τον ατμοσφαιρικό αέρα, τροφοδοτείται στην κάθοδο. Το ανοδικό ηλεκτρόδιο σε αυτή την επιφάνεια επιτρέπει στα ιόντα οξυγόνου να φεύγουν από τον ηλεκτρολύτη και να αντιδρούν με το καύσιμο, το οποίο οξειδώνεται και απελευθερώνει ηλεκτρόνια. Το καθοδικό ηλεκτρόδιο παρουσιάζει υψηλή καταλυτική ενεργότητα για την αντίδραση ρόφησης του οξυγόνου διασπαστικά και εκτιθέμενο στον αέρα επιτρέπει στο ατομικά ροφημένο οξυγόνο να ανάγεται προς ιόντα O^{2-} , τα οποία μεταφέρονται αυθόρμητα μέσω του στερεού ηλεκτρολύτη στην άνοδο και οξειδώνουν το καύσιμο, με αποτέλεσμα την παραγωγή νερού. Εάν υπάρχει ηλεκτρική σύνδεση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, τα ηλεκτρόνια που παράγονται στην άνοδο ρέουν συνεχώς από την άνοδο στην κάθοδο, όπου συνεχίζει να επικρατεί η συνεχής μεταφορά ιόντων O^{2-} προς την άνοδο. Έτσι, στη διαχωριστική επιφάνεια της ανόδου, τα ηλεκτρόνια που προκύπτουν έχουν την ίδια διεύθυνση (προς την πλευρά της καθόδου), οπότε η κατευθυνόμενη αυτή ροή έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η άνοδος διασπείρει το αέριο καύσιμο σε όλη την επιφάνειά της και άγει τα ηλεκτρόνια τα οποία αποτελούν την ωφέλιμη ενέργεια στο εξωτερικό κύκλωμα, ενώ η κάθοδος κατανέμει το οξυγόνο στην επιφάνεια της και άγει τα ηλεκτρόνια που έρχονται από το εξωτερικό κύκλωμα, συνδυάζοντάς τα με το οξυγόνο για να σχηματίσει ιόντα οξυγόνου, τα οποία στην συνέχεια μεταφέρονται μέσω της μεμβράνης του στερεού ηλεκτρολύτη στην άνοδο για να αντιδράσουν με το καύσιμο. Ουσιαστικά η κινούσα δύναμη για την μεταφορά των ιόντων οξυγόνου είναι το διαφορετικό ηλεκτροχημικό δυναμικό του O^{2-} στις δύο

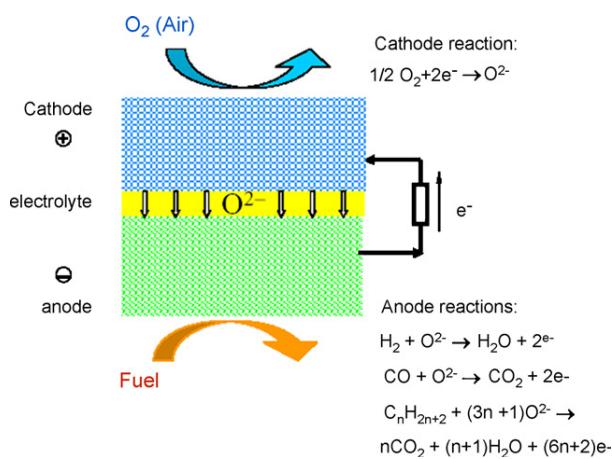
διεπιφάνειες (καθοδική και ανοδική) [A,3,5,8,17,18,28]. Το συνηθέστερο καύσιμο που χρησιμοποιείται στα SOFCs είναι το υδρογόνο, και στην περίπτωση αυτή οι αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου που λαμβάνουν χώρα στο καθοδικό και ανοδικό μέρος των SOFCs και που ευθύνονται για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας έχουν την ακόλουθη μορφή:



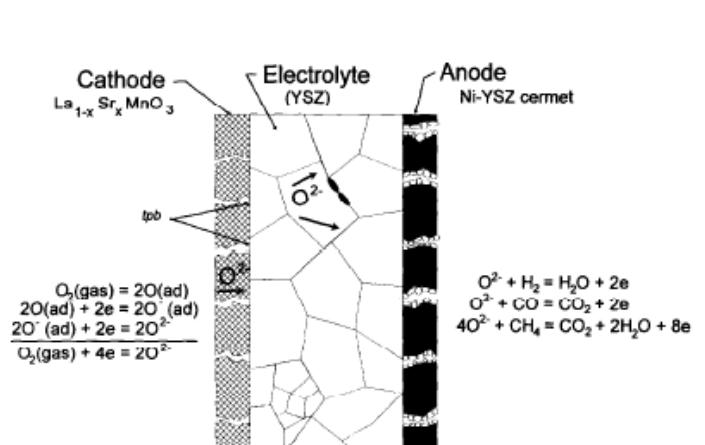
Κάποιες άλλες αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο καύσιμο μπορεί να είναι οι ακόλουθες:



Μια σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, καθώς και οι επιμέρους ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην άνοδο και στην κάθοδο (ανάλογα βέβαια με το χρησιμοποιούμενο καύσιμο), παρουσιάζεται στα Σχήματα I.3(a) [28] και I.3(b) [8]. Στο Σχήμα I.3(b) εμφανίζεται η αρχή λειτουργίας μιας κυψελίδας με κεραμομεταλλική άνοδο $Ni-Y_2O_3/ZrO_2$, κάθοδο $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ και στερεό ηλεκτρολύτη ZrO_2 ενισχυμένο με Y_2O_3 .



I.3(a)



I.3(b)

Σχήμα I.3: Αρχή λειτουργίας ενός SOFC [8,28].

Οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη λειτουργούν γενικά σε υψηλές θερμοκρασίες ($800\text{-}1000^{\circ}\text{C}$), επιδεικνύοντας έτσι υψηλή ολική απόδοση. Επίσης, οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας των SOFCs επιλέγονται κυρίως λόγω αργών ρυθμών μεταφοράς ιόντων οξυγόνου μέσα από τον ηλεκτρολύτη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ενώ επιπλέον η ZrO_2 σταθεροποιημένη με Y_2O_3 που χρησιμοποιείται σαν συνηθισμένο υλικό ηλεκτρολύτη έχει μικρή ιοντική αγωγιμότητα σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 800°C . Ακόμα, οι θερμοκρασίες αυτές επιτρέπουν στα SOFCs να αναμορφώνουν απευθείας υδρογονάνθρακες, όπως το φυσικό αέριο, χωρίς την χρήση εξωτερικών αναμορφωτών [1,8,17,29,34,36]. Ωστόσο, οι υψηλές θερμοκρασίες οδηγούν σε σοβαρά προβλήματα, όπως φυσική και χημική αποσύνθεση των υλικών που συνθέτουν το κελί, ενώ παράλληλα τα υλικά είναι πιο επιρρεπή σε μηχανικές καταπονήσεις και σε αποκολλήσεις. Το αποτέλεσμα της ταχείας φθοράς, εξαιτίας των αντιδράσεων στη διεπιφάνεια και της σύντηξης των ηλεκτροδίων, οδηγεί σε καποιες περιπτώσεις σε περιορισμένη επιλογή των υλικών και των μεθόδων κατασκευής [1,12,37,38].

Τα τελευταία χρόνια αναπτύσσεται έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον για τις κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη που λειτουργούν σε χαμηλότερες από τους 800°C θερμοκρασίες. Στις ενδιάμεσων θερμοκρασιών ($550\text{-}800^{\circ}\text{C}$) κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (ITSOFC) απλοποιούνται οι απαιτήσεις των υλικών για την κατασκευή των κελιών και μειώνεται και το κόστος τους, απλοποιούνται οι διατάξεις και επιτυγχάνονται μεγαλύτερες διάρκειες ζωής. Ωστόσο, στο θερμοκρασιακό διάστημα λειτουργίας των $600\text{-}800^{\circ}\text{C}$ εμφανίζονται μεγαλύτερες ωμικές αντιστάσεις (κυρίως λόγω του ηλεκτρολύτη) στο κελί και επομένως και απώλειες στην ολική απόδοσή του, ενώ επίσης, παρουσιάζονται μεγαλύτερες υπερτάσεις και στα ηλεκτρόδια [12,31,36,37,39]. Αυτά τα προβλήματα στηρίζονται κυρίως στην ιοντική αγωγιμότητα και στο πάχος του στερεού ηλεκτρολύτη, καθώς και στην ικανότητα των ηλεκτροδίων στις αντιδράσεις μεταφοράς φορτίων και για την αντιμετώπισή τους απαιτείται η χρησιμοποίηση βελτιωμένων ηλεκτρολυτών με υψηλή ιοντική αγωγιμότητα ή ηλεκτρολυτών με πολύ μικρό πάχος. Επιπλέον, απαιτείται η βελτιστοποίηση των χρησιμοποιούμενων ηλεκτροδίων και η βελτίωση των διεπιφανειών [12,31,36-40]. Τα ITSOFCs μπορούν να χρησιμοποιηθούν με μεγάλη ευκολία σε κινητές ή μικρής κλίμακας μονάδες παραγωγής ενέργειας ή ακόμα και στα μέσα μεταφοράς [41]. Επίσης, έχει παρατηρηθεί και μια έντονη κινητικότητα για περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας των SOFCs κάτω από τους 500°C [42].

Γενικά, οι συνηθισμένες κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη περιλαμβάνουν δύο διαμερίσματα (θαλάμους), στα οποία τροφοδοτούνται το οξειδωτικό και το καύσιμο. Η αρχή λειτουργίας τους βασίζεται στον διαχωρισμό της τροφοδοσίας του καυσίμου και του οξειδωτικού στην άνοδο και κάθοδο, αντίστοιχα, και οι κυψελίδες αυτές είναι τύπου δύο διαμερισμάτων. Ένας άλλος, όμως, τύπος SOFC βασίζεται σε διαφορετική αρχή και περιλαμβάνει ένα μόνο διαμέρισμα μέσα από το οποίο θα ρέουν μαζί όλα τα αέρια, είτε αναγωγικά είτε οξειδωτικά, όπου δηλαδή ταυτόχρονα η άνοδος και η κάθοδος εκτίθενται στο ίδιο μήγμα καυσίμου και

αέρα. Οι κυψελίδες αυτές είναι τύπου ενός διαμερίσματος (Single chamber SOFC) και η αρχή λειτουργίας τους βασίζεται στο ότι το ένα ηλεκτρόδιο έχει υψηλότερη καταλυτική ικανότητα για την ανοδική οξείδωση του καυσίμου, ενώ το άλλο ηλεκτρόδιο έχει υψηλότερη καταλυτική ικανότητα για την καθοδική αναγωγή του οξυγόνου. Το αποτέλεσμα είναι να δημιουργείται διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων, η οποία συνοδεύεται και από παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Είναι αντιληπτό ότι σε αυτή την περίπτωση για να λειτουργήσει η κυψελίδα, η εκλεκτικότητα των ηλεκτροδίων να επιτελούν κατ' επιλογήν μόνο αναγωγικές ή οξειδωτικές αντιδράσεις είναι ουσιαστικής σημασίας [43-53]. Η κατασκευή των κυψελίδων καυσίμου ενός διαμερίσματος είναι πιο απλή από αυτή των συμβατικών κελιών καυσίμου, αφού δεν υπάρχει ανάγκη για διαχωρισμό της τροφοδοσίας του καύσιμου και του αέρα και επομένως και το κόστος κατασκευής εμφανίζεται μειωμένο. Επίσης, οι κυψελίδες αυτές είναι πιο ανθεκτικές σε θερμικό και μηχανικό σοκ από ότι οι συμβατικές διατάξεις [43,46,48,50,52,53].

I.1.3.1. Διατάξεις των SOFCs

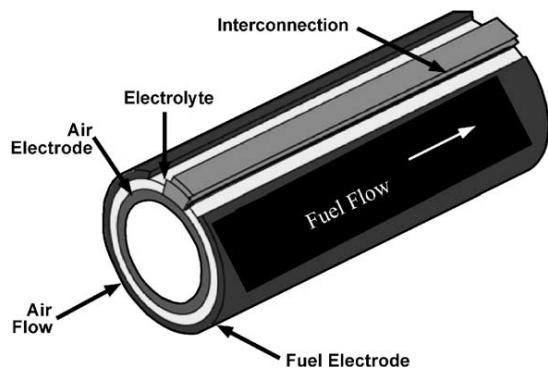
Οι βασικές διατάξεις των κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη είναι:

- i. Κυλινδρική-σωληνωτή διάταξη κλειστή στο ένα άκρο
- ii. Επίπεδη διαμόρφωση-διάταξη τμημάτων
- iii. Διάταξη μονολίθου.

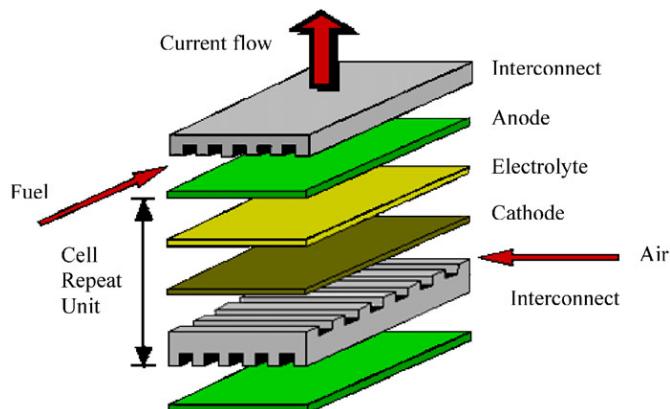
Οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη κυλινδρικής διάταξης αναπτύχθηκαν αρχικά στα εργαστήρια της Siemens-Westinghouse. Το κεντρικό τμήμα της διάταξης είναι ένας πορώδης σωλήνας υποστήριξης, κλειστός στο ένα άκρο, πάνω στον οποίο εναποτίθενται διαδοχικά η κάθοδος, ο σύνδεσμος, ο ηλεκτρολύτης και η άνοδος υπό τη μορφή πολύ λεπτών στρωμάτων. Οι κυψελίδες αυτές αποτελούν έως και σήμερα τις πιο εξελιγμένες κυψελίδες, αλλά παρόλα αυτά δεν εμφανίζουν υψηλές πυκνότητες παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος, ενώ παρουσιάζουν και πολύ υψηλό κόστος, γεγονός που δημιουργεί προβλήματα στην εκτεταμένη εμπορευματοποίησή τους. Επίσης, στις κυψελίδες κυλινδρικής διάταξης εμφανίζονται δυσκολίες στον σχηματισμό πυκνού στρώματος εναποτεθειμένου ηλεκτρολύτη πάνω στον σωλήνα. Μια τέτοια κυλινδρική διάταξη απεικονίζεται στο Σχήμα I.4.

Οι κυψελίδες καυσίμου επίπεδης διαμόρφωσης έχουν αρχίσει να προσελκύουν έντονο ενδιαφέρον κυρίως τα τελευταία χρόνια και θεωρούνται οι διατάξεις με το μικρότερο κόστος κατασκευής. Η διάταξη αυτή εμφανίζει αρκετά απλή κατασκευή και συναντάται σε δύο μορφές. Στην μία μορφή η άνοδος, ο ηλεκτρολύτης και η κάθοδος εναποτίθενται υπό μορφή λεπτών φύλλων στον σύνδεσμο, ο οποίος διαθέτει κανάλια για το οξειδωτικό και το καύσιμο, ενώ στην άλλη μορφή ο ηλεκτρολύτης και ο σύνδεσμος υπό μορφή λεπτών φύλλων συνδυάζονται με την άνοδο και την κάθοδο, οι οποίες διαθέτουν κανάλια για το οξειδωτικό και το καύσιμο, αντίστοιχα. Μια διάταξη επίπεδης διαμόρφωσης απεικονίζεται στο Σχήμα I.5.

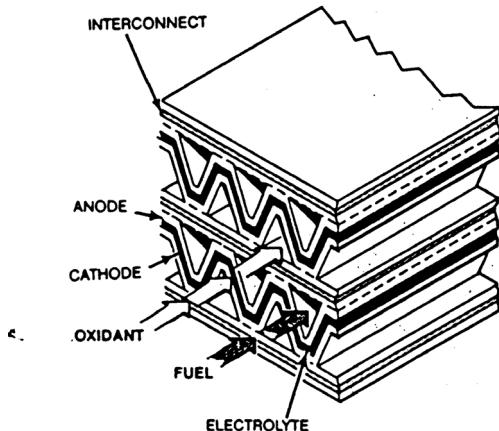
Τέλος, οι κυψελίδες καυσίμου διάταξης μονολίθου, οι οποίες παρουσιάστηκαν αρχικά από την Argonne National Laboratory το 1984, εμφανίζουν επίπεδη διάταξη. Κάθε κυψελίδα αποτελείται από πολλαπλών στρωμάτων κεραμικά μέρη, τα οποία δημιουργούνται από την διαδοχική εναπόθεση ανόδου, ηλεκτρολύτη, καθόδου και συνολικά δημιουργείται ένας κυψελοειδής σχηματισμός με κανάλια για την ροή του οξειδωτικού και του καυσίμου. Η τροφοδοσία των δυο ρευμάτων μπορεί να γίνει είτε κατ' ομοροή (παράλληλα), είτε με διασταυρούμενη ροή (κατά 90°), είτε κατά 180° . Βέβαια, παρόλο που οι μονολιθικές διατάξεις εμφανίζουν αρκετά πλεονεκτήματα, βρίσκονται ακόμα σε εργαστηριακή κλίμακα και μικρή πρόοδος έχει σημειωθεί στην ανάπτυξή τους, κυρίως λόγω της περίπλοκης δομής τους, των υλικών που απαιτούνται και της δυσκολίας στην κατασκευή και εφαρμογή τους. Μια μονολιθική διάταξη παρουσιάζεται στο Σχήμα I.6. Γενικά, όλες οι διατάξεις των κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη που έχουν αναπτυχθεί εφαρμόζονται με συνδυασμό πολλών μεμονωμένων κυψελίδων, δηλαδή με την δημιουργία συστοιχιών, ώστε να επιτυγχάνεται υψηλότερη παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος [2,3,5,8,11,29,30].



Σχήμα I.4: Σωληνωτού τύπου κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη [29].



Σχήμα I.5: Επίπεδου τύπου κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη [11].



Σχήμα I.6: Μονολιθικού τύπου κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη [3].

I.1.3.2. Υλικά των SOFCs

Τα κύρια μέρη μιας κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη είναι ο στερεός ηλεκτρολύτης και τα δύο ηλεκτρόδια, ανοδικό και καθοδικό. Όλα τα υλικά τα οποία επιλέγονται για την κατασκευή μιας κυψελίδας καυσίμου θα πρέπει να πληρούν κάποιες συγκεκριμένες προϋποθέσεις, οι κυριότερες των οποίων είναι οι ακόλουθες [5,8,30,31]:

- ✓ Κατάλληλες ιδιότητες (ηλεκτρικής) αγωγιμότητας
- ✓ Σταθερότητα δομής και μορφολογίας
- ✓ Χημική και θερμική συμβατότητα με τα υπόλοιπα μέρη και υλικά της κυψελίδας
- ✓ Φυσική, χημική και θερμική αντοχή σε καταπονήσεις
- ✓ Χαμηλό και ανταγωνιστικό κόστος.

Ανάλογα με την θερμοκρασία λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου επιλέγονται και διαφορετικά υλικά για την κατασκευή τους, ενώ σημαντικό ρόλο στην επιτυχή ανάπτυξη των επιθυμητών υλικών διαδραματίζει και ο τρόπος/μέθοδος παρασκευής τους, εκτός από την επιλογή της κατάλληλης σύστασης.

I.1.3.2.1. Στερεοί ηλεκτρολύτες των SOFCs

Ο κεραμικός στερεός ηλεκτρολύτης αποτελεί βασικό συστατικό των SOFCs και είναι αυτός που ουσιαστικά καθορίζει και την θερμοκρασία λειτουργίας τους. Ως στερεοί ηλεκτρολύτες ή υπεριοντικοί αγωγοί χαρακτηρίζονται στερεά υλικά των οποίων η αγωγιμότητα οφείλεται ολικώς ή μερικώς σε μεταπηδήσεις ιόντων μεταξύ πλεγματικών ατελειών που παρουσιάζουν τα υλικά αυτά στην στερεά δομή τους [A]. Το κύριο χαρακτηριστικό που θα πρέπει να διαθέτει ένας στερεός ηλεκτρολύτης μιας κυψελίδας καυσίμου είναι η κατάλληλη, υψηλή ιοντική αγωγιμότητα των ιόντων O^{2-} και μάλιστα σε μια ευρεία περιοχή μερικών πιέσεων οξυγόνου, αφού η μερική πίεση

του οξυγόνου μπορεί να μεταβάλλεται από $\sim 1\text{atm}$ στην κάθοδο, έως $\sim 10^{-20}\text{atm}$ στην άνοδο, ενώ θα πρέπει να είναι σταθερός και να διατηρείται ως ιοντικός αγωγός τόσο σε οξειδωτικό όσο και σε αναγωγικό περιβάλλον. Επίσης, ο ηλεκτρολύτης θα πρέπει να εμφανίζει ελάχιστη ή μηδενική ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, ώστε να μονώνει ηλεκτρονιακά την άνοδο από την κάθοδο και να επιτρέπει την εύκολη μετάβαση των ιόντων οξυγόνου. Παράλληλα, θα πρέπει να είναι συμπαγής και να μην εμφανίζει πορώδες, και με αυτό τον τρόπο θα αποφεύγεται η ανάμειξη των ρευμάτων τροφοδοσίας της ανόδου και της καθόδου. Ακόμα, επιθυμείται γενικά να έχει σχετικά μικρό πάχος, έτσι ώστε να ελαχιστοποιούνται οι ωμικές απώλειες στην κυψελίδα, ενώ είναι προφανές ότι θα πρέπει να εμφανίζει χημική σταθερότητα σε σχέση με τα υλικά των ηλεκτροδίων και να έχει θερμικό συντελεστή διαστολής παρόμοιο με τα υπόλοιπα τμήματα του κελιού [3,8,27,28,31,35,54].

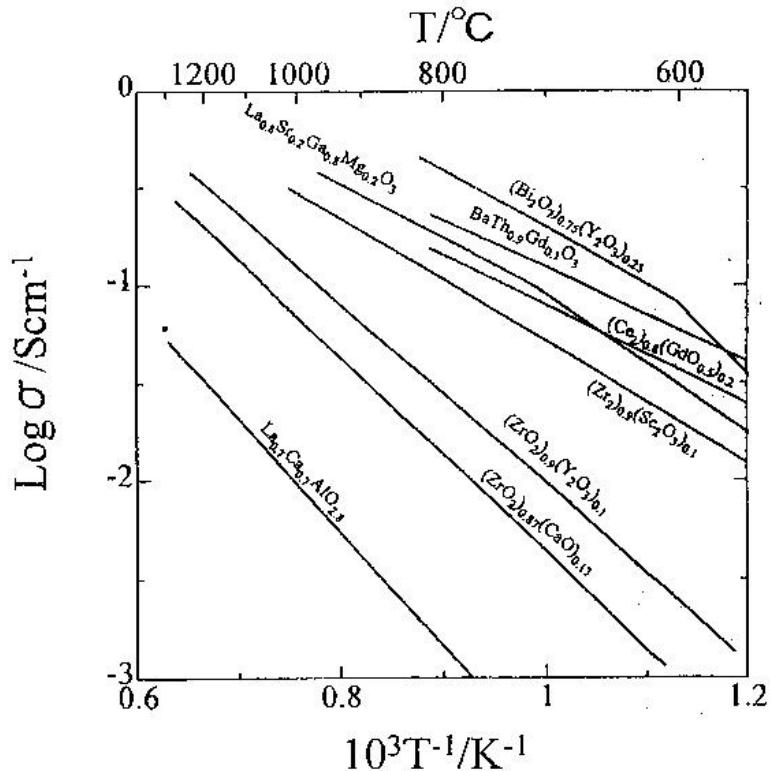
Το πιο συνηθισμένο υλικό που χρησιμοποιείται για την κατασκευή του στερεού ηλεκτρολύτη σε ένα κελί καυσίμου είναι βασισμένο στο οξείδιο του ζιρκονίου (ZrO_2), σταθεροποιημένο με διάφορες προσμίξεις κατάλληλων οξειδίων. Το καθαρό ZrO_2 όταν είναι μόνο του εμφανίζει αρκετά χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, όταν όμως ενισχύεται με κατάλληλα οξείδια, όπως: Y_2O_3 , CaO , MgO , Sc_2O_3 , Gb_2O_3 , Yb_2O_3 , Sm_2O_3 , η αγωγιμότητά του αυξάνει σημαντικά. Ο στερεός ηλεκτρολύτης που χρησιμοποιείται συχνότερα στα SOFCs, κυρίως υψηλών θερμοκρασιών, και αποτελεί το πλέον ενδεδειγμένο υλικό για χρήση είναι το οξείδιο του ζιρκονίου (ZrO_2) σταθεροποιημένο με οξείδιο του γύττριου (Y_2O_3) ($\sim 8\text{mol\% Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, Yttria stabilised Zirconia-YSZ). Η YSZ εμφανίζει ικανοποιητική ιοντική αγωγιμότητα και υψηλή σταθερότητα σε μεγάλο εύρος συνθηκών, ενώ παρουσιάζει ελάχιστη ηλεκτρονιακή συνεισφορά στην συνολική αγωγιμότητά της. Επίσης, επιδεικνύει πολύ καλές φυσικές και χημικές ιδιότητες, παρουσιάζοντας μεγάλη θερμική, χημική και μηχανική σταθερότητα. Έτσι, η επιλογή της για χρήση σε SOFCs υψηλών θερμοκρασιών είναι ευρεία, αφού παράλληλα εμφανίζει πολύ μικρό κόστος και μεγάλη διαθεσιμότητα (ευκολία προμήθευσής της). Βέβαια, εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι δεν θεωρείται ιδιαίτερα κατάλληλη για χρήση σε SOFCs που λειτουργούν σε ενδιάμεσες και σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ είναι γεγονός ότι υπάρχουν υλικά, όπως αυτά που στηρίζονται σε οξείδιο του βισμούθιου ή σε περοβσκίτες του τύπου LSGM, που εμφανίζουν υψηλότερη αγωγιμότητα ειδικά σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 600°C , αλλά εμφανίζουν προβλήματα υψηλού κόστους, ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας, μηχανικής αστάθειας ή δυσκολίες στην κατασκευή [3,5,8,27,28,30,31,35,40,54,55].

Γενικά, άλλα υλικά που έχουν μελετηθεί ως στερεοί ηλεκτρολύτες των SOFCs είναι περοβσκίτικα υλικά βασισμένα σε LaAlO_3 , LaGaO_3 (ενισχυμένα με Ca , Sr , Mg), LnBO_3 ($\text{B}=\text{In}$, Sc , Y , Al), υλικά βασισμένα στο CeO_2 (ενισχυμένη με Sm , Gd , Y , Ca , Cr , Mg , Ba , La), κεραμικά υλικά βασισμένα σε $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ και $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ και υλικά βασισμένα σε $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_6$ [5,27,31,35,54].

Όσον αφορά στην περίπτωση των κυψελίδων καυσίμου που λειτουργούν σε ενδιάμεσες και χαμηλές θερμοκρασίες ($500\text{--}800^\circ\text{C}$), έχουν μελετηθεί ως στερεοί ηλεκτρολύτες διάφορα εναλλακτικά εμπλουτισμένα οξείδια, όπως CeO_2 , Bi_2O_3 ,

Ta_2O_5 , $Zr(Sc)O_2$ και περοβισκίτες του τύπου LSGM. Σε όλα αυτά τα υλικά επιθυμείται συνήθως σχετικά μικρό πάχος για την αποτελεσματική χρήση τους ως ηλεκτρολύτες, ενώ προσπάθειες έχουν γίνει και για την χρήση της YSZ με εξαιρετικά μικρό όμως πάχος ($<10\text{-}20\mu\text{m}$). Η χρήση ηλεκτρολυτών με βάση το οξείδιο του δημητρίου (δημητρία, CeO_2) ενισχυμένου με Gd_2O_3 (Gadolinia doped Ceria, GDC) ή Sm_2O_3 (Samaria doped Ceria, SDC) θεωρείται πολύ ελπιδοφόρα επιλογή για τις κυψελίδες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών, ενώ πολλά υποσχόμενο υλικό φαίνεται να αποτελεί και ο περοβισκίτης LSGM, αν καταφέρουν να ξεπεραστούν κάποια προβλήματα μηχανικής φύσεως και κόστους. Επίσης, έχουν κατασκευαστεί στερεοί ηλεκτρολύτες οξείδιου του δημητρίου ενισχυμένου με οξείδιο του ύττριου (Y_2O_3) (Yttria doped Ceria, YDC) και έχει δοκιμαστεί και η χρήση ακόμα και καθαρού CeO_2 . Η δημητρία (CeO_2) εμφανίζει υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα σε σχέση με την YSZ σε αυτές τις θερμοκρασίες, ενώ παράλληλα σε αναγωγικό περιβάλλον καυσίμου γίνεται ένας μικτός ιοντικός και ηλεκτρονιακός αγωγός. Παράλληλα, παρουσιάζει μικρότερες ωμικές υπερτάσεις από την YSZ, έχει μικρότερο κόστος από τα υλικά LSGM και είναι εξαιρετικά χημικά συμβατό υλικό με τα συνήθως χρησιμοποιούμενα σε κυψελίδες ενδιάμεσων θερμοκρασιών καθοδικά και ανοδικά υλικά. Η CeO_2 ενισχυμένη με Gd_2O_3 αυξάνει κατά πολύ την αγωγιμότητά της και αποτελεί πλέον το ηλεκτρολυτικό υλικό με τις περισσότερες προοπτικές για εφαρμογή σε κυψελίδες ενδιάμεσων θερμοκρασιών, ενώ το μοναδικό μειονέκτημα που προβάλει είναι η ανάπτυξη έντονης ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας (n -τύπου) σε αναγωγικά περιβάλλοντα όπου η μερική πίεση του οξυγόνου είναι πολύ μικρή και πραγματοποιείται η μερική αναγωγή του Ce^{4+} σε Ce^{3+} . Έτσι, παρατηρείται σε κάποιες περιπτώσεις η δημιουργία ενός εσωτερικού μικρού κυκλώματος μέσα στο κελί που οδηγεί σε μείωση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος και επομένως και σε απώλειες στην απόδοση της κυψελίδας [3,8,31,35,36,40,54,56-63]. Βέβαια, έχει διαπιστωθεί ότι όσο μειώνεται η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας, η εμφάνιση της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας της GDC μειώνεται συνεχώς, ενώ σε θερμοκρασίες κάτω από τους 450°C η αγωγιμότητα που εμφανίζει είναι καθαρά ιοντική ακόμα και σε αναγωγικές συνθήκες περιβάλλοντος [64]. Η $Ge_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ παρουσιάζει μεγαλύτερες αγωγιμότητες για $x=0.10\text{-}0.25$ 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 πιο υποσχόμενος ηλεκτρολύτης [35,54,62]. Παράλληλα, έχουν γίνει μελέτες για χρήση της GDC συνδυασμένης με διάφορα αλκαλικά ανθρακικά άλατα, όπως $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, ή με διάφορα άλλα άλατα (χλωρίδια, υδροξείδια) ή με προσθήκη διαφόρων οξειδίων (αλκαλικών γαιών), οι οποίες έχουν δείξει ότι οι ηλεκτρολύτες αυτοί εμφανίζουν πολύ υψηλή αγωγιμότητα και μεγαλύτερη σταθερότητα από την απλή GDC σε ασταθή περιβάλλοντα για αυτήν. Οι ηλεκτρολύτες αυτοί αποτελούνται από δυο φάσεις, όπου η μια φάση, η ενισχυμένη δημητρία (στερεή φάση), έχει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα οξυγόνου, ενώ η άλλη φάση έχει σημαντική αγωγιμότητα πρωτονίων (H^+) [40,61].

Στο Σχήμα I.7 [27] παρουσιάζεται σε ένα συγκριτικό διάγραμμα η αγωγιμότητα διαφόρων ηλεκτρολυτικών υλικών (αγωγών ιόντων οξυγόνου) συναρτήσει της θερμοκρασίας. Είναι φανερό από το διάγραμμα αυτό η υπεροχή της αγωγιμότητας της GDC σε σχέση με την YSZ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.



Σχήμα I.7: Αγωγιμότητα διαφόρων ηλεκτρολυτικών υλικών, αγωγών ιόντων οξυγόνου, συναρτήσει της θερμοκρασίας [27].

I.1.3.2.2. Ανοδικά υλικά των SOFCs

Το ανοδικό ηλεκτρόδιο αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά μέρη που απαρτίζουν τις κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, αφού πολλές από τις ιδιότητές του καθορίζουν κατά πολύ την συνολική συμπεριφορά και απόδοση των SOFCs. Θα πρέπει, λοιπόν, να πληροί κάποιες προϋποθέσεις και να διαθέτει κάποια συγκεκριμένα χαρακτηριστικά, ώστε να διασφαλίζει την αποδοτική λειτουργία μιας κυψελίδας. Καταρχήν θα πρέπει να διαθέτει την ικανότητα να καταλύει αποτελεσματικά τις οξειδωτικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο ανοδικό τμήμα μιας κυψελίδας και να αποτελεί καλό ηλεκτρονιακό αγωγό. Γενικά, είναι σημαντικό να αναπτύσσει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, ώστε να μειώνονται οι απώλειες λόγω ωμικών υπερτάσεων, και να παρουσιάζει ικανοποιητική ηλεκτροχημική/καταλυτική ενεργότητα, ώστε να μειώνεται η εμφάνιση υπερτάσεων ενεργοποίησης. Η εμφάνιση ιοντικής αγωγιμότητας θα επιτρέπει στην άνοδο την μετακίνηση των ιόντων του οξυγόνου σε μια ευρύτερη περιοχή της διεπιφάνειας

ανόδου/ηλεκτρολύτη. Επίσης, βασικό χαρακτηριστικό του ανοδικού ηλεκτροδίου πρέπει να αποτελεί η εμφάνιση σχετικά υψηλού πορώδους και κατάλληλης μικροδομής, ώστε να περιορίζονται οι αντιστάσεις από φαινόμενα μεταφοράς μάζας και να διευκολύνεται η διάχυση των αντιδρώντων (καυσίμων) και των παραγόμενων αερίων στην διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη. Το υψηλό πορώδες κρίνεται αναγκαίο ώστε ο ανοδικός ηλεκτροκαταλύτης να παρέχει τις απαραίτητες ενεργές-επιφανειακές θέσεις σε μικρό ολικό όγκο για την διεξαγωγή των αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου σε μεγάλα ρεύματα. Θα πρέπει ακόμα να εμφανίζει φυσική, χημική και μηχανική σταθερότητα για μεγάλο χρονικό διάστημα στο αναγωγικό περιβάλλον της ανόδου, χωρίς να παρουσιάζει μετασχηματισμούς φάσης για μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος (ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας του κελιού), ενώ είναι βασικό να επιδεικνύει και ικανοποιητική διάρκεια ζωής. Επιπλέον, δεν θα πρέπει να παρουσιάζει φαινόμενα σύντηξης των μεταλλικών σωματιδίων, ενώ ο θερμικός συντελεστής διαστολής του κρίνεται απαραίτητο να είναι συμβατός και παρόμοιος με αυτόν των υλικών των υπόλοιπων τμημάτων του κελιού. Τέλος, απαιτείται να επιδεικνύει και χημική συμβατότητα με τα υπόλοιπα μέρη της κυψελίδας, ενώ επιθυμείται γενικά να έχει μικρό σχετικά πάχος δ ώστε να περιορίζονται φαινόμενα αντίστασης στην μεταφορά μάζας [27,28,30,32,63,65-71]. Εδώ θα πρέπει, επιπλέον, να σημειωθεί ότι γενικά τα ηλεκτρόδια των SOFCs θα πρέπει να μονώνουν φυσικά τον ηλεκτρολύτη, εμποδίζοντας το κύριο σώμα του ρεύματος τροφοδοσίας να έρθει σε άμεση επαφή μαζί του.

Η ηλεκτροχημική ενεργότητα και η συνολική απόδοση/συμπεριφορά ενός ανοδικού ηλεκτροδίου των SOFCs εξαρτάται σημαντικά και από την ανάπτυξη ικανοποιητικής τριφασικής περιοχής επαφής (Three-phase boundary, TPB). Η δομή, η μορφολογία και η σύσταση του ανοδικού ηλεκτροδίου διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην δημιουργία και στην επέκταση της τριφασικής περιοχής επαφής, αφού η εμφάνιση «νησίδων» (συσσωματώματα) και σύντηξης μεταλλικών σωματιδίων μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της περιοχής επαφής στην διεπιφάνεια ανόδου/ηλεκτρολύτη και σε υποβάθμιση της τριφασικής περιοχής επαφής. Παράλληλα, το μήκος στο οποίο εκτείνεται η περιοχή αυτή συσχετίζεται με τον ρυθμό αντίδρασης για την ηλεκτροχημική οξείδωση του καυσίμου, αφού η ηλεκτροχημική αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο στην περιοχή αυτή στην άνοδο. Ουσιαστικά, η τριφασική περιοχής επαφής είναι μια συλλογική/συνδυαστική περιοχή στην οποία συναντώνται όλες μαζί οι φάσεις του ηλεκτρολύτη, η αγώγιμη ηλεκτρονιακά μεταλλική φάση και η αέρια φάση. Εάν μόρια του αέριου καύσιμου ή ιόντα από τον ηλεκτρολύτη δεν μπορούν να φτάσουν στην τριφασική περιοχή επαφής ή εάν ηλεκτρόνια δεν μπορούν να απομακρυνθούν από την περιοχή αυτή, τότε ουσιαστικά η αντίδραση δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί και η τριφασική περιοχή δεν εισχύει την αποδοτική λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου [28,67,70,72-75].

Ως άνοδοι των SOFCs αναπτύσσονται συνήθως υλικά που παρουσιάζουν μια πορώδη σύνθετη σύσταση μετάλλου και κεραμικού υλικού, είναι δηλαδή μίγματα μετάλλων και κεραμικών οξειδίων, και ονομάζονται cermets. Σε αυτά τα πορώδη κεραμομεταλλικά υλικά το μέταλλο αποτελεί τον ηλεκτρονιακό αγωγό και λειτουργεί

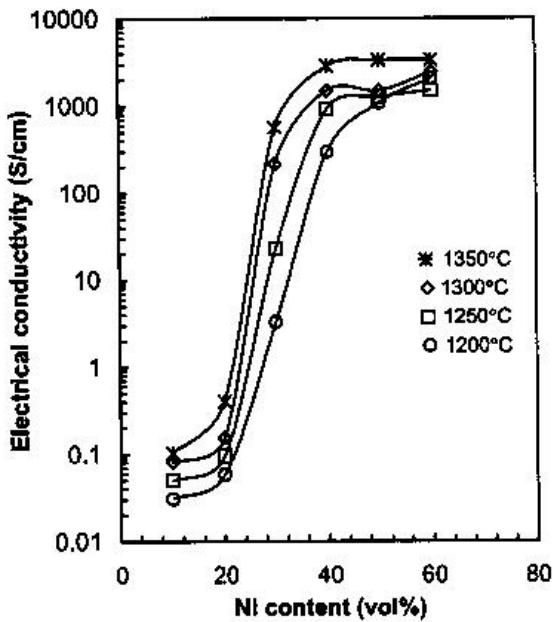
και ως καταλύτης για την οξείδωση των αέριων καυσίμων, ενώ το κεραμικό υλικό λειτουργεί ως σκελετός, ο οποίος διατηρεί την πορώδη δομή και εμφανίζει ιοντική αγωγιμότητα, η οποία ενισχύει την ηλεκτροχημική συμπεριφορά της ανόδου συμβάλλοντας στην επέκταση της τριφασικής περιοχής επαφής. Επιπλέον, ο ρόλος του κεραμικού οξειδίου είναι σημαντικός και για την διασφάλιση της θερμικής συμβατότητας (παραπλήσιοι συντελεστές θερμικής διαστολής) και για την καλύτερη σύμφυση της ανόδου με τον ηλεκτρολύτη [27,76].

Στο ανοδικό τμήμα των SOFCs επικρατούν αναγωγικές συνθήκες οι οποίες οδηγούν στην επικρατέστερη επιλογή ανοδικών υλικών βασισμένων σε μέταλλα, όπως Ni, Ru, Co, Pt. Το Ru επιδεικνύει καλύτερη σταθερότητα από το Ni και θεωρείται το πλέον ενεργό και χημικά σταθερό, αλλά είναι πολύ ακριβό και ιδιαίτερα τοξικό. Έτσι, προτιμάται για χρήση συνήθως το Ni, κυρίως λόγω του χαμηλού κόστους του, αλλά και των μηχανικών και ηλεκτρικών χαρακτηριστικών που επιδεικνύει. Το Ni επιδεικνύει υψηλή καταλυτική ενεργότητα και αποτελεί πολύ καλό ηλεκτροκαταλύτη για τις αντιδράσεις αναμόρφωσης και τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις των αέριων καυσίμων. Για την παρασκευή του Ni-cermet και την ανάπτυξη της ανόδου χρησιμοποιείται συνήθως NiO και κεραμικά υλικά βασισμένα σε YSZ ή GDC ή SDC [5,8,65,77-79].

Το πιο συνηθισμένο και ευρέως χρησιμοποιούμενο και μελετώμενο ανοδικό υλικό για SOFCs είναι το κεραμομεταλλικό υλικό Νικέλιο/Ζιρκονία σταθεροποιημένη με ύττρια (Ni/YSZ cermet). Τα υλικά Ni και YSZ είναι μη αναμίξιμα και δεν αντιδρούν μεταξύ τους σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών και θερμοκρασιών. Το νικέλιο αποτελεί ένα μέταλλο που μπορεί καταρχήν να ανταπεξέλθει αποτελεσματικά στις συνθήκες λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, δηλαδή σε αναγωγικό περιβάλλον και σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, ενώ επιδεικνύει και χημική σταθερότητα. Το Ni παίζει το ρόλο της ηλεκτρονιακά αγώγιμης φάσης και μεταφέρει τα ηλεκτρόνια από την περιοχή της αντίδρασης. Από την άλλη πλευρά, ο σκελετός της YSZ λειτουργεί ως μια μήτρα υποστήριξης των σωματιδίων του μεταλλικού νικελίου και έχει καταρχήν δομικό ρόλο, αφού διατηρεί την διασπορά της φάσης του νικελίου και εμποδίζει τη σύντηξη των μεταλλικών σωματιδίων και την δημιουργία συσσωματωμάτων που οδηγούν σε πιο χοντρόκοκκη μεταλλική φάση. Παράλληλα, η κεραμική φάση της YSZ είναι αυτή που διασφαλίζει στο cermet έναν συντελεστή θερμικής διαστολής παραπλήσιο με εκείνους των άλλων υλικών της κυψελίδας, και κυρίως του ηλεκτρολύτη, αφού ο συντελεστής θερμικής διαστολής του καθαρού Ni είναι αρκετά υψηλός και μη συμβατός με τους χρησιμοποιούμενους ηλεκτρολύτες. Επίσης, στην YSZ οφείλεται η εμφάνιση της ιοντικής αγωγιμότητας του ηλεκτροδίου, συμπληρωματικά στην ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα και την ηλεκτροκαταλυτική δράση του μετάλλου, και έτσι η YSZ ενισχύει την επέκταση της τριφασικής περιοχής επαφής σε βάθος μέσα στο ανοδικό στρώμα, επιτρέποντας στα ίόντα του οξυγόνου να μεταφέρονται πιο εύκολα από τον ηλεκτρολύτη στην περιοχή αυτή. Ακόμα, παρέχει στο ανοδικό ηλεκτρόδιο την ικανότητα καλύτερης επαφής και συγκόλλησης με τον ηλεκτρολύτη. Γενικά, και οι δύο φάσεις του Ni και της YSZ θα πρέπει να

σχηματίζουν μια συνεχή πλεγματική δομή, ώστε να ενισχύεται η τριφασική περιοχή επαφής, ενώ για την ανάπτυξη κεραμομεταλλικών ηλεκτροδίων με καλή ανοδική συμπεριφορά θα πρέπει να υπάρχει ομοιογένεια στην κατανομή των Ni και YSZ φάσεων μέσα στην ανοδική μήτρα και εμφάνιση υψηλού πορώδους [27,28,30,34,65,67-69,73,78-85]. Για την παρασκευή του Ni/YSZ cermet παράγεται αρχικά ένα σύνθετο υλικό NiO-YSZ, από υλικά NiO και YSZ σε μορφή σκόνης, το οποίο στην συνέχεια υπόκειται σε αναγωγή (συνήθως υπό έκθεση στα αέρια καύσιμα) για την μετατροπή του NiO σε μεταλλικό Ni και την δημιουργία ενός cermet με υψηλό πορώδες και κατάλληλη μικροδομή [28,65,66,79,85,86]. Για την δημιουργία των Ni-cermets έχουν αναπτυχθεί ποικίλες μέθοδοι παρασκευής τους και διάφορα πρωτόκολλα επεξεργασίας τους.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα και οι ηλεκτροχημικές ιδιότητες του Ni/YSZ cermet εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την περιεκτικότητά του σε νικέλιο. Ισχύει ότι το Ni/YSZ cermet αρχίζει να εμφανίζει ουσιαστικά αγωγιμότητα από περίπου 30vol% περιεκτικότητα σε Ni, ανάλογα με τις παραμέτρους και τις συνθήκες στις οποίες υπόκειται. Όσο αυξάνει η περιεκτικότητα σε Ni, η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνει σημαντικά, αφού εμφανίζεται μέχρι και τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη σε υψηλές περιεκτικότητες. Ωστόσο, πολύ μεγάλες περιεκτικότητες Ni δεν θεωρούνται πάντα ως η κατάλληλη επιλογή, αφού οδηγούν σε αστάθεια της μικροδομής της ανόδου λόγω της ανάπτυξης μεταλλικών συσσωματωμάτων (φαινόμενα σύντηξης) και σε προβλήματα μη συμβατότητας του υψηλού συντελεστή θερμικής διαστολής του νικελίου με τα υπόλοιπα μέρη της κυψελίδας. Από την άλλη πλευρά, η προσθήκη μεγαλύτερων ποσοτήτων YSZ αυξάνει την εσωτερική αντίσταση των κελιών καυσίμου, καθώς η YSZ επιδεικνύει μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η ανάγκη για επίτευξη ικανοποιητικής αγωγιμότητας σε συνδυασμό με τους παραπάνω περιορισμούς έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη ανοδικών υλικών Ni-YSZ με περιεκτικότητες Ni της τάξης των 40-70vol%, αλλά θα πρέπει να τονιστεί ότι η βελτιστοποίηση της ανόδου εξαρτάται κάθε φορά και από τις συγκεκριμένες συνθήκες κάτω από τις οποίες λειτουργούν τα υπό μελέτη SOFCs. Βέβαια, εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι μεγάλο ρόλο στην ανάπτυξη της επιθυμητής αγωγιμότητας και στις ηλεκτροχημικές ιδιότητες της ανόδου παίζει και η μικροδομή, μορφολογία του cermet και το πορώδες (30-40%) και το μέγεθος των πόρων που θα αναπτύξει και επομένως και η επιλογή της μεθοδολογίας που θα εφαρμοστεί για την παρασκευή του υλικού αυτού, η οποία αποτελεί σημαντικό παράγοντα για τον έλεγχο της σταθερότητας και της συμπεριφοράς της ανόδου [28,63,65,66,68,69,79,82,83,85,87]. Στο Σχήμα I.8 [79] παρουσιάζεται η μεταβολή της αγωγιμότητας του Ni/YSZ cermet συναρτήσει της περιεκτικότητάς του σε Ni.



Σχήμα I.8: Μεταβολή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας διαφόρων Ni/YSZ cermets επεξεργασμένων σε διαφορετικές θερμοκρασίες συναρτήσει της περιεκτικότητάς τους σε Ni. Η μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκε στους 1000°C [79].

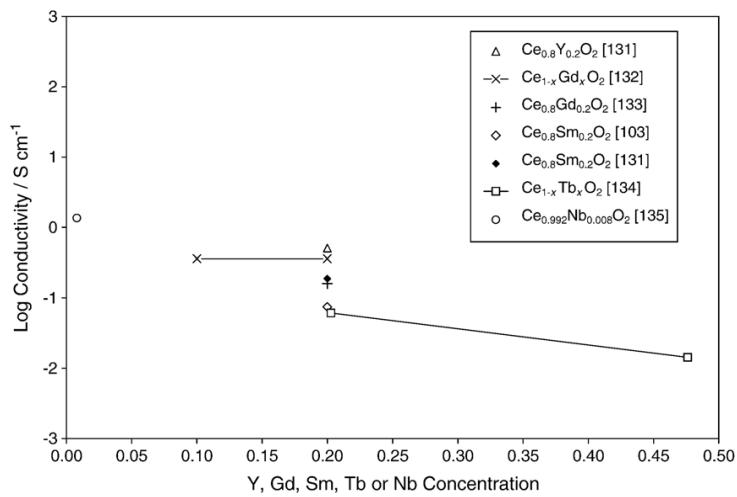
Μειονέκτημα του κεραμομεταλλικού υλικού Ni/YSZ αποτελεί η εμφάνιση συσσώρευσης/συσσωμάτωσης του νικελίου μετά από μακροχρόνια λειτουργία της κυψελίδας καυσίμου ή μετά από εφαρμογή πολύ υψηλών θερμοκρασιών, η οποία οδηγεί και στην υποβάθμιση της ανόδου. Η σύντηξη, όμως, των μεταλλικών σωματιδίων θα μπορούσε να ελαχιστοποιηθεί μέσω πολύ προσεκτικής ανάπτυξης της κατάλληλης μικροδομής του ηλεκτροδίου. Παράλληλα, πρόβλημα αποτελούν στα Ni/YSZ cermets η μικρή ανεκτικότητα που εμφανίζουν στο θείο και οι μεταβολές που υπόκεινται στη δομή τους λόγω των κυκλικών αναγωγικών και οξειδωτικών συνθηκών που επικρατούν στο κελί και οι οποίες οδηγούν σε οξείδωση του Ni σε NiO. Η μικρή σταθερότητα που εμφανίζει σε οξειδοαναγωγικά περιβάλλοντα μπορεί να οδηγήσει στην πλήρη καταστροφή του. Το πιο βασικό, όμως, μειονέκτημα των Ni-YSZ cermets είναι αναμφίβολα η εναπόθεση άνθρακα που πιθανόν να εμφανίσουν όταν χρησιμοποιούνται υδρογονάνθρακες στα SOFCs, παρότι το νικέλιο αποτελεί εξαιρετικό καταλύτη για αντιδράσεις αναμόρφωσης υδρογονανθράκων. Το αν θα εμφανιστεί βέβαια το φαινόμενο της εναπόθεσης άνθρακα εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η θερμοκρασία λειτουργίας, η ακριβής σύσταση του καυσίμου (π.χ. λόγος του ατμού προς τον άνθρακα) και η δομή του Ni/YSZ. Όλα αυτά τα προβλήματα που αναφέρθηκαν είναι περισσότερο έκδηλα όταν η θερμοκρασία λειτουργίας της κυψελίδας είναι κάτω από τους 800°C και έτσι προκύπτει ότι αυτό το ανοδικό ηλεκτρόδιο δεν κρίνεται κατάλληλο για εφαρμογή σε κυψελίδες καυσίμου ενδιάμεσων και χαμηλών θερμοκρασιών [28,32,81-83,86,88,89]. Παρόλα, όμως, τα

μικροπροβλήματα που μπορεί να εμφανίζουν τα Ni/YSZ cermets, είναι γεγονός ότι αποτελούν τα πιο αποδοτικά ανοδικά ηλεκτρόδια για ποικίλες εφαρμογές σε υψηλών θερμοκρασιών κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη.

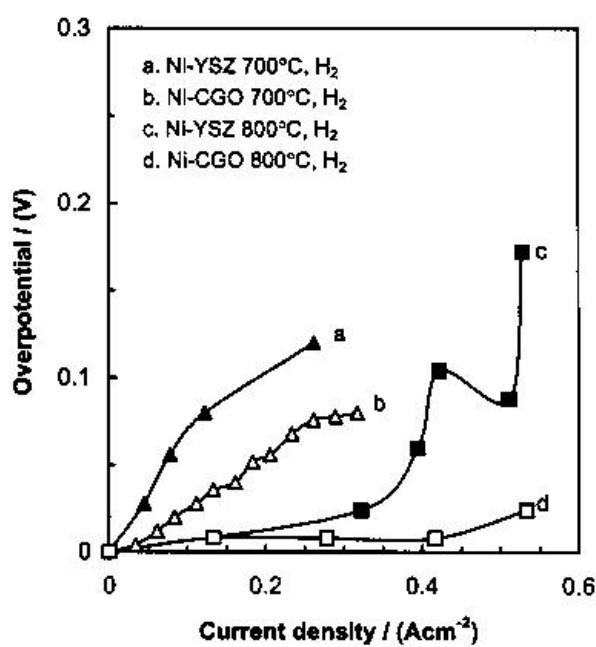
Άλλα ανοδικά ηλεκτρόδια που έχουν μελετηθεί για εφαρμογή τους σε SOFCs είναι υλικά Ni/SDC, Ni-YSZ/GDC, Ni/GDC, Ni/YDC, Ru-Ni-GDC, Ir/GDC, υλικά με βάση τον Cu (π.χ. Cu-CeO₂-YSZ), περοβσκιτικού τύπου υλικά μόνα τους ή σε συνδυασμό με Ni, Ru ή GDC (π.χ. LSCM, LSCV, LSCR, LSCFO-GDC, (La,Sr)TiO₃) και διάφορα οξείδια (π.χ. Gd₂Ti₂O₇, Pr₂Zr₂O₇, (Ba/Sr/Ca/La)_{0.6}M_xNb_{1-x}O_{3-δ} με M=Mg, Ni, Mn, Cr, Fe, In, Ti, Sn) [28,32,78,79,83,89].

Ειδικά, τα ανοδικά υλικά στα οποία χρησιμοποιείται δημητρία (CeO₂) ενισχυμένη με Gd₂O₃ αποτελούν πολλά υποσχόμενα ηλεκτρόδια για τις ενδιάμεσες και χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας των κυψελίδων καυσίμου. Το οξείδιο του δημητρίου, όπως ήδη ειπώθηκε, επιδεικνύει μικτή ιοντική και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, λόγω της αναγωγής του Ce⁴⁺ σε Ce³⁺ σε αναγωγικές ατμόσφαιρες, η οποία οδηγεί στην εισαγωγή ηλεκτρονίων στο πλέγμα της δημητρίας. Βέβαια, αυτή η μετάπτωση από Ce⁴⁺ σε Ce³⁺ σε περιβάλλοντα χαμηλής μερικής πίεσης οξυγόνου μπορεί να οδηγήσει σε μηχανικές αστάθειες του υλικού και σε σχηματισμό ρωγμών στην διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη ή και σε ολική αποκόλληση των δύο τμημάτων (άνοδος/ηλεκτρολύτης) και για αυτό τον λόγο η δημητρία ενισχύεται με κατιόντα Gd³⁺, Sm³⁺ ή Y³⁺, τα οποία συμβάλλουν στην μείωση εμφάνισης τέτοιων φαινομένων σε αναγωγικές συνθήκες. Επίσης, το CeO₂ αποτελεί πολύ καλό ηλεκτροκαταλύτη (υψηλή καταλυτική ικανότητα) για αντιδράσεις οξείδωσης και αναμόρφωσης υδρογονανθράκων, και ειδικά για την απευθείας οξείδωση και για τις αντιδράσεις απευθείας και εσωτερικής αναμόρφωσης του μεθανίου, ενώ παράλληλα εμφανίζει μεγάλη αντίσταση σε φαινόμενα εναπόθεσης άνθρακα, σε αντίθεση με την YSZ. Ως ανοδικό υλικό χρησιμοποιείται συνήθως σε συνδυασμό με Ni ή Co ή Cu ή με κάποια ευγενή μέταλλα, όπως Ru, Pt, Pd, Rh, ενώ αναπτύσσεται σε μορφή cermet. Παράλληλα, ενισχύεται συνήθως με γανδολίνια, σαμάρια ή ίττρια, με επικρατέστερη την επιλογή της Gd₂O₃, αφού η GDC εμφανίζει πολύ καλά χαρακτηριστικά. Στο Σχήμα I.9 [32] παρουσιάζεται η αγωγιμότητα κάποιων υλικών ενισχυμένης δημητρίας σε ατμόσφαιρα καυσίμου στους 800°C. Γενικά, το ανοδικό υλικό που χρησιμοποιείται συνηθέστερα και θεωρείται το πιο κατάλληλο για χρήση σε SOFCs ενδιάμεσων και χαμηλών θερμοκρασιών είναι το κεραμομεταλλικό υλικό Ni με CeO₂ ενισυμένο με Gd₂O₃ (Ni/GDC cermet), το οποίο οδηγεί σε σημαντικές αποδόσεις της ανόδου. Για την σύνθεση του Ni/GDC cermet ουσιαστικά ισχύουν τα ίδια που ισχύουν και για το Ni/YSZ cermet, αφού και σε αυτή την περίπτωση το Ni δρα ως καταλύτης και ως ηλεκτρονιακός αγωγός, ενώ η GDC αποτελεί την μήτρα που υποστηρίζει το Ni και αποτρέπει την σύντηξη των μεταλλικών σωματιδίων κάτω από συνθήκες λειτουργίας της κυψελίδας, αλλά επιπλέον βελτιώνει και την ανοδική καταλυτική ενεργότητα, ειδικά αν τα καύσιμα είναι υδρογονάνθρακες [28,32,41,58,63,70,76,79,90-94]. Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του Ni/GDC cermet είναι καλύτερη από αυτή του Ni/YSZ cermet, αφού το ανοδικό ηλεκτρόδιο Ni/GDC εμφανίζει μικρότερη ανοδική υπέρταση [79,90,93]. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα

I.10 [79], η σύγκριση μεταξύ της ανοδικής υπέρτασης των Ni/YSZ και Ni/GDC ακόμα και σε τροφοδοσία υδρογόνου ως καύσιμου υποδηλώνει καθαρά την υπεροχή της ανόδου Ni/GDC.



Σχήμα I.9: Αγωγμότητα ενισχυμένης δημητρίας σε ατμόσφαιρα καυσίμου στους 800°C [32].



Σχήμα I.10: Σύγκριση της ανοδικής υπέρτασης των ανοδικών ηλεκτροδίων Ni/YSZ και Ni/GDC σε τροφοδοσία υδρογόνου ως καύσιμου σε δύο θερμοκρασίες, ήτοι 700 και 800°C. Από το διάγραμμα είναι φανερή η καλύτερη συμπεριφορά της Ni/GDC [79].

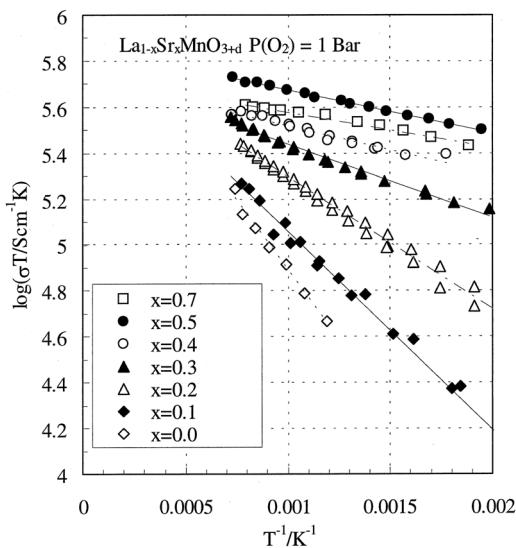
I.1.3.2.3. Καθοδικά υλικά των SOFCs

Το καθοδικό ηλεκτρόδιο των κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη θα πρέπει καταρχήν να καταλύει την ηλεκτροχημική αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου, επιδεικνύοντας ικανότητα εύκολης αποσύνδεσης του μοριακού οξυγόνου, και να συλλέγει τα ηλεκτρόνια. Κρίνεται απαραίτητο, λοιπόν, να παρουσιάζει υψηλή καταλυτική ενεργότητα για την αναγωγή του οξυγόνου. Επίσης, θα πρέπει να διακρίνεται από υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, ενώ είναι σημαντικό να εμφανίζει ικανοποιητικό πορώδες για να διευκολύνεται η διάχυση των αντιδρώντων. Ακόμα, θα πρέπει να επιδεικνύει σταθερότητα στις συνθήκες που επικρατούν στο καθοδικό τμήμα της κυψελίδας και χημική συμβατότητα με τον ηλεκτρολύτη, ενώ ο συντελεστής θερμικής διαστολής του θα πρέπει να είναι παρόμοιος με αυτόν των υπόλοιπων τμημάτων του κελιού [27,30,95].

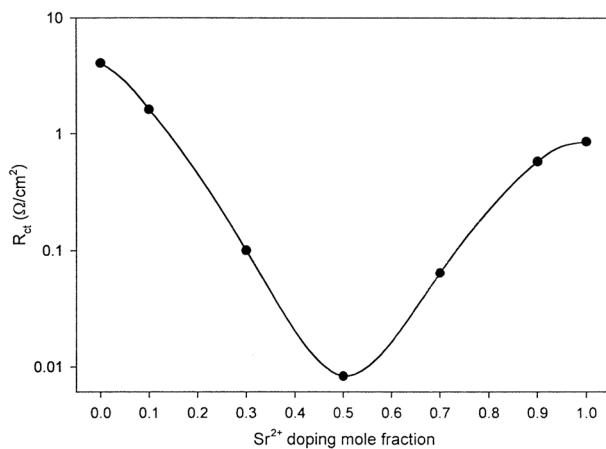
Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν ως καθοδικά ηλεκτρόδια στα SOFCs διάφορα ευγενή μέταλλα, όπως Pt, Pd, Au ή Ag, με μεγαλύτερη προτίμηση στον λευκόχρυσο (Pt). Γρήγορα, όμως, εγκαταλείφτηκε η χρήση τους λόγω του μεγάλου κόστους που παρουσιάζουν και της μικρής διάρκειας ζωής, που καθιστούν ασύμφορη τη χρήση τους για πρακτικές εφαρμογές των κυψελίδων καυσίμου. Έτσι, η έρευνα προσανατολίστηκε προς διάφορα αγωγήματα ή με μεικτή αγωγιμότητα οξείδια και τα υλικά που φαίνεται να ικανοποιούν περισσότερο τα επιθυμητά χαρακτηριστικά για το καθοδικό τμήμα μιας κυψελίδας είναι αναμφίβολα τα περοβσκίτικα οξείδια της μορφής ABO_3 . Από αυτή την ομάδα των περοβσκιτών, τα πιο υποσχόμενα και αποδοτικά οξείδια για χρήση στα καθοδικά τμήματα των SOFCs είναι αυτά που βασίζονται στο $LaMnO_3$, ενισχυμένα με διάφορα είδη. Το ενισχυμένο $LaMnO_3$ είναι ένας ημιαγωγός τύπου p, παραμένει σταθερό στις οξειδωτικές συνθήκες της καθόδου και εμφανίζει ικανοποιητική ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Ο εμπλουτισμός του με ιόντα μικρότερου στθένους οδηγεί στην ενίσχυση της ηλεκτρονιακής του αγωγιμότητας μέσω της αύξησης των ιόντων Mn^{4+} μέσα στο υλικό. Η ενίσχυσή του μπορεί να πραγματοποιηθεί με χρήση διαφόρων υποκαταστατών, όπως Sr, Ca, Ni και Ba, αλλά πιο συνηθισμένη είναι η χρήση του στροντίου (Sr) και έτσι οι περοβσκίτες του τύπου $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM) αποτελούν το πιο κοινό και ευρέως εφαρμοζόμενο καθοδικό ηλεκτρόδιο των SOFCs, και ειδικά των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας. Ο περοβσκίτης LSM είναι το πλέον ενδεδειγμένο υλικό για την κάθοδο των SOFCs, αφού επιδεικνύει πολύ καλή ηλεκτροχημική συμπεριφορά και επιτρέπει την ανάπτυξη ικανοποιητικής τριφασικής περιοχής επαφής μεταξύ της καθόδου/ηλεκτρολύτη/οξυγόνου. Τέλος, είναι αρκετά συμβατός και ανενεργός σε αντιδράσεις με τα υλικά YSZ ή GDC, που χρησιμοποιούνται συνήθως ως ηλεκτροδιακά υλικά στα κελιά καυσίμου [5,8,27,30,63,96-103].

Η έκταση/ποσότητα της ενίσχυσης στον $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ καθορίζει τόσο την ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, όσο και τον συντελεστή θερμικής διαστολής του. Ισχύει ότι η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα του LSM αυξάνει σημαντικά με την αύξηση της περιεκτικότητας σε Sr, φτάνοντας σε μια μέγιστη τιμή για περίπου 50mol% Sr, αλλά η κατάλληλη κάθε φορά ποσότητα του Sr εξαρτάται από τις μελετώμενες συνθήκες και από τις συγκεκριμένες εφαρμογές των κυψελίδων [8,63,103]. Στο Σχήμα I.11 [27]

παρουσιάζεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα του εμπλουτισμένου με Sr LaMnO_3 συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας, όπου είναι φανερές οι υψηλότερες τιμές αγωγιμότητας που εμφανίζει ο $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. Επίσης, στο Σχήμα I.12 [103] παρουσιάζεται η μεταβολή της αντίστασης της διεπιφάνειας του καθοδικού ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη (YSZ) στους 1000°C , καθώς μεταβάλλεται το μοριακό κλάσμα του Sr^{2+} στον $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, και διαπιστώνεται ότι η αντίσταση της διεπιφάνειας μειώνεται συνεχώς με αύξηση της ποσότητας του Sr, ώσπου να πάρει την μικρότερη τιμή της για $x=0.5$.



Σχήμα I.11: Ηλεκτρική αγωγιμότητα του LaMnO_3 εμπλουτισμένου με Sr συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας [27].



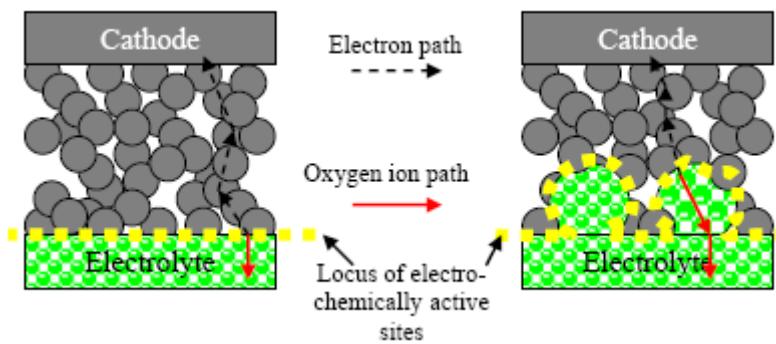
Σχήμα I.12: Μεταβολή της αντίστασης μεταφοράς φορτίου της διεπιφάνειας $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ συναρτήσει του μοριακού κλάσματος του ενισχυτή Sr^{2+} στους 1000°C [103].

Βέβαια σε κάποιες περιπτώσεις έχει παρατηρηθεί ότι συγκεντρώσεις του Sr πάνω από 30mol%, οδηγούν σε αντίδραση του καθοδικού υλικού με την YSZ και σε δημιουργία του SrZrO_3 το οποίο είναι ανεπιθύμητο, καθώς εμφανίζει υψηλή ηλεκτρική αντίσταση [63,100]. Γενικά, όμως, καθοδικά υλικά του τύπου $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ με $x=0.2-0.5$ θεωρούνται αποδοτικά και με τα πλέον κατάλληλα επιθυμητά χαρακτηριστικά για την εφαρμογή τους σε SOFCs.

Οι περοβσκίτες $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ έχουν χρησιμοποιηθεί ικανοποιητικά και θεωρούνται κατάλληλοι για χρήση σε κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη τόσο υψηλών όσο και ενδιάμεσων θερμοκρασιών λειτουργίας. Ωστόσο, σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 800°C θεωρείται ότι μειώνεται σημαντικά η απόδοσή τους (μείωση της καταλυτικής ενεργότητάς τους), κυρίως λόγω της χαμηλής ιοντικής αγωγιμότητας (για το οξυγόνο) που εμφανίζουν [96-98,102,104,105]. Αυτό οδήγησε στην ανάγκη για ανάπτυξη νέων καθοδικών υλικών που να εμφανίζουν υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα αλλά και υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, ώστε να ενισχύουν την περιοχή όπου θα πραγματοποιείται η αναγωγή του οξυγόνου, ενώ παράλληλα να μην αντιδρούν χημικά με τον ηλεκτρολύτη και να επιδεικνύουν θερμική συμβατότητα με αυτόν. Το πιο ελκυστικό και πολλά υποσχόμενο καθοδικό υλικό για χρήση σε ενδιάμεσων θερμοκρασιών λειτουργίας SOFCs είναι ο περοβσκίτης της μορφής $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF), και συγκεκριμένα ο $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. Ο περοβσκίτης LSCF αποτελεί έναν μικτό ηλεκτρονιακό και ιοντικό αγωγό και επιδεικνύει υψηλή καταλυτική ενεργότητα για την αναγωγή του οξυγόνου. Παράλληλα, επιδεικνύει καλύτερη συμπεριφορά από τον LSM και καλύτερα χαρακτηριστικά διάχυσης και επιφάνειας ανταλλαγής οξυγόνου από αυτόν στο θερμοκρασιακό διάστημα 600-800°C. Οι περοβσκίτες LSCF, παρά τις εξαίρετες ιδιότητες που εμφανίζουν σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες λειτουργίας των κυψελίδων, δεν αποδίδουν το ίδιο σε υψηλότερες θερμοκρασίες, κυρίως λόγω της χημικής ασυμβατότητας και της μεγάλης διαφοράς που εμφανίζεται στον συντελεστή θερμικής διαστολής τους (πολύ υψηλότερος) σε σχέση με αυτόν του ηλεκτρολύτη YSZ. Επίσης, ο LSCF εμφανίζει την τάση να αντιδρά με τον YSZ και να σχηματίζει φάσεις SrZrO_3 ή LaZr_2O_7 , μειώνοντας σημαντικά την ηλεκτροχημική συμπεριφορά του. Βέβαια, στα SOFCs ενδιάμεσων θερμοκρασιών για τα οποία ο LSCF προορίζεται ως καθοδικό υλικό, ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται συνήθως η GDC, με την οποία δεν εμφανίζει προβλήματα χημικής και θερμικής ασυμβατότητας και καταλήγει σε πολύ μικρή αντίσταση ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη [3,39,95,102,104, 106-117].

Επιπλέον, έχουν προταθεί για χρήση ως καθοδικά ηλεκτρόδια σύνθετα υλικά μικτής ιοντικής και ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας που συνδυάζουν περοβσκίτες (LSM, LSF, LSCF, PSMF) με κάποια ηλεκτρολυτικά υλικά, όπως YSZ, GDC, SDC. Τα υλικά της μορφής αυτής βελτιώνουν σημαντικά την συμπεριφορά του καθοδικού ηλεκτροδίου και ειδικά σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας των SOFCs, αυξάνοντας τον όγκο των ενεργών περιοχών που είναι διαθέσιμες για τις επιθυμητές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις και επεκτείνοντας την τριφασική περιοχής επαφής από την διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη σε βάθος μέσα στην κύρια μάζα της καθόδου, όπως φαίνεται και στο Σχήμα I.13 [105]. Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι αυτά

τα υλικά παρουσιάζουν αρκετά μειωμένη ωμική αντίσταση και μειωμένες απώλειες ενεργοποίησης σε σχέση με την χρήση των καθαρών περοβσκιτών [5,64,96-98,105,118,119].



Σχήμα I.13: Σχηματική απεικόνιση της δομής: (a) απλής καθόδου βασισμένη σε περοβσκίτη, και (b) μιας σύνθετης καθόδου που συνδυάζει περοβσκίτη με κάποιο ηλεκτρολυτικό υλικό [105].

Άλλα υλικά περοβσκιτικής δομής που έχουν αναπτυχθεί για χρήση ως καθοδικά υλικά σε κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη περιλαμβάνουν τους $(\text{SmSr})\text{CoO}_3$ (SSC), $(\text{LaSr})\text{CoO}_3$ (LSC), $(\text{PrSr})\text{MnO}_3$ (PSM), $(\text{LaSr})(\text{Ga,Mg})\text{O}_3$ (LSGM), $(\text{LaSr})(\text{Ga,Fe})\text{O}_3$ (LSGF), $(\text{LaSr})(\text{MnFe})\text{O}_3$ (LSMF), $(\text{PrSr})(\text{MnFe})\text{O}_3$ (PSMF), $(\text{LaCa})(\text{CoFe})\text{O}_3$ (LCCF). Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι πολύ σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη αποτελεσματικών καθοδικών ηλεκτροδίων για τις κυψελίδες καυσίμου κατέχει η κατάλληλη επιλογή της μεθόδου παρασκευής τους, ανάμεσα στις ποικίλες διαδικασίες που έχουν αναπτυχθεί, και η υιοθέτηση των βέλτιστων θερμοκρασιακών πρωτοκόλλων επεξεργασίας τους, ώστε να αναπτύξουν τα επιθυμητά χαρακτηριστικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι.2:

Αναμόρφωση CH₄ από CO₂

I.2.1. ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ ΚΑΙ ΒΙΟΑΕΡΙΟ

Το μεθάνιο (CH₄) θεωρείται πλέον μια σημαντική πηγή ενέργειας, ενώ παράλληλα αποτελεί και σημαντική πρώτη ύλη για την πετροχημική βιομηχανία. Βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες στη φύση, ενώ προκύπτει και από διάφορες ανθρωπογενείς πηγές, όπως χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων και διάφορες αναερόβιες επεξεργασίες αποβλήτων. Η ανεξέλεγκτη απόρριψή του στην ατμόσφαιρα ή η ανεξέλεγκτη καύση του προκαλεί σοβαρή ατμοσφαιρική ρύπανση, αφού το μεθάνιο και τα προϊόντα της καύσης του αποτελούν σημαντικά αέρια του θερμοκηπίου, και αυτό το γεγονός σε συνδυασμό με τα οφέλη που μπορεί να προσφέρει τόσο σε ενεργειακό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο, έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη ποικίλων διεργασιών για την αποδοτική εκμετάλλευση και αξιοποίησή του. Το μεθάνιο συναντάται συνήθως ως το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου και του βιοαερίου. Πρώτιστα το φυσικό αέριο, αλλά τα τελευταία χρόνια και το βιοαέριο, έχουν λάβει ιδιαίτερη προσοχή, κυρίως λόγω των έντονων ενεργειακών και περιβαλλοντικών ζητημάτων που έχουν προκύψει από την χρήση του πετρελαίου και του άνθρακα. Έτσι η χρήση τους ως πηγές ενέργειας, αλλά και η ανάπτυξη νέων τεχνολογιών με υψηλές αποδόσεις μετατροπής ενέργειας, είναι αντικείμενα παγκόσμιου ενδιαφέροντος.

Το φυσικό αέριο είναι ένα αέριο μίγμα το οποίο περιέχει κυρίως μεθάνιο σε ποσότητες της τάξης των 80-95%. Άλλα συστατικά του σε διάφορες αναλογίες είναι το αιθάνιο, το προπάνιο, το βουτάνιο και ανώτεροι υδρογονάνθρακες, ενώ, επίσης, περιέχει διοξείδιο του άνθρακα και μικρές ποσότητες αζώτου, υδρόθειου και νερού. Η ακριβής σύστασή του δεν είναι καθορισμένη, αφού εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την προέλευσή του [A,120-122]. Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας I.2) παρουσιάζεται μια τυπική σύσταση του φυσικού αερίου [121].

Πίνακας I.2

Τυπική σύσταση του φυσικού αερίου (σε κλάσματα μοριακά και μάζας) [121].

Σύσταση φυσικού αερίου	Μοριακό κλάσμα	Κλάσμα μάζας
Μεθάνιο (CH ₄)	0.9229	0.8437
Αιθάνιο (C ₂ H ₆)	0.0360	0.0623

Προπάνιο (C_3H_8)	0.0080	0.0206
Βουτάνιο (C_4H_{10})	0.0029	0.0099
Πεντάνιο (C_5H_{12})	0.0013	0.0053
Εξάνιο (C_6H_{14})	0.0008	0.0039
Διοξείδιο του άνθρακα (CO_2)	0.0100	0.0252
Άζωτο (N_2)	0.0180	0.0289
Νερό (H_2O)	0.0001	0.0001
Σύνολο	1.00	1.00

Το φυσικό αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για την παραγωγή ενέργειας και αποτελεί μια φτηνή και διαθέσιμη πρώτη ύλη, αφού βρίσκεται σε μεγάλα αποθέματα στη φύση. Παράλληλα, αποτελεί την πιο ελκυστική πρώτη ύλη για την βιομηχανία παραγωγής ποικίλων χημικών προϊόντων, αφού εκτός από την παραγωγή ενέργειας χαμηλής ποιότητας, ήτοι θερμότητας, μέσω της καύσης του, μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά από την πετροχημική βιομηχανία για την παραγωγή ανώτερων υδρογονανθράκων και οξυγονωμένων προϊόντων, είτε άμεσα με την αναβάθμισή του είτε έμμεσα με την μετατροπή του σε αέριο σύνθεσης. Το γεγονός ότι το φυσικό αέριο μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή H_2 και του επιθυμητού αερίου σύνθεσης (H_2+CO) είναι ιδιαίτερης σημασίας. Η μετατροπή του σε αέριο σύνθεσης μέσω των διεργασιών αναμόρφωσης αποτελεί σημαντικό κομμάτι για την πετροχημική βιομηχανία, καθώς το αέριο σύνθεσης είναι αδιαμφισβήτητα η κύρια πρώτη ύλη για να παραχθεί τελικά μια εκτεταμένη γκάμα χημικών προϊόντων [A,123,124].

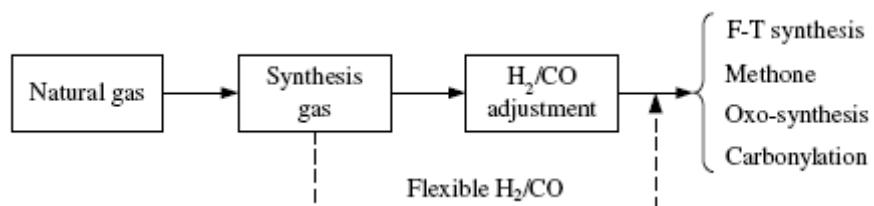
Εκτός από το φυσικό αέριο, θεωρείται πλέον και το βιοαέριο ως μια ελεγχόμενη ελπιδοφόρα πηγή ενέργειας και κατατάσσεται στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Το βιοαέριο είναι ένα αέριο μίγμα με κύρια συστατικά το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα και παράγεται εκτεταμένα σήμερα. Το βιοαέριο παράγεται κυρίως από διάφορες βιολογικές επεξεργασίες υγρών αποβλήτων (αστικών και βιομηχανικών), από αποσύνθεση του οργανικού κλάσματος των στερεών αποβλήτων στους χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων και από επεξεργασία αγροτικών και ζωικών αποβλήτων. Ωστόσο, την πιο σημαντική πηγή παραγωγής βιοαερίου αποτελεί η αναερόβια βιολογική επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Η σύσταση του βιοαερίου, και κυρίως όσον αφορά στην αναλογία των CH_4/CO_2 , ποικίλλει σημαντικά από μονάδα σε μονάδα (περιοχή) ή/και από εποχή σε εποχή, εξαρτάται δηλαδή σημαντικά τόσο από την τοποθεσία όσο και από την χρονική περίοδο παραγωγής του, και αυτό οφείλεται στους διαφορετικούς τρόπους παραγωγής του (πολλά διαφορετικά είδη και πληθυσμοί βακτηρίων) και στις διαφορετικές πηγές των αποβλήτων. Το βιοαέριο παρουσιάζει συνήθως τις ακόλουθες διακυμάνσεις στην σύστασή του: $CH_4 = (50-70\%)$, $CO_2 = (25-50\%)$, $H_2 = (1-5\%)$ και $N_2 = (0.3-3\%)$, ενώ εμπεριέχει και κάποιες δευτερεύουσες ουσίες σε μικρές συνήθως ποσότητες, και ειδικότερα αμμωνία ($NH_3 = 80-400ppm$), υδρόθειο ($H_2S = 1000-3000ppm$ και σε κάποιες περιπτώσεις και παραπάνω, αφού έχει αναφερθεί μέχρι και 5.7% H_2S στο βιοαέριο) και αλογονίδια. Μια τυπική σύσταση του βιοαερίου εμφανίζει 60% CH_4 και 40% CO_2 , αλλά ανάλογα

με τις συνθήκες είναι δυνατόν να προκύψει και βιοαέριο περιεκτικότητας 80% σε CH₄ μέσω της αναερόβιας χώνευσης οργανικών αποβλήτων, το οποίο μπορεί να αποτελέσει ένα πολύ ποιοτικό καύσιμο [125-132]. Η περιεκτικότητα του βιοαερίου σε CH₄ καθορίζει ουσιαστικά και την ποιότητά του. Όταν το βιοαέριο παρουσιάζει χαμηλά επίπεδα CH₄ (<50%) ονομάζεται φτωχό ή οξειδωτικό και θεωρείται χαμηλής ποιότητας, ενώ στην αντίθετη περίπτωση (CH₄>50%) ονομάζεται πλούσιο ή αναγωγικό και αποτελεί βιοαέριο υψηλής ποιότητας.

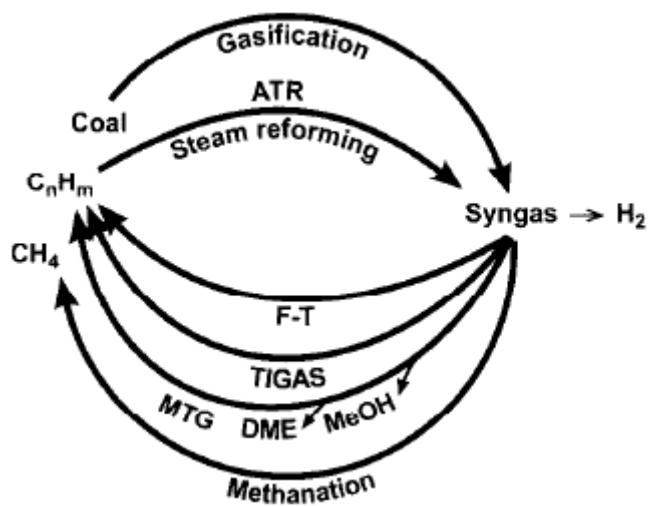
Η ενεργειακή εκμετάλλευση του παραγόμενου βιοαερίου πραγματοποιείται συνήθως στις μέρες μας με χρήση ειδικών καυστήρων, οι οποίοι οδηγούν κυρίως στην παραγωγή θερμότητας. Η εκμετάλλευσή και αξιοποίησή του, όμως, με αυτό τον τρόπο δεν αποτελεί την πιο ενδεδειγμένη πιθανή επιλογή, καθώς αποδίδει χαμηλής ποιότητας ενέργεια (θερμότητα), αξιοποιήσιμη με πολύ μικρό συντελεστή απόδοσης (<30%). Παράλληλα, η λειτουργία των συμβατικών καυστήρων εμφανίζεται προβληματική όταν το βιοαέριο είναι χαμηλής ποιότητας, αφού αυτοί αδυνατούν να λειτουργήσουν αποτελεσματικά σε χαμηλά επίπεδα μεθανίου [125-127]. Σε αυτές τις περιπτώσεις το φτωχό βιοαέριο απορρίπτεται δυστυχώς στην ατμόσφαιρα, δημιουργώντας έτσι επιπρόσθετα προβλήματα ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Ωστόσο, το βιοαέριο παρουσιάζει πλεονεκτήματα σε σχέση με το φυσικό αέριο, αφού είναι γηγενές, ευπροσάρμοστο, δεν εμπεριέχει άλλους υδρογονάνθρακες εκτός του μεθανίου, αποτελείται σε μεγάλο μέρος και από CO₂ που είναι χρήσιμο για την αναμόρφωσή του, ενώ αντιπροσωπεύει ένα απόθεμα ανανεώσιμης ενέργειας [127,133]. Επίσης, το βιοαέριο είναι φτηνό και ευρέως διαθέσιμο και παράλληλα με την παραδοσιακή αξιοποίησή του για παραγωγή θερμότητας, οποιαδήποτε αποδοτική, καινοτόμα χρήση του για την παραγωγή ενέργειας και μάλιστα υψηλής ποιότητας πρέπει να επιδιώκεται. Επιπλέον, η ικανοποιητική και αποδοτική ενεργειακή αξιοποίηση του βιοαερίου θεωρείται ότι συμβάλλει και στην μείωση της περιβαλλοντικής ρύπανσης και συγκεκριμένα στη μείωση των αέριων εκπομπών των CH₄ και CO₂, τα οποία επιβαρύνουν έντονα το φαινόμενο του θερμοκηπίου [129,132]. Ακόμα, είναι προφανές ότι η εκμετάλλευση του βιοαερίου μέσω της διεργασίας της αναμόρφωσης μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή του αερίου σύνθεσης, όπως και στην περίπτωση του φυσικού αερίου.

Το αέριο σύνθεσης είναι ένα μίγμα υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα, με μικρές συνήθως προσμίξεις διοξειδίου του άνθρακα. Η σύστασή του σε CO και H₂ δεν είναι σταθερή και εξαρτάται από την προέλευσή του, ενώ αποτελεί ένα πολύ καλό ενδιάμεσο προϊόν για περαιτέρω συνθέσεις στη χημική βιομηχανία. Το αέριο σύνθεσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να παραχθούν υψηλής καθαρότητας ρεύματα H₂ και CO, καθώς και διάφορα χημικά προϊόντα και συνθετικά καύσιμα, όπως υδρογονάνθρακες, οξυγονωμένες ενώσεις και πολυανθρακικές ενώσεις, μέσω υψηλής εκλεκτικότητας διεργασιών σύνθεσης [134-136]. Ανάλογα με τις συνθήκες της εφαρμοζόμενης αντίδρασης και τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη, διάφορα πολύτιμα χημικά προϊόντα μπορούν να παραχθούν και ειδικά με χρήση των αντιδράσεων σύνθεσης Fischer-Tropsch [123,134]. Η παραγωγή του αερίου σύνθεσης μπορεί να βασίζεται είτε στον άνθρακα, είτε στο φυσικό αέριο, στο βιοαέριο ή σε ανώτερους

υδρογονάνθρακες. Βέβαια, το φυσικό αέριο και οι ανώτεροι υδρογονάνθρακες είναι και θα παραμείνουν η κύρια πρώτη ύλη για το αέριο σύνθεσης, λόγω του μικρότερου κόστους που εμφανίζουν σε σχέση με τις εγκαταστάσεις και τις διεργασίες που απαιτούνται για την χρήση του άνθρακα [134,136]. Φυσικά, οι απαιτούμενες ιδιότητες του αερίου σύνθεσης διαφέρουν ανάλογα με την διαδικασία επεξεργασίας και σύνθεσης για την οποία προορίζεται, και για αυτόν τον λόγο κρίνεται ιδιαίτερα σημαντική η εξασφάλιση ή η ρύθμιση του λόγου H₂/CO στα επιθυμητά επίπεδα για την αποδοτική περαιτέρω αξιοποίησή του [120,134]. Στο Σχήμα I.14 [134] παρουσιάζεται η γενική διαδικασία που ακολουθεί το αέριο σύνθεσης από το φυσικό αέριο στα τελικά χημικά προϊόντα, ενώ το Σχήμα I.15 [136] απεικονίζει τον ‘κύκλο’ του αερίου σύνθεσης και των συνθετικών καυσίμων, στον οποίο είναι φανερή η μεγάλη ευελιξία που επιδεικνύει το αέριο σύνθεσης επιτρέποντας την μετατροπή από μια τροφοδοσία που εμπεριέχει άνθρακα σε μια άλλη.



Σχήμα I.14: Πορεία αερίου σύνθεσης από το φυσικό αέριο στα χημικά προϊόντα [134].



Σχήμα I.15: Ο ‘κύκλος’ του αερίου σύνθεσης και των συνθετικών καυσίμων. F-T: Σύνθεση Fischer-Tropsch, TIGAS: Topsoe integrated gasoline synthesis, MTG: Μέθοδος methanol to gasoline, DME: Διμεθυλαιθέρας [136].

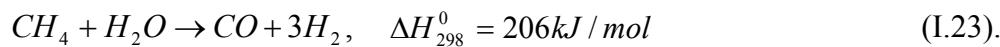
Από την άλλη πλευρά, τα μίγματα H_2+CO , το CO και κυρίως το H_2 αποτελούν θεμελιώδη καύσιμα για τις κυψελίδες καυσίμου. Οι αντιδράσεις, λοιπόν, της καταλυτικής αναμόρφωσης του φυσικού αερίου και του βιοαερίου σε συνδυασμό με τις κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη μπορούν να οδηγήσουν στην παραγωγή αερίου σύνθεσης και κυρίως στην παραγωγή ενέργειας υψηλής ποιότητας, δηλαδή ηλεκτρικής ενέργειας, και μάλιστα με υψηλό συντελεστή απόδοσης. Οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη αποτελούν την πλέον ενδεδειγμένη και υποσχόμενη τεχνολογία για την αποδοτική αξιοποίηση του φυσικού αερίου και του βιοαερίου, και ειδικά όσον αφορά στο βιοαέριο η χρήση του ως απευθείας καύσιμο σε SOFCs για την άμεση παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας εμφανίζεται ιδιαίτερα ελκυστική.

I.2.2. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΚΑΙ SOFCs

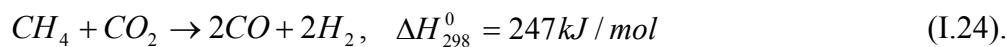
Το πιο αποδοτικό καύσιμο των κυψελίδων καυσίμου είναι, όπως έχει ήδη αναφερθεί, το H_2 , αλλά εξαιτίας του κόστους του, αφού αποτελεί ένα σχετικά ακριβό προϊόν, έχουν γίνει προσπάθειες για χρήση άλλων καυσίμων στην τροφοδοσία των κυψελίδων καυσίμου ή για ανάπτυξη τεχνολογιών παραγωγής υδρογόνου ή/και αερίου σύνθεσης από φτηνές πρώτες ύλες. Παράλληλα, είναι σαφές ότι οι κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη επιδεικνύουν μεγάλη ενελιξία στην χρήση καυσίμων, κυρίως λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας τους και της μεγάλης αντοχής τους σε προσμείξεις που μπορεί να εμπεριέχονται στο καύσιμο. Τα SOFCs εμφανίζονται ικανά να λειτουργήσουν αποδοτικά με μια μεγάλη ποικιλία καυσίμων, ενώ βασικό πλεονέκτημα που παρουσιάζουν έναντι των υπολοίπων τύπων κυψελίδων καυσίμου είναι το γεγονός ότι μπορούν να δεχτούν απευθείας στο ρεύμα της τροφοδοσίας τους υδρογονάνθρακες ως καύσιμα. Το μεθάνιο, και επομένως και το φυσικό αέριο και το βιοαέριο που αποτελούνται κυρίως από αυτό, μπορούν, λοιπόν, να θεωρηθούν όχι απλά κατάλληλα, αλλά πολύ καλά καύσιμα για τα SOFCs. Το φυσικό αέριο αποτελεί ήδη ένα από τα καλύτερα καύσιμα για χρήση σε κυψελίδες καυσίμου, ενώ και η βιομηχανία αναμόρφωσής του για παραγωγή αερίου σύνθεσης είναι αρκετά αναπτυγμένη. Όσον αφορά, όμως, στο βιοαέριο, η χρήση του ως καύσιμο για απευθείας τροφοδοσία σε SOFCs έχει αρχίσει να ερευνάται και να αποκτά ενδιαφέρον πολύ πρόσφατα, ενώ αδιαμφισβήτητα η αξιοποίησή του με αυτόν τον τρόπο αποτελεί μια πολύ ελκυστική προοπτική.

Το μεθάνιο, αλλά και όλα τα αέρια μίγματα που το εμπεριέχουν, αξιοποιούνται τόσο στην χημική βιομηχανία (για την παραγωγή του H_2 και του αερίου σύνθεσης), όσο και στα SOFCs, μέσω των διεργασιών αναμόρφωσης. Οι αντιδράσεις αναμόρφωσης του CH_4 είναι ουσιαστικά αντιδράσεις οξείδωσής του με υδρατμό (H_2O), με O_2 ή με CO_2 , και ονομάζονται αντίστοιχα αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό, αναμόρφωση του μεθανίου από διοξείδιο του άνθρακα ή ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου και αναμόρφωση του μεθανίου με οξυγόνο. Πραγματοποιούνται γενικά καταλυτικά με ικανοποιητικούς ρυθμούς και συνήθως σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ περιγράφονται από τις ακόλουθες αντιδράσεις:

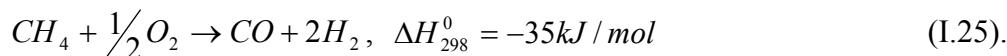
➤ Καταλυτική αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό:



➤ Καταλυτική ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα:



➤ Μερική οξείδωση του μεθανίου:



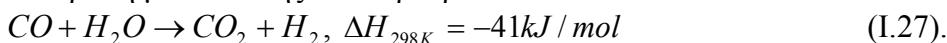
Είναι προφανές ότι το μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον για την ανάπτυξη των τεχνολογιών αυτών εξηγείται καταρχήν από το μεγάλο εύρος χρήσεων του αερίου σύνθεσης στην τροφοδοσία σημαντικών βιομηχανικών διεργασιών, αλλά επιπλέον πολύ σημαντική είναι και η προοπτική της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας μέσω των κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη με την χρήση μιας φτηνής και διαθέσιμης πρώτης ύλης, όπως είναι το μεθάνιο. Η πιο συνηθισμένη και ευρέως χρησιμοποιούμενη διεργασία αναμόρφωσης, ειδικά σε βιομηχανικό επίπεδο, είναι η καταλυτική αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό, ενώ η ξηρή αναμόρφωση και η οξείδωση του μεθανίου αποτελούν εναλλακτικές επιλογές, οι οποίες, όμως, έχουν αρχίσει να αποδεικνύονται μεγάλης πρακτικής σημασίας και η εφαρμογή τους να αποκτά ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Επιπλέον, τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί και δύο άλλες προοπτικές για την αναμόρφωση του μεθανίου: η βαθμιαία εσωτερική αναμόρφωση του μεθανίου, η οποία συνδυάζει την αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό με την ηλεκτροχημική οξείδωση του υδρογόνου και η autothermal αναμόρφωση, η οποία συνδυάζει την οξείδωση του μεθανίου με τις άλλες αντιδράσεις αναμόρφωσης.

Συνολικά στις διεργασίες αναμόρφωσης του μεθανίου μπορεί να περιλαμβάνονται ποικίλες αντιδράσεις. Ορισμένα στάδια αντιδράσεων που μπορεί να πραγματοποιούνται, εκτός από τις βασικές αντιδράσεις αναμόρφωσης, είναι τα ακόλουθα [1,135]:

■ Ολική οξείδωση:



■ Αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου:



■ Αντίδραση Boudouard:



■ Αποσύνθεση μεθανίου:



■ Αεριοποίηση άνθρακα:



- Μετατροπή CO σε CH₄:



- Μετατροπή CO₂ σε CH₄ (Μεθανοποίηση):



Όσον αφορά στην εφαρμογή των αντιδράσεων αναμόρφωσης (I.23-I.25) στις κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, ισχύει ότι αυτές μπορούν να πραγματοποιηθούν είτε εξωτερικά, πριν διοχετευτούν τα παραγόμενα αέρια στην κυψελίδα καυσίμου, είτε εσωτερικά στο κελί. Έτσι, γενικά, έχουν αναπτυχθεί δύο τρόποι για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων αναμόρφωσης και αυτοί είναι η εξωτερική αναμόρφωση (external reforming-ER) και η εσωτερική αναμόρφωση (internal reforming-IR).

Στην περίπτωση της εξωτερικής αναμόρφωσης, η αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου πραγματοποιείται σε έναν χωριστό αντιδραστήρα (μερικής οξείδωσης) ή σε έναν εξωτερικό καταλυτικό αναμορφωτή, που εμπεριέχει καταλύτες βασισμένους συνήθως σε νικέλιο ή ευγενή μέταλλα. Με αυτό τον τρόπο, η θερμότητα-ενέργεια που απαιτείται για να πραγματοποιηθούν οι ενδόθερμες αντιδράσεις αναμόρφωσης, προέρχεται από την καύση μιας ποσότητας καυσίμου από αυτή που τροφοδοτείται στο κελί. Το πλεονέκτημα της εξωτερικής αναμόρφωσης είναι η ευελιξία της μορφής του εξωτερικού αναμορφωτή, η οποία δεν περιορίζεται από τον σχεδιασμό της κυψελίδας. Ο εξωτερικός αναμορφωτής μπορεί να λειτουργεί σε υψηλές πιέσεις και δεν έχει με το κελί καυσίμου καμία άλλη φυσική επίδραση εκτός από την έμμεση μεταφορά θερμικής ενέργειας [1,137-142].

Στην εσωτερική αναμόρφωση, η αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου πραγματοποιείται κατευθείαν στο ανοδικό τμήμα της κυψελίδας καυσίμου, χωρίς την ανάγκη χρήσης ενός εξωτερικού αναμορφωτή. Με αυτό τον τρόπο, η αντίδραση αναμόρφωσης και οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που οδηγούν στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας πραγματοποιούνται ταυτόχρονα μέσα στην κυψελίδα και η θερμότητα-ενέργεια που απαιτείται για την αντίδραση αναμόρφωσης προέρχεται από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στο SOFC. Σε αυτή την περίπτωση, δηλαδή, υπάρχει ανταλλαγή μεταξύ των θερμοτήτων των ενδόθερμων αντιδράσεων της αναμόρφωσης και των εξώθερμων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Η θερμότητα που παρέχεται για την αντίδραση αναμόρφωσης μπορεί να κυμαίνεται, ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας, από 40% έως 70% της συνολικά παραγόμενης θερμότητας μέσα στην κυψελίδα. Με την εσωτερική αναμόρφωση επιτυγχάνεται η επιπλέον ψύξη του κελιού, ενώ μειώνεται σημαντικά το κόστος εγκατάστασης και λειτουργίας του κελιού, αφού αποφεύγεται η χρήση ενός εξωτερικού αναμορφωτή. Επίσης, απαιτείται απλούστερη διάταξη και άρα και απλούστερη λειτουργία με υψηλότερη αξιοπιστία, ενώ επιτυγχάνονται μεγαλύτερες μετατροπές του καυσίμου (μεθανίου) και η απόδοση του συστήματος της κυψελίδας αυξάνεται. Βέβαια, με την επιπλέον ψύξη της ανόδου του κελιού, λόγω των ισχυρά ενδόθερμων αντιδράσεων αναμόρφωσης, μπορεί να επηρεαστεί σημαντικά η απόδοση του κελιού, αλλά

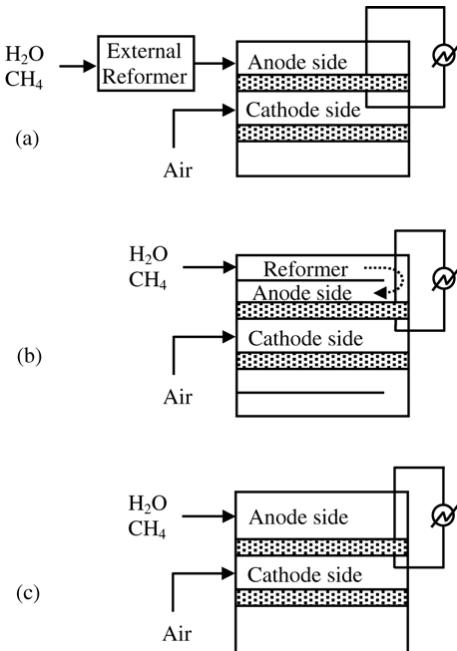
ουσιαστικά αυτή η ψύξη ισορροπείται από την ποσότητα της θερμότητας που παράγεται από τις ισχυρά εξώθερμες ημιαντιδράσεις οξείδωσης. Γενικά, οι εφαρμογές εσωτερικής αναμόρφωσης επιδεικνύουν πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με αυτές της εξωτερικής αναμόρφωσης, ενώ χρησιμοποιούνται σε αυτές συνήθως ανοδικά υλικά βασισμένα στο Ni και κυρίως της μορφής Ni/ZrO₂. Από την άλλη πλευρά, βασικό μειονέκτημα της προοπτικής της εσωτερικής αναμόρφωσης αποτελεί η πιθανή εμφάνιση του φαινομένου της εναπόθεσης άνθρακα, ένα πρόβλημα που θα αναπτυχθεί διεξοδικά παρακάτω, και το οποίο οδηγεί στην απενεργοποίηση της ανόδου της κυψελίδας [1,27,137-140,142-146].

Στην περίπτωση της εσωτερικής αναμόρφωσης υπάρχουν γενικά δύο τάσεις-προοπτικές: η έμμεση εσωτερική αναμόρφωση (indirect internal reforming-IIR) και η απευθείας-άμεση εσωτερική αναμόρφωση (direct internal reforming-DIR) σε κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη. Στην έμμεση εσωτερική αναμόρφωση, η μετατροπή του μεθανίου και οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται μεν όλες μέσα στην κυψελίδα, αλλά λαμβάνουν χώρα σε διαφορετικά διαμερίσματα/σημεία του κελιού. Ουσιαστικά, η αναμόρφωση του μεθανίου πραγματοποιείται σε ξεχωριστούς αναμορφωτές που τοποθετούνται σε κοντινή θερμική επικοινωνία με το τμήμα του κελιού. Με αυτό τον τρόπο, η αντίδραση αναμόρφωσης και οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις διαχωρίζονται. Η έμμεση εσωτερική αναμόρφωση παρουσιάζει το πλεονέκτημα ότι δεν υπάρχει άμεση φυσική επίδραση μεταξύ του αναμορφωτή και του περιβάλλοντος της κυψελίδας και αυτό επιτρέπει την πιο εύκολη βελτιστοποίηση του καταλύτη της αναμόρφωσης και της ανόδου του κελιού και την αποτροπή της πιθανής εναπόθεσης άνθρακα. Ένα πιθανό πρόβλημα σε αυτή την περίπτωση είναι ο κακός συνδυασμός του θερμικού φορτίου, που σχετίζεται με τον ρυθμό της αντίδρασης της αναμόρφωσης σε τυπικά SOFCs και την ποσότητα της διαθέσιμης θερμότητας από τις αντιδράσεις της κυψελίδας [27,137,138,140,144,145,147,148].

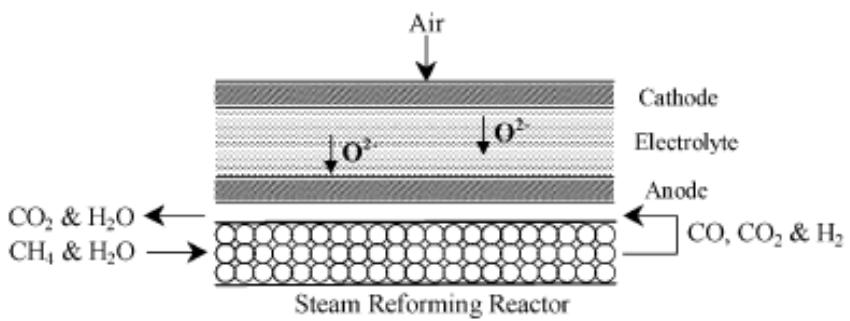
Στην απευθείας εσωτερική αναμόρφωση, το καύσιμο τροφοδοτείται απευθείας στην κυψελίδα και η αντίδραση αναμόρφωσης και οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα απευθείας επάνω στην άνοδο της κυψελίδας. Με αυτόν τον τρόπο πραγματοποιείται ικανοποιητική μεταφορά θερμότητας, ενώ αυξάνεται και η μετατροπή του μεθανίου και η απόδοση του κελιού. Επιπλέον, είναι φανερό ότι μειώνεται περαιτέρω το κόστος της κυψελίδας. Προφανώς, η απευθείας εσωτερική αναμόρφωση απαιτεί την χρήση ενός κατάλληλου ανοδικού υλικού, το οποίο να επιδεικνύει τις απαραίτητες καταλυτικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες και για την πραγματοποίηση της αντίδρασης της αναμόρφωσης και για την ικανοποιητική παραγωγή ενέργειας. Το κύριο πρόβλημα αυτής της μορφής αναμόρφωσης είναι καταρχήν η εναπόθεση άνθρακα που είναι πιθανόν να εμφανιστεί στην άνοδο, καθώς και το έντονο φαινόμενο ψύξης που παρουσιάζεται λόγω της έντονης ενδιθερμικής αναμόρφωσης, το οποίο, όμως, όπως ήδη ειπώθηκε αντιμετωπίζεται συνήθως από τις εξώθερμες ηλεκτροχημικές ημιαντιδράσεις [27,137-139,140,144,145,146-149]. Παράλληλα, η απευθείας αναμόρφωση του καυσίμου πάνω στην άνοδο των SOFCs είναι πιθανόν να προκαλέσει την σύντηξη της ανόδου, που συνήθως αποτελεί

κεραμομεταλλικό υλικό, και την σημαντική μείωση της καταλυτικής ενεργότητάς της, γεγονός που οδηγεί και σε απώλειες στην απόδοση της κυψελίδας [27].

Στο Σχήμα I.16 [140] απεικονίζονται σχηματικά η εξωτερική αναμόρφωση και οι δύο προσεγγίσεις της εσωτερικής αναμόρφωσης σε SOFCs, ενώ στο Σχήμα I.17 [145] παρουσιάζεται η αρχή λειτουργίας ενός SOFC στην περίπτωση έμμεσης εσωτερικής αναμόρφωσης. Και τα δύο σχήματα αφορούν στην αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό.



Σχήμα I.16: Τρόποι αναμόρφωσης του μεθανίου σε SOFCs: (a) Εξωτερική αναμόρφωση (ER), (b) Έμμεση εσωτερική αναμόρφωση (IIR), και (c) Απενθείας εσωτερική αναμόρφωση (DIR) [140].



Σχήμα I.17: Γενικό διάγραμμα ενός SOFC με έναν έμμεσο εσωτερικό αναμορφωτή [145].

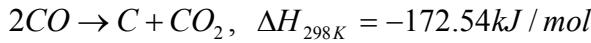
Γενικά, η εφαρμογή της απενθείας εσωτερικής αναμόρφωσης κατά την αναμόρφωση του μεθανίου σε SOFCs αποτελεί την πιο ελκυστική και υποσχόμενη

προοπτική σε σύγκριση με τους υπόλοιπους τύπους αναμόρφωσης. Σύμφωνα με αυτή, το μεθάνιο μπορεί να είναι άμεσα πλήρως εκμεταλλεύσιμο στα SOFCs, οδηγώντας σε παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας υψηλής απόδοσης. Ειδικά η περίπτωση της απευθείας εσωτερικής αναμόρφωσης μεθανίου από διοξείδιο του άνθρακα, η οποία αποτελεί το αντικείμενο μελέτης της παρούσας διατριβής, είναι μια πολύ ενδιαφέρουσα εφαρμογή, αφού δύναται να αξιοποιηθούν αποτελεσματικά και χωρίς ιδιαίτερη προεπεξεργασία δύο φτηνές και διαθέσιμες πρώτες ύλες. Επιπλέον, αυτή η μορφή αναμόρφωσης παρέχει την δυνατότητα για την απευθείας εκμετάλλευση του βιοαερίου σε SOFCs προς αποδοτική παραγωγή ενέργειας, μια ιδέα που σχετικά πρόσφατα έχει αρχίσει να καλλιεργείται και να αποκτά και πρακτικό ενδιαφέρον ως εναλλακτικός τρόπος αξιοποίησης μιας ανερχόμενης ανανεώσιμης πηγής ενέργειας.

I.2.3. ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΣΤΑ SOFCs

Στις καταλυτικές διεργασίες αναμόρφωσης ο ρόλος του καταλύτη που επιλέγεται είναι πολύ σημαντικός και πρέπει να επιδεικνύει σταθερότητα και υψηλή ενεργότητα τόσο σε εφαρμογές συστημάτων παραγωγής υδρογόνου ή/και αερίου σύνθεσης, όσο και σε κυψελίδες καυσίμου [150]. Γενικά, για τις διεργασίες αναμόρφωσης του μεθανίου που στοχεύουν στην παραγωγή υδρογόνου και αερίου σύνθεσης θεωρούνται κατάλληλα καταλυτικά υλικά που βασίζονται είτε σε ευγενή μέταλλα, όπως Rh, Ru, Ir, Pt, Pd, είτε σε Ni και Co, στηριγμένα σε διάφορα οξείδια μετάλλων, όπως La_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Ce_2O_3 , SiO_2 και MgO [135,151-154]. Όλα αυτά τα υλικά επιδεικνύουν πολύ καλές ιδιότητες ενεργότητας και εκλεκτικότητας για την πραγματοποίηση των αντιδράσεων αναμόρφωσης, αλλά εξαιτίας του υψηλού κόστους και της μη εύκολης διαθεσιμότητας των ευγενών μετάλλων, στην πράξη προτιμούνται συνήθως οι καταλύτες που βασίζονται στο νικέλιο, και ειδικά για την αναμόρφωση του μεθανίου στα SOFCs [152,153,155-157]. Οι άνοδοι βασισμένοι σε νικέλιο έχουν επικρατήσει ευρέως για τις αντιδράσεις αναμόρφωσης στις κυψελίδες καυσίμου, αφού εμφανίζουν εξαίρετες καταλυτικές ιδιότητες και για την αναμόρφωση του μεθανίου και για την παραγωγή ενέργειας και θεωρούνται οι πλέον κατάλληλοι σε περιπτώσεις απευθείας τροφοδοσίας του μεθανίου στο κελί.

Βασικό πρόβλημα που δυσχεραίνει τις διεργασίες αναμόρφωσης, και κυρίως την αναμόρφωση με ατμό και την ξηρή αναμόρφωση υπό συνθήκες εσωτερικής αναμόρφωσης, είναι το φαινόμενο της εναπόθεσης άνθρακα που είναι πιθανόν να εκδηλωθεί. Η εναπόθεση μεγάλων ποσοτήτων γραφιτικού άνθρακα οδηγεί στην απενεργοποίηση των καταλυτών και όσον αφορά στα SOFCs στην απενεργοποίηση της ανόδου, στην σημαντική μείωση της απόδοσης και της σταθερότητας της κυψελίδας και στην περιορισμένη διάρκεια ζωής της, αφού οι ενεργές περιοχές του ανοδικού υλικού γεμίζουν με άνθρακα [27,137,158-163]. Η εναπόθεση άνθρακα πραγματοποιείται μέσω των αντιδράσεων I.28 και I.29:



(I.28)



(I.29),

οι οποίες συμβαίνουν παράλληλα με τις αντιδράσεις αναμόρφωσης [154,162,164-168]. Η πρώτη αντίδραση είναι η αντίδραση Boudouard και είναι ισχυρά εξώθερμη, ενώ ευνοείται σε σχετικά πιο χαμηλές θερμοκρασίες. Η δεύτερη αντίδραση της αποσύνθεσης του μεθανίου είναι ενδόθερμη και άρα ευνοείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η εναπόθεση άνθρακα γίνεται συνήθως, όμως, με την συνεισφορά και των δύο παραπάνω αντιδράσεων.

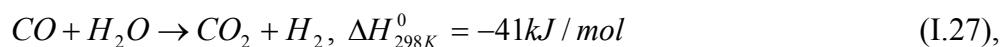
Το Ni, δυστυχώς, αποτελεί καλό καταλύτη και για τις αντιδράσεις εναπόθεσης άνθρακα [88,152,169,170], ενώ τα ευγενή μέταλλα εμφανίζονται γενικά πιο ανθεκτικά και με μεγαλύτερη αντίσταση στον σχηματισμό άνθρακα [27,153,156,157,171]. Παρόλα αυτά, όπως ήδη αναφέρθηκε, είναι σαφείς οι λόγοι προτίμησης των καταλυτών που βασίζονται στο Ni όσον αφορά στην εφαρμογή τους σε SOFCs [155]. Βέβαια, το ενδεχόμενο του σχηματισμού άνθρακα, καθώς και η έκταση του φαινομένου (ποσότητα εναποτεθειμένου άνθρακα) στα SOFCs εξαρτάται από έναν συνδυασμό παραγόντων, όπως η θερμοκρασία λειτουργίας τους, οι αναλογίες στην τροφοδοσία του μεθανίου ως προς τον ατμό ή το CO₂, η ακριβής σύσταση και δομή του ανοδικού καταλύτη, καθώς και η πυκνότητα του ρεύματος υπό την οποία λειτουργεί η κυψελίδα [88,151,163,166]. Επίσης, κάποιοι από αυτούς τους παράγοντες και γενικότερα οι συνθήκες λειτουργίας μιας κυψελίδας καυσίμου καθορίζουν την μορφή του άνθρακα ο οποίος θα σχηματίστει στο ανοδικό υλικό και διάφοροι τύποι άνθρακα, όπως γραφιτικός, καρβιδικός, πολυμερικός, προσροφημένος, είναι πιθανόν να κάνουν την εμφάνισή τους κυρίως σε καταλύτες βασισμένους σε νικέλιο [166,172].

Για την αποτροπή της εμφάνισης του φαινομένου ή τη μείωση της εναποτιθέμενης ποσότητας άνθρακα έχουν γίνει διάφορες προσπάθειες και έχουν δοκιμαστεί ποικίλοι τρόποι. Καταρχήν, μπορεί να αντιμετωπιστεί με επιπλέον προσθήκη ποσότητας ατμού (αύξηση της αναλογίας ατμού/μεθανίου-άνθρακα) στην περίπτωση της αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό, η οποία οδηγεί στην απομάκρυνση του άνθρακα, αλλά οδηγεί σε μείωση του ηλεκτρικού δυναμικού και της ηλεκτρικής απόδοσης (παραγόμενη πυκνότητα ισχύος) της κυψελίδας [88,137,155,159,163,165,166,173]. Η προσθήκη H₂O μπορεί να επιφέρει αποτελέσματα και στην περίπτωση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου (συνδυασμός αναμόρφωσης του CH₄ με CO₂ και H₂O) [174], ενώ και στις δύο μορφές αναμόρφωσης η προσθήκη οξυγόνου (συνδυασμός αναμόρφωσης του CH₄ με τη μερική οξείδωσή του) μπορεί να μειώσει τον εναποτιθέμενο άνθρακα [27,135,155]. Επίσης, η μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας των SOFCs είναι πιθανόν να επιφέρει αντίσταση στον σχηματισμό του άνθρακα [88,165], ενώ έχει προταθεί και η αντικατάσταση του συνήθως χρησιμοποιούμενου Ni από Cu [169,170,175] ή Ru [173,176]. Ο Cu, βέβαια, δεν είναι τόσο καλός καταλύτης οξείδωσης όσο το Ni και επιπλέον έχει σχετικά χαμηλή θερμοκρασία τήξης και δεν ενδείκνυται για εφαρμογή σε υψηλές θερμοκρασίες [169,170], ενώ το Ru, όπως και

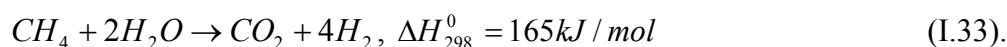
τα υπόλοιπα πολύτιμα μέταλλα, παρουσιάζει περιορισμούς όσον αφορά στο κόστος και την διαθεσιμότητά του. Ακόμα, έχει δοκιμαστεί η χρήση διαφόρων καταλυτών περοβσκιτικού τύπου [170,175] ή βασισμένων σε Pt [135,171] ή ακόμα και σε ενισχυμένη δημητρία [170,171,175], η οποία εμφανίζεται πιο ανθεκτική στην εναπόθεση άνθρακα. Παρόλα αυτά, η πιο ενδεδειγμένη λύση για την αντιμετώπιση του φαινομένου της εναπόθεσης άνθρακα φαίνεται να είναι η ανάπτυξη καταλυτικών υλικών ανθεκτικών και σταθερών με τον χρόνο της αντίδρασης που να βασίζονται στο Ni ενισχυμένο με διάφορα υλικά που συμβάλλουν αποδοτικά στην καταπολέμηση του σχηματισμού του ανεπιθύμητου άνθρακα. Έτσι, η ανάπτυξη καταλυτών Ni ενισχυμένων με ενώσεις που βασίζονται σε οξείδιο του δημητρίου [27,159,162,171], αλκαλικές γαίες, όπως CaO ή SrO ή MgO [155,157,161,166,170,171,174], μολυβδαίνιο [27,88,162,166], χρυσό [27], χαλκό [27], α -Al₂O₃ και γ -Al₂O₃ [151,157,164,171] και αλκαλικά μέταλλα [157,159] μπορεί να αποτελέσει μια αποτελεσματική προσέγγιση για την αντιμετώπιση της εναπόθεσης άνθρακα κατά τις διεργασίες αναμόρφωσης του μεθανίου. Επίσης, έχει αναφερθεί ότι σε καταλύτες Ni η εναπόθεση άνθρακα μπορεί να περιοριστεί ή και να αποτραπεί, αν ο καταλύτης εκτεθεί σε ενώσεις θείου, υπό κατάλληλες συνθήκες, ώστε να δεσμευτούν οι ενεργές για σχηματισμό άνθρακα θέσεις του μετάλλου, αλλά όχι και οι ενεργές θέσεις για την αναμόρφωση, αν και γενικά η προσθήκη ενώσεων θείου δηλητηριάζει τις διαδικασίες αναμόρφωσης [155,177].

I.2.4. ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΜΕ ΑΤΜΟ

Η αναμόρφωση με ατμό είναι η πιο αναπτυγμένη, διαδεδομένη και σημαντική βιομηχανική μέθοδος για την παραγωγή υδρογόνου και αερίου σύνθεσης από μεθάνιο, φυσικό αέριο και άλλους υδρογονάνθρακες και αλκοόλες [134,144,145,147,150,178-182]. Αυτή η παραδοσιακή πλέον τεχνολογία έχει κυριαρχήσει στην παραγωγή αερίου σύνθεσης για περισσότερα από 70 χρόνια [184], ενώ η πρώτη διεξοδική μελέτη της αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό δημοσιοποιήθηκε το 1924 [185]. Η πρώτη εγκατάσταση αναμόρφωσης με ατμό πραγματοποιήθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1930 για να ακολουθήσουν μια σειρά από ανάλογες βιομηχανικές μονάδες σε παγκόσμιο επίπεδο [185], ενώ από τότε πολλές μελέτες και εκτεταμένη έρευνα έχει ακολουθήσει για αυτό το θέμα και έχουν δημοσιευτεί πολυάριθμες εργασίες. Η αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό (αντίδραση I.23) συνοδεύεται συνήθως από την αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (water gas shift, WGS), η οποία περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση (I.27):



ενώ ανάλογα με τις συνθήκες μπορεί να λάβει χώρα και η ακόλουθη αντίδραση αναμόρφωσης:



Η αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό είναι ισχυρά ενδόθερμη και απαιτούνται γενικά υψηλές θερμοκρασίες ($>500^{\circ}\text{C}$ και τυπικά $700\text{-}800^{\circ}\text{C}$) για να διασφαλιστεί ένας σταθερός ρυθμός αντίδρασης και να μεγιστοποιηθεί η παραγωγή υδρογόνου [134,136,140,142,144,146,147,183]. Η αντίδραση αναμόρφωσης με ατμό ευνοεί θερμοδυναμικά την παραγωγή υδρογόνου υπό συνθήκες χαμηλής πίεσης και υψηλής θερμοκρασίας [81,147]. Η αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου είναι εξώθερμη, δεν επηρεάζεται από την πίεση και ευνοείται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες [181], ενώ η αντίδραση (I.33) είναι πιθανόν να εμφανιστεί σε θερμοκρασίες μικρότερες των 630°C [146]. Οι αντιδράσεις (I.23) και (I.27) είναι αντιστρεπτές και τα προϊόντα της αναμόρφωσης με ατμό, που εμπεριέχουν H_2 , CO και CO_2 , καθορίζονται ουσιαστικά από την θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ των αντιδράσεων αυτών, καθώς οι ρυθμοί της αντίδρασης είναι πολύ γρήγοροι [134,144,146,147]. Η αντίδραση (I.23) παράγει αέριο σύνθεσης και η αντίδραση (I.27) μετατρέπει το CO σε CO_2 ώστε να παράγει περαιτέρω υδρογόνο από νερό. Εάν ο στόχος είναι το υδρογόνο, οι αντιδράσεις (I.23) και (I.27) μαζί θα παράγουν τελικά 4mol H_2 από 1mol CH_4 [178].

Η αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό πραγματοποιείται συνήθως με περίσσεια ατμού (μοριακοί λόγοι $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ μεταξύ 2/1-5/1), σε σχέση με τις στοιχειομετρικές απαιτήσεις της αντίδρασης (I.23), έτσι ώστε η ισορροπία της αντίδρασης (I.27) να κατευθύνεται προς την παραγωγή CO_2 αντί προς CO , ενώ αυξάνεται και η παραγωγή του υδρογόνου [27,134,140,144,161,181]. Έτσι, επιτυγχάνεται και η αποφυγή της εναπόθεσης άνθρακα στο ανοδικό ηλεκτρόδιο του κελιού [144,150,181,183]. Βέβαια, η αναμόρφωση με ατμό είναι μια ενεργειακά απαιτητική διαδικασία και αυτό οφείλεται στο ότι αποτελεί μια ισχυρά ενδόθερμη αντίδραση [150,179,182,184,186], ενώ η υπερθερμασμένη περίσσεια ατμού που απαιτεί ανεβάζει σημαντικά το κόστος της διεργασίας [181,185]. Επιπλέον, από την διεργασία της αναμόρφωσης με ατμό προκύπτει αναλογία των H_2/CO περίπου 3/1 ή και μεγαλύτερη, η οποία περιορίζει τις δυνατότητες εφαρμογής του προϊόντος, αφού θεωρείται κατάλληλη μόνο για διεργασίες που απαιτούν πλούσια τροφοδοσία σε υδρογόνο και είναι συνήθως πολύ υψηλή για επεξεργασίες τύπου Fischer-Tropsch [179,184,185]. Βέβαια, ο λόγος των H_2/CO μπορεί να ελεγχτεί και να μειωθεί ως ένα βαθμό και η ρύθμισή του σε επιθυμητά επίπεδα μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω προσαρμογής κάποιων παραγόντων. Έτσι, η μείωση του λόγου ατμού/άνθρακα, η αύξηση της θερμοκρασίας και η μείωση της πίεσης μπορούν να οδηγήσουν σε μια μικρή μείωση του λόγου H_2/CO , ενώ πιο αποδοτική εμφανίζεται η προσθήκη CO_2 στην τροφοδοσία [134]. Με αυτόν τον τρόπο, όμως, μέσω αυτών των παρεμβάσεων αυξάνονται δυστυχώς οι πιθανότητες εμφάνισης και μεγαλύτερης έκτασης του φαινομένου εναπόθεσης άνθρακα μέσω των αντιδράσεων Boudouard και αποσύνθεσης του μεθανίου, το οποίο όπως αναφέρθηκε ήδη, αποτελεί το κυριότερο πρόβλημα που πρέπει να αντιμετωπίσουν οι διεργασίες αναμόρφωσης του μεθανίου.

Η διεργασία της αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό χρησιμοποιείται πλέον ευρύτατα και στις κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη και σε γενικές γραμμές

ισχύουν κατά την πραγματοποίηση της αντίδρασης σε αυτές όσα συζητήθηκαν παραπάνω. Η πραγματοποίησή της σε κελιά καυσίμου, είτε εξωτερικά είτε εσωτερικά, τροφοδοτεί ουσιαστικά το κελί με το απαραίτητο καύσιμο- H_2 για την λειτουργία του και την αποδοτική παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Στα SOFCs που λειτουργούν υπό συνθήκες αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό χρησιμοποιούνται συνήθως ως ανοδικά ηλεκτρόδια υλικά βασισμένα στο Ni, όπως εξάλλου έχει ήδη ειπωθεί ότι συμβαίνει και με όλες τις διεργασίες αναμόρφωσης μεθανίου, χωρίς αυτό να αποκλείει και την μελέτη και χρήση ηλεκτροδίων βασισμένων σε υλικά, όπως Ru, Pd ή σίρια.

Μια νέα προοπτική που έχει προταθεί από τους Vernoux et al. [187] στην περίπτωση της εσωτερικής αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό σε SOFCs είναι η βαθμιαία εσωτερική αναμόρφωση του μεθανίου (Gradual Internal Reforming-GIR). Η προοπτική αυτή βασίζεται στον συνδυασμό της αναμόρφωσης με ατμό, η οποία πραγματοποιείται με χρήση κατάλληλου καταλύτη (συνήθως βασισμένο σε Ni), με την ηλεκτροχημική οξείδωση του υδρογόνου, η οποία λαμβάνει χώρα σε κατάλληλο ηλεκτροκαταλύτη και συγκεκριμένα στην τριφασική περιοχή επαφής του ανοδικού ηλεκτροδίου. Ουσιαστικά, συνδυάζονται ο καταλύτης και το ανοδικό υλικό, μέσω της εναπόθεσης και διασποράς του πρώτου στο ανοδικό ηλεκτρόδιο της κυψελίδας. Η αναμόρφωση με ατμό παράγει υδρογόνο, το οποίο οξειδώνεται ηλεκτροχημικά για να παράγει νερό και το οποίο χρησιμοποιείται κατόπιν για να αναμορφώσει το μεθάνιο, ενώ αυτός ο κύκλος συνεχίζεται συνεχώς. Με την βαθμιαία αναμόρφωση επαρκεί η προσθήκη μόνο μιας μικρής αρχικής συγκέντρωσης ατμού, αφού το σύστημα παράγει μόνο τον τον ατμό που χρειάζεται, σε αντίθεση με τις μεγάλες ποσότητες ατμού που απαιτούνται στην κλασική αναμόρφωση με ατμό, ενώ παράγεται και το απαραίτητο υδρογόνο που χρειάζεται για να λειτουργήσει αποδοτικά το κελί [142,149,168,187,188]. Επίσης, οι συνθήκες που επικρατούν κατά την βαθμιαία εσωτερική αναμόρφωση συμβάλλουν στην μείωση των θερμοκρασιακών αυξομειώσεων στο ανοδικό τμήμα της κυψελίδας που οφείλονται στην ισχυρά ενδόθερμη αντίδραση αναμόρφωσης, αφού η ψύξη της ανόδου κατανέμεται πλέον πιο ομοιόμορφα σε όλη την ανοδική επιφάνεια [142,187].

I.2.5. ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ

Η αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με O_2 μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω των αντιδράσεων μερικής οξείδωσής του (I.25) και ολικής οξείδωσής του (I.26) και αποτελεί την πιο πλεονεκτική μορφή αναμόρφωσης σε σχέση με τις άλλες δύο, καθώς είναι η μόνη που είναι εξώθερμη. Βέβαια, προφανώς πιο σημαντική θεωρείται η αντίδραση μερικής οξείδωσής του, αφού αυτή οδηγεί στον σχηματισμό H_2 και CO. Η μερική οξείδωση του μεθανίου μπορεί να πραγματοποιείται με τη χρήση καταλύτη ή όχι [134,182] και θεωρητικά παράγει αέριο σύνθεσης με αναλογία H_2/CO περίπου ίση με 2, που είναι επιθυμητή για Fischer-Tropsch διεργασίες [124,136,184,189-192]. Επιπλέον, είναι η λιγότερη απαιτητική ενεργειακά μορφή αναμόρφωσης, λόγω του εξώθερμου που εμφανίζει [124,184,191,192], ενώ πραγματοποιείται πιο γρήγορα,

συγκριτικά με τις αναμόρφωσεις με ατμό και CO₂ [186,190]. Παράλληλα με τις αντιδράσεις οξείδωσης (I.25) και (I.26) είναι πιθανόν να λάβουν χώρα και κάποιες από τις αντιδράσεις (I.23), (I.24), (I.27) ή και κάποιες από τις ακόλουθες αντιδράσεις [185]:



Οι κύριοι μηχανισμοί που έχουν προταθεί να ακολουθούνται κατά την διεργασία της μερικής οξείδωσης του μεθανίου είναι δύο. Ο ένας μηχανισμός περιλαμβάνει δύο βήματα και προτείνει τον έμμεσο σχηματισμό H₂ και CO. Στο πρώτο βήμα λαμβάνει χώρα η καύση του μεθανίου, παράγοντας CO₂ και H₂O, και στο δεύτερο βήμα παράγεται αέριο σύνθεσης μέσω αναμόρφωσης με ατμό και CO₂ του μεθανίου που δεν έχει αντιδράσει, ενώ παράλληλα πραγματοποιείται και η αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου. Ουσιαστικά, η αντίδραση της μερικής οξείδωσης του μεθανίου, όταν ακολουθεί τον έμμεσο σχηματισμό προς παραγωγή μίγματος H₂ και CO, περιλαμβάνει και τις αντιδράσεις ξηρής αναμόρφωσης και με ατμό [185,191,193,194]. Ο δεύτερος μηχανισμός από την άλλη προτείνει τον άμεσο σχηματισμό των H₂ και CO και την απευθείας πραγματοποίηση της αντίδρασης μερικής οξείδωσης του μεθανίου, χωρίς την ενδιάμεση παραγωγή των CO₂ και H₂O [185,193]. Τελικά, όμως, ο μηχανισμός που θα επικρατήσει εξαρτάται σημαντικά από τον χρησιμοποιούμενο καταλύτη και την κατάσταση της επιφάνειάς του [185,193], ενώ σημαντικό ρόλο διαδραματίζει και η αναλογία της τροφοδοσίας των O₂/CH₄ [194]. Στην περίπτωση καταλυτών βασισμένων σε Ni παρατηρείται ότι η αλλαγή της αντίδρασης από ολική οξείδωση του μεθανίου σε μερική σχετίζεται με την αναγωγή του NiO σε Ni⁰, αφού η οξειδωμένη φάση του νικελίου προωθεί την ολική οξείδωση, ενώ η φάση του που έχει αναχθεί προάγει τις αντιδράσεις αναμόρφωσης για παραγωγή αερίου σύνθεσης [191,194].

Το βασικό πρόβλημα που παρατηρείται κατά την εφαρμογή της απευθείας οξείδωσης του μεθανίου σε κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη είναι και πάλι η γρήγορη απενεργοποίηση της ανόδου, εξαιτίας της εναπόθεσης άνθρακα. Το Ni, το οποίο αποτελεί το κύριο χρησιμοποιούμενο υλικό στις ανόδους των συμβατικών διατάξεων κυψελίδων καυσίμου, εμφανίζει σοβαρά προβλήματα κατά την λειτουργία του κελιού σε συνθήκες οξείδωσης του μεθανίου. Οι Claridge et al. [195] μελέτησαν συστηματικά το φαινόμενο εναπόθεσης άνθρακα σε διάφορους μεταλλικούς καταλύτες κατά την διάρκεια της μερικής οξείδωσης του μεθανίου και διαπίστωσαν ότι το σχετικό ποσοστό εναπόθεσης άνθρακα (ρυθμός εναπόθεσης) ακολουθεί τη σειρά Ni>Pd>Rh>Ir, ενώ σημαντικά μεγαλύτερη εμφάνιση του φαινομένου παρατηρείται στους καταλύτες βασισμένους σε Ni και Pd σε σχέση με τα υπόλοιπα μεταλλικά υλικά που ερευνήθηκαν (Ni>Pd>>Rh,Ru,Pt,Ir). Στους καταλύτες των ευγενών μετάλλων, και ειδικά σε αυτούς του λευκόχρυσου και του ιριδίου, παρατηρήθηκε σχεδόν αμελητέα εναπόθεση άνθρακα και καμία απενεργοποίηση του καταλύτη, ακόμα και μετά από 200h λειτουργίας. Είναι, λοιπόν, φανερό ότι δυστυχώς

οι καταλύτες του Ni είναι οι πιο επιρρεπείς στον σχηματισμό άνθρακα υπό συνθήκες μερικής οξείδωσης του μεθανίου στα SOFCs, ενώ η ενίσχυσή τους με κατάλληλα υλικά μπορεί να οδηγήσει σε μια πιο σταθερή λειτουργία της ανόδου και στην κατασκευή πιο ανθεκτικών ηλεκτροδίων. Στην περίπτωση της μερικής οξείδωσης του μεθανίου έχει επίσης παρατηρηθεί ότι σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 700°C η εναπόθεση άνθρακα οφείλεται κυρίως στην αντίδραση αποσύνθεσης του μεθανίου (I.29), αφού η ποσότητα άνθρακα που οφείλεται στην αντίδραση Boudouard (I.28) είναι πολύ μικρότερη (έως και 20 φορές) σε σχέση με αυτήν που προέρχεται από την αντίδραση αποσύνθεσης [185,191,195]. Παράλληλα, σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες εμφανίζεται να κυριαρχεί ως η κύρια πηγή εναπόθεσης άνθρακα η αντίδραση Boudouard [195].

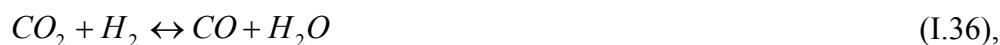
Μια ειδική περίπτωση της μερικής οξείδωσης του μεθανίου αποτελεί και ο συνδυασμός της οξείδωσής του με τις άλλες αντιδράσεις αναμόρφωσης. Αυτή η ειδική μορφή αναμόρφωσης ονομάζεται αυτόθερμη αναμόρφωση (Autothermal Reforming, ATR) και αναπτύχθηκε αρχικά από την εταιρεία Haldor Topsøe στις αρχές της δεκαετίας του 1950, με στόχο την πραγματοποίηση οξείδωσης και αναμόρφωσης σε έναν αντιδραστήρα [134,196,197]. Η αυτόθερμη αναμόρφωση εμπεριέχει τις αντιδράσεις μερικής οξείδωσης μαζί με είτε την αναμόρφωση με ατμό, συνοδευόμενη από την αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου [134,179,194,196,198-201], είτε με την ξηρή αναμόρφωση [179,202,203]. Αυτός ο τρόπος αναμόρφωσης βιοηθάει στον έλεγχο και την επίτευξη παραγωγής μιας επιθυμητής αναλογίας H_2/CO , μέσω της ρύθμισης των ποσοτήτων των $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ και O_2 στην τροφοδοσία [134,179,194,197,199,202,204] και όντας θερμικά αυτοδύναμη χωρίς την ανάγκη εξωτερικής πηγής θερμότητας έχει χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις [27,179,194,198,199], εξαιτίας της ‘αντίθετης’ συνεισφοράς της εξώθερμης οξείδωσης και των ενδόθερμων αναμορφώσεων. Ο συνδυασμός αυτών των αντιδράσεων μπορεί να βελτιώσει τον έλεγχο της θερμοκρασίας της αντίδρασης και να μειώσει ή να αποτρέψει την απενεργοποίηση του καταλύτη λόγω εναπόθεσης άνθρακα [179,194]. Κατά την εφαρμογή της αυτόθερμης αναμόρφωσης σε κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, αυτό που επιτυγχάνεται είναι η κάλυψη μέρους της θερμότητας που χάνεται, λόγω των ενδόθερμων αντιδράσεων αναμόρφωσης, από την θερμότητα που παράγεται από την έντονα εξώθερμη οξείδωση του μεθανίου.

I.2.6. ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΑΠΟ CO_2 (ΞΗΡΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ)

Η αναμόρφωση του μεθανίου από CO_2 ή αλλιώς ξηρή αναμόρφωση έχει λάβει ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια αυξανόμενο ενδιαφέρον για την παραγωγή αερίου σύνθεσης, αλλά και για εφαρμογή της σε κυψελίδες καυσίμου. Μελετήθηκε αρχικά με χρήση διαφόρων μεταλλικών καταλυτών από τους Fischer και Tropsch το 1928 [154,185,197,205-208] και εξαιτίας των ιδιαίτερων πλεονεκτημάτων που προσφέρει για βιομηχανικές εφαρμογές παραγωγής ανωτέρων υδρογονανθράκων, έχει συγκεντρώσει σημαντικό επιστημονικό ενδιαφέρον. Η εν λόγω αντίδραση οδηγεί στην παραγωγή αερίου σύνθεσης με ελεγχόμενους χαμηλούς λόγους H_2/CO (~1),

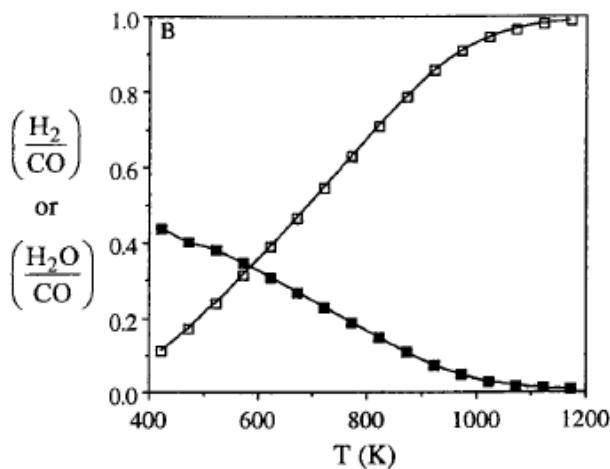
γεγονός ιδιαίτερης σημασίας στην διεργασία Fischer-Tropsch για την σύνθεση πληθώρας χημικών προϊόντων και υδρογονανθράκων, αφού οι αντίστοιχοι υψηλοί λόγοι H₂/CO ευνοούν την παραγωγή μεθανίου περιορίζοντας ταυτόχρονα την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας [153,197,205,209-217]. Η αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης είναι πολύ σημαντική και από περιβαλλοντική άποψη, αφού έχει αποδειχθεί ότι τα αέρια CH₄ και CO₂ συμβάλλουν σημαντικά στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, ενώ μέσω της ξηρής αναμόρφωσης αξιοποιούνται αποτελεσματικά χωρίς να απορρίπτονται ελεύθερα στην ατμόσφαιρα και μετατρέπονται σε αξιόλογη πηγή τροφοδοσίας [153,213,217-223]. Έτσι, η αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης μπορεί να θεωρηθεί και ως μια τεχνολογία διαχείρισης των αερίων αυτών και μείωσης των εκπομπών τους. Επιπρόσθετα, η διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης δύναται να εφαρμοστεί για την ανάκτηση, αποθήκευση και μεταφορά ηλιακής ενέργειας και άλλων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, με χρήση της υψηλής θερμότητας της αντίδρασης και του αντιστρεπτού χαρακτήρα του συστήματος και του ελέγχου κατεύθυνσης της αντίδρασης, είτε προς τα δεξιά (αποθήκευση ενέργειας), είτε προς τα αριστερά (ανάκτηση) [153,211,213,217,222,224-227]. Ακόμα, δεν θα πρέπει να αγνοηθεί το γεγονός ότι το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα αποτελούν πολύ φτηνά και ευρέως διαθέσιμα αέρια, ενώ η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης εξυπηρετεί την απευθείας εκμετάλλευση του βιοαερίου ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας.

Η αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου (I.24) επηρεάζεται συνήθως και από την αντίδραση μετατόπισης του υδραερίου (I.27). Όταν η αντίδραση πραγματοποιείται στοιχειομετρικά μόνο μέσω της αντίδρασης αναμόρφωσης, τότε ο λόγος H₂/CO αναμένεται ίσος με την μονάδα [228]. Στην πραγματικότητα, όμως, η ισορροπία της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης επηρεάζεται από την ταυτόχρονη πραγματοποίηση της αντίδρασης υδρογόνωσης του CO₂, (reverse water gas shift reaction – RWGS):



καταλήγοντας έτσι σε λόγους H₂/CO μικρότερους της μονάδας [205,210,225,229]. Το γεγονός αυτό υποδεικνύεται και στο Σχήμα I.18 [205] στο οποίο παρουσιάζονται οι λόγοι των H₂/CO και H₂O/CO, όπως προέκυψαν από υπολογισμούς για την ταυτόχρονη πραγματοποίηση των αντιδράσεων ξηρής αναμόρφωσης και αντίδρασης υδρογόνωσης του CO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στο Σχήμα I.18 είναι φανερό ότι οι λόγοι H₂/CO δεν είναι απλά μικρότεροι της μονάδας, αλλά και μικρότεροι του 0.5, ενώ παρατηρείται μια σταδιακή αύξηση των λόγων H₂O/CO σε αντιδιαστολή με την σταδιακή μείωση των λόγων H₂/CO. Ουσιαστικά, η μετατροπή του CO₂ θα είναι πάντα μεγαλύτερη από την μετατροπή του CH₄ και αυτό οφείλεται στην επίδραση της ισορροπίας της αντίδρασης υδρογόνωσης του CO₂ [205]. Στις ίδιες παρατηρήσεις κατέληξαν και οι Bradford et al. [210] πραγματοποιώντας ελέγχους ενεργότητας και προσδιορίζοντας τον λόγο H₂/CO συναρτήσει της μετατροπής του CO₂. Οι μετατροπές του μεθανίου εμφανίζονται πάντα σχεδόν μισές από αυτές του CO₂.

εξαιτίας της ισχυρής επίδρασης της αντίδρασης υδρογόνωσης του CO₂, στην οποία οφείλονται και οι μικροί λόγοι H₂/CO.



Σχήμα I.18: Λόγοι παραγωγής των H₂/CO (◻) και H₂O/CO (■) για ταντόχρονη πραγματοποίηση των αντιδράσεων αναμόρφωσης CH₄ από CO₂ και RWGS σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. Συνθήκες αντίδρασης: P_{tot}=1atm, CH₄/CO₂/He=1/1/1.8 [205].

I.2.6.1. Μηχανισμός και κινητική της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου

Σε γενικές γραμμές έχουν προταθεί δύο βασικοί μηχανισμοί για την αντίδραση της αναμόρφωσης του μεθανίου από διοξείδιο του άνθρακα. Σύμφωνα με τον έναν μηχανισμό, πραγματοποιείται αρχικά η προσρόφηση και η διάσπαση του μεθανίου πάνω στο μέταλλο, οδηγώντας στην παραγωγή ροφημένου άνθρακα και H₂. Ο προσροφημένος άνθρακας αντιδρά απευθείας με το CO₂ παράγοντας CO. Ο άλλος εναλλακτικός μηχανισμός προτείνει την διάσπαση του μεθανίου πάνω στο μέταλλο, οδηγώντας στην παραγωγή επιφανειακών ειδών CH_x και H₂, ενώ όσον αφορά στο CO₂ έχουν προταθεί από διάφορους ερευνητές διάφορες ενδιάμεσες αντιδράσεις/βήματα, ώσπου να καταλήξει τελικά μέσω της διάσπασής του στην παραγωγή CO και υδρογόνου. Για αυτόν τον μηχανισμό έχουν, λοιπόν, διαμορφωθεί διάφορες παραλλαγές και διαφοροποιημένες εκφράσεις/μορφές του, ενώ είναι αποδεκτός από την πλειοψηφία της επιστημονικής κοινότητας.

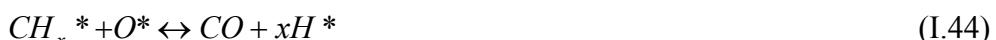
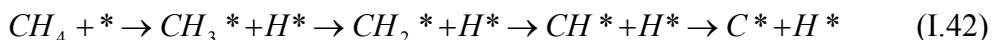
Η πρώτη προσπάθεια για την απόδοση του μηχανισμού της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου πραγματοποιήθηκε από τους Bodrov et al. το 1967, οι οποίοι μελέτησαν την εν λόγω αντίδραση πάνω σε φιλμ νικελίου. Οι Bodrov et al. στηρίχτηκαν στον μηχανισμό που είχαν αναπτύξει για την αντίδραση αναμόρφωσης μεθανίου με ατμό πάνω σε καταλύτες νικελίου και υποστήριξαν ότι και οι δύο αντιδράσεις αναμόρφωσης με ατμό και ξηρής αναμόρφωσης με χρήση καταλυτών Ni παρουσιάζουν παρόμοιο μηχανισμό και κινητική [154,197,205,206]. Σύμφωνα με τον μηχανισμό που πρότειναν αρχικά προσροφάται διασπαστικά το μεθάνιο σε μια

ενεργή θέση οδηγώντας στην παραγωγή ειδών CH₂. Ακολουθώς, το CO₂ δίνει H₂O μέσω της αντίδρασης υδρογόνωσης του CO₂ και τελικά το H₂O αντιδρά με τα είδη CH₂ για να παράγει H₂ και CO. Το μοντέλο του μηχανισμού που πρότειναν παρουσιάζεται ως εξής [205]:



όπου το * δηλώνει μια ενεργή θέση/ενεργό κέντρο, το → δηλώνει μια σχετικά αργή μη αντιστρεπτή αντίδραση και το ⇌ δηλώνει μια αντίδραση σε ημι-ισορροπία.

Οι Rostrup-Nielsen et al. [206] πρότειναν έναν μηχανισμό με μικρές διαφοροποιήσεις σε σχέση με τον μηχανισμό των Bodrov et al. Μελέτησαν την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου με χρήση στηριγμένων καταλυτών βασισμένων σε διάφορα μέταλλα (Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) και υποστήριξαν στον μηχανισμό τους την εμφάνιση ειδών CH_x στην επιφάνεια του καταλύτη, τα οποία αντιδρούν με προσροφημένα άτομα O. Στον ίδιο σε γενικές γραμμές μηχανισμό κατέληξαν και οι Erdohelyi et al. [230,231] οι οποίοι μελέτησαν ενισχυμένους καταλύτες Pd [230] και Rh [231] και επιπλέον συμπέραναν ότι τα προσροφημένα άτομα υδρογόνου ενισχύουν την διάσπαση του CO₂. Κατά την μελέτη της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου με χρήση υποστηριγμένων καταλυτών Pd [230] παρατήρησαν ότι η διάσπαση του CO₂ πραγματοποιείται σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες και δεν είναι δυνατή στην επιφάνεια του καταλύτη που είναι ελεύθερη από προσροφημένο υδρογόνο, ενώ η ρόφηση του CO₂ στα σωματίδια του Pd μπορεί να πραγματοποιηθεί και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επίσης, οι Solymosi et al. [232,233] υποστήριξαν με μελέτη της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης σε καταλύτες βασισμένους σε διάφορα μέταλλα (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru) τον ίδιο ακριβώς μηχανισμό. Εκτός από την παρατήρηση ότι το ροφημένο υδρογόνο, αλλά και τα είδη CH_x που προέρχονται από την διάσπαση του CH₄ πάνω στα σωματίδια του μεταλλικού καταλύτη, βοηθούν στην αντίδραση διάσπασης του CO₂, υποστήριξαν και ότι και τα ροφημένα άτομα οξυγόνου, τα οποία προέρχονται από την διάσπαση του CO₂, ενισχύουν την διάσπαση του CH₄. Οι κύριες αντιδράσεις που περιγράφουν τον μηχανισμό που πρότειναν οι Rostrup-Nielsen et al. [206], οι Erdohelyi et al.[230,231] και οι Solymosi et al. [232,233] είναι οι ακόλουθες:





Ο άνθρακας που σχηματίζεται από την διάσπαση του CH₄ είναι πιθανόν να αντιδράσει είτε με το CO₂ είτε με το H₂O σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις [225,230,231]:

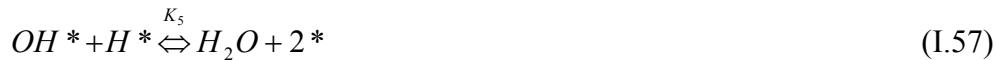


Επίσης, άνθρακας είναι πιθανόν να σχηματίζεται και μέσω της πραγματοποίησης των ακόλουθων αντιδράσεων [206,225]:



Στον ίδια ουσιαστικά λογική με τον προηγούμενο μηχανισμό στηρίχτηκαν και οι Horiuci et al. [220,234], οι οποίοι μελέτησαν καταλυτικά υλικά βασισμένα σε Ni και της μορφής MoS₂ και WS₂. Ο μηχανισμός για την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου που πρότειναν περικλείει τρία βασικά βήματα. Στο πρώτο βήμα διασπάται το μεθάνιο σε υδρογονανθρακικά είδη και στο δεύτερο βήμα πραγματοποιείται η διάσπαση του CO₂ σε ροφημένα άτομα οξυγόνου. Τέλος, λαμβάνει χώρα μια επιφανειακή αντίδραση μεταξύ των ροφημένων ειδών παράγοντας CO και H₂. Οι Bradford et al. [205,210,211] μελετώντας την αντίδραση του μεθανίου με το CO₂ πάνω σε καταλύτες βασισμένους σε Ni και Pt διατύπωσαν έναν μηχανισμό, σύμφωνα με τον οποίον πραγματοποιείται αρχικά η διάσπαση του CH₄ σε ροφημένα είδη CH_x. Το ροφημένο CO₂ οδηγεί στην παραγωγή επιφανειακών ομάδων OH μέσω της αντίδρασης υδρογόνωσης του CO₂, οι οποίες αντιδρούν με τα ροφημένα είδη CH_x και σχηματίζουν CH_xO, ως ενδιάμεσο προϊόν. Τα ενδιάμεσα είδη CH_xO διασπούνται στην συνέχεια σε H₂ και ροφημένο CO. Οι Bradford et al. [205,210] υποστήριξαν ότι οι αντιδράσεις διάσπασης του CH₄ και του CH_xO αποτελούν τα αργά και επομένως καθοριστικά βήματα στον μηχανισμό και στο κινητικό μοντέλο που ανέπτυξαν. Αναλυτικά, το δίκτυο των αντιδράσεων που εκφράζει τον μηχανισμό που πρότειναν είναι το εξής:





Ο παραπάνω μηχανισμός των Bradford et al. [205,211] αντιστοιχεί στην στοιχειομετρία της συνολικής αντίδρασης:



Τέλος, ένας εναλλακτικός και αρκετά πιο απλοϊκός μηχανισμός, σε σχέση με αυτούς που αναπτύχθηκαν παραπάνω και οι οποίοι ουσιαστικά ενστερνίζονται τις ίδιες βασικές αρχές, προτάθηκε από τους Mark et al. [235]. Οι ερευνητές αυτοί μελέτησαν την αναμόρφωση του μεθανίου από CO₂ πάνω σε καταλύτες Rh/Al₂O₃ και υποστήριξαν ότι λαμβάνει χώρα αρχικά η διασπαστική ρόφηση του CH₄ πάνω στα ενεργά κέντρα του μετάλλου και η παραγωγή ενεργού άνθρακα και ελεύθερου υδρογόνου, μέσω ενός αργού πρώτου βήματος καθοριστικού για τον ρυθμό της συνολικής αντίδρασης. Στην συνέχεια, σε ένα δεύτερο πιο γρήγορο βήμα αντιδρά στοιχειομετρικά το CO₂ με τον επιφανειακό άνθρακα και καταλήγει στην παραγωγή CO. Τον μηχανισμό αυτό συμπέραναν οι Mark et al. [235] και για καταλύτες βασισμένους σε Ru και Ir.

Όσον αφορά τώρα στην κινητική της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου, διάφοροι ερευνητές οι οποίοι ασχολήθηκαν με την μελέτη της εν λόγω αντίδρασης προσπάθησαν να διατυπώσουν κινητικές εκφράσεις/μοντέλα για αυτήν. Η πρώτη έκφραση του ρυθμού για την ξηρή αναμόρφωση ήταν τύπου Langmuir και διατυπώθηκε από τους Lewis et al., οι οποίοι μελέτησαν έναν καταλύτη της μορφής Cu/SiO₂, χωρίς όμως να δίνουν στοιχεία για τον μηχανισμό της αντίδρασης βάση του οποίου προέκυψε η προτεινόμενη κινητική τους έκφραση [205,210]. Σύμφωνα με αυτούς τους ερευνητές, ο ρυθμός της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$r = \frac{kP_{CH_4} (P_{CO_2} + P_{H_2O})}{\left[1 + 24(P_{CO_2} + P_{H_2O}) + 8P_{H_2}\right]^2} \quad (I.62).$$

Σε μια έκφραση ρυθμού βασισμένη σε Langmuir-Hinshelwood μοντέλο κατέληξαν και οι Zhang et al. [236], οι οποίοι εξέτασαν στηριγμένους καταλύτες βασισμένους σε Ni (Ni/Al₂O₃, Ni/CaO, Ni/CaO/Al₂O₃). Τα κινητικά τους πειράματα έλαβαν χώρα σε θερμοκρασίες 500-850°C και υποθέτοντας ότι το καθοριστικό βήμα

του ρυθμού της αντίδρασης είναι η διάσπαση του CH₄ κατέληξαν στην ακόλουθη διατύπωση για τον ρυθμό της συνολικής αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης:

$$r = \frac{aP_{CH_4} P_{CO_2}^2}{(P_{CO_2} + bP_{CO_2}^2 + cP_{CH_4})^2} \quad (\text{I.63}),$$

όπου a, b και c είναι κινητικές σταθερές και κινητικές ισορροπίας.

Κινητικό μοντέλο για την αντίδραση της αναμόρφωσης του CH₄ από CO₂ ανέπτυξαν και οι Bradford et al. [205,210] με βάση τον μηχανισμό που πρότειναν και υποθέτοντας ότι το πιο ‘πλούσιο’ ενδιάμεσο προϊόν είναι το CH_xO. Η γενική έκφραση για τον ρυθμό αντίδρασης/κατανάλωσης του μεθανίου στην οποία κατέληξαν έχει την ακόλουθη μορφή:

$$r_{CH_4} = \frac{\hat{k}_1 P_{CH_4} P_{CO_2}}{\frac{\hat{k}_{-1} \bar{K}}{\hat{k}_7} P_{CO} P_{H_2}^{(4-x)/2} + \left(1 + \frac{\hat{k}_1}{\hat{k}_7} P_{CH_4}\right) P_{CO_2}} \quad (\text{I.64}),$$

όπου $\hat{k}_i = k_i L$, L είναι ο συνολικός αριθμός των ενεργών κέντρων και \bar{K} είναι η συνολική σταθερά ισορροπίας.

Τέλος, πιο πρόσφατα οι Verykios et al. [237,238] μελετώντας καταλύτες βασισμένους σε Ni (Ni/La₂O₃, Ni/γ-Al₂O₃, NiCaO), ανέπτυξαν έναν μηχανισμό για την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου πάνω σε καταλύτες Ni/La₂O₃ και παρουσίασαν τον ακόλουθο ρυθμό για την μετατροπή του μεθανίου:

$$r_{CH_4} = \frac{aP_{CH_4} P_{CO_2}}{bP_{CH_4} P_{CO_2} + cP_{CH_4} + dP_{CO}} \quad (\text{I.65}),$$

όπου a, b, c και d είναι κινητικές σταθερές και κινητικές ισορροπίας.

I.2.6.2. Σχηματισμός και εναπόθεση άνθρακα κατά την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου

Το κύριο πρόβλημα που αντιμετωπίζεται κατά την πραγματοποίηση της αναμόρφωσης του μεθανίου από CO₂ είναι αναμφισβήτητα η πιθανότητα απενεργοποίησης του εφαρμοζόμενου καταλύτη. Η απενεργοποίηση του καταλύτη μπορεί να οφείλεται είτε στην σύντηξη των μεταλλικών σωματιδίων του, είτε στην εναπόθεση ανθρακικών ειδών στην επιφάνειά του, τα οποία φράζουν τις μεταλλικές επιφανειακές περιοχές και λειτουργούν ως απενεργοποιητές όταν βρίσκονται στην γραφιτική τους μορφή. Η κύρια βέβαια αιτία για την απενεργοποίηση του καταλύτη θεωρείται συνήθως η εναπόθεση άνθρακα (γραφιτικού), ενώ ο κίνδυνος σχηματισμού

άνθρακα είναι μεγαλύτερος στην ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου από ότι στις υπόλοιπες μορφές αναμόρφωσης. Ειδικά όσον αφορά στην εφαρμογή της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου στις συμβατικές κυψελίδες καυσίμου, ο σχηματισμός και η εναπόθεση γραφιτικού άνθρακα απενεργοποιεί το ανοδικό ηλεκτρόδιο και δυσχεραίνει σημαντικά την λειτουργία του κελιού.

Ο σχηματισμός μη δραστικού άνθρακα οφείλεται, όπως έχει ήδη αναφερθεί, στην αντίδραση Boudouard (I.28) και στην αντίδραση της αποσύνθεσης του μεθανίου (I.29). Όταν ο ρυθμός σχηματισμού άνθρακα είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό αεριοποίησης του άνθρακα (αντίδραση (I.30)), τότε άνθρακας συσσωρεύεται στην επιφάνεια των καταλυτών, προκαλώντας την απενεργοποίηση τους [174]. Γενικά όταν παρουσιάζεται εναπόθεση άνθρακα, ο λόγος H₂/CO αναμένεται να είναι μεγαλύτερος της μονάδας, αλλά από την άλλη ο σχηματισμός νερού και η εμφάνιση της RWGS προς παραγωγή νερού, προκαλούν σημαντική μείωση αυτού του λόγου και έτσι συνολικά η ολική αντίδραση καταλήγει στην ξηρή αναμόρφωση [228]. Η αντίδραση (I.28) αναμένεται να ευνοείται σε σχετικά πιο χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις, ενώ η αντίδραση (I.29) σε πιο υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλές πιέσεις. Έχει, επίσης, διαπιστωθεί ότι γενικά ο σχηματισμός του άνθρακα ευνοείται σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες πραγματοποίησης της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης, ενώ σε πιο υψηλές θερμοκρασίες μειώνεται το ποσοστό του σχηματιζόμενου άνθρακα [224,239]. Οι Richardson et al. [224] μελέτησαν την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου σε καταλύτες βασισμένους σε Ru και Rh και σε θερμοκρασιακό διάστημα 600-800°C και παρατήρησαν ότι η απενεργοποίηση των καταλυτών μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Αυτή η παρατήρηση οδηγεί το συμπέρασμα ότι η εναπόθεση άνθρακα πραγματοποιείται κυρίως μέσω της αντίδρασης Boudouard. Η αντίδραση Boudouard θεωρήθηκε ως η κύρια συνεισφορά για τον σχηματισμό άνθρακα και την απενεργοποίηση ενισχυμένων καταλυτών βασισμένων σε Ni και από τους Swaan et al. [240]. Παράλληλα, οι Tsipouriari et al. [241] σε μελέτη του καταλύτη Rh/ γ -Al₂O₃ ισχυρίστηκαν ότι ο άνθρακας που σχηματίζεται προέρχεται κυρίως από την αντίδραση του CO₂. Από την άλλη πλευρά, οι Wang et al. [227] μελετώντας το φαινόμενο εναπόθεσης άνθρακα κατά την αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου πάνω σε καταλύτη της μορφής Ni/ γ -Al₂O₃ υποστήριξαν ότι η αντίδραση αποσύνθεσης του μεθανίου είναι η κύρια υπεύθυνη για τον σχηματισμό άνθρακα. Συγκεκριμένα, διαπίστωσαν ότι σε θερμοκρασίες <600°C κυριαρχεί η αποσύνθεση του μεθανίου στον σχηματισμό άνθρακα, ενώ σε θερμοκρασίες 600-700°C συνεισφέρουν και οι δύο αντιδράσεις (I.28) και (I.29) στην δημιουργία του, αφού συμμετέχει μερικώς και η αντίδραση Boudouard. Επίσης, οι Rostrup-Nielsen et al. [206] έδειξαν ότι σε καταλύτες Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, και Pt ενισχυμένους με MgO εξεταζόμενους υπό συνθήκες ξηρής αναμόρφωσης η εμφάνιση του άνθρακα προέρχεται κυρίως από το μεθάνιο. Βέβαια, ο σχηματισμός και η εμφάνιση του μη δραστικού άνθρακα κατά την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου φαίνεται τελικά να οφείλεται στην αμοιβαία συνεισφορά και των δύο ευθυνόμενων αντιδράσεων (I.28) και (I.29), ενώ η συμμετοχή της κάθε μιας αντίδρασης στο

φατνόμενο εναπόθεσης άνθρακα εξαρτάται από τις συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται η αντίδραση αναμόρφωσης, αλλά και από την φύση του χρησιμοποιούμενου καταλύτη [205]. Ακόμα, θα πρέπει να σημειωθεί ότι άνθρακας είναι πιθανόν να σχηματιστεί σε ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος. Ακόμα και σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, που συνήθως αναμένεται η εμφάνισή του σε μικρότερες ποσότητες από ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες, ο σχηματισμός του άνθρακα μπορεί να είναι φανερός και υπολογίσιμος [154].

Γενικά, κατά την αντίδραση της αναμόρφωσης του μεθανίου από CO₂ είναι πιθανόν να εμφανιστεί άνθρακας υπό διάφορες μορφές, αλλά ο γραφιτικός άνθρακας είναι ουσιαστικά αυτός που δημιουργεί τα βασικά προβλήματα απενεργοποίησης του καταλύτη. Ο γραφιτικός άνθρακας κάνει την εμφάνισή του σε όλες τις διεργασίες αναμόρφωσης, κυρίως λόγω των σχετικά υψηλών θερμοκρασιών πραγματοποίησής τους, και είναι δυστυχώς αρκετά δύσκολο να απομακρυνθεί από την επιφάνεια του καταλύτη με τρόπους άλλους εκτός από την οξείδωση [242]. Οι Triantafyllopoulos et al. [243] μελέτησαν πάνω σε καταλύτες Ni/YSZ τα είδη άνθρακα που σχηματίζονται κατά την θερμοδυναμική διασπαστική ρόφηση του μεθανίου με την μέθοδο της θερμοπρογραμματιζόμενης αντίδρασης των ροφημένων ειδών με H₂ και O₂ και διαπίστωσαν την εναπόθεση τριών ειδών άνθρακα. Σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες εμφανίστηκαν δραστικά ανθρακικά είδη υπό τη μορφή καρβιδικού άνθρακα (C_c), ο οποίος εύκολα ανάγεται με H₂ σε θερμοκρασίες <327°C, ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες παράγει CO₂ κατά την οξείδωσή του με O₂. Διαπίστωσαν, επίσης, την δημιουργία ροφημένου άνθρακα (C_a), σε θερμοδυναμική ισορροπία με ροφημένα είδη άνθρακα CH_x, ο οποίος αντιδρά με H₂ και O₂ πάνω από τους 327°C και ως και 530°C και αποτελεί το ενδιάμεσο είδος για την παρασκευή των γραφιτικών ειδών μέσω της αντίδρασης:

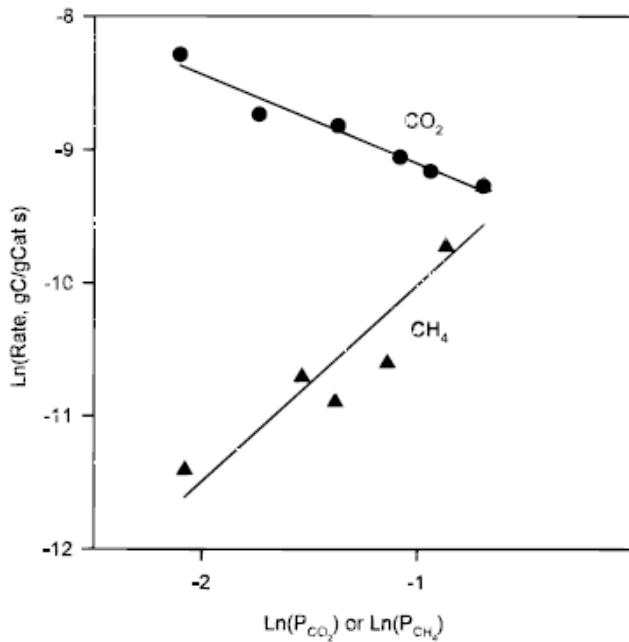


Τέλος, παρατήρησαν τον σχηματισμό γραφιτικού άνθρακα (C_g) σε θερμοκρασίες >427°C, ο οποίος δεν παρουσίασε καθόλου δραστικότητα κατά την αναγωγή του με H₂ ως προς τον σχηματισμό μεθανίου και απομακρύνεται με οξυγόνο σε θερμοκρασίες >530°C. Η δημιουργία του γραφιτικού άνθρακα εξαρτάται άμεσα από τον σχηματισμό του ροφημένου άνθρακα, ο οποίος βασίζεται στον ρυθμό διάσπασης των υδρογονομένων ανθρακικών ειδών CH_x [243-244].

Οι καταλύτες βασισμένοι σε ευγενή μέταλλα εμφανίζονται πιο ανθεκτικοί στην εναπόθεση άνθρακα σε σχέση με τους καταλύτες Ni όταν χρησιμοποιούνται υπό συνθήκες ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Οι Rostrup-Nielsen et al. [206] παρατήρησαν ότι δεν σχηματίστηκε καθόλου άνθρακας σε καταλύτες βασισμένους σε Ru και Rh, ενώ ο καταλύτης νικελίου εμφάνισε τον μεγαλύτερο ρυθμό σχηματισμού άνθρακα από όλα τα εξεταζόμενα μέταλλα. Επίσης, στους καταλύτες των Ir και Pt διαπιστώθηκε δημιουργία άνθρακα με σχετικά αργό ρυθμό και σε θερμοκρασίες >750°C, ενώ πιο γρήγορα πραγματοποιήθηκε ο σχηματισμός άνθρακα στον καταλύτη Pd (>600°C). Σε παρόμοια αποτελέσματα κατέληξαν και οι Rezaei et al. [213] οι

οποίοι μελέτησαν και αυτοί στηριγμένα ευγενή μέταλλα Pt, Pd, Rh, Ru και Ir. Διαπίστωσαν και αυτοί την πιο γρήγορη απενεργοποίηση και μικρότερη σταθερότητα για τον καταλύτη Pd, ενώ οι καταλύτες Ru και Rh εμφάνισαν τα καλύτερα χαρακτηριστικά και την μεγαλύτερη αντίσταση στην δημιουργία μη δραστικού άνθρακα. Οι Richardson et al. [224] μελέτησαν τον στηριγμένο καταλύτη Rh/ γ -Al₂O₃, ο οποίος δεν εμφάνισε καθόλου εναπόθεση άνθρακα σε θερμοκρασιακό εύρος 600-800°C. Μεγάλη αντίσταση στην εναπόθεση άνθρακα σημειώθηκε και σε στηριγμένο καταλύτη Ru με TiO₂, ο οποίος ερευνήθηκε από τους Nagaoka et al. [245], ενώ η χρήση του TiO₂ συνέβαλε στην μείωση της ποσότητας του σχηματιζόμενου άνθρακα και σε καταλύτη βασισμένο σε Pt [211]. Οι Mattos et al. [202] οι οποίοι χρησιμοποίησαν διάφορους στηριγμένους καταλύτες Pt διαπίστωσαν ότι ο καταλύτης Pt/Al₂O₃ απενεργοποίηθηκε πολύ γρήγορα λόγω εναπόθεσης άνθρακα και ότι οι καταλύτες Pt ενισχυμένοι με ZrO₂ και με Ce-ZrO₂ είχαν πολύ πιο σταθερή συμπεριφορά, αλλά και υψηλότερη ενεργότητα. Τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά στον σχηματισμό άνθρακα προέκυψαν για τον προωθημένο με δημήτρια καταλύτη Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂. Επίσης, οι Erdohelyi et al. [230,231] κατά την μελέτη καταλυτών Rh και Pd στηριγμένων με TiO₂, Al₂O₃, SiO₂ και MgO διαπίστωσαν πολύ μικρή ποσότητα ή και καθόλου εναποτεθειμένο άνθρακα. Πολύ καλή συμπεριφορά ως προς την δημιουργία άνθρακα επέδειξαν και οι καταλύτες Ru και Ir ενισχυμένοι με Eu₂O₃ μετά από εκτεταμένη χρήση υπό συνθήκες αντίδρασης και με διάφορες συστάσεις ως προς τα χρησιμοποιούμενα μέταλλα [246].

Παρά, όμως, τα εξαίρετα χαρακτηριστικά που επιδεικνύουν τα ευγενή μέταλλα ως καταλύτες και τα καλά αποτελέσματα που απορρέουν από την εφαρμογή τους στην διεργασία της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου, το μεγάλο ενδιαφέρον εστιάζεται στην ανάπτυξη καταλυτών βασισμένων σε Ni, οι οποίοι θα πρέπει να εμφανίζονται ανθεκτικοί στο φαινόμενο εναπόθεσης άνθρακα. Γενικά, συνήθως οι καταλύτες Ni στηριγμένοι σε φορείς SiO₂, ZrO₂, CeO₂, YDC, γ -Al₂O₃, Al₂O₃ παρουσιάζουν προβλήματα απενεργοποίησης λόγω εναπόθεσης άνθρακα, ενώ μικρότερες ταχύτητες σχηματισμού C παρουσιάζουν οι καταλύτες που στηρίζονται στους φορείς MnO, MgO, La₂O₃. Οι Gadalla et al. [247] μελέτησαν διάφορους καταλύτες βασισμένους στο Ni και διαπίστωσαν ότι όταν οι λόγοι CO₂/CH₄ είναι μεγαλύτεροι από 2/1 και η θερμοκρασία αντίδρασης στους 940°C δεν εμφανίζεται εναπόθεση άνθρακα, κάτι που επιβεβαιώθηκε και από τους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς τους. Το γεγονός ότι η αναλογία των CO₂/CH₄ επηρεάζει την δημιουργία άνθρακα παρατήρησαν και οι Wang et al. [227], οι οποίοι εφαρμόζοντας λόγο CO₂/CH₄>1 πάνω σε καταλύτη Ni/ γ -Al₂O₃ είδαν να παράγεται λιγότερη ποσότητα άνθρακα. Παρατήρησαν ότι αυξάνοντας την συγκέντρωση του μεθανίου αυξάνει και ο εναποτεθειμένος άνθρακας, ενώ αυξάνοντας το διοξείδιο του άνθρακα η ποσότητα του άνθρακα μειώνεται. Αυτή η παρατήρηση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το CO₂ στην τροφοδοσία εμποδίζει την εναπόθεση άνθρακα και στο Σχήμα I.19 [227] εμφανίζεται η εξάρτηση του ρυθμού σχηματισμού άνθρακα από την μερική πίεση των CO₂ και CH₄.



Σχήμα I.19: Σχέση μεταξύ του ρυθμού σχηματισμού μη δραστικού άνθρακα και της μερικής πίεσης των αντιδρώντων CO_2 και CH_4 [227].

Επίσης, οι Chen et al. [248] διαπίστωσαν ότι η εναπόθεση άνθρακα συνδέεται και με την δομή και την μορφολογία του καταλύτη. Μελετώντας τον καταλύτη Ni/Al_2O_3 συμπέραναν ότι η εναπόθεση άνθρακα περιορίζόταν σημαντικά όταν κατά την προετοιμασία και προεπεξεργασία του καταλύτη σχηματιζόταν $NiAl_2O_4$ στην δομή του Ni/Al_2O_3 . Παράλληλα, σημαντικό ρόλο στην αντιμετώπιση του σχηματισμού μη δραστικού άνθρακα παίζει και η χρήση του κατάλληλου φορέα στο Ni και έχουν εκτενώς μελετηθεί καταλύτες βασισμένοι σε Ni/Al_2O_3 για να ερευνηθεί η αποτελεσματικότητα διαφόρων προωθητών στην καταπολέμηση της εναπόθεσης άνθρακα. Οι Horiuchi et al. [220] υποστήριξαν ότι η προσθήκη βασικών μεταλλικών οξειδίων (με ισχυρή Lewis βασικότητα), όπως CaO , MgO , Na_2O και K_2O , σε καταλύτες Ni/Al_2O_3 μπορεί να επιφέρει σημαντική μείωση ή και εξάλειψη της εμφάνισης άνθρακα, μέσω της αύξησης της ποσότητας του ροφημένου CO_2 . Την λιγότερη εναπόθεση άνθρακα παρατήρησαν στην περίπτωση προσθήκης CaO στον Ni/Al_2O_3 . Επιπλέον εξέτασαν και την σχέση της ποσότητας εναποτεθειμένου άνθρακα με την σύσταση των μεταλλικών οξειδίων στους καταλύτες Ni/Al_2O_3 και διαπίστωσαν ότι η ποσότητα του σχηματιζόμενου άνθρακα μειωνόταν με την αύξηση της ποσότητας των μεταλλικών οξειδίων.

Βέβαια, το συμπέρασμά τους για σημαντική μείωση της εμφάνισης άνθρακα με την χρήση αυτών των μεταλλικών οξειδίων δεν επιβεβαιώθηκε πλήρως από τους Zhang et al. [236], οι οποίοι παρατήρησαν ότι κατά την προσθήκη CaO σε καταλύτη $Ni/\gamma-Al_2O_3$ εμφανίστηκε αξιοσημείωτη ποσότητα εναποτεθειμένου μη δραστικού

άνθρακα, παρόλο που βελτιώθηκε η καταλυτική σταθερότητα και αυξήθηκε ο ρυθμός της αντίδρασης. Καταλύτη της μορφής Ni/CaO-Al₂O₃ εξέτασαν και οι Lemonidou et al. [209] συμπεραίνοντας ότι ο καταλύτης αυτός επιδεικνύει πολύ σταθερή συμπεριφορά κατά την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης. Παρόλο που εναποτέθηκε ποσότητα άνθρακα στον καταλύτη, η καταλυτική ενεργότητά του δεν μειώθηκε, υποδηλώνοντας ότι μέρος αυτού του άνθρακα είναι δραστικό υπό τις συνθήκες της αντίδρασης, ενώ στην σταθερότητα του καταλύτη συμβάλλει και η αναγωγή του NiAl₂O₄. Επίσης, οι Rostrup-Nielsen et al. [206] παρατήρησαν σημαντική εναπόθεση άνθρακα σε καταλύτες Ni/MgO και Ni/MgAl₂O₄, ενώ ο καταλύτης Ni/MgO επέδειξε ανθεκτικότητα σε μη δραστικό άνθρακα όταν υπέστη μερική εκλεκτική δηλητηρίαση από θείο. Η προσθήκη ενώσεων του θείου στους καταλύτες Ni μειώνει την δημιουργία μη δραστικού άνθρακα, μειώνοντας όμως παράλληλα και την δραστικότητά τους. Από την άλλη πλευρά, οι Guo et al. [157,249] ανέφεραν πολύ μικρότερες ποσότητες εναποτεθειμένου άνθρακα πάνω σε καταλύτη Ni/MgAl₂O₄ σε σχέση με αυτές που ανιχνεύονται στον Ni/γ-Al₂O₃ και πρότειναν αυτόν τον καταλύτη ως ανθεκτικό στον άνθρακα και με υψηλή σταθερότητα. Παράλληλα, οι Hu et al. [250] βρήκαν τον καταλύτη στερεού διαλύματος NiO/MgO εξαιρετικά σταθερό και χωρίς καθόλου εναπόθεση άνθρακα.

Οι Seok et al. [217] μελέτησαν διάφορους καταλύτες βασισμένους σε νικέλιο και χρησιμοποίησαν διάφορους ενισχυτές για να μειώσουν την εναπόθεση μη δραστικού άνθρακα. Οι καταλύτες Ni/Al₂O₃, Ni/ZrO₂, Ni/CeO₂ επέδειξαν υψηλή ενεργότητα αλλά και μεγάλες ποσότητες σχηματισμού άνθρακα. Σταδιακή μείωση της ενεργότητας επέδειξαν και οι καταλύτες Ni/La₂O₃ και Ni/MnO, στους οποίους όμως παρατηρήθηκαν μικρότερες ποσότητες άνθρακα σε σχέση με τους Ni/Al₂O₃, Ni/ZrO₂, Ni/CeO₂. Η προσθήκη MnO στον καταλύτη Ni/γ-Al₂O₃ μείωσε δραστικά την ποσότητα εναποτεθειμένου άνθρακα και επέδωσε πολύ καλή σταθερότητα στον καταλύτη. Επίσης, το υλικό 5wt%Ni/10wt%MnO/γ-Al₂O₃ έδειξε καλύτερη σταθερότητα και παρόμοια ενεργότητα με τον καταλύτη Ni_{0.03}Mg_{0.97}O, ο οποίος θεωρείται ένας από τους πιο σταθερούς καταλύτες για την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου αλλά παρόλα αυτά στα συγκεκριμένα πειράματα παρουσίασε αρκετή εναπόθεση άνθρακα. Ο καταλύτης Ni-MnO_x/MnAl₂O₄ εμφάνισε ακόμα πιο σταθερή καταλυτική ενεργότητα και απειροελάχιστη ποσότητα άνθρακα, ενώ το υλικό 3wt% Mn/ICI (ICI: εμπορικός Ni/Al₂O₃) επέδειξε καλή σταθερότητα, αλλά πολύ χαμηλή ενεργότητα. Τα καλύτερα αποτελέσματα στα πειράματα των Seok et al. [217] προέκυψαν όταν χρησιμοποίησαν προσθήκη Mn και γενικά οι πρωθημένοι με Mn καταλύτες Ni/Al₂O₃ και οι Ni_{0.03}Mg_{0.97}O εμφανίστηκαν οι πιο υποσχόμενοι για σταθερή ξηρή αναμόρφωση.

Οι Pompeo et al. [151] σύγκριναν την συμπεριφορά καταλυτών Ni στηριγμένων σε α-Al₂O₃, ZrO₂ και α-Al₂O₃-ZrO₂ και τα αποτελέσματά τους όσον αφορά στην απενεργοποίηση των καταλυτών έδειξαν ότι ο καταλύτης Ni/α-Al₂O₃-ZrO₂ είχε την υψηλότερη σταθερότητα, εξαιτίας της ισχυρής παρεμπόδισης της δημιουργίας άνθρακα που επιδείκνυε κατά την αντίδραση. Οι Swaan et al. [240] διαπίστωσαν απενεργοποίηση λόγω εναπόθεσης άνθρακα όλων των καταλυτών

Ni/SiO_2 , $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$, Ni/MgO , Ni/ZrO_2 , $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, Ni-K/SiO_2 και Ni-Cu/SiO_2 που εξέτασαν. Τα μεγαλύτερα ποσοστά απενεργοποίησης εμφάνισαν οι $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ και Ni-Cu/SiO_2 , ενώ πιο μέτρια ήταν η απενεργοποίηση των υπόλοιπων καταλυτών. Σε καταλύτες $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, Ni/TiO_2 και Ni/SiO_2 παρατήρησαν να εκδηλώνεται εναπόθεση άνθρακα και οι Ruckenstein et al. [251] και μάλιστα με την ακόλουθη σειρά όσον αφορά στις ποσότητες εναπόθεσης: $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni/SiO}_2 > \text{Ni/TiO}_2$. Επιπλέον, παρατήρησαν ότι οι καταλύτες που είχαν μεγαλύτερη συγκέντρωση Ni στην σύστασή τους επέδειξαν μεγαλύτερη εναπόθεση άνθρακα και πιο γρήγορη απώλεια της ενεργότητάς τους. Οι Zhang et al. [153,252] παρατήρησαν πολύ μικρό βαθμό απενεργοποίησης του καταλύτη $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ μετά από αρκετές ώρες έκθεσής του στο ρεύμα των αντιδρώντων CH_4 και CO_2 , παρόλο που εμφανίστηκε σημαντική εναπόθεση άνθρακα. Γενικά, ο καταλύτης $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ επέδειξε πολύ σταθερή συμπεριφορά.

Οι Lee et al. [253] πρόσθεσαν Cu σε διάφορες περιεκτικότητες σε 10wt% $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ και διαπίστωσαν ότι ελαχιστοποιήθηκε η εναπόθεση άνθρακα και αποτράπηκε η απενεργοποίηση του καταλύτη όταν η ποσότητα του Cu ήταν 1wt%. Αντίθετα, οι ποσότητες Cu πάνω από 5wt% οδήγησαν σε σχετικά γρήγορη απενεργοποίηση των καταλυτών και μάλιστα πιο γρήγορη και από τον μη προωθημένο καταλύτη $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$. Παρατηρώντας ότι στους καταλύτες με σύσταση Cu μεγαλύτερη από 5wt% σχηματίστηκαν πλούσια κράματα του Ni και του Cu , ενώ στον καταλύτη $\text{Cu(1\%)Ni/Al}_2\text{O}_3$ εμφανίστηκε μόνο κράμα Ni , συμπέραναν ότι η δημιουργία πλούσιου κράματος είναι αυτή που ενισχύει την ανάπτυξη του άνθρακα. Ακόμα, έχει εξεταστεί η επίδραση της προσθήκης K [254,255] σε καταλύτες Ni για την αντιμετώπιση του σχηματισμού άνθρακα. Οι Frusteri et al. [254] διαπίστωσαν ότι η προσθήκη K σε καταλύτη Ni/MgO βελτιώνει την αντίσταση στην δημιουργία μη δραστικού άνθρακα και στην εμφάνιση φαινομένων σύντηξης, ενώ οι Osaki et al. [255] ενισχύοντας καταλύτες $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ με K παρατήρησαν μείωση της δημιουργίας άνθρακα, αλλά παράλληλα και μείωση της ενεργότητας του καταλύτη στην αντίδραση αναμόρφωσης. Οι Jozwiak et al. [156] μελέτησαν διμεταλλικούς καταλύτες Ni-Rh ενισχυμένους με SiO_2 και βρήκαν ότι οι πλούσιοι σε Rh καταλύτες είναι ανθεκτικοί και αντιστέκονται στον σχηματισμό άνθρακα και στην απενεργοποίηση.

Όσον αφορά στην εφαρμογή της αντίδρασης εσωτερικής αναμόρφωσης του CH_4 από CO_2 στις κυψελίδες καυσίμου, είναι γεγονός ότι οι άνοδοι Ni (και κυρίως Ni/YSZ) που χρησιμοποιούνται συνήθως, αντιμετωπίζουν συχνά προβλήματα απενεργοποίησης λόγω εναπόθεσης γραφιτικού άνθρακα. Ο στόχος, λοιπόν, είναι η μείωση ή και πλήρη αποτροπή της εμφάνισης της εναπόθεσης άνθρακα στην άνοδο, η οποία δυσχεραίνει συνολικά την λειτουργία της κυψελίδας, μέσω της ανάπτυξης κατάλληλων καταλυτών Ni . Η δημιουργία μη δραστικού άνθρακα στα ανοδικά υλικά των SOFCs είναι δυνατόν να ελεγχθεί και να αντιμετωπιστεί με προσθήκη στους καταλύτες Ni μικρών ποσοτήτων κατάλληλων ενισχυτικών υλικών. Καταρχήν, έχει διαπιστωθεί ότι η χρήση του CeO_2 σε ανόδους Ni είναι δυνατόν να βελτιώσει την αντίσταση στην εναπόθεση άνθρακα, αφού η δημήτρια (CeO_2) εμφανίζεται ανθεκτική

στον άνθρακα και επιπλέον ικανή να τον οξειδώσει. Οι Wang et al. [256,257] μελετώντας την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου σε καταλύτες Ni/CeO₂ και Ni/CeO₂-Y₂O₃ διαπίστωσαν ότι η αντίσταση στην εναπόθεση άνθρακα μπορεί να ενισχυθεί σημαντικά από την χρήση του CeO₂. Επίσης, έχει παρατηρηθεί ότι και η ενσωμάτωση του CeO₂ σε καταλύτες Ni/ZrO₂ μπορεί να βελτιώσει την αντοχή και σταθερότητα αυτών των ανοδικών υλικών ως προς τον άνθρακα κατά τις διεργασίες αναμόρφωσης του μεθανίου στα SOFCs [258,259].

Ακόμα, με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων Mo στις ανόδους βασισμένες σε Ni μπορεί να επιτευχθεί η αντιμετώπιση του γραφιτικού άνθρακα. Οι καταλύτες βασισμένοι σε Mo [234,260] και οι καταλύτες Ni ενισχυμένοι με Mo [212,261] έχουν αποδειχθεί ικανοί να περιορίζουν σημαντικά την εναπόθεση άνθρακα κατά την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου. Αναμένεται, λοιπόν, η προσθήκη του Mo σε ανόδους βασισμένες σε Ni κελιών καυσίμου να επιφέρει ανάλογα αποτελέσματα και να συμβάλλει στην αναχαίτιση του φαινομένου. Πράγματι, οι Finnerty et al. [159] ανέφεραν ότι με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων Mo (<1%) σε ανόδους Ni/YSZ για την αντίδραση της αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό σε SOFCs, επιτεύχθηκε ουσιαστική μείωση στα επίπεδα του άνθρακα που εναποτέθηκαν στην άνοδο, σε σχέση με την ποσότητα του άνθρακα που σχηματίστηκε πάνω στον καταλύτη Ni/YSZ. Επίσης, οι Triantafyllopoulos et al. [243] επιβεβαίωσαν με πειράματά τους ότι η προσθήκη 1wt% Mo σε καταλύτες Ni/YSZ περιορίζει τον σχηματισμό ριφημένων γραφιτικών στρωμάτων άνθρακα. Η παρεμπόδιση της δημιουργίας άνθρακα μπορεί να οφείλεται είτε στο ίδιο το Mo, είτε στο γεγονός ότι το Mo ενισχύει την δραστικότητα του H₂ ως προς την υδρογόνωση των γραφιτικών ειδών άνθρακα για την παραγωγή CH₄ σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 530°C.

Ιδιαίτερα αποτελεσματική στην αντιμετώπιση και αναχαίτιση της δημιουργίας γραφιτικού άνθρακα φαίνεται να είναι και η προσθήκη μικρής ποσότητας Au στα ανοδικά υλικά νικελίου των SOFCs και ειδικά όταν χρησιμοποιούνται μίγματα καυσίμων με χαμηλή αναλογία οξειδωτικού/άνθρακα. Γενικά, ο χρυσός θεωρείται να αποτελεί ένα ισχυρό καταλύτη για ποικίλες αντιδράσεις, ενώ ο ρόλος του στα συστήματα κυψελίδων καυσίμου φαίνεται αρκετά υποσχόμενος [262]. Οι Besenbacher et al. [177] παρατήρησαν ότι ένα πολύ μικρό κλάσμα Au είναι αρκετό ώστε να αλλάξει τις επιφανειακές χημικές ιδιότητες του Ni και πρότειναν την προσθήκη μικρών ποσοτήτων Au (0.3%wt) σε βιομηχανικούς καταλύτες Ni/MgAl₂O₄ για χρήση στην καταλυτική αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό. Διαπίστωσαν ότι κατά την αναμόρφωση με ατμό οι ενισχυμένοι με Au καταλύτες δεν παράγουν ιδιαίτερη ποσότητα γραφίτη και επιτυγχάνουν σημαντική μείωση της δημιουργίας εναποτεθειμένου γραφιτικού άνθρακα. Επιπλέον, οι Triantafyllopoulos et al. [244] απέδειξαν ότι οι καταλύτες NiAu/YSZ αναμένονται να αποτελούν ηλεκτρόδια με υψηλή ανθεκτικότητα και αντοχή στον άνθρακα κατά την χρήση τους σε κυψελίδες καυσίμου. Παρατήρησαν ότι η προσθήκη μικρής ποσότητας Au ($\leq 1at\%$, ατομικός λόγος σε σχέση με Ni) σε καταλύτες Ni/YSZ παρουσιάζει έντονη ευεργετική επίδραση όσον αφορά στην παρεμπόδιση σχηματισμού γραφιτικού άνθρακα στην επιφάνεια του Ni. Ανέφεραν ότι η ποσότητα του γραφιτικού άνθρακα ο οποίος

ανιχνεύτηκε σε καταλύτη Ni ενισχυμένο με 0.2at% Au είναι ελάχιστη σε σχέση με την αντίστοιχη ποσότητα σε καταλύτη Ni/YSZ, ενισχύοντας έτσι την παρατήρηση τους για την θετική παρουσία του Au στην αντιμετώπιση του σχηματισμού γραφιτικού άνθρακα. Επίσης, συμπέραναν ότι η προσθήκη του Au αυξάνει και την δραστικότητά του για την οξείδωση από τα ενεργά είδη οξυγόνου, εκτός από το γεγονός ότι εμποδίζει την δημιουργία γραφίτη. Παράλληλα, μελετώντας και συγκρίνοντας δύο καταλύτες Ni/YSZ με διαφορετικές περιεκτικότητες σε Au (0.2at% και 1at%), είδαν ότι ο καταλύτης με την μεγαλύτερη ποσότητα Au (1at%) επιδεικνύει μεγαλύτερη ανοχή στην εναπόθεση γραφιτικού άνθρακα. Βέβαια, για την δημιουργία ενός βέλτιστου καταλύτη η ποσότητα του ενισχυτή (στην προκειμένη περίπτωση Au) θα πρέπει να είναι τέτοια ώστε να συνδυάζονται η παρεμπόδιση της δημιουργίας γραφιτικού άνθρακα, αλλά και η πραγματοποίηση της ενεργοποίησης του μεθανίου και των αντιδράσεων αναμόρφωσής του σε έναν ικανοποιητικό ρυθμό.

I.2.6.3. Στηριγμένοι καταλύτες Ni και αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου

Είναι προφανές ότι ένας καταλύτης εκτός από την ικανότητα αντίστασης στην δημιουργία και εναπόθεση γραφιτικού άνθρακα θα πρέπει να εμφανίζει και την κατάλληλη δραστικότητα για την επιτέλεση της επιθυμητής αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Τόσο τα ευγενή μέταλλα, όσο και τα μέταλλα Ni, Fe και Co έχουν αποδειχθεί ενεργά για την ξηρή αναμόρφωση και ειδικά τα ευγενή μέταλλα εμφανίσουν πολύ καλή ενεργότητα, εκλεκτικότητα και αντίσταση στην εναπόθεση γραφιτικού άνθρακα. Οι Rostrup-Nielsen et al. [185] μελετώντας διάφορους στηριγμένους καταλύτες Ni, Ru, Rh, Pd, Ir και Pt ως προς την ενεργότητά τους στην αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με CO₂ κατέληξαν στην ακόλουθη σειρά ενεργότητας: Ru>Rh>Ni>Ir>Pt>Pd, η οποία είναι παρόμοια με την σειρά ενεργότητας αυτών των καταλυτών κατά την αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό. Παρατήρησαν ότι η αντικατάσταση του ατμού με CO₂ οδήγησε σε πτώση της καταλυτικής ενεργότητας όλων των εξεταζόμενων καταλυτών, αλλά η πτώση αυτή ήταν μικρότερη στην περίπτωση του Ni σε σχέση με τους καταλύτες των ευγενών μετάλλων, μετριάζοντας έτσι την υπεροχή των Ru και Rh. Την ίδια ουσιαστικά σειρά καταλυτικής ενεργότητας Rh~Ru>Ir>Pt>Pd παρατήρησαν και οι Rezaei et al. [213], χωρίς να περιλαμβάνουν όμως στα πειράματά τους καταλύτες Ni. Το γεγονός ότι οι καταλύτες βασισμένοι σε Ni, Ru, Rh, Pd και Ir είναι αποτελεσματικοί για την παραγωγή αερίου σύνθεσης κατά την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου έχει αναφερθεί και από τους Vernon et al. [263]. Οι Vernon et al. [263] παρατήρησαν την πιο σταθερή συμπεριφορά για τους στηριγμένους καταλύτες Ru, Rh και Ir, ενώ οι καταλύτες Ni και Pd παρόλο που ήταν πολύ ενεργοί αρχικά, απενεργοποιήθηκαν γρήγορα λόγω εναπόθεσης άνθρακα, κάτι που δεν παρατηρήθηκε στους υπόλοιπους καταλύτες. Επίσης, οι Hou et al. [222] συνέκριναν την ενεργότητα στηριγμένων καταλυτών Ni, Co, Ru, Rh, Pt, Pd και Ir και παρατήρησαν ότι την υψηλότερη ενεργότητα εμφάνισαν αρχικά οι καταλύτες Ni και Co, οι οποίοι όμως παρουσίασαν σε μικρό χρονικό διάστημα και σοβαρά προβλήματα απενεργοποίησης. Η καταλυτική

ενεργότητα των Ru, Rh, Pt και Ir ήταν μικρότερη από αυτή του Ni, αλλά οι καταλύτες αυτοί επέδειξαν πολύ σταθερή συμπεριφορά και εξαιρετικές ικανότητες στην αντίσταση δημιουργίας μη δραστικού άνθρακα. Μεταξύ των καταλυτών που δεν εμφάνισαν εναπόθεση άνθρακα την υψηλότερη καταλυτική ενεργότητα επέδειξε ο στηριγμένος καταλύτης Rh. Ακόμα, οι Hei et al. [264] μελετώντας τις μεταλλικές επιφάνειες διαφόρων καταλυτών (Fe, Ni, Cu, Rh, Ru, Ir, Pd, Pt), κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο πιο κατάλληλος καταλύτης για την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου είναι ο καταλύτης Ru. Ο καταλύτης Rh επέδειξε ελαφρώς υψηλότερη ενεργότητα από τον καταλύτη Ru, αλλά παρόλα αυτά προτιμήθηκε ο καταλύτης Ru για οικονομικούς λόγους. Από τους καταλύτες μετάλλων μετάπτωσης την μεγαλύτερη ενεργότητα παρουσίασε αρχικά το μέταλλο Fe, αλλά οι Hei et al. [264] πρότειναν ως τον πιο κατάλληλο τον καταλύτη Ni, επειδή εμφανίζει μικρότερες πιθανότητες εναπόθεσης γραφίτη από ότι ο Fe.

Γενικά, η καλή συμπεριφορά των στηριγμένων σε διάφορους φορείς καταλυτών Ru [245,246,265,266] και Rh [207,224,226,231,235,241,266-270] στην ξηρή αναμόρφωση μεθανίου έχει μελετηθεί διεξοδικά, ενώ πολλοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί και με την μελέτη στηριγμένων καταλυτών Pt [154,202,211,232,239,266,271,272], Pd [230,235,263,266] και Ir [235,246,266]. Επίσης, έχει ερευνηθεί και η συμπεριφορά και ενεργότητα καταλυτών βασισμένων σε Fe [266,273,274], Co [266,274-278] και Cu [266]. Παρόλα αυτά, για λόγους που έχουν αναφερθεί και παραπάνω η έρευνα έχει επικεντρωθεί κυρίως στην ανάπτυξη καταλυτικών συστημάτων βασισμένων στο Ni για την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου. Οι καταλύτες Ni επιδεικνύουν γενικά πολύ καλή καταλυτική συμπεριφορά, με μόνο ανασταλτικό παράγοντα στην συνολικά πολλά υποσχόμενη δράση τους την πιθανή απενεργοποίησή τους λόγω εναπόθεσης μη δραστικού άνθρακα. Η καταλυτική ενεργότητα και η συνολική καταλυτική συμπεριφορά των στηριγμένων καταλυτών Ni επηρεάζεται σημαντικά από τους φορείς που χρησιμοποιούνται και σε κάποιες περιπτώσεις και από την μέθοδο παρασκευής των καταλυτών [279]. Για την ανάπτυξη, λοιπόν, καταλυτών Ni με όσο το δυνατόν βέλτιστη συμπεριφορά έχει δοκιμαστεί η χρήση διαφόρων φορέων και ενισχυτικών ουσιών (Πίνακας I.3).

Οι Swaan et al. [240] μελέτησαν στηριγμένους καταλύτες σε διάφορους φορείς και είδαν ότι οι καταλύτες Ni/SiO₂, Ni/ZrO₂, Ni/La₂O₃ και Ni-Cu/SiO₂ επέδειξαν παρόμοια ενεργότητα, ενώ την χειρότερη ενεργότητα εμφάνισαν οι Ni/MgO και Ni/TiO₂. Επίσης, ο καταλύτης Ni/Al₂O₃-SiO₂ παρουσίασε σχετικά χαμηλή ενεργότητα. Οι Ruckenstein et al. [251] ανέφεραν ότι μεταξύ των καταλυτών Ni/Al₂O₃, Ni/TiO₂ και Ni/SiO₂ (με Ni 13.6wt%) την υψηλότερη ενεργότητα είχε αρχικά ο Ni/Al₂O₃, αλλά απενεργοποιήθηκε γρήγορα λόγω δημιουργίας άνθρακα. Ο Ni/SiO₂ επέδειξε σχετικά υψηλή αρχική ενεργότητα, η οποία μειωνόταν αργά με τον χρόνο της αντίδρασης, ενώ ο Ni/TiO₂ είχε σχετικά χαμηλή ενεργότητα, η οποία μειώθηκε πιο γρήγορα από αυτή του Ni/SiO₂. Οι Gadalla et al. [247] εξέτασαν καταλύτες Ni στηριγμένους σε φορείς Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂, Al₂O₃-MgO και Al₂O₃-CaO και παρατήρησαν ότι η καταλυτική ενεργότητα, η εκλεκτικότητα, αλλά και η σταθερότητα των καταλυτών ήταν αρκετά διαφορετική ανάλογα με τον φορέα. Ο

καταλύτης Ni/Al₂O₃-SiO₂ απενεργοποιήθηκε πολύ γρήγορα και οι Ni/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃-MgO και Ni/Al₂O₃-CaO εμφάνισαν ικανοποιητικές και σχετικά υψηλές ενεργότητες. Την πιο σταθερή συμπεριφορά είχαν οι καταλύτες στηριγμένοι σε Al₂O₃-MgO και Al₂O₃-CaO.

Πίνακας I.3

Στηριγμένοι καταλύτες Ni που έχουν μελετηθεί για εφαρμογή στην ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου.

Στηριγμένος Καταλύτης Ni	Αναφορά
Ni/Al ₂ O ₃	151,153,157,164,217,219,222,227,236,237, 247,248,251,252,255,256,274,280-284
Ni/CaO-Al ₂ O ₃	209,220,236,247,252,283,285,286
Ni/MnO-Al ₂ O ₃	217,281
Ni/MgO-Al ₂ O ₃ και Ni/MgAl ₂ O ₄	157,220,223,247,249,287
Ni/Na ₂ O-Al ₂ O ₃	220
Ni/K ₂ O-Al ₂ O ₃	220,255,284
Ni-Cu/Al ₂ O ₃	253
Ni-Cr/Al ₂ O ₃	288
Ni-Mo/Al ₂ O ₃	212,261
Ni-Sn/Al ₂ O ₃	164,289
Ni-V/Al ₂ O ₃	290
Ni-Pb/Al ₂ O ₃	291
Ni-Al laponite	292
Ni/AAP(alumina-aluminum phosphate)	219
Ni/La ₂ O ₃	153,217,236-238,240,252
Ni/Al ₂ O ₃ -La ₂ O ₃	293,294
LaNiO ₃	295
LaNi _x Al _{1-x} O ₃	296
La ₂ NiO ₄ /Al ₂ O ₃	297
La _{1-x} Sr _x NiO ₃	123
La _{2-x} Sr _x NiO ₄	298
Ni/CaO	153,236,237,252
Ni/SiO ₂	210,240,251,266,274,299,300
Ni/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	240,247
Ni-K/SiO ₂	240
Ni-Pb/SiO ₂	291
Ni-Sb/SiO ₂	291
Ni-Bi/SiO ₂	291
Ni-Te/SiO ₂	291

Ni-Rh/SiO ₂	156
Ni-Ru/SiO ₂	301
Ni-Cu/SiO ₂	299,302
Ni-Li/SiO ₂	298
NiCo	221
Ni/TiO ₂	210,240,251,266
Ni-Co/TiO ₂	275
Ni/MgO	174,210,223,240,250,254
Ni-K/MgO	254
NiPt	303
Ni-olivine	304,305
Ni/ZrO ₂	183,214,217,218,306-308
Ni/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	151,280,309
Ni/La ₂ O ₃ -ZrO ₂	218,306
Ni/K ₂ O-ZrO ₂	218,306
Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	150,214,307,308
Ni/CeO ₂	214,217,218,228,256,306-308,310
Ni/Al ₂ O ₃ -CeO ₂	310,311
Ni-Pt/CeO ₂	312
Ni/YDC	256,257,313
Ni-Cr/YDC	288

Οι Chen et al. [248] μελέτησαν την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου με χρήση καταλυτών Ni/Al₂O₃ και παρατήρησαν ότι η θερμοκρασία επεξεργασίας του καταλύτη κατά την παρασκευή του επηρεάζει την ενεργότητα και σταθερότητά του κατά την αντίδραση. Η ενεργότητα των εξεταζόμενων καταλυτών παρουσιάστηκε μειωμένη σε χαμηλές θερμοκρασίες πραγματοποίησης της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης, όταν είχαν χρησιμοποιηθεί υψηλές θερμοκρασίες επεξεργασίας αυτών των καταλυτών. Αντίθετα, σε πιο υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης (800°C) η θερμοκρασία επεξεργασίας των καταλυτών δεν φάνηκε να επηρεάζει σημαντικά την ενεργότητα. Επίσης, οι Wang et al. [282] συνέκριναν την συμπεριφορά τριών καταλυτών Ni/γ-Al₂O₃ κατά την ξηρή αναμόρφωση μεθανίου χρησιμοποιώντας διαφορετικές πρόδρομες ενώσεις νικελίου για την παρασκευή τους. Συμπέραναν ότι η καταλυτική ενεργότητα και η σταθερότητά τους επηρεάστηκε από την χρήση διαφορετικών πρόδρομων ενώσεων Ni και συγκεκριμένα κατέληξαν στην ακόλουθη σειρά ενεργότητας ανάλογα με την χρησιμοποιούμενη πρόδρομη ένωση: Ni(NO₃)₂>NiCl₂>Ni(C₅H₇O₂)₂. Οι καταλύτες που παρασκευάστηκαν με χρήση του νιτρικού νικελίου ως πρώτη ύλη επέδειξαν την υψηλότερη ενεργότητα και σταθερότητα εξαιτίας των περισσοτέρων ενεργών κέντρων που σχηματίστηκαν στην επιφάνειά τους μετά την αναγωγή που υπέστησαν, ενώ κατά την αντίδραση

δημιουργήθηκαν περισσότερα ενεργά είδη άνθρακα καθώς και πιο σταθερά είδη Ni σε σχέση με τους υπόλοιπους καταλύτες.

Οι Zhang et al. [153,236,252] συγκρίνοντας την συμπεριφορά των καταλυτών Ni/La₂O₃, Ni/γ-Al₂O₃, Ni/CaO/γ-Al₂O₃ και Ni/CaO απέδειξαν την μοναδική καταλυτική συμπεριφορά του καταλύτη Ni/La₂O₃, ο οποίος εμφάνισε πολύ καλή σταθερότητα. Ο ρυθμός της αντίδρασης της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου παρατηρήθηκε να αυξάνει σημαντικά με την χρήση του καταλύτη Ni/La₂O₃ στις πρώτες 2-5h της αντίδρασης και στην συνέχεια διατηρήθηκε σταθερός για μεγάλο χρονικό διάστημα, φανερώνοντας την υπεροχή του καταλύτη αυτού σε σχέση με τους υπόλοιπους υπό μελέτη καταλύτες. Σε όλους τους εξεταζόμενους καταλύτες ήταν φανερή η συνεχής απενεργοποίηση με τον χρόνο της αντίδρασης, με μοναδική εξαίρεση τον καταλύτη Ni/La₂O₃.

Επίσης, οι Martinez et al. [293] εξέτασαν την επίδραση διαφόρων ποσοτήτων του La₂O₃ στον καταλύτη Ni/Al₂O₃. Ο καταλύτης Ni/La₂O₃-Al₂O₃ επέδειξε γενικά πολύ καλή συμπεριφορά, ενώ παρατήρησαν ότι όσο υψηλότερη ήταν η σύσταση του καταλύτη σε La₂O₃, τόσο μεγαλύτερη ήταν και η αρχική ενεργότητά του. Βέβαια, οι καταλύτες με το πιο υψηλό ποσοστό La₂O₃ (12wt%) μετά την αρχική αύξηση που επέδειξαν στις μετατροπές των CH₄ και CO₂, εμφάνισαν μείωση της ενεργότητάς τους και τελικά την καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά είχαν οι καταλύτες με ποσοστά 8wt% και 4wt% La₂O₃. Ακόμα, οι Martinez et al. [293] συμπέραναν ότι η προσθήκη ποσοτήτων του La₂O₃ μεγαλύτερων από 12wt% δεν ευνοεί την παρεμπόδιση της απενεργοποίησης του καταλύτη και της δημιουργίας άνθρακα, ενώ οι καταλύτες Ni/La₂O₃-Al₂O₃ με μικρές ποσότητες La₂O₃ (μέχρι 8wt%) δείχγουν υψηλή σταθερότητα, με σχετικά μικρή και αργή απενεργοποίηση. Την πολύ καλή συμπεριφορά ενός καταλύτη 5wt%Ni/5wt%La₂O₃/Al₂O₃ παρατήρησαν και οι Benito et al. [294] οι οποίοι χρησιμοποίησαν για την μελέτη της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου προσομοιωμένο μίγμα βιοαερίου. Ο καταλύτης 5wt%Ni/5wt%La₂O₃/Al₂O₃ επέδειξε ικανοποιητική ενεργότητα και σταθερότητα μετά από 40h υπό συνθήκες ισομοριακής τροφοδοσίας βιοαερίου (σύστασης CH₄/CO₂=1/1).

Η θετική επίδραση της προσθήκης του CaO στην καταλυτική συμπεριφορά καταλυτών Ni/Al₂O₃, η οποία παρατηρήθηκε από τους Zhang et al. [153,236,252], έχει επιβεβαιωθεί και από άλλους ερευνητές [π.χ. 209,220,283,285,286]. Συγκεκριμένα, οι Lemonidou et al. [209] είδαν ότι οι καταλύτες 5wt%Ni/CaO-Al₂O₃ ήταν πολλοί ενεργοί και πολλοί αποτελεσματικοί κατά την αναμόρφωση του CH₄ από CO₂, ενώ επιπλέον εμφάνισαν μεγάλη σταθερότητα για χρονική διάρκεια λειτουργίας 50h. Επίσης, οι Quincoces et al. [283] και οι Hou et al. [286] συμφώνησαν ότι η ενίσχυση των καταλυτών με CaO βελτίωσε την ενεργότητα και την σταθερότητά τους σε σύγκριση με τους μη ενισχυμένους καταλύτες Ni/Al₂O₃. Οι Hou et al. [286] κατέληξαν ότι η ενεργότητα του καταλύτη Ni/a-Al₂O₃ μεταβάλλεται ανάλογα με την ποσότητα του Ca η οποία προστίθεται και παρατήρησαν ότι προσθήκη μικρών ποσοτήτων Ca οδηγεί σε καταλύτες με καλή καταλυτική σταθερότητα και ενεργότητα.

Οι Seok et al. [217,281] μελέτησαν την επίδραση της προσθήκης MnO σε καταλύτες Ni/Al₂O₃ και τα πειραματικά τους αποτελέσματα οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η ενίσχυση των καταλυτών με Mn πράγματι βελτιώνει την σταθερότητά τους, ενώ επιδεικνύουν παράλληλα καλή ενεργότητα. Συγκρίνοντας τους καταλύτες Ni/ γ -Al₂O₃, Ni/MnO και Ni/MnO-Al₂O₃, παρατήρησαν ότι οι καταλύτες Ni/MnO-Al₂O₃ είχαν παρόμοια αρχική ενεργότητα με τον Ni/ γ -Al₂O₃ και επιπλέον αρκετά βελτιωμένη καταλυτική σταθερότητα. Εξετάζοντας διάφορες περιεκτικότητες MnO στους καταλύτες Ni/Al₂O₃ είδαν ότι η σταθερότητα βελτιωνόταν καθώς αυξάνει η συγκέντρωση του Mn. Βέβαια, υπάρχει ένα ανώτατο όριο φόρτισης Mn (10wt%) μέχρι το οποίο διατηρείται καλή σταθερότητα χωρίς να επιβαρύνεται η ενεργότητα, ενώ σε σχετικά υψηλή φόρτιση Mn (15wt%) η ενεργότητα μειώνεται αρκετά. Ακόμα, παρατήρησαν ότι η προσθήκη K₂O σε καταλύτες Ni/MnO/ γ -Al₂O₃ σταθεροποιεί επιπλέον την καταλυτική ενεργότητά τους, περιορίζοντας τον σχηματισμό μη δραστικού άνθρακα [217]. Από την άλλη πλευρά, οι Osaki et al. [255] βρήκαν ότι η προσθήκη K σε καταλύτες Ni/Al₂O₃ οδήγησε σε μείωση της ενεργότητας του καταλύτη, αλλά και σε μείωση της εναπόθεσης άνθρακα. Επίσης, οι Juan-Juan et al. [284] διαπίστωσαν ότι οι καταλύτες Ni/Al₂O₃ και NiK/Al₂O₃ είχαν παρόμοια ενεργότητα και σταθερότητα κατά την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης στους 700°C για 6h, παρατήρηση που υποδηλώνει ότι η προσθήκη καλίου δεν επέφερε ιδιαίτερες αλλαγές στην συμπεριφορά του καταλύτη. Βέβαια, η παρουσία του K φάνηκε να επιφέρει σημαντική μείωση στην ποσότητα εναποτεθειμένου άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη.

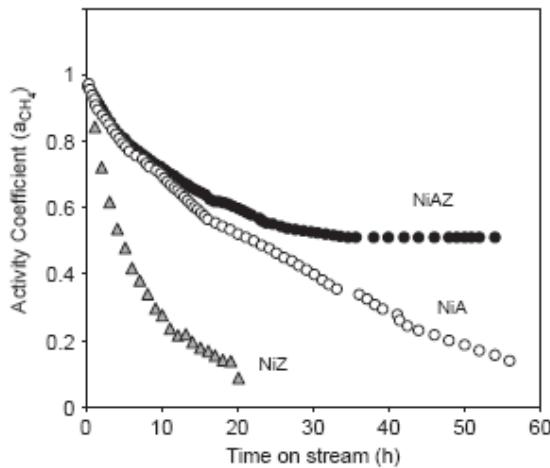
Καλοί καταλύτες για την αναμόρφωση του CH₄ από CO₂ θεωρούνται και οι ενισχυμένοι με Mg καταλύτες Ni [157,174,223,249,250,254,287]. Οι Djaidja et al. [223] υποστήριξαν ότι τόσο οι καταλύτες NiMg/Al όσο και οι Ni/MgO είναι κατάλληλοι για την εν λόγω αντίδραση αναμόρφωσης. Και οι δύο καταλύτες είναι εξαιρετικά ενεργοί ακόμα και σε σχετικά πιο χαμηλές θερμοκρασίες αντίδρασης ίσες με 700°C και επιδεικνύον πολύ χαμηλή εναπόθεση άνθρακα ακόμα και στις πιο υψηλές θερμοκρασίες αντίδρασης. Οι Hu et al. [250] βρήκαν ότι η βέλτιστη περιεκτικότητα του NiO σε έναν καταλύτη NiO/MgO θα πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 9.2-28.6wt%, ώστε οι καταλύτες αυτοί να είναι ισχυρά αποτελεσματικοί για την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης επιδεικνύοντας υψηλή σταθερότητα και εκλεκτικότητα. Οι Hou et al. [287] παρατήρησαν ότι οι καταλύτες NiMg/Al εμφανίζουν υψηλότερη ενεργότητα, μεγαλύτερη σταθερότητα και μικρότερο ρυθμό σχηματισμού άνθρακα από τους καταλύτες Ni/Al₂O₃ και Ni/MgO. Ο ρυθμός σχηματισμού άνθρακα μειωνόταν συνεχώς με την αύξηση της ποσότητας του Mg στον καταλύτη NiMg/Al και καθόλου άνθρακας δεν ανιχνεύτηκε όταν ο λόγος Mg/Al ήταν υψηλότερος από 4/6. Οι Guo et al. [157] μελέτησαν στηριγμένους καταλύτες Ni σε φορείς γ -Al₂O₃, MgO/Al₂O₃, MgAl₂O₄ και εξέτασαν την ενεργότητά τους στους 750°C. Όλοι οι καταλύτες επέδειξαν υψηλή ενεργότητα για την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου και ο λόγος των H₂/CO βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ 0.78 και 1.01. Βέβαια, σε πειράματα σταθερότητας όλοι οι καταλύτες εκτός του Ni/MgAl₂O₄ απενεργοποιήθηκαν με το πέρασμα του χρόνου. Ο καταλύτης

5wt%Ni/MgAl₂O₄ επέδειξε πολύ σταθερή συμπεριφορά για 55h χωρίς απενεργοποίηση, παρόλο που παρατηρήθηκε και σε αυτόν εναπόθεση άνθρακα, γεγονός που υποδηλώνει την ενεργή συμμετοχή του άνθρακα στην ξηρή αναμόρφωση.

Οι Lee et al. [253] παρατήρησαν ότι η προσθήκη 1wt% Cu σε καταλύτες Ni/Al₂O₃ ενισχύει την σταθερότητα και ενεργότητα και περιορίζει σημαντικά την εναπόθεση άνθρακα. Οταν, όμως, η περιεκτικότητα των καταλυτών CuNi/Al₂O₃ σε Cu είναι πάνω από 5wt%, τότε ο καταλύτης απενεργοποιείται πολύ πιο γρήγορα από τον μη προωθημένο Ni/Al₂O₃. Οι Hou et al. [289] θέλοντας να δουν την επίδραση της προσθήκης του Sn στην συμπεριφορά των καταλυτών Ni/α-Al₂O₃, κατέληξαν σε αποτελέσματα που εκφράζουν ότι η παρουσία του Sn περιορίζει σημαντικά την εναπόθεση άνθρακα, αλλά προκαλεί και σταδιακή μείωση της αρχικής ενεργότητας των καταλυτών μέχρι κάποιο σημείο, από το οποίο και μετά διατηρείται σταθερή.

Οι Bradford et al. [210] μελέτησαν την συμπεριφορά των στηριγμένων καταλυτών Ni σε φορείς TiO₂, MgO, SiO₂ και ενεργοποιημένο C κατά την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου και σημείωσαν την ακόλουθη σειρά ενεργότητας: Ni/TiO₂>Ni/C>Ni/SiO₂>Ni/MgO. Οι Pompeo et al. [299] συνέκριναν την συμπεριφορά μη ενισχυμένων και ενισχυμένων με Li καταλυτών Ni/SiO₂ και συμπέραναν ότι η προσθήκη του Li προκάλεσε μείωση της ενεργότητας. Παρόλα αυτά, ανέφεραν ότι ο καταλύτης Ni/0.1wt%Li-SiO₂ επέδειξε ικανοποιητική ειδική ενεργότητα, αρκετά καλή σταθερότητα και κυρίως μείωση στην εμφάνιση εναποτεθειμένου άνθρακα, ενώ και ο Ni/SiO₂ είχε γενικά καλή συμπεριφορά.

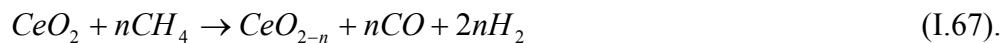
Οι Souza et al. [280] μελέτησαν καταλύτες Ni/Al₂O₃ και Ni/ZrO₂-Al₂O₃ και παρατήρησαν ότι η σταθερότητα του καταλύτη εξαρτάται σημαντικά από τον φορέα και από την ποσότητα του Ni. Είδαν ότι η μετατροπή αυξήθηκε με την αύξηση της ποσότητα του Ni στους καταλύτες στηριγμένους σε φορείς αλούμινας (Al₂O₃), ενώ η ενίσχυση με ZrO₂ δεν βελτίωσε την καταλυτική συμπεριφορά. Από την άλλη πλευρά, οι Li et al. [309] υποστήριξαν ότι η προσθήκη ZrO₂ σε καταλύτες Ni/Al₂O₃ ενισχύει την ενεργότητα και σταθερότητα του καταλύτη. Παρατήρησαν και αυτοί ότι η καταλυτική ενεργότητα του Ni/ZrO₂-Al₂O₃ αυξάνεται με την αύξηση της φόρτισης του μετάλλου και ειδικά ο καταλύτης 20wt%Ni/ZrO₂-Al₂O₃ επέδειξε εξαίρετη ενεργότητα και σταθερότητα σε σχέση με τον Ni/Al₂O₃. Επίσης, οι Pompeo et al. [151] ανέφεραν με βάση τα πειραματικά τους αποτελέσματα ότι ένας καταλύτης Ni/α-Al₂O₃ ενισχυμένος με 1wt%ZrO₂ εμφάνισε ελαφρώς υψηλότερες τιμές ενεργότητας από τον μη προωθημένο Ni/α-Al₂O₃ και καλύτερη σταθερότητα και μικρότερη εναπόθεση άνθρακα σε σύγκριση με τους καταλύτες Ni/α-Al₂O₃ και Ni/ZrO₂ (Σχήμα I.20). Ο Ni/ZrO₂ είχε την πιο μικρή ενεργότητα και την χειρότερη συμπεριφορά, ενώ ο Ni/α-Al₂O₃ παρουσίασε πιο ενισχυμένη και γρήγορη απενεργοποίηση από τον Ni/ZrO₂/α-Al₂O₃.



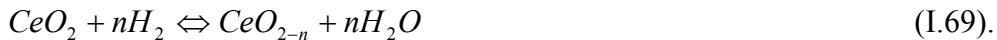
Σχήμα I.20: Αποτελέσματα της ενεργότητας συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης (τεστ απενεργοποίησης) για τους καταλύτες (○) $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, (●) $\text{Ni}/\text{ZrO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, (▲) Ni/ZrO_2 . Συνθήκες αντίδρασης: $T=700^\circ\text{C}$, $\text{N}_2/\text{CH}_4/\text{CO}_2=6/1/1$, $F=130\text{cm}^3/\text{min}$ [151].

Ακόμα, οι Rezaei et al. [218,306] εξέτασαν καταλύτες Ni/ZrO_2 και βρήκαν ότι ο καταλύτης 5wt% Ni/ZrO_2 εμφανίζει υψηλή ενεργότητα και σταθερότητα κατά την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου. Επιπλέον, παρατήρησαν ότι η προσθήκη βασικών προωθητών (CeO_2 , La_2O_3 , K_2O) σε στηριγμένους σε ZrO_2 καταλύτες νικελίου βελτιώνει σημαντικά την ενεργότητα και σταθερότητα των καταλυτών σε σχέση με τους μη προωθημένους καταλύτες. Ανέφεραν ότι πιθανόν αυτή η καλύτερη συμπεριφορά των προωθημένων καταλυτών να οφείλεται στο γεγονός ότι οι ενισχυτές και ειδικά οι CeO_2 και La_2O_3 οδηγούν σε αύξηση της θερμικής σταθερότητας και σε αύξηση της ειδικής επιφάνειας του καταλύτη. Παρά το γεγονός ότι παρατηρήθηκε εναπόθεση άνθρακα, δεν επηρεάστηκε καθόλου η ενεργότητα των εξεταζόμενων καταλυτών, υποδηλώνοντας ότι μέρος του σχηματιζόμενου άνθρακα ήταν ενεργό κατά την αναμόρφωση.

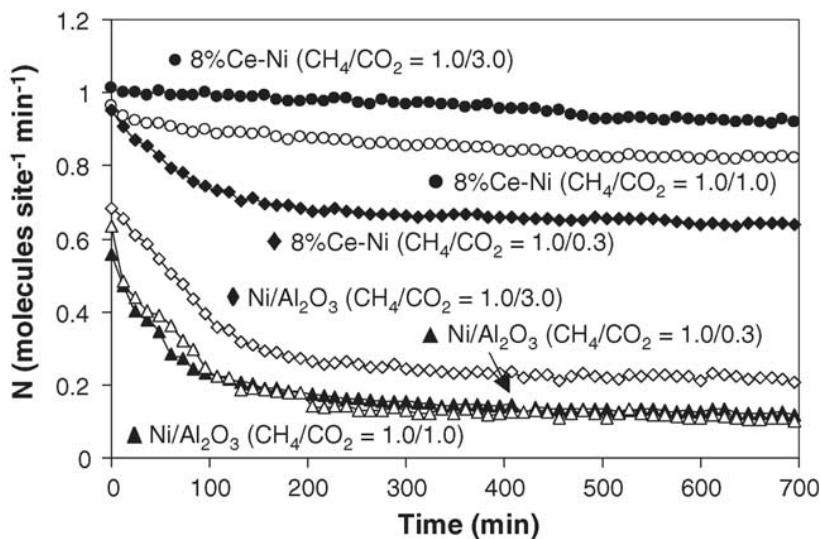
Γενικά, η χρήση υλικών βασισμένων στην δημητρία (CeO_2) στην καταλυτική αναμόρφωση του CH_4 από CO_2 , είτε στον ρόλο του φορέα είτε στου προωθητή, εμφανίζεται πολλά υποσχόμενη. Επίσης, το CeO_2 εμφανίζεται ως καλός προωθητής για την ξηρή αναμόρφωση σε ενδιάμεσες και σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες [310]. Η δημητρία (CeO_2) εμφανίζει την ικανότητα να αντιδρά με το CH_4 (αντίδραση αέριου-στερεού) και να παράγει αέριο σύνθεσης με λόγο H_2/CO ίσο με δύο και δημητρία στην ανηγμένη μορφή της, χωρίς να παράγει H_2O και CO_2 , σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση [171,229,314,315]:



Κατόπιν, στην περίπτωση της ξηρής αναμόρφωσης μεθανίου πάνω σε δημητρία, η ανηγμένη δημητρία CeO_{2-x} μπορεί να αντιδράσει με CO_2 και η CeO_2 με H_2 ως ακολούθως:



Οι Laosiripojana et al. [229,311] μελέτησαν την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου με χρήση τόσο καθαρής CeO_2 υψηλής ειδικής επιφάνειας [229], όσο και με χρήση ενισχυμένου με CeO_2 καταλύτη $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [311]. Όσον αφορά στην χρήση της καθαρής CeO_2 , κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι αποτελεί έναν καλό υποψήφιο καταλύτη για την συγκεκριμένη αντίδραση, κυρίως λόγω της έντονης αντίστασης που προβάλει στην απενεργοποίηση εξαιτίας του σχηματισμού άνθρακα [229]. Επίσης, πρότειναν τον προωθημένο με 8wt% CeO_2 καταλύτη $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ως κατάλληλο για την εν λόγω αντίδραση, αλλά και ως υποσχόμενο για χρήση σε εφαρμογές εσωτερικής αναμόρφωσης σε κυψελίδες καυσίμου. Ο καταλύτης $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (8wt% CeO_2) επέδειξε υψηλότερη ενεργότητα συγκρινόμενος με τον $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ και ήταν πιο ανθεκτικός στην απενεργοποίηση λόγω σχηματισμού άνθρακα (Σχήμα I.21).



Σχήμα I.21: Ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου για καταλύτες $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (8wt% CeO_2) στους 900°C και σε διάφορες τροφοδοσίες CH_4/CO_2 [311].

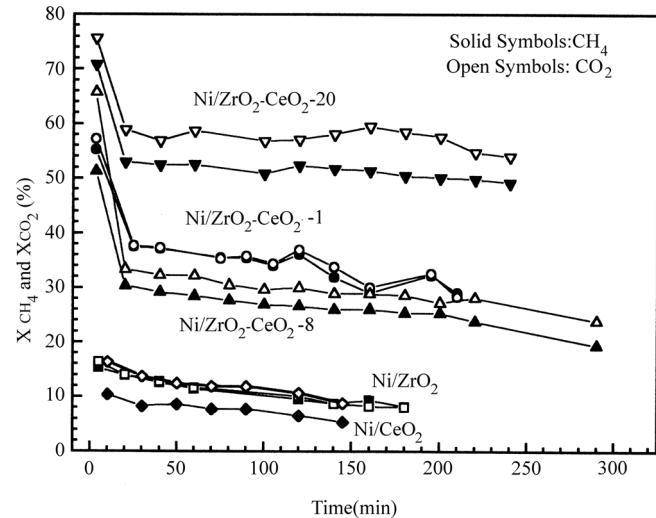
Οι Wang et al. [310] συνέκριναν καταλύτες Ni στηριγμένους σε φορείς $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 και $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ και διέκριναν την ανώτερη καταλυτική συμπεριφορά των καταλυτών $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ σε ένα ευρύ θερμοκρασιακό φάσμα ($500\text{-}800^\circ\text{C}$). Η προσθήκη του CeO_2 στον καταλύτη $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ αύξησε την καταλυτική μετατροπή,

την σταθερότητα και την αντίσταση στην εναπόθεση άνθρακα. Ο περιορισμός της εναπόθεσης άνθρακα οφείλεται στο γεγονός ότι η δημητρία ενίσχυσε την διασπορά του Ni και την δραστικότητα του εναποτεθειμένου άνθρακα. Οι καταλύτες Ni/CeO₂-Al₂O₃ με διάφορες συστάσεις ως προς την δημητρία έδειξαν σε όλες τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες υψηλότερες μετατροπές μεθανίου από τον καταλύτη Ni/γ-Al₂O₃ και καθόλου σημάδια απενεργοποίησης. Ο καταλύτης Ni/CeO₂ εμφάνισε ικανοποιητικές ενεργότητες σε θερμοκρασίες <600°C, οι οποίες αυξανόταν μέχρι τους 700°C, αλλά από την θερμοκρασία αυτή και μετά διατηρήθηκαν σταθερές και σχετικά χαμηλές σε σχέση με τους άλλους υπό μελέτη καταλύτες. Επιπλέον, το κύριο πρόβλημα που παρουσίασε ήταν η πολλή γρήγορη απενεργοποίηση που υπέστη και ο σημαντικά πιο υψηλός ρυθμός απενεργοποίησης από τον Ni/γ-Al₂O₃.

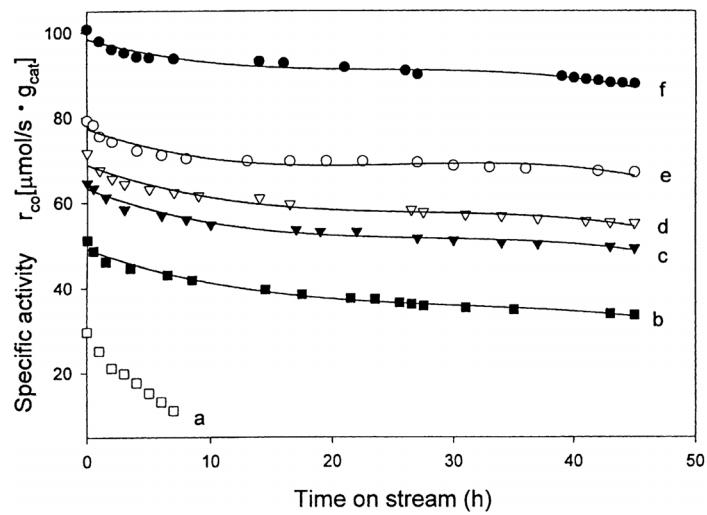
Οι Roh et al. [308] εξέτασαν τους καταλύτες Ni/CeO₂, Ni/ZrO₂ και Ni/Ce-ZrO₂ (κυβικής μορφής Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂). Ο καταλύτης Ni/ZrO₂ απενεργοποιήθηκε στο αρχικό στάδιο ακόμα της αντίδρασης λόγω σοβαρής δημιουργίας μη δραστικού άνθρακα, ενώ οι Ni/CeO₂ και Ni/Ce-ZrO₂ έδειξαν σχετικά υψηλή ενεργότητα και σταθερότητα. Ειδικά ο Ni/Ce-ZrO₂ εμφάνισε την πιο υψηλή καταλυτική ενεργότητα, η οποία και διατηρήθηκε χωρίς ιδιαίτερες απώλειες για μεγάλο χρονικό διάστημα (100h) πραγματοποίησης της αντίδρασης. Παράλληλα, οι Montoya et al. [214] συγκρίνοντας καταλύτες Ni/ZrO₂ ενισχυμένους με διάφορες ποσότητες CeO₂, κατέδειξαν ότι η καταλυτική ενεργότητα αυξάνεται καθώς αυξάνεται και η ποσότητα του CeO₂ που προστίθεται στον καταλύτη. Βέβαια, σε πιο υψηλές περιεκτικότητες CeO₂ δεν μπορούσε να αποφευχθεί πλήρως η απενεργοποίηση του καταλύτη, κυρίως λόγω της σύντηξης του φορέα. Γενικά, η προσθήκη της δημητρίας στον Ni/ZrO₂ προκαλεί σημαντική αύξηση στις μετατροπές και αυτή η παρατήρηση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ενεργότητα των συγκεκριμένων υπό εξέταση καταλυτών σχετίζεται με την αναγωγιμότητά τους, δηλαδή την ποσότητα του Ni⁰ που βρίσκεται στην επιφάνεια του καταλύτη. Στο Σχήμα I.22 είναι φανερό ότι οι μετατροπές των ενισχυμένων με CeO₂ καταλυτών είναι σημαντικά υψηλότερες από αυτές των στηριγμένων καταλυτών Ni στα καθαρά οξείδια ZrO₂ και CeO₂.

Οι Wang et al. [256] μελετώντας καταλύτες Ni στηριγμένους σε φορείς γ-Al₂O₃, CeO₂ και YDC κατέληξαν στην ακόλουθη σειρά ενεργότητας: Ni/CeO₂>Ni/5YDC (5mol%Y₂O₃)>Ni/10YDC>Ni/20YDC>Ni/40YDC>Ni/γ-Al₂O₃ (Σχήμα I.23). Ο καταλύτης Ni/γ-Al₂O₃ είχε τον μεγαλύτερο γραμμικό ρυθμό απενεργοποίησης, ενώ ο ρυθμός απενεργοποίησης αυξανόταν όσο μεγάλωνε η φόρτιση του Y₂O₃: Ni/CeO₂<Ni/5YDC<Ni/10YDC<Ni/20YDC<Ni/40YDC<<Ni/γ-Al₂O₃. Η απενεργοποίηση των καταλυτών οφειλόταν στην εναπόθεση μη δραστικού άνθρακα, ενώ ο ρυθμός σχηματισμού άνθρακα μεγάλωνε με την αύξηση της ποσότητας του Y₂O₃ στους καταλύτες. Γενικά, η ενεργότητα και η παρεμπόδιση δημιουργίας άνθρακα κατά την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου μπορεί να ενισχυθεί δραματικά από την χρήση ενός φορέα αγωγού ιόντων οξυγόνου όπως είναι το CeO₂. Η ενίσχυση της ενεργότητας των καταλυτών που εμπεριέχουν σίρια (είτε CeO₂, είτε YDC) είναι αποτέλεσμα της συνεργιστικής επίδρασης του νικελίου και των επιφανειακών κενών θέσεων οξυγόνου της σίριας, αφού σχηματίζονται διεπιφανειακά

Ni-Ce⁺³ ενεργά κέντρα [256,288]. Ουσιαστικά, η καλύτερη συμπεριφορά των Ni/CeO₂ και Ni/YDC καταλυτών έναντι του Ni/Al₂O₃ σχετίζεται με την διαθεσιμότητα των ειδών Ce⁺³ στην διεπιφάνεια μετάλλου-φορέα [256].



Σχήμα I.22: Καταλυτική ενεργότητα καταλυτών Ni/ZrO₂, Ni/CeO₂ και Ni/CeO₂-ZrO₂ κατά την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου. Συνθήκες αντίδρασης: T=800°C, CH₄/CO₂=1/1 [214].



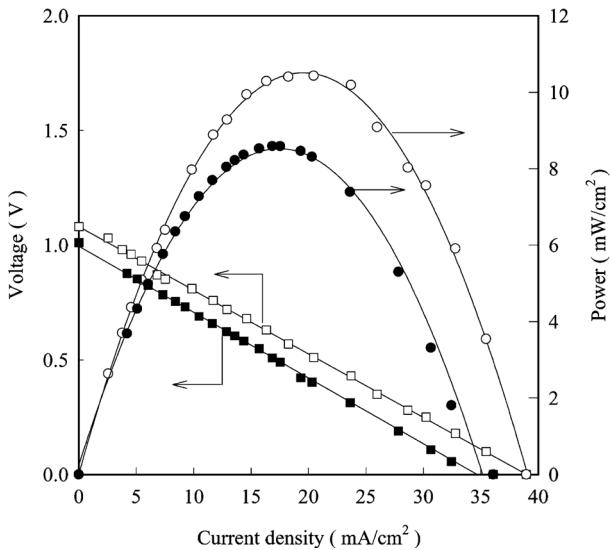
Σχήμα I.23: Ενεργότητες των καταλυτών Ni/xYDC και Ni/γ-Al₂O₃: (a) Ni/γ-Al₂O₃, (b) Ni/40YDC, (c) Ni/20YDC, (d) Ni/10YDC, (e) Ni/5YDC, (f) Ni/CeO₂. Συνθήκες αντίδρασης: T=450°C, P=1atm, F=100ml/min [256].

I.2.6.4. Εσωτερική αναμόρφωση CH₄ από CO₂ σε SOFCs

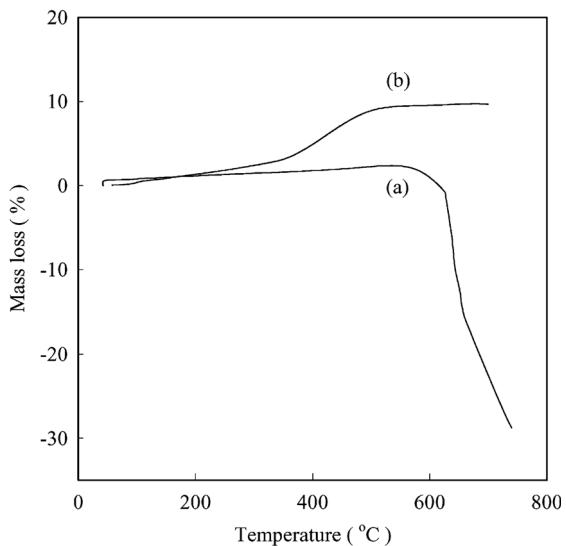
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η περίπτωση της απευθείας εσωτερικής αναμόρφωσης του μεθανίου από διοξείδιο του άνθρακα σε SOFCs είναι μια εφαρμογή ιδιαίτερης σημασίας, αφού αξιοποιεί δύο διαθέσιμες και φτηνές ύλες παράγοντας παράλληλα ηλεκτρική ενέργεια. Ειδικά, η σχετικά πρόσφατη ιδέα της απευθείας αξιοποίησης του βιοαερίου στα SOFCs αποτελεί μια ιδιαίτερα σημαντική και πολλά υποσχόμενη προοπτική. Η εκμετάλλευση του βιοαερίου με αυτόν τον τρόπο μπορεί να οδηγήσει σε αποδοτική παραγωγή ενέργειας υψηλής ποιότητας, ενώ παράλληλα συνεισφέρει και στην μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, αφού η ανεξέλεγκτη απόρριψη του βιοαερίου στην ατμόσφαιρα συμβάλλει στην επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Η αδυναμία των συμβατικών καυστήρων να λειτουργήσουν με βιοαέριο οποιαδήποτε ποιότητας θα μπορούσε να ξεπεραστεί με χρήση του βιοαερίου στην τροφοδοσία των κυψελίδων καυσίμου, οι οποίες θα μπορούσαν να οδηγήσουν στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ακόμα και σε περιπτώσεις χαμηλής ποιότητας βιοαερίου. Η πρόταση της απευθείας χρήσης του βιοαερίου στα SOFCs είναι σχετικά πρόσφατη και αν και εμφανίζεται ιδιαίτερα πλεονεκτική, λίγες ερευνητικές προσπάθειες έχουν πραγματοποιηθεί για την διερεύνηση της εφαρμογής της.

Οι Kim et al. [215] μελέτησαν την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου σε ένα ηλεκτροχημικό κελί του τύπου CH_4+CO_2 , $Ni-YSZ-CeO_2/YSZ/La_{0.79}Sr_{0.16}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_3$, Αέρας τόσο σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, όσο και σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος. Πραγματοποίησαν τα πειράματά τους σε θερμοκρασία 800°C και με ολική παροχή των αντιδρώντων ίση με 100ml/min. Όσον αφορά στην συμπεριφορά της κυψελίδας υπό συνθήκες κλειστού κυκλώματος, παρατήρησαν ότι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας της τάξης των 8.6mW/cm² που επιτεύχθηκε με χρήση τροφοδοσίας CH₄ (5%) και CO₂ (5%) ήταν πολύ κοντινή και συγκρίσιμη με τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά την τροφοδοσία του κελιού με H₂ (Σχήμα I.24).

Επίσης, οι Kim et al. [215] με θερμοβαρυτικές μετρήσεις (TGA) εξέτασαν το φαινόμενο της εναπόθεσης άνθρακα πάνω στο ηλεκτρόδιο $Ni-YSZ-CeO_2$ κατά την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου, τόσο σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, όσο και σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος (Σχήμα I.25). Παρατήρησαν ότι κατά την λειτουργία του κελιού υπό συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, εμφανίστηκε σημαντική εναπόθεση άνθρακα στο ανοδικό ηλεκτρόδιο, η οποία οδήγησε στην απενεργοποίησή του. Αντίθετα, στην περίπτωση λειτουργίας του κελιού υπό συνθήκες κλειστού κυκλώματος, δεν παρατηρήθηκε εναπόθεση άνθρακα και το ανοδικό ηλεκτρόδιο $Ni-YSZ-CeO_2$ ήταν σταθερό, επιτρέποντας την συνεχή και σταθερή παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από το κελί. Ουσιαστικά, ο γραφιτικός άνθρακας που πιθανόν να σχηματίστηκε κατά την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου υπό συνθήκες κλειστού κυκλώματος, οξειδώθηκε από τα ηλεκτροχημικά αντλούμενα ιόντα οξυγόνου σε μονοξείδιο του άνθρακα.



Σχήμα I.24: Συμπεριφορά Τάσης-Εντασης και Ισχύος-Εντασης του ηλεκτροχημικού κελιού $Ni-YSZ-CeO_2$ (4% CeO_2)/YSZ/LSMC υπό συνθήκες τροφοδοσίας H_2 (40%), H_2O (3%) και CH_4 (5%), CO_2 (5%). Ανοιχτά σύμβολα: H_2 , και κλειστά σύμβολα: CH_4 , CO_2 . Συνθήκες αντίδρασης: $T=800^{\circ}C$, $P=1atm$ [215].



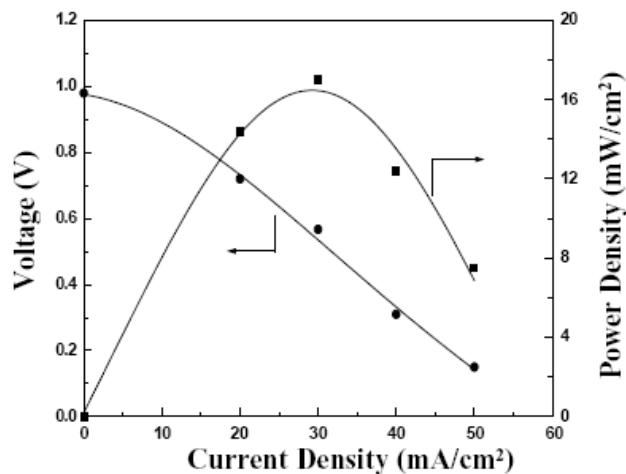
Σχήμα I.25: TG αποτελέσματα του ηλεκτροδίου $Ni-YSZ-CeO_2$ μετά την αντίδραση στο ηλεκτροχημικό κελί στους $800^{\circ}C$ για $50h$ κάτω από συνθήκες: (a) ανοικτού κυκλώματος, και (b) κλειστού κυκλώματος [215].

Παράλληλα, οι Moon et al. [216] εξετάζοντας καταλυτικά και ηλεκτροκαταλυτικά την ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου σε ένα SOFC τύπου $NiO-MgO/YSZ/(La,Sr)MnO_3$ στους $800^{\circ}C$ παρατήρησαν και αυτοί ότι η κυψελίδα

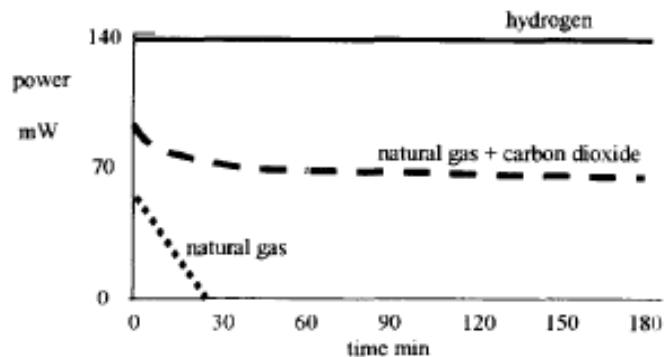
εμφάνισε πιο σταθερή συμπεριφορά κατά την λειτουργία της υπό συνθήκες κλειστού κυκλώματος, ενώ υπό συνθήκες ανοικτού κυκλώματος οι ρυθμοί αντίδρασης σταδιακά μειωνόταν λόγω σχηματισμού γραφιτικού άνθρακα και απενεργοποίησης της ανόδου. Η μελέτη της συμπεριφοράς του κελιού σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος απέδωσε πυκνότητα παραγόμενης ισχύος της τάξης των 37mW λαμβάνοντας υπόψη την ηλεκτροδιακή περιοχή (Σχήμα I.26).

Οι Staniforth et al. [316-317] χρησιμοποίησαν στις ερευνητικές εργασίες τους απευθείας τροφοδοσία βιοαερίου σε SOFCs και απέδειξαν ότι το βιοαέριο μπορεί με αυτόν τον τρόπο να οδηγήσει σε παραγωγή ενέργειας. Λειτούργησαν το κελί στους 850°C και χρησιμοποίησαν τόσο προσομοιωμένο βιοαέριο με σύσταση $\text{CH}_4:\text{CO}_2=2:1$, όσο και προερχόμενο από εγκαταστάσεις XYTA. Συνέκριναν την συμπεριφορά του κελιού κάτω από τροφοδοσίες υδρογόνου, φυσικού αερίου και προσομοιωμένων μιγμάτων βιοαερίου και παρατήρησαν ότι το φυσικό αέριο οδήγησε σε γρήγορη απενεργοποίηση της κεραμομεταλλικής βασισμένης σε Ni ανόδου, ενώ το προσομοιωμένο βιοαέριο εμφάνισε σχεδόν την μισή απόδοση σε παραγωγή ενέργειας σε σχέση με το υδρογόνο, το οποίο επέδειξε την καλύτερη συμπεριφορά (Σχήμα I.27) [316]. Το κύριο πρόβλημα στην χρήση του βιοαερίου ήταν ο σχηματισμός γραφιτικού άνθρακα, ενώ η συμπεριφορά της κυψελίδας βελτιώθηκε σημαντικά όταν προστέθηκε αέρας (75ml/min) στην τροφοδοσία του προσομοιωμένου βιοαερίου (Σχήμα I.28).

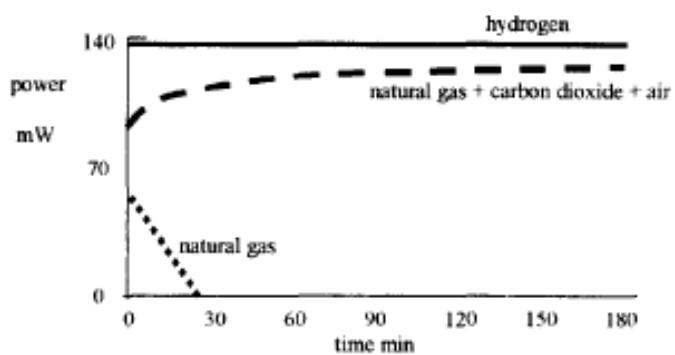
Επίσης, οι Staniforth et al. [318-319] έδειξαν ότι μια κυψελίδα καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη μπορεί να λειτουργήσει αποτελεσματικά ακόμα και στην περίπτωση τροφοδοσίας βιοαερίου χαμηλής περιεκτικότητας σε μεθάνιο, σύσταση στην οποία οι συμβατικοί καυστήρες αδυνατούν να λειτουργήσουν. Μελέτησαν την αντίδραση ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου σε μια κυψελίδα καυσίμου του τύπου *Ni-YSZ/YSZ/LSM* χρησιμοποιώντας διάφορες συστάσεις μιγμάτων προσομοιωμένου βιοαερίου. Κατά αυτόν τον τρόπο εξέτασαν την επίδραση της σύστασης του βιοαερίου (του λόγου $\text{CH}_4:\text{CO}_2$) στην συμπεριφορά του κελιού και παρατήρησαν ότι τα SOFCs εμφανίζονται ικανά να λειτουργούν σε ένα ευρύ φάσμα συστάσεων βιοαερίου σε CH_4 και CO_2 . Στο Σχήμα I.29 απεικονίζεται η ενέργεια που παράγεται από μια κυψελίδα που λειτουργεί με τροφοδοσία βιοαερίου στους 850°C συναρτήσει της περιεκτικότητας του μεθανίου στο βιοαέριο. Είναι εμφανές ότι ενέργεια μπορεί να παραχθεί ακόμα και με χρήση χαμηλής ποιότητας βιοαερίου, που εμπεριέχει μεθάνιο σε αρκετά χαμηλά επίπεδα. Ακόμα, στο Σχήμα I.30 παρουσιάζονται οι συστάσεις των αερίων (στην έξοδο) που παράγονται σε ένα κελί που λειτουργεί με τροφοδοσία βιοαερίου στους 850°C υπό συνθήκες ανοικτού κυκλώματος συναρτήσει της σύστασης του βιοαερίου σε μεθάνιο και από το οποίο είναι φανερό ότι λαμβάνει χώρα η αντίδραση της εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του CH_4 από CO_2 .



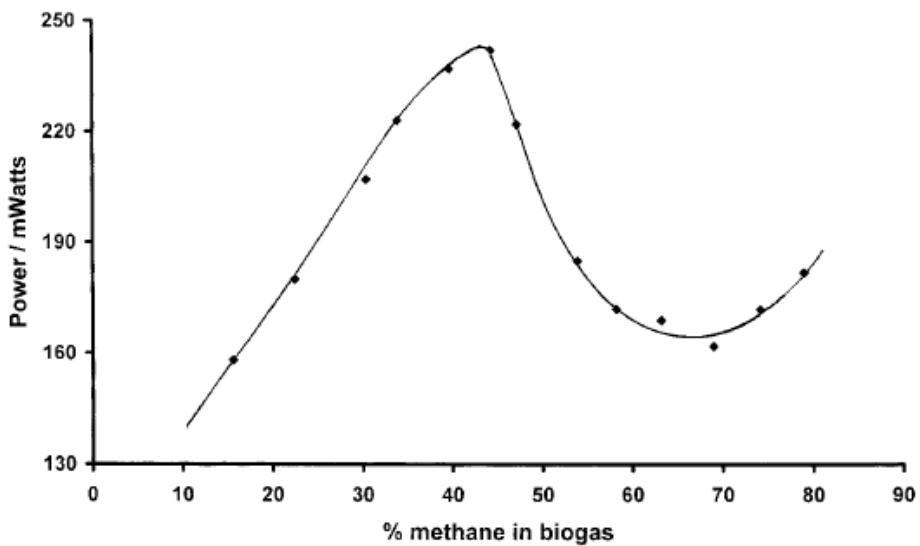
Σχήμα I.26: Συμπεριφορά Τάσης-Έντασης και Ισχύος-Έντασης του ηλεκτροχημικού κελιού $NiO\text{-}MgO/YSZ/(La,Sr)MnO_3$ υπό συνθήκες τροφοδοσίας CH_4 (12.5vol.%) και CO_2 (12.5vol.%). Συνθήκες αντίδρασης: $T=800^{\circ}C$, $F=20ml/min$ [216].



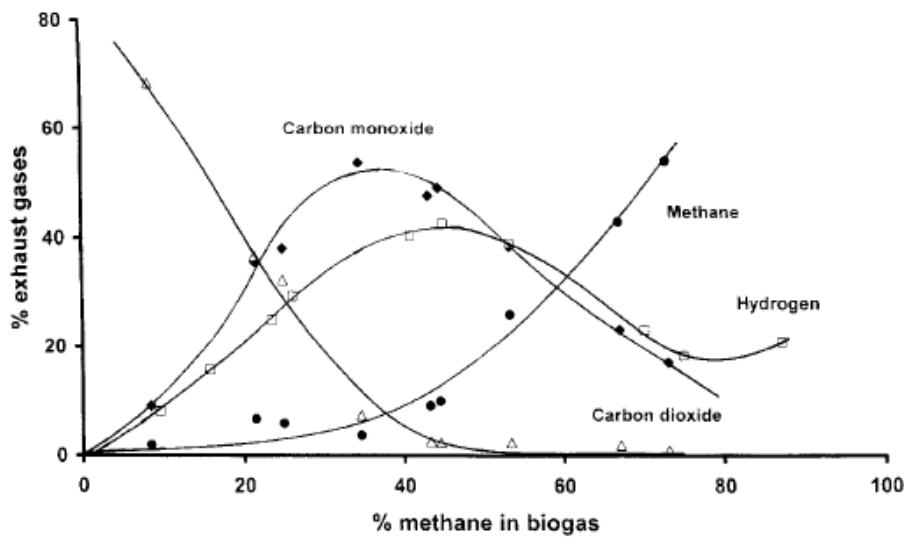
Σχήμα I.27: Σύγκριση της παραγωγής ενέργειας σε SOFC με χρήση διαφορετικών αερίων τροφοδοσίας. Συνθήκες αντίδρασης: $T=850^{\circ}C$, $CH_4:CO_2=2:1$ [316].



Σχήμα I.28: Βελτίωση της συμπεριφοράς της κυψελίδας κανσίου με την προσθήκη αέρα στην τροφοδοσία του προσομοιωμένου βιοαερίου. Συνθήκες αντίδρασης: $T=850^{\circ}C$, $CH_4:CO_2=2:1$, $F_{air}=75ml/min$ [316].



Σχήμα I.29: Παραγόμενη ενέργεια σε ένα SOFC που λειτουργεί με τροφοδοσία βιοαερίου συναρτήσει της περιεκτικότητας του βιοαερίου σε μεθάνιο. Συνθήκες αντίδρασης: $T=850^{\circ}\text{C}$, $F=6\text{ml/min}$, (cell potential 0.7V) [318].



Σχήμα I.30: Συστάσεις των παραγόμενων αερίων εξόδου από ένα SOFC που λειτουργεί με τροφοδοσία βιοαερίου συναρτήσει της περιεκτικότητας του βιοαερίου σε μεθάνιο. Συνθήκες αντίδρασης: $T=850^{\circ}\text{C}$, $F=6\text{ml/min}$ [318,319].

Τέλος, οι Shiratori et al. [320] εξέτασαν την χρήση τριών κεραμομεταλλικών υλικών τύπου NiO-ScSZ, $\text{Ni}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ -ScSZ και $\text{Ni}_{0.9}\text{Mg}_{0.095}\text{Al}_{0.005}\text{O}$ -ScSZ ως ανόδους σε SOFC τροφοδοτούμενο με προσομοιωμένο βιοαέριο σύστασης $\text{CH}_4:\text{CO}_2=6:4$. Η κυψελίδα καυσίμου αποτελούνταν από ένα στερεό ηλεκτρολύτη $10\text{mol\%}\text{Sc}_2\text{O}_3$ - $1\text{mol\%}\text{CeO}_2$ - ZrO_2 και κάθοδο δύο στρωμάτων, με πρώτο στρώμα το μίγμα $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$:ScSZ=1:1 και δεύτερο τον περοβισκίτη $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Μελέτησαν τις καταλυτικές ενεργότητες για την διεργασία αναμόρφωσης και τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις και παρατήρησαν ότι η άνοδος $\text{Ni}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ -ScSZ και η καινοτόμος κεραμομεταλλική άνοδος $\text{Ni}_{0.9}\text{Mg}_{0.095}\text{Al}_{0.005}\text{O}$ -ScSZ είχαν πολύ καλύτερη ηλεκτροχημική συμπεριφορά από το ανοδικό υλικό NiO-ScSZ και ενίσχυαν την διεργασία της αναμόρφωσης. Οι άνοδοι $\text{Ni}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ -ScSZ και $\text{Ni}_{0.9}\text{Mg}_{0.095}\text{Al}_{0.005}\text{O}$ -ScSZ επέδειξαν υψηλότερες ενεργότητες για την εσωτερική αναμόρφωση και καλύτερες ηλεκτροχημικές ιδιότητες από τον συμβατικό καταλύτη NiO-ScSZ. Υποστήριξαν ότι η καλύτερη συμπεριφορά των δύο αυτών υλικών οφείλεται στην ανοχή στην σύντηξη των σωματιδίων του Ni (σταθερότητα των σωματιδίων του Ni κατά της συσσωμάτωσης) και στην ύπαρξη της βασικής φάσης MgO ή $(\text{Ni},\text{Mg})\text{O}$. Πρότειναν, λοιπόν, τον καταλύτη $\text{Ni}_{0.9}\text{Mg}_{0.095}\text{Al}_{0.005}\text{O}$ -ScSZ ως υποσχόμενο ανοδικό υλικό για χρήση σε SOFCs που λειτουργούν με τροφοδοσία βιοαερίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι.3:

Ηλεκτροχημική προώθηση (NEMCA)

I.3.1. ΜΗ-ΦΑΡΑΝΤΑΪΚΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ – ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΝΕΜΚΑ

Το φαινόμενο της προώθησης ή ενίσχυσης στην κατάλυση αποσκοπεί στην βελτίωση των καταλυτικών ιδιοτήτων και των χαρακτηριστικών (ενεργότητα, εκλεκτικότητα, διάρκεια ζωής, αντοχή σε δηλητήρια) των χρησιμοποιούμενων σε ποικίλες εφαρμογές στερεών καταλυτών. Η καταλυτική ενεργότητα, εκλεκτικότητα και χρήσιμη διάρκεια ζωής μπορούν να ενισχυθούν σημαντικά μέσω της χρήσης των κατάλληλων προωθητικών ουσιών [321]. Η προώθηση στην κατάλυση μπορεί να επιτευχθεί κυρίως με δύο τρόπους: (α) την απευθείας (άμεση) ή επιφανειακή προώθηση, και (β) την έμμεση προώθηση. Η επιφανειακή προώθηση γίνεται με την προσθήκη ουσιών, που ονομάζονται προωθητές ή ενισχυτές, στον καταλύτη και στην περίπτωση αυτή η προωθητική ουσία έρχεται σε άμεση επαφή (κυρίως επιφανειακή) με την καταλυτικά ενεργή φάση, τροποποιώντας με αυτόν τον τρόπο τις καταλυτικές και χημειοροφητικές της ιδιότητες. Ουσιαστικά, στην άμεση προώθηση ο προωθητής διασπέρεται στην ενεργό φάση του καταλύτη και αλληλεπιδρώντας ηλεκτρονιακά ή στρεοχημικά με αυτή, οδηγεί στην τροποποίηση της ηλεκτρονιακής διαθεσιμότητας του καταλύτη και της συμπεριφοράς των ενεργών κέντρων. Αντίθετα, στην έμμεση προώθηση ο προωθητής έρχεται σε άμεση επαφή με τον φορέα, μεταβάλλοντας αρχικά την δομή και τις φυσικοχημικές ιδιότητές του και κατόπιν αυτή η αλληλεπίδραση μεταβιβάζεται δευτερογενώς στην καταλυτικά ενεργή φάση [A].

Στην κατηγορία της επιφανειακής προώθησης συμπεριλαμβάνεται και το φαινόμενο της Μη-Φαρανταϊκής Ηλεκτροχημικής Τροποποίησης Καταλυτικής Ενεργότητας. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό και ως Ηλεκτροχημική Προώθηση (Electrochemical promotion of catalysis-EPOC) ή αποδίδεται με το προσωνύμιο NEMCA (Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity) και αναπτύχθηκε στα μέσα της δεκαετίας του '80 από τους Vayenas et al. [20,322-326]. Επίσης, το φαινόμενο NEMCA συχνά αναφέρεται και ως *in situ* ελεγχόμενη προώθηση των καταλυτικών επιφανειών [327].

Το φαινόμενο της Μη-Φαρανταϊκής Ηλεκτροχημικής Τροποποίησης Καταλυτικής Ενεργότητας βασίζεται στην χρήση στερεών ηλεκτρολυτών και αποτελεί έναν τρόπο επέμβασης στις καταλυτικές ιδιότητες ηλεκτροδίων που βρίσκονται σε επαφή με στερεό ηλεκτρολύτη που αποτελεί αγωγό κάποιου ιόντος. Αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο καταλυτικό φαινόμενο που λαμβάνει χώρα σε

ολόκληρη την επιφάνεια του μεταλλικού καταλύτη-ηλεκτροδίου που εκτίθεται στην αέρια φάση και είναι αποτέλεσμα της ηλεκτροχημικά ελεγχόμενης εισαγωγής προωθητικών ουσιών από τον στερεό ηλεκτρολύτη στην καταλυτική επιφάνεια. Ουσιαστικά, οι στερεοί ηλεκτρολύτες λειτουργούν ως ενεργοί φορείς των καταλυτών και κάτω από εξωτερικά εφαρμοζόμενες ηλεκτρικές τάσεις ή ρεύματα δρουν ως επί τόπου δότες προωθητικών ουσιών προς την καταλυτική επιφάνεια ή δέκτες δηλητηρίων-επιβραδυντών από αυτήν. Με αυτόν τον τρόπο παρέχεται η δυνατότητα ελεγχόμενης ενίσχυσης της καταλυτικής ενεργότητας και εκλεκτικότητας, αφού καθίσταται δυνατό να μεταβληθούν τα χαρακτηριστικά της ενεργού φάσης που βρίσκεται σε επαφή με τον στερεό ηλεκτρολύτη και ως εκ τούτου ο ρυθμός και η εκλεκτικότητα των αντιδράσεων που επιτελούνται στον καταλύτη που είναι τοποθετημένος πάνω στον στερεό ηλεκτρολύτη. Οι αυξήσεις της καταλυτικής ενεργότητας και εκλεκτικότητας που μπορούν να επιτευχθούν είναι θεαματικές και μάλιστα με ελεγχόμενο και αντιστρεπτό τρόπο. Η τροποποίηση των καταλυτικών ιδιοτήτων λαμβάνει χώρα επί τόπου και ερμηνεύεται με βάση την ηλεκτρονιακή επίδραση στο έργο εξόδου των καταλυτών μέσω ελεγχόμενης διοχέτευσης ιόντων στην καταλυτική επιφάνεια.

Το φαινόμενο NEMCA φαίνεται να εφαρμόζεται σε όλες τις ετερογενώς καταλυόμενες αντιδράσεις, αφού δεν περιορίζεται από τον τύπο της ετερογενούς καταλυτικής αντίδρασης ή το είδος του μεταλλικού καταλύτη. Έχει μελετηθεί η επίδραση του φαινομένου με επιτυχία σε περισσότερα από 50 διαφορετικά καταλυτικά συστήματα [20,328-330], ενώ βρίσκονται συνεχώς όλο και περισσότερες αντιδράσεις να παρουσιάζουν το φαινόμενο σε διάφορους καταλύτες ή σε διάφορους στερεούς ηλεκτρολύτες. Έχουν μελετηθεί ηλεκτροχημικά διάφορες αντιδράσεις σε επιφάνειες διαφόρων μετάλλων, όπως Pt, Pd, Ni, Ag, Rh, και Au, ή μεταλλικών οξειδίων, όπως IrO₂ και RuO₂, με χρήση ποικίλων στερεών ηλεκτρολυτών. Αναλυτικά, έχουν χρησιμοποιηθεί στερεοί ηλεκτρολύτες-αγωγοί ιόντων O²⁻, όπως YSZ [20,322-326,328-346], στερεοί ηλεκτρολύτες-αγωγοί ιόντων Na⁺, όπως β''-Al₂O₃ [327,347-351], ή Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ (Na Super Ionic Conductor ή NaSICON) [352-354], στερεοί ηλεκτρολύτες-αγωγοί ιόντων H⁺, όπως CsHSO₄ [355] ή CaZr_{0.1}In_{0.1}O_{3-a} [356,357] ή Nafion [358], στερεοί ηλεκτρολύτες-αγωγοί ιόντων F⁻, όπως CaF₂ [359] και στερεοί ηλεκτρολύτες-μικτοί ιοντικοί ηλεκτρονιακοί αγωγοί, όπως TiO₂ [340,360] ή CeO₂ [361]. Επίσης, το φαινόμενο NEMCA έχει εφαρμοστεί και με χρήση υγρών ηλεκτρολυτών-υδατικών αλκαλικών διαλυμάτων, όπως KOH [362], αποδεικνύοντας έτσι ότι η εφαρμογή του δεν περιορίζεται ούτε από το είδος του χρησιμοποιούμενου καταλύτη. Στον Πίνακα I.4 παρουσιάζονται διάφοροι καταλύτες και οι αντίστοιχοι στερεοί ηλεκτρολύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά την εφαρμογή και μελέτη του φαινομένου NEMCA σε ποικίλες καταλυτικές αντιδράσεις. Γενικά, είναι φανερό ότι το φαινόμενο NEMCA αποτελεί ένα μεγάλης σημασίας και μεγάλης κλίμακας καταλυτικό φαινόμενο με ποικίλες εφαρμογές και έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στα SOFCs αποδίδοντας υψηλή εκλεκτικότητα ως προς τα επιθυμητά προϊόντα της επιτελούμενης αντίδρασης.

Πίνακας I.4

Καταλύτες και αντίστοιχα στερεοί ηλεκτρολύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά την μελέτη του φαινομένου NEMCA.

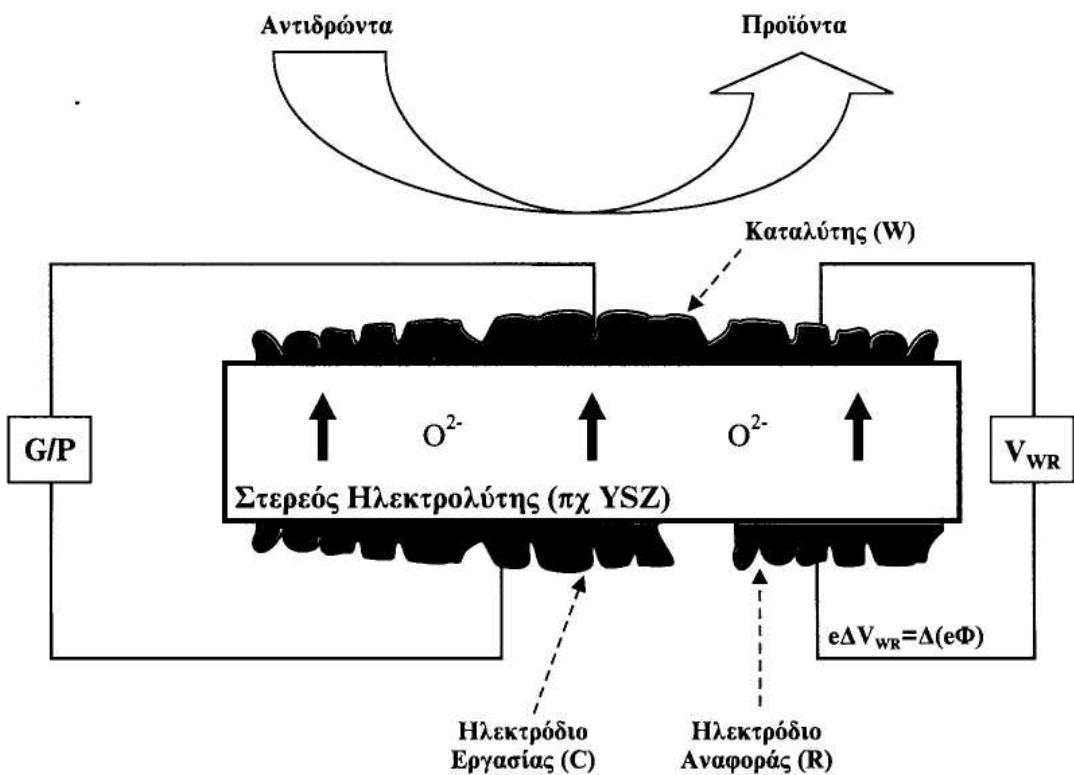
Καταλύτης	Ηλεκτρολύτης	Αναφορά
Pt	YSZ (O^{2-})	20,323,325,326,329,330,332-334,337,339,340,342-345,349,357
Pt	β'' -Al ₂ O ₃ (Na ⁺)	327,347-351
Pt	Na ₃ Zr ₂ Si ₂ PO ₁₂ (Na ⁺)	352-354
Pt	CaF ₂ (F ⁻)	359
Pt	Nafion (H ⁺)	358
Pt	CaZr _{0.9} In _{0.1} O _{3-a} (H ⁺)	356
Pt	TiO ₂ (TiO _x ⁺ , O ²⁻)	340,360
Pt	CeO ₂ (O ²⁻)	361
Pt	KOH-H ₂ O (OH ⁻)	362
Pd	YSZ (O ²⁻)	326,328,340
Pd	TiO ₂ (TiO _x ⁺ , O ²⁻)	340
Ni	CsHSO ₄ (H ⁺)	355
Ag	YSZ (O ²⁻)	322,326,331,335,336
Rh	YSZ (O ²⁻)	338,340,344
Rh	TiO ₂ (TiO _x ⁺ , O ²⁻)	340
RuO ₂	YSZ (O ²⁻)	341
IrO ₂	YSZ (O ²⁻)	346

I.3.2. ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ NEMCA – ΣΗΜΑΝΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ

Οι μελέτες της εφαρμογής του φαινομένου NEMCA στις ποικίλες καταλυτικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα σε γαλβανικά στοιχεία του τύπου:

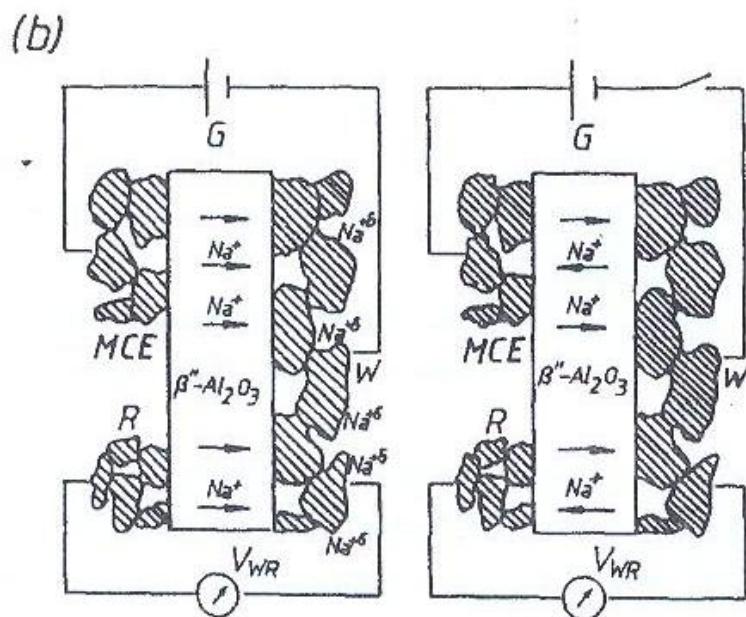
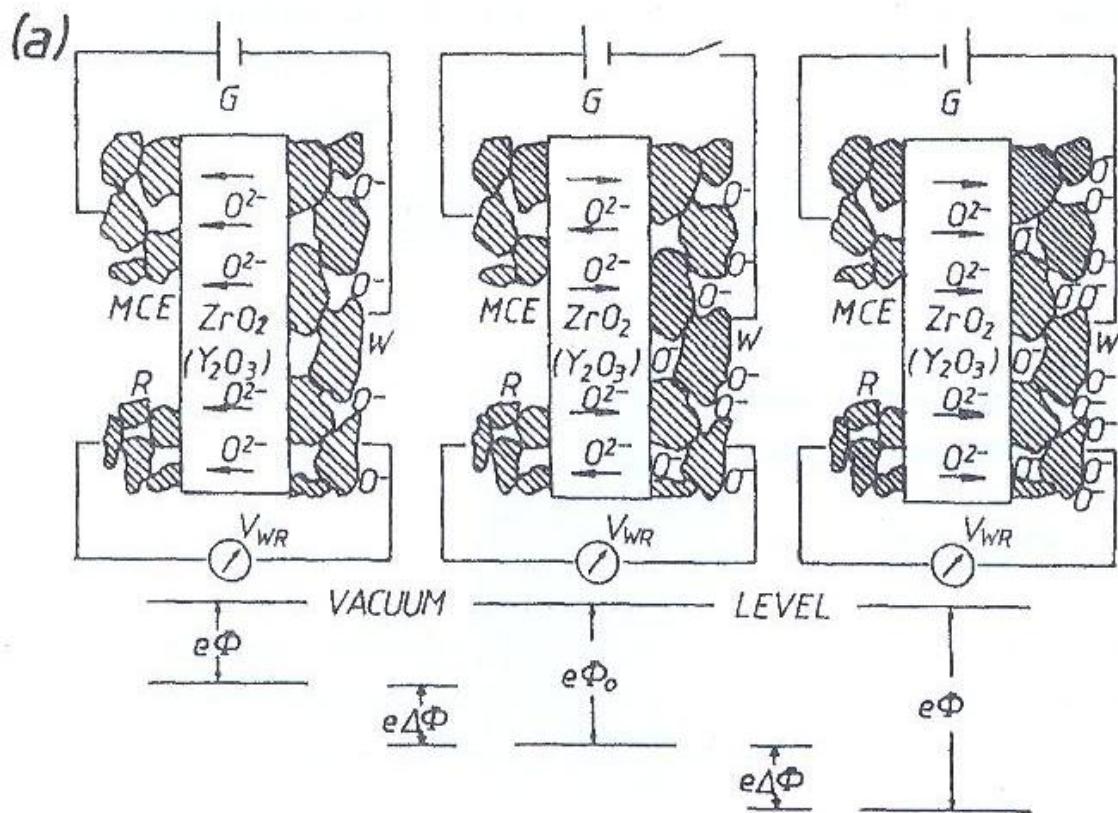
Αέρια αντιδρώντα, μεταλλικός καταλύτης / στερεός ηλεκτρολύτης / μέταλλο, αέρια.

Μια τυπική διάταξη που χρησιμοποιείται για την εφαρμογή του φαινομένου NEMCA είναι αυτή που παρουσιάζεται στο Σχήμα I.31. Στην μια πλευρά του στερεού ηλεκτρολύτη τοποθετείται ο καταλύτης υπό τη μορφή λεπτού πορώδου στρώματος, ο οποίος αποτελεί ταυτόχρονα και το ηλεκτρόδιο (W) το οποίο εκτίθεται στα αέρια αντιδρώντα. Στην άλλη πλευρά του στερεού ηλεκτρολύτη τοποθετούνται το βοηθητικό ηλεκτρόδιο ή μέτρησης (counter electrode, C) και το ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode, R). Σε αυτή την πλευρά του στερεού ηλεκτρολύτη η αέρια φάση είναι ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο ηλεκτροχημικό κελί-αντιδραστήρα είτε ο ατμοσφαιρικός αέρας ή τα αέρια αντιδρώντα και προϊόντα.



Σχήμα I.31: Τυπική διάταξη που χρησιμοποιείται για την εφαρμογή του φαινομένου της ηλεκτροχημικής προώθησης (φαινόμενο NEMCA) [A].

Το φαινόμενο NEMCA εμφανίζεται με την εφαρμογή κάποιου ρεύματος ή ηλεκτρικής τάσης ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο του καταλύτη και στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο (Σχήμα I.31). Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται διοχέτευση ιόντων (προωθητικών ειδών) από ή προς την επιφάνεια του καταλύτη, ανάλογα βέβαια από την φορά του επιβαλλόμενου κάθε φορά ρεύματος ή δυναμικού. Το δυναμικό που εφαρμόζεται κυμαίνεται συνήθως μεταξύ -2 και +2V [20]. Η μεταφορά αυτή των ιόντων, τα οποία διασκορπίζονται σε ολόκληρη την καταλυτική επιφάνεια, οδηγεί και στην τροποποίηση των ιδιοτήτων του μεταλλικού καταλύτη, μεταβάλλοντας το καταλυτικό έργο εξόδου. Είναι γεγονός ότι η αλλαγή στο έργο εξόδου της καταλυτικής επιφάνειας οφείλεται στα διαχεόμενα είδη που προέρχονται από τον στερεό ηλεκτρολύτη. Το έργο εξόδου (Work function, Φ) είναι ουσιαστικά το έργο που απαιτείται για την απόσπαση ενός ηλεκτρονίου από το μέταλλο στο άπειρο και αποτελεί μέτρο της ηλεκτρονιακής διαθεσιμότητας ενός μετάλλου. Η μεταβολή αυτή, λοιπόν, της διαθεσιμότητας ηλεκτρονίων στην καταλυτική επιφάνεια συνεπάγεται την τροποποίηση της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης της καταλυτικής αντίδρασης και κατόπιν της μεταβολής του καταλυτικού ρυθμού της αντίδρασης. Η φυσική ερμηνεία του φαινομένου NEMCA παρουσιάζεται και στο Σχήμα I.32.



Σχήμα I.32: Η φυσική ερμηνεία των φαινομένου NEMCA με χρήση στερεού ηλεκτρολύτη (a) $ZrO_2(Y_2O_3)$, αγωγός ιόντων O^{2-} και (b) $\beta''-Al_2O_3$, αγωγός ιόντων Na^+ [20].

Η τροποποίηση του καταλυτικού ρυθμού πραγματοποιείται με εκθετικό τρόπο σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση [A,20]:

$$\ln(r/r_o) = aF(V_{WR} - V_{WR}^*)/RT \text{ ή } \ln(r/r_o) = aF\Delta V_{WR}/RT \quad (\text{I.70}),$$

όπου r είναι ο προκύπτων τροποποιημένος (προωθημένος) ρυθμός, r_o ο αρχικός ρυθμός της αντίδρασης (υπό συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, μη-προωθημένος ρυθμός), a είναι ένας συντελεστής που εξαρτάται από το είδος του καταλύτη και την επιτελούμενη αντίδραση, F η σταθερά του Faraday και V_{WR} το μετρούμενο δυναμικό του καταλύτη σε σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Τόσο ο συντελεστής a , όσο και το V_{WR}^* αποτελούν χαρακτηριστικές παραμέτρους της αντίδρασης και του καταλύτη. Ο συντελεστής a (σταθερά NEMCA) παίρνει τιμές, ανάλογα με το καταλυτικό σύστημα, συνήθως από -1 μέχρι 1, ενώ το V_{WR}^* είναι το κατώφλι του δυναμικού που πρέπει να ξεπεραστεί για να ισχύσει η εκθετική εξάρτηση. Έχει παρατηρηθεί ότι οι προκαλούμενες αλλαγές του καταλυτικού ρυθμού έχουν φτάσει μέχρι και 3×10^5 φορές υψηλότερα από το ρυθμό ηλεκτροχημικής παροχής του προωθητικού ιόντος [20].

Η προκαλούμενη, όμως, μεταβολή στο έργο εξόδου του καταλύτη συνδέεται και με τη διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου του καταλύτη και του ηλεκτροδίου αναφοράς, δηλαδή με το μετρούμενο δυναμικό του καταλύτη V_{WR} , μέσω της σχέσης:

$$\Delta(e\Phi) = e\Delta V_{WR} \quad (\text{I.71}).$$

Έχει αποδειχτεί τόσο θεωρητικά όσο και πειραματικά ότι το έργο εξόδου της καταλυτικής επιφάνειας μπορεί να μεταβληθεί σημαντικά μέσω πόλωσης της διεπιφάνειας μετάλλου-στερεού ηλεκτρολύτη, ενώ η μεταβολή του έργου εξόδου του ηλεκτροδίου του καταλύτη είναι δυνατόν να μετρηθεί μέσω της σχέσης I.71 [20,323,331,349]. Μπορεί να συμπεράνει, λοιπόν, κανείς ότι προκαλώντας μεταβολή στο V_{WR} με τη βοήθεια εξωτερικής πηγής, μπορεί να μεταβάλει και το έργο εξόδου μιας καταλυτικής επιφάνειας.

Αφού ισχύει ότι η μεταβολή του δυναμικού του καταλύτη αντιστοιχεί σε απευθείας μεταβολή του έργου εξόδου της καταλυτικής επιφάνειας, σύμφωνα με τη σχέση I.71, η εξίσωση I.70 μπορεί να μετασχηματιστεί ως εξής:

$$\ln(r/r_o) = a(e\Phi - e\Phi^*)/\kappa_b T \text{ ή } \ln(r/r_o) = a\Delta(e\Phi)/\kappa_b T \quad (\text{I.72}),$$

όπου $\Delta(e\Phi)$ είναι η μεταβολή στο έργο εξόδου της καταλυτικής επιφάνειας. Η σχέση αυτή δείχνει την εξάρτηση του ρυθμού της αντίδρασης (εκθετική μεταβολή) από την προκύπτουσα μεταβολή στο έργο εξόδου του καταλύτη. Η εξίσωση I.72 φαίνεται να ισχύει για ένα ευρύ φάσμα μεταβολής του έργου εξόδου $e\Phi$ (από 0.3 έως 1eV) [20].

Για την περιγραφή του φαινομένου NEMCA έχουν υιοθετηθεί και χρησιμοποιούνται δύο πολύ σημαντικές παράμετροι: ο συντελεστής προσαύξησης

του ρυθμού, Λ , και ο λόγος προσαύξησης του ρυθμού, ρ . Ο παράγοντας προσαύξησης του ρυθμού ή Φαρανταϊκή αποτελεσματικότητα-αποδοτικότητα, Λ , ορίζεται από την σχέση [A,20,323,324,329,330,334,358,362,363]:

$$\Lambda = \Delta r / (I / nF) = (r - r_o) / (I / nF) \quad (\text{I.73}),$$

όπου $\Delta r = r - r_o$ είναι η προκαλούμενη μεταβολή στον καταλυτικό ρυθμό, I το εξωτερικά επιβαλλόμενο ρεύμα, n η απόλυτη τιμή του σθένους του ιόντος και F η σταθερά του Faraday. Στις περιπτώσεις που ισχύει $|\Lambda| = I$ το φαινόμενο που παρατηρείται είναι καθαρά Φαρανταϊκό και δεν υφίσταται ηλεκτροχημική προώθηση. Αντίθετα, το φαινόμενο NEMCA εμφανίζεται όταν $|\Lambda| > I$. Αν παρατηρείται ότι $\Lambda > I$, τότε η αντίδραση χαρακτηρίζεται ηλεκτρόφοβη, ενώ αν $\Lambda < -I$, η αντίδραση χαρακτηρίζεται ηλεκτρόφιλη. Σημειώνεται ακόμα εδώ ότι για ηλεκτρόφοβες αντιδράσεις ο συντελεστής NEMCA, α , εμφανίζεται θετικός, ενώ για ηλεκτρόφιλες αντιδράσεις αρνητικός.

Γενικά, οι καταλυτικές αντιδράσεις χωρίζονται σε ηλεκτρόφοβες και ηλεκτρόφιλες ανάλογα με τη συμπεριφορά του ρυθμού στη μεταβολή του δυναμικού του καταλύτη, V_{WR} , και ισοδύναμα του έργου εξόδου $e\Phi$. Έτσι, μια καταλυτική αντίδραση ονομάζεται ηλεκτρόφοβη όταν ο ρυθμός της αυξάνει αυξανόμενου του έργου εξόδου του καταλύτη, δηλαδή $\partial r / \partial(e\Phi) > 0$ ή ισοδύναμα $\partial r / \partial V_{WR} > 0$ ή $\Lambda > 0$. Αντίστοιχα, μια καταλυτική αντίδραση λέγεται ηλεκτρόφιλη όταν ο ρυθμός της αυξάνει ελαττούμενου του έργου εξόδου του καταλύτη, δηλαδή $\partial r / \partial(e\Phi) < 0$ ή ισοδύναμα $\partial r / \partial V_{WR} < 0$ ή $\Lambda < 0$. Βέβαια, μερικές αντιδράσεις εμφανίζουν τόσο ηλεκτρόφοβη όσο και ηλεκτρόφιλη συμπεριφορά κάτω από διαφορετικές περιοχές V_{WR} και $e\Phi$, οδηγώντας σε μια συμπεριφορά τύπου ηφαιστείου ή αντίστροφου-ηφαιστείου. Στην συμπεριφορά τύπου ηφαιστείου ο ρυθμός περνά από μια μέγιστη τιμή ως προς το $e\Phi$, ενώ στην συμπεριφορά τύπου αντίστροφου-ηφαιστείου ο ρυθμός περνάει από ένα ελάχιστο για κάποια τιμή του $e\Phi$ και το ελάχιστο αυτό του ρυθμού συχνά συμπίπτει με την λειτουργία υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος (μη προωθημένη λειτουργία, $\Delta e\Phi = 0$) [321].

Ο συντελεστής προσαύξησης του ρυθμού, Λ , έχει αποδειχθεί ότι μπορεί να εκτιμηθεί και μέσω της προσεγγιστικής σχέσης [20,323,331,334,335]:

$$|\Lambda| \approx 2Fr_o / I_o \quad (\text{I.74}),$$

όπου r_o είναι ο αρχικός καταλυτικός ρυθμός (συνθήκες ανοικτού κυκλώματος) και I_o η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής (διεπιφάνειας καταλύτη-στερεού ηλεκτρολύτη). Είναι έτσι σαφές ότι μπορεί να αποδοθεί και ποσοτικά η Φαρανταϊκή αποτελεσματικότητα, αφού συσχετίζεται με μετρήσιμα μεγέθη μέσω της σχέσης I.74. Από τη σχέση αυτή είναι ακόμα φανερό ότι το φαινόμενο NEMCA εμφανίζεται όταν ο ρυθμός της καταλυτικής αντίδρασης είναι μεγαλύτερος από τον ηλεκτροκαταλυτικό ρυθμό ανταλλαγής $I_o/2F$.

Ο λόγος προσαύξησης του ρυθμού, ρ , ορίζεται ως ο λόγος του καταλυτικού προωθημένου ρυθμού r , ως προς τον ρυθμό r_o του μη-προωθημένου καταλύτη και δίνεται από τη σχέση [A,329,330,362,363]:

$$p = r / r_o \quad (\text{I.75}).$$

Ουσιαστικά, αποτελεί μέτρο σύγκρισης ανάμεσα στον προωθημένο ρυθμό αντίδρασης και τον ρυθμό υπό συνθήκες ανοικτού κυκλώματος.

Μια άλλη χρήσιμη παράμετρος στο φαινόμενο NEMCA είναι και ο δείκτης ενίσχυσης, P_i , ο οποίος δίνεται από την ακόλουθη σχέση [329,339,362,363]:

$$P_i = \frac{\Delta r / \Delta r_o}{\Delta \theta_i} \quad (\text{I.76}),$$

όπου θ_i είναι η κάλυψη του ιόντος που άγεται μέσω του στερεού ηλεκτρολύτη στην καταλυτική επιφάνεια. Η μέτρηση του δείκτη ενίσχυσης είναι εύκολη όταν το ίον δεν συμμετέχει στην αντίδραση (όπως π.χ. στην περίπτωση του Na^+), ενώ σε αντίθετη περίπτωση (π.χ. στην περίπτωση του O^-) η μέτρηση του δείκτη είναι αρκετά πιο δύσκολη, εξαιτίας του μη εύκολου προσδιορισμού της κάλυψης του ιόντος.

Επίσης, η σταθερά χρόνου NEMCA ή σταθερά χρόνου χαλάρωσης, τ , έχει βρεθεί να αποτελεί μια σημαντική παράμετρο κατά την εφαρμογή και μελέτη του φαινόμενου NEMCA. Γενικά, κατά την πραγματοποίηση ενός δυναμικού πειράματος (transient), με την επιβολή σταθερού ρεύματος ή δυναμικού, καταγράφεται η μεταβολή του καταλυτικού ρυθμού της αντίδρασης συναρτήσει του χρόνου, και τις περισσότερες φορές η μεταβολή του ρυθμού είναι του τύπου [20]:

$$\Delta r = \Delta r_{\max} [1 - \exp(-t / \tau)] \quad (\text{I.77}).$$

Έτσι, ορίζεται η σταθερά χρόνου NEMCA ως ο χρόνος που απαιτείται ώστε η μεταβολή του καταλυτικού ρυθμού, Δr , να προσεγγίσει το 63% της τελικής μέγιστης τιμής και έχει βρεθεί ότι είναι της τάξης [20,329,335,343]:

$$\tau \approx 2FN / I \quad (\text{I.78}),$$

όπου N είναι η ολική καταλυτικά ενεργή επιφάνεια του μετάλλου σε g-atom.

Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί και η αντιστρεπτότητα που εμφανίζει το φαινόμενο NEMCA. Κατά την εφαρμογή του NEMCA, οι μεταβολές που προκαλούνται διαρκούν όσο διαρκεί και η εξωτερική επιβολή ηλεκτρικής τάσης ή ρεύματος. Δεν προκαλούνται έτσι μόνιμες αλλαγές στις ιδιότητες του καταλυτικού υλικού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι.4:

Βιβλιογραφία Μέρους Ι

Ελληνική Βιβλιογραφία

[A] Γεντεκάκης, Ι., ‘Ατμοσφαιρική ρύπανση. Επιπτώσεις, έλεγχος και εναλλακτικές τεχνολογίες’, Εκδόσεις Α. Τζιόλα Ο.Ε., Θεσσαλονίκη 1999.

Διεθνής Βιβλιογραφία

- [1] Song, C., ‘Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century’, *Catalysis Today* 77, 2002, pp. 17-49.
- [2] Acres, G.J.K., ‘Recent advances in fuel cell technology and its applications’, *Journal of Power Sources* 100, 2001, pp. 60-66.
- [3] Yamamoto, O., ‘Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects’, *Electrochimica Acta* 45, 2000, pp. 2423-2435.
- [4] Stambouli, A.B. and Traversa, E., ‘Fuel cells, an alternative to standard sources of Energy’, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 6, 2002, pp. 297-306.
- [5] Stambouli, A.B. and Traversa, E., ‘Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy’, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 6, 2002, pp. 433-455.
- [6] Kordesch, K., and Simaders, G., ‘Fuel cells and their applications’, VCH, Weinheim, 1996.
- [7] Vayenas, C.G.; Bebelis, S.; Yentekakis, I.V., and Neophytides, S., ‘The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry’, (Gellings and Bouwnmeester Eds.), CRC Press, Ch. 13, 1997, pp. 444-479.
- [8] Badwal, S.P.S. and Fogler, K., ‘Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review’, *Ceramics International* 22, 1996, pp. 257-265.
- [9] Alcaide, F.; Cabot, P.L. and Brillas, E., ‘Fuel cells for chemicals and energy cogeneration’, *Journal of Power Sources* 153, 2006, pp. 47-60.
- [10] Joon, K., ‘Fuel cells – a 21st century power system’, *Journal of Power Sources* 71, 1998, pp. 12-18.

- [11] Kakac, S.; Pramuanjaroenkij, A. and Zhou, X.Y., ‘A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells’, International Journal of Hydrogen Energy 32, 2007, pp. 761-786.
- [12] Tu, H. and Stimming, U., ‘Advances, aging mechanisms and lifetime in solid-oxide fuel cells’, Journal of Power Sources 127, 2004, pp. 284-293.
- [13] Huang, Q.A.; Hui, R.; Wang, B. and Zhang, J., ‘A review of AC impedance modeling and validation in SOFC diagnosis’, Electrochimica Acta 52, 2007, pp. 8144-8164.
- [14] Bessler, W.G.; Gewies, S. and Vogler, M., ‘A new approach for elementary-kinetic modeling of internal-reforming SOFCs’, ECS Transactions 7, 2007, pp. 1801-1810.
- [15] Noren, D.A. and Hoffman, M.A., ‘Clarifying the Butler–Volmer equation and related approximations for calculating activation losses in solid oxide fuel cell models’, Journal of Power Sources 152, 2005, pp. 175-181.
- [16] Hernandez-Pacheco, E.; Singh, D.; Hutton, P.N.; Patel, N. and Mann, M.D., ‘A macro-level model for determining the performance characteristics of solid oxide fuel cells’, Journal of Power Sources 138, 2004, pp. 174-186.
- [17] Ni, M.; Leung, M.K.H. and Leung, D.Y.C., ‘Parametric study of solid oxide fuel cell performance’, Energy Conversion and Management 48, 2007, pp. 1525-1535.
- [18] Petersen, T.F., ‘A Zero-Dimensional Model of a 2nd Generation Planar SOFC Using Calibrated Parameters’, International Journal of Thermodynamics 9 (No. 4), 2006, pp. 147-159.
- [19] Ηλεκτρονική διεύθυνση: www.fuelcellknowledge.org, ‘Efficiency of SOFCs’, ‘Activation polarisation’.
- [20] Vayenas, C.G.; Bebelis, S.; Yentekakis, I.V. and Lintz, H.G., ‘Non-faradaic electrochemical modification of catalytic activity: A status report’, Catalysis Today 11, 1992, pp. 303-442.
- [21] EG&G Services, Parsons, Inc., Science Applications International Corporation, ‘Fuel Cell Handbook’ (Fifth Edition), U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, 2000.
- [22] O’Hayre, R.; Cha, S.K.; Colella, W. and Prinz, F.B., ‘Fuel Cell Fundamentals’, Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, 2006.
- [23] Chan, S.H.; Khor, K.A. and Xia, Z.T., ‘A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness’, Journal of Power Sources 93, 2001, pp. 130-140.
- [24] Hussain, M.M.; Dincer, I. and Li, X., ‘Energy and Exergy Analysis of an Integrated SOFC Power System’, CSME 2004 Forum, 2004.
- [25] Keech, P.G.; Trifan, D.E. and Birss, V.I., ‘Synthesis and Performance of Sol-Gel Prepared Ni-YSZ Cermet SOFC Anodes’, Journal of the Electrochemical Society 152 (3), 2005, pp. A645-A651.
- [26] Deshmukh, S.S. and Boehm, R.F., ‘Review of modeling details related to renewably powered hydrogen systems’, Renewable and Sustainable Energy Reviews 12 (9), 2008, pp. 2301-2330.

- [27] Singhal, S.C. and Kendall, K., ‘High temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design and applications’, Elsevier Ltd., 2003.
- [28] Sun, C, and Stimming, U., ‘Recent anode advances in solid oxide fuel cells’, Journal of Power Sources 171, 2007, pp. 247-260.
- [29] Singhal, S.C., ‘Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications’, Solid State Ionics 152-153, 2002, pp. 405-410.
- [30] Singhal, S.C., ‘Advances in solid oxide fuel cell technology’, Solid State Ionics 135, 2000, pp. 305-313.
- [31] Weber, A. and Ivers-Tiffey, E., ‘Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications’, Journal of Power Sources 127, 2004. pp. 273-283.
- [32] Fergus, J.W., ‘Oxide anode materials for solid oxide fuel cells’, Solid State Ionics 177, 2006, pp. 1529-1541.
- [33] Dokiya, M., ‘SOFC system and technology’, Solid State Ionics 152-153, 2002, pp. 383-392.
- [34] Park, S.; Gorte, R.J. and Vohs, J.M., ‘Applications of heterogeneous catalysis in the direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell’, Applied Catalysis A: General 200, 2000, pp. 55-61.
- [35] Fergus, J.W., ‘Electrolytes for solid oxide fuel cells’, Journal of Power Sources 162, 2006, pp. 30-40.
- [36] Yoo, Y., ‘Fabrication and characterization of thin film electrolytes deposited by RF magnetron sputtering for low temperature solid oxide fuel cells’, Journal of Power Sources 160, 2006, pp. 202-206.
- [37] Charpentier, P.; Fragnaud, P.; Schleicha, D.M. and Gehain, E., ‘Preparation of thin film SOFCs working at reduced temperature’, Solid State Ionics 135, 2000, pp. 373-380.
- [38] Peng, R.; Xia, C.; Liu, X.; Peng, D. and Meng, G., ‘Intermediate-temperature SOFCs with thin Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9} films prepared by screen-printing’, Solid State Ionics 152-153, 2002, pp. 561-565.
- [39] Kim, W.H.; Song, H.S.; Moon,J. and Lee, H.W., ‘Intermediate temperature solid oxide fuel cell using (La,Sr)(Co,Fe)O₃-based cathodes’, Solid State Ionics 177, 2006, pp. 3211-3216.
- [40] Hui, S.R.; Roller, J.; Yick, S.; Zhang, X.; Deces-Petit, C.; Xie, Y.; Maric, R. and Ghosh, D., ‘A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes’, Journal of Power Sources, 2007, article in press.
- [41] Steele, B.C.H., ‘Appraisal of Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2} electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C’, Solid State Ionics 129, 2000, pp. 95-110.
- [42] Zhu, B., ‘Advantages of intermediate temperature solid oxide fuel cells for tractionary applications’, Journal of Power Sources 93, 2001, pp. 82-86.
- [43] Hibino,T; Wang, S.; Kakimoto, S.; Sano, M., ‘One-chamber solid oxide fuel cell constructed from a YSZ electrolyte with a Ni anode and LSM cathode’, Solid State Ionics, 127, 2000, 89–98.

- [44] Zhu, B.; Meng, B.; Mellander, B.E., ‘Non-conventional fuel cell systems: new concepts and development’, *Journal of Power Sources*, 79, 1999, 30–36.
- [45] Shao, Z.; Kwak, C. and Haile, S.M., ‘Anode-supported thin-film fuel cells operated in a single chamber configuration 2T-I-12’, *Solid State Ionics* 175, 2004, pp. 39-46.
- [46] Riess, I.; Van der Put, P.J. and Schoonman, J., ‘Solid oxide fuel cells operating on uniform mixtures of fuel and air’, *Solid State Ionics* 82, 1995, pp. 1-4.
- [47] Buerger, B.E.; Ochsner, M.; Vuillemin, S. and Gauckler, L.J., ‘From macro- to micro-single chamber solid oxide fuel cells’, *Journal of Power Sources* 171, 2007, pp. 310-320.
- [48] Wei, B.; Lu, Z.; Huang, X.; Liu, M.; Chen, K. and Su, W., ‘Enhanced performance of a single-chamber solid oxide fuel cell with an SDC-impregnated cathode’, *Journal of Power Sources* 167, 2007, pp. 58-63.
- [49] Shao, Z.; Mederos, J.; Chueh, W.C. and Haile, S.M., ‘High power-density single-chamber fuel cells operated on methane’, *Journal of Power Sources* 162, 2006, pp. 589-596.
- [50] Buerger, B.E.; Siegrist, M.E. and Gauckler, L.J., ‘Single chamber solid oxide fuel cells with integrated current-collectors’, *Solid State Ionics* 176, 2005, pp. 1717-1722.
- [51] Yano, M.; Tomita, A.; Sano, M. and Hibino, T., ‘Recent advances in single-chamber solid oxide fuel cells: A review’, *Solid State Ionics* 177, 2007, pp. 3351-3359.
- [52] Hao, Y.; Shao, Z.; Mederos, J.; Lai, W.; Goodwin, D.G. and Haile, S.M., ‘Recent advances in single-chamber fuel-cells: Experiment and modeling’, *Solid State Ionics* 177, 2006, 2013-2021.
- [53] Jasinski, P.; Suzuki, T.; Dogan, F. and Anderson, H.U., ‘Impedance spectroscopy of single chamber SOFC’, *Solid State Ionics* 175, 2004, pp. 35-38.
- [54] Kharton, V.V.; Marques, F.M.B. and Atkinson, A., ‘Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review’, *Solid State Ionics* 174, 2004, pp. 135-149.
- [55] Kwon, O.H. and Choi, G.M., ‘Electrical conductivity of thick film YSZ’, *Solid State Ionics* 177, 2006, pp. 3057-3062.
- [56] Sun, J.J.; Choi, W.Y.; Kim, H.E. and Koh, Y.H., ‘Fabrication and characterization of YSZ/Ni-YSZ bi-layered composites using thermoplastic coextrusion’, *Materials Chemistry and Physics* 104, 2007, pp. 288-292.
- [57] Nicholas, J.D. and De Jonghe, L.C., ‘Prediction and evaluation of sintering aids for Cerium Gadolinium Oxide’, *Solid State Ionics* 178, 2007, pp. 1187-1194.
- [58] Xia, C. and Liu, M., ‘Microstructures, conductivities, and electrochemical properties of Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂ and GDC–Ni anodes for low-temperature SOFCs’, *Solid State Ionics* 152-153, 2002, pp. 423-430.
- [59] Inaba, H. and Tagawa, H., ‘Ceria-based solid electrolytes’, *Solid State Ionics* 83, 1996, pp. 1-16.

- [60] Leah, R.T.; Brandon, N.P. and Aguiar, P., 'Modelling of cells, stacks and systems based around metal-supported planar IT-SOFC cells with CGO electrolytes operating at 500-600°C', *Journal of Power Sources* 145, 2005, pp. 336-352.
- [61] Zhu, B.; Liu, X.; Zhou, P.; Yang, X.; Zhu, Z. and Zhu, W., 'Innovative solid carbonate-ceria composite electrolyte fuel cells', *Electrochemistry Communications* 3, 2001, pp. 566-571.
- [62] Kharton, V.V.; Figueiredo, F.M.; Navarro, L.; Naumovich, E.N.; Kovalevsky, A.V.; Yaremchenko, A.; Viskup, A.P.; Carneiro, A.; Marques, F.M.B. and Frade, J.R., 'Ceria-based materials for solid oxide fuel cells', *Journal of Materials Science* 36, 2001, pp. 1105-1117.
- [63] Ralph, J.M.; Schoeler, A.C. and Krumpelt, M., 'Materials for lower temperature solid oxide fuel cells', *Journal of Materials Science* 36, 2001, pp. 1161-1172.
- [64] Doshi, R.; Richards, V.L.; Carter, J.D.; Wang, X. and Krumpelt, M., 'Development of Solid-Oxide Fuel Cells That Operate at 500°C', *Journal of the Electrochemical Society* 146 (4), 1999, pp. 1273-1278.
- [65] Aruna, S.T.; Muthuraman, M. and Patil, K.C., 'Synthesis and properties of Ni-YSZ cermet: anode material for solid oxide fuel cells', *Solid State Ionics* 111, 1998, pp. 45-51.
- [66] Marinsek, M.; Zupan, K. and Macek, J., 'Preparation of Ni-YSZ composite materials for solid oxide fuel cell anodes by the gel-precipitation method', *Journal of Power Sources* 86, 2000, pp. 383-389.
- [67] Marinsek, M.; Zupan, K. and Macek, J., 'Ni-YSZ cermet anodes prepared by citrate/nitrate combustion synthesis', *Journal of Power Sources* 106, 2002, pp. 178-188.
- [68] Pratihar, S.K.; Das Sharma, A.; Basu, R.N. and Maiti, H.S., 'Preparation of nickel coated YSZ powder for application as an anode for solid oxide fuel cells', *Journal of Power Sources* 129, 2004, pp. 138-142.
- [69] Pratihar, S.K.; Dassharma, A. and Maiti, H.S., 'Processing microstructure property correlation of porous Ni-YSZ cermets anode for SOFC application', *Materials Research Bulletin* 40, 2005, pp. 1936-1944.
- [70] Zha, S.; Rauch, W. and Liu, M., 'Ni-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} anode for GDC electrolyte-based low-temperature SOFCs', *Solid State Ionics* 166, 2004, 241-250.
- [71] Marinsek, M.; Pejovnik, S. and Macek, J., 'Modelling of electrical properties of Ni-YSZ composites', *Journal of the European Ceramic Society* 27, 2007, pp. 959-964.
- [72] Gorte, R.J. and Vohs, J.M., 'Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons', *Journal of Catalysis* 216, 2003, pp. 477-486.
- [73] Fukui, T.; Ohara, S.; Naito, M. and Nogi, K., 'Performance and stability of SOFC anode fabricated from NiO/YSZ composite particles', *Journal of the European Ceramic Society* 23, 2003, pp. 2963-2967.
- [74] Fukui, T.; Murata, K.; Ohara, S.; Abe, H.; Naito, M. and Nogi, K., 'Morphology control of Ni-YSZ cermet anode for lower temperature operation of SOFCs', *Journal of Power Sources* 125, 2004, pp. 17-21.

- [75] Asinari, P.; Quaglia, M.C.; Spakovský, M.R.V. and Kasula, B.V., ‘Direct numerical calculation of the kinematic tortuosity of reactive mixture flow in the anode layer of solid oxide fuel cells by the lattice Boltzmann method’, *Journal of Power Sources* 170, 2007, pp. 359-375.
- [76] Horita, T.; Kishimoto, H.; Yamaji, K.; Xiong, Y.; Sakai, N.; Brito, M.E. and Yokokawa, H., ‘Materials and reaction mechanisms at anode/electrolyte interfaces for SOFCs’, *Solid State Ionics* 177, 2006, pp. 1941-1948.
- [77] Ai, N.; Lu, Z.; Chen, K.; Huang, X.; Du, X. and Su, W., ‘Effects of anode surface modification on the performance of low temperature SOFCs’, *Journal of Power Sources* 171, 2007, pp. 489-494.
- [78] Huang, X.; Liu, Z.; Lu, Z.; Pei, L.; Zhu, R.; Liu, Y.; Miao, J.; Zhang, Z. and Su, W., ‘A Ni/YSZ composite containing $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ particles as an anode for SOFCs’, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64, 2003, pp. 2379-2384.
- [79] Zhu, W.Z. and Deevi, S.C., ‘A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells’, *Materials Science and Engineering A* 362, 2003, pp. 228-239.
- [80] Kim, S.D.; Moon, H.; Hyun, S.H.; Moon, J.; Kim, J. and Lee, H.W., ‘Ni-YSZ cermet anode fabricated from NiO-YSZ composite powder for high-performance and durability of solid oxide fuel cells’, *Solid State Ionics* 178, 2007, pp. 1304-1309.
- [81] Kim, S.D.; Moon, H.; Hyun, S.H.; Moon, J.; Kim, J. and Lee, H.W., ‘Performance and durability of Ni-coated YSZ anodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells’, *Solid State Ionics* 177, 2006, pp. 931-938.
- [82] Lee, C.H.; Lee, C.H.; Lee, H.Y. and Oh, S.M., ‘Microstructure and anodic properties of Ni/YSZ cermets in solid oxide fuel cells’, *Solid State Ionics* 98, 1997, pp. 39-48.
- [83] Fua, Q.; Tietz, F.; Sebold, D.; Tao, S. and Irvine, J.T.S., ‘An efficient ceramic-based anode for solid oxide fuel cells’, *Journal of Power Sources* 171, 2007, pp. 663-669.
- [84] Hecht, E.S.; Gupta, G.K.; Zhu, H.; Dean, A.M.; Kee, R.J.; Maier, L. and Deutschmann, O., ‘Methane reforming kinetics within a Ni-YSZ SOFC anode support’, *Applied Catalysis A: General* 295, 2005, pp. 40-51.
- [85] Lee, J.H.; Moon, H.; Lee, H.W.; Kim, J.; Kim, J.D. and Yoon, K.H., ‘Quantitative analysis of microstructure and its related electrical property of SOFC anode, Ni-YSZ cermet’, *Solid State Ionics* 148, 2002, pp. 15-26.
- [86] Madsen, B.D. and Barnett, S.A., ‘Effect of fuel composition on the performance of ceramic-based solid oxide fuel cell anodes’, *Solid State Ionics* 176, 2005, pp. 2545-2553.
- [87] Koide, H.; Someya, Y.; Yoshida, T. and Maruyama, T., ‘Properties of Ni/YSZ cermet as anode for SOFC’, *Solid State Ionics* 132, 2000, pp. 253-260.
- [88] Koh, J.H.; Yoo, Y.S.; Park, J.W. and Lim, H.C., ‘Carbon deposition and cell performance of Ni-YSZ anode support SOFC with methane fuel’, *Solid State Ionics* 149, 2002, pp. 157-166.

- [89] Qiao, J.; Sun, K.; Zhang, N.; Sun, B.; Kong, J. and Zhou, D., ‘Ni/YSZ and Ni-CeO₂/YSZ anodes prepared by impregnation for solid oxide fuel cells’, Journal of Power Sources 169, 2007, pp. 253-258.
- [90] Ishihara, T.; Shibayama, T.; Nishiguchi, H. and Takita, Y., ‘Nickel-Gd-doped CeO₂ cermet anode for intermediate temperature operating solid oxide fuel cells using LaGaO₃ -based perovskite electrolyte’, Solid State Ionics 132, 2000, pp. 209-216.
- [91] Mogensen, M.; Sammes, N.M. and Tompsett, G.A., ‘Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria’, Solid State Ionics 129, 2000, pp. 63-94.
- [92] Yokokawa, H.; Horita, T.; Sakai, N.; Yamaji, K.; Brito, M.E.; Xiong, Y.P. and Kishimoto, H., ‘Protons in ceria and their roles in SOFC electrode reactions from thermodynamic and SIMS analyses’, Solid State Ionics 174, 2004, pp. 205-221.
- [93] Jiang, S.P.; Zhang, S.; Zhen, Y.D. and Koh, A.P., ‘Performance of GDC-Impregnated Ni Anodes of SOFCs’, Electrochemical and Solid-State Letters 7 (9), 2004, pp. A282-A285.
- [94] Hofmann, P.H.; Schweiger, A.; Fryda, L.; Panopoulos, K.D.; Hohenwarter, U.; Bentzen, J.D.; Ouveltjes, J.P.; Ahrenfeldt, J.; Henriksen, U. and Kakaras, E., ‘High temperature electrolyte supported Ni-GDC/YSZ/LSM SOFC operation on two-stage Viking gasifier product gas’, Journal of Power Sources, 2007, article in press.
- [95] Maguire, E.; Gharbage, B.; Marques, F.M.B. and Labrincha, J.A., ‘Cathode materials for intermediate temperature SOFCs’, Solid State Ionics 127, 2000, pp. 329-335.
- [96] Xia, C.; Rauch, W.; Chen, F. and Liu, M., ‘Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ cathodes for low-temperature SOFCs’, Solid State Ionics 149, 2002, pp. 11-19.
- [97] Xu, X.; Jiang, Z.; Fan, X.; Xia, C., ‘LSM-SDC electrodes fabricated with an ion-impregnating process for SOFCs with doped ceria electrolytes’, Solid State Ionics 177, 2006, pp. 2113-2117.
- [98] Chen, K.; Lu, Z.; Chen, X.; Ai, N.; Huang, X.; Du, X. and Su, W., ‘Development of LSM-based cathodes for solid oxide fuel cells based on YSZ films’, Journal of Power Sources 172, 2007, pp. 742-748.
- [99] Li, C.J.; Li, C.X. and Wang, M., ‘Effect of spray parameters on the electrical conductivity of plasma-sprayed La_{1-x}Sr_xMnO₃ coating for the cathode of SOFCs’, Surface & Coatings Technology 198, 2005, pp. 278-282.
- [100] Jiang, S.P., ‘Issues on development of (La,Sr)MnO₃ cathode for solid oxide fuel cells’, Journal of Power Sources 124, 2003, pp. 390-402.
- [101] Barbucci, A.; Carpanese, P.; Cerisola, G. and Viviani, M., ‘Electrochemical investigation of mixed ionic/electronic cathodes for SOFCs’, Solid State Ionics 176, 2005, pp. 1753-1758.
- [102] Xu, X.; Xia, C.; Xiao, G. and Peng, D., ‘Fabrication and performance of functionally graded cathodes for IT-SOFCs based on doped ceria electrolytes’, Solid State Ionics 176, 2005, pp. 1513-1520.
- [103] Lee, H.K., ‘Electrochemical characteristics of La_{1-x}Sr_xMnO₃ for solid oxide fuel cell’, Materials Chemistry and Physics 77, 2002, pp. 639-636.

- [104] Sacanell, J.; Bellino, M.G.; Lamas, D.G. and Leyva, A.G., ‘Synthesis and characterization $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ nanotubes for cathode of solid-oxide fuel cells’, *Physica B* 398, 2007, pp. 341-343.
- [105] Huang, W.; Huang, X. and Reifsnider, K., ‘Meso-Scale Multiphysics Model of SOFC Cathode Processes’, Excerpt from the Proceedings of the COMSOL Users Conference 2006, Boston, 2006.
- [106] Liu, Y.; Hashimoto, S.; Nishino, H.; Takei, K. and Mori, M., ‘Fabrication and characterization of a co-fired $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathode-supported $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ thin-film for IT-SOFCs’, *Journal of Power Sources* 164, 2007, pp. 56-64.
- [107] Hartley, A.; Sahibzada, M.; Weston, M.; Metcalfe, I.S. and Mantzavinos, D., ‘ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ as the anode and cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells’, *Catalysis Today* 55, 2000, pp. 197-204.
- [108] Tietz, F.; Haanappel, V.A.C.; Mai, A.; Mertens, J. and Stover, D., ‘Performance of LSCF cathodes in cell tests’, *Journal of Power Sources* 156, 2006, pp. 20-22.
- [109] Qiang, F.; Sun, K.N.; Zhang, N.Q.; Zhu, X.D.; Le, S.R. and Zhou, D.R., ‘Characterization of electrical properties of GDC doped A-site deficient LSCF based composite cathode using impedance spectroscopy’, *Journal of Power Sources* 168, 2007, pp. 338-345.
- [110] Mai, A.; Haanappel, V.A.C.; Uhlenbruck, S.; Tietz, F. and Stover, D., ‘Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells. Part I. Variation of composition’, *Solid State Ionics* 176, 2005, pp. 1341-1350.
- [111] Mai, A.; Haanappel, V.A.C.; Tietz, F. and Stover, D., ‘Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells. Part II. Influence of the CGO interlayer’, *Solid State Ionics* 177, 2006, pp. 2103-2107.
- [112] Mai, A.; Tietz, F. and Stover, D., ‘Partial reduction and re-oxidation of iron-and cobalt containing perovskites using catalyst characterization measurements’, *Solid State Ionics* 173, 2004, pp. 35-40.
- [113] Murray, E.P.; Sever, M.J. and Barnett, S.A., ‘Electrochemical performance of $(\text{La},\text{Sr})(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_3-(\text{Ce},\text{Gd})\text{O}_3$ composite cathodes’, *Solid State Ionics* 148, 2002, pp. 27-34.
- [114] Jiang, S.P., ‘A comparison of O_2 reduction reactions on porous $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ and $(\text{La},\text{Sr})(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_3$ electrodes’, *Solid State Ionics* 146, 2002, pp. 1-22.
- [115] Etchegoyen, G.; Chartier, T. and Del-Gallo, P., ‘An architectural approach to the oxygen permeability of a $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite membrane’, *Journal of the European Ceramic Society* 26, 2006, pp. 2807-2815.
- [116] Mineshige, A.; Izutsu, J.; Nakamura, M.; Nigaki, K.; Abe, J.; Kobune, M.; Fujii, S. and Yazawa, T., ‘Introduction of A-site deficiency into $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ and its effect on structure and conductivity’, *Solid State Ionics* 176, 2005, pp. 1145-1149.
- [117] Murata, K.; Fukui, T.; Abe, H.; Naito, M. and Nogi, K., ‘Morphology control of $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Co})\text{O}_{3-\alpha}$ cathodes for IT-SOFCs’, *Journal of Power Sources* 145, 2005, pp. 257-261.

- [118] Haanappel, V.A.C.; Mertens, J.; Rutenbeck, D.; Tropartz, C.; Herzog, W.; Sebold, D. ad Tietz, F., ‘Optimisation of processing and microstructural parameters of LSM cathodes to improve the electrochemical performance of anode-supported SOFCs’, Journal of Power Sources 141, 2005, pp. 216-226.
- [119] Dotelli, G.; Mari, C.M.; Ruffo, R.; Pelosato, R. and Sora, I.N., ‘Electrical behaviour of LSGM–LSM composite cathode materials’, Solid State Ionics 177, 2006, pp. 1991-1996.
- [120] Froment, G.F., ‘Production of synthesis gas by steam- and CO₂-reforming of natural gas’, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 163, 2000, pp. 147-156.
- [121] Chan, S.H.; Wang, H.M., ‘Thermodynamic analysis of natural-gas fuel processing for fuel cell applications’, International Journal of Hydrogen Energy 25, 2000, pp. 441-449.
- [122] Peters, R.; Dahl, R.; Klutgen, U.; Palm, C.; Stolten, D., ‘Internal reforming of methane in solid oxide fuel cell systems’, Journal of Power Sources 106, 2002, pp. 238-244.
- [123] Valderrama, G.; Goldwasser, M.R.; Urbina de Navarro, C.; Tatibouet, J.M.; Barrault, J.; Batiot-Dupeyrat, C. and Martinez, F., ‘Dry reforming of methane over Ni perovskite type oxides’, Catalysis Today 107-108, 2005, pp. 785-791.
- [124] Zhu, T. and Flytzani-Stephanopoulos, M., ‘Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni–CeO₂’, Applied Catalysis A: General 208, 2001, pp. 403-417.
- [125] Huang, J. and Crookes, R.J., ‘Assessment of simulated biogas as a fuel for the spark ignition engine’, Fuel 77 (No. 15), 1998, pp. 1793-1801.
- [126] Hammad, M.; Badarneh, D. and Tahboub, K., ‘Evaluating variable organic waste to produce methane’, Energy Conversion & Management 40, 1999, pp. 1463-1475.
- [127] Van Herle, J.; Membrez, Y. and Bucheli, O., ‘Biogas as a fuel source for SOFC co-generators’, Journal of Power Sources 127, 2004, pp. 300-312.
- [128] Strik, D.P.B.T.B.; Domnanovich, A.M.; Zani, L.; Braun, R. and Holubar, P., ‘Prediction of trace compounds in biogas from anaerobic digestion using the MATLAB Neural Network Toolbox’, Environmental Modelling & Software 20, 2005, pp. 803-810.
- [129] Zhang, Z.G.; Xu, G.; Chen, X.; Honda, K. and Yoshida, T., ‘Process development of hydrogenous gas production for PEFC from biogas’, Fuel Processing Technology 85, 2004, pp. 1213-1229.
- [130] Van Herle, J.; Marechal, F.; Leuenberger, S.; Membrez, Y.; Bucheli, O. and Favrat, D., ‘Process flow model of solid oxide fuel cell system supplied with sewage biogas’, Journal of Power Sources 131, 2004, pp. 127-141.
- [131] Forsich, C.; Lackner, M.; Winter, F.; Kopecek, H. and Wintner, E., ‘Characterization of laser-induced ignition of biogas-air mixtures’, Biomass and Bioenergy 27, 2004, pp. 299-312.

- [132] Effendi, A.; Zhang, Z.G.; Hellgardt, K.; Honda, K. and Yoshida, T., ‘Steam reforming of a clean model biogas over Ni/Al₂O₃ in fluidized- and fixed-bed reactors’, *Catalysis Today* 77, 2002, pp. 181-189.
- [133] Van herle, J.; Marechal, F.; Leuenberger, S. and Favrat, D., ‘Energy balance model of a SOFC cogenerator operated with biogas’, *Journal of Power Sources* 118, 2003, pp. 375-383.
- [134] Song, X. and Guo, Z., ‘Technologies for direct production of flexible H₂/CO synthesis gas’, *Energy Conversion and Management* 47, 2006, pp. 560-569.
- [135] Larentis, A.L.; Solange de Resende, N.; Martins Salim, V.M. and Pinto, J.C., ‘Modeling and optimization of the combined carbon dioxide reforming and partial oxidation of natural gas’, *Applied Catalysis A: General* 215, 2001, pp. 211-224.
- [136] Rostrup-Nielsen, J.R.; Sehested, J. and Norskov, J.K., ‘Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming’, *Advances in Catalysis* 47, 2002, pp. 65-139.
- [137] Aguiar, P.; Adjiman, C.S. and Brandon, N.P., ‘Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. I: model-based steady-state performance’, *Journal of Power Sources* 138, 2004, pp. 120-136.
- [138] Aguiar, P.; Adjiman, C.S. and Brandon, N.P., ‘Anode-supported intermediate-temperature direct internal reforming solid oxide fuel cell. II. Model-based dynamic performance and control’, *Journal of Power Sources* 147, 2005, pp. 136-147.
- [139] Nakagawa, N.; Sagara, H. and Kato, K., ‘Catalytic activity of Ni-YSZ-CeO₂ anode for the steam reforming of methane in a direct internal-reforming solid oxide fuel cell’, *Journal of Power Sources* 92, 2001, pp. 88-94.
- [140] Sangtongkitcharoen, W.; Assabumrungrat, S.; Pavarajarn, V.; Laosiripojana, N. and Praserthdam, P., ‘Comparison of carbon formation boundary in different modes of solid oxide fuel cells fueled by methane’, *Journal of Power Sources* 142, 2005, pp. 75-80.
- [141] Boder, M. and Dittmeyer, R., ‘Catalytic modification of conventional SOFC anodes with a view to reducing their activity for direct internal reforming of natural gas’, *Journal of Power Sources* 155, 2006, pp. 13-22.
- [142] Sauvet, A.L. and Fouletier, J., ‘Catalytic properties of new anode materials for solid oxide fuel cells operated under methane at intermediary temperature’, *Journal of Power Sources* 101, 2001, pp. 259-266.
- [143] Ahmed, K. and Foger, K., ‘Kinetics of internal steam reforming of methane on Ni/YSZ-based anodes for solid oxide fuel cells’, *Catalysis Today* 63, 2000, pp. 479-487.
- [144] Clarke, S.H.; Dicks, A.L.; Pointon, K.; Smith, T.A. and Swann, A., ‘Catalytic aspects of the steam reforming of hydrocarbons in internal reforming fuel cells’, *Catalysis Today* 38, 1997, pp. 411-423.
- [145] Aguiar, P.; Chadwick, D. and Kershenbaum, L., ‘Modelling of an indirect reforming solid oxide fuel cell’, *Chemical Engineering Science* 57, 2002, pp. 1665-1677.

- [146] Li, J.; Cao, G.Y.; Zhu, X.J. and Tu, H.Y., ‘Two-dimensional dynamic simulation of a direct internal reforming solid oxide fuel cell’, Journal of Power Sources 171, 2007, pp. 585-600.
- [147] Dicks, A.L., ‘Advances in catalysts for internal reforming in high temperature fuel cells’, Journal of Power Sources 71, 1998, pp. 111-122.
- [148] Laosiripojana, N. and Assabumrungrat, S., ‘Catalytic steam reforming of methane, methanol, and ethanol over Ni/YSZ: The possible use of these fuels in internal reforming SOFC’, Journal of Power Sources 163, 2007, pp. 943-951.
- [149] Klein, J.M.; Bultel, Y.; Georges, S. and Pons, M., ‘Modeling of a SOFC fuelled by methane: From direct internal reforming to gradual internal reforming’, Chemical Engineering Science 62, 2007, pp. 1636-1649.
- [150] Dong, W.S.; Roh, H.S.; Jun, K.W.; Park, S.E. and Oh, Y.S., ‘Methane reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalysts: effect of nickel content’, Applied Catalysis A:General 226, 2002, pp. 63-72.
- [151] Pompeo, F.; Nichio, N.N.; Ferretti, O.A. and Resasco, D., ‘Study of Ni catalysts on different supports to obtain synthesis gas’, International Journal of Hydrogen Energy 30, 2005, pp. 1399-1405.
- [152] Wei J. and Iglesia, E., ‘Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts’, Journal of Catalysis 224, 2004, pp. 370-383.
- [153] Zhang, Z. and Verykios, X.E., ‘Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalysts’, Applied Catalysis A: General 138, 1996, pp. 109-133.
- [154] Ross, J.R.H., ‘Natural gas reforming and CO₂ mitigation’, Catalysis Today 100, 2005, pp. 151-158.
- [155] Aparicio, L.M., ‘Transient isotopic studies and microkinetic modeling of methane reforming over nickel catalysts’, Journal of Catalysis 165, 1997, pp. 262-274.
- [156] Jozwiak, W.K.; Nowosielska, M. and Rynkowski, J., ‘Reforming of methane with carbon dioxide over supported bimetallic catalysts containing Ni and noble metal. I. Characterization and activity of SiO₂ supported Ni-Rh catalysts’, Applied Catalysis A: General 280, 2005, pp. 233-244.
- [157] Guo, J.; Lou, H.; Zhao, H.; Chai, D. and Zheng, X., ‘Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels’, Applied Catalysis A: General 273, 2004, pp. 75-82.
- [158] Livermore, S.J.A.; Cotton, J.W. and Ormerod, R.M., ‘Fuel reforming and electrical performance studies in intermediate temperature ceria-gadolinia-based SOFCs’, Journal of Power Sources 86, 2000, pp. 411-416.
- [159] Finnerty, C.M.; Coe, N.J.; Cunningham, R.H. and Ormerod, R.M., ‘Carbon formation on and deactivation of nickel-based/zirconia anodes in solid oxide fuel cells running on methane’, Catalysis Today 46, 1998, pp. 137-145.

- [160] Finnerty, C.M. and Ormerod, R.M., ‘Internal reforming over nickel/zirconia anodes in SOFCs operating on methane: influence of anode formulation, pre-treatment and operating conditions’, *Journal of Power Sources* 86, 2000, pp. 390-394.
- [161] Takeguchi, T.; Kani, Y.; Yano, T.; Kikuchi, R.; Eguchi, K.; Tsujimoto, K.; Uchida, Y.; Ueno, A.; Omoshiki, K. and Aizawa, M., ‘Study on steam reforming of CH₄ and C₂ hydrocarbons and carbon deposition on Ni-YSZ cermets’, *Journal of Power Sources* 112, 2002, pp. 588-595.
- [162] Assabumrungrat, S.; Laosiripojana, N. and Pirononlerkgul, P., ‘Determination of the boundary of carbon formation for dry reforming of methane in a solid oxide fuel cell’, *Journal of Power Sources* 159, 2006, pp. 1274-1282.
- [163] Singh, D.; Hernandez-Pacheco, E.; Hutton, P.N.; Patel, N. and Mann, M.D., ‘Carbon deposition in an SOFC fueled by tar-laden biomass gas: a thermodynamic analysis’, *Journal of Power Sources* 142, 2005, pp. 194-199.
- [164] Ferreira, M.L.; Nichio, N.N. and Ferretti, O.A., ‘A semiempirical theoretical study of Ni/α-Al₂O₃ and NiSn/α-Al₂O₃ catalysts for CH₄ reforming’, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 202, 2003, pp. 197-213.
- [165] Ke, K.; Gunji, A.; Mori, H.; Tsuchida, S.; Takahashi, H.; Ukai, K.; Mizutani, Y.; Sumi, H.; Yokoyama, M. and Waki, K., ‘Effect of oxide on carbon deposition behavior of CH₄ fuel on Ni/ScSZ cermet anode in high temperature SOFCs’, *Solid State Ionics* 177, 2006, pp. 541-547.
- [166] Macek, J.; Novosel, B. and Marinsek, M., ‘Ni-YSZ SOFC anodes- Minimization of carbon deposition’, *Journal of the European Ceramic Society* 27, 2007, pp. 487-491.
- [167] Kendall, K.; Finnerty, C.M.; Saunders, G. and Chung, J.T., ‘Effects of dilution on methane entering an SOFC anode’, *Journal of Power Sources* 106, 2002, pp. 323-327.
- [168] Georges, S.; Parroud, G.; Henault, M. and Fouletier, J., ‘Gradual internal reforming of methane: A demonstration’, *Solid State Ionics* 177, 2006, pp. 2109-2112.
- [169] Gorte, R.J.; Vohs, J.M. and McIntosh, S., ‘Recent developments on anodes for direct fuel utilization in SOFC’, *Solid State Ionics* 175, 2004, pp. 1-6.
- [170] Zhu, W.; Xia, C.; Fan, J.; Peng, R. and Meng, G., ‘Ceria coated Ni as anodes for direct utilization of methane in low-temperature solid oxide fuel cells’, *Journal of Power Sources* 160, 2006, pp. 897-902.
- [171] Laosiripojana, N.; Sangtongkitcharoen, W. and Assabumrungrat, S., ‘Catalytic steam reforming of ethane and propane over CeO₂-doped Ni/Al₂O₃ at SOFC temperature: Improvement of resistance toward carbon formation by the redox property of doping CeO₂’, *Fuel* 85, 2006, pp. 323-332.
- [172] He, H. and Hill, J.M., ‘Carbon deposition on Ni/YSZ composites exposed to humidified methane’, *Applied Catalysis A: General* 317, 2007, pp. 284-292.
- [173] Kikuchi, R.; Koashi, N.; Matsui, T.; Eguchi, K. and Norby, T., ‘Novel anode materials for multi-fuel applicable solid oxide fuel cells’, *Journal of Alloys and Compounds* 408-412, 2006, pp. 622-627.

- [174] Shamsi, A., ‘Carbon formation on Ni–MgO catalyst during reaction of methane in the presence of CO₂ and CO’, *Applied Catalysis A: General* 277, 2004, pp. 23-30.
- [175] Wang, W.; Jiang, S.P.; Tok, A.I.Y. and Luo, L., ‘GDC-impregnated Ni anodes for direct utilization of methane in solid oxide fuel cells’, *Journal of Power Sources* 159, 2006, pp. 68-72.
- [176] Hibino, T.; Hashimoto, A.; Yano, M.; Suzuki, M. and Sano, M., ‘Ru-catalyzed anode materials for direct hydrocarbon SOFCs’, *Electrochimica Acta* 48, 2003, pp. 2531-2537.
- [177] Besenbacher, F.; Chorkendorff, I.; Clausen, B.S.; Hammer, B.; Molenbroek, A.M.; Norskov, J.K. and Stensgaard, I., ‘Design of a Surface Alloy Catalyst for Steam Reforming’, *Science* 279, 1998, pp. 1913-1915.
- [178] Komiyama, M.; Misonou, T.; Takeuchi, S.; Umetsu, K. and Takahashi, J., ‘Biogas as a reproducible energy source: Its steam reforming for electricity generation and for farm machine fuel’, *International Congress Series* 1293, 2006, pp. 234-237.
- [179] Souza, M.M.V.M.; Neto, O.R.M. and Schmall, M., ‘Synthesis Gas Production from Natural Gas on Supported Pt Catalysts’, *Journal of Natural Gas Chemistry* 15, 2006, pp. 21-27.
- [180] Wang, X. and Gorte, R.J., ‘A study of steam reforming of hydrocarbon fuels on Pd/ceria’, *Applied Catalysis A: General* 224, 2002, pp. 209-218.
- [181] Nogare, D.D.; Baggio, P.; Tomasi, C.; Mutri, L. and Canu, P., ‘A thermodynamic analysis of natural gas reforming processes for fuel cell application’, *Chemical Engineering Science* 62, 2007, pp. 5418-5424.
- [182] Neumann, D.; Kirchhoff, M. and Veser, G., ‘Towards an efficient process for small-scale, decentralized conversion of methane to synthesis gas: combined reactor engineering and catalyst synthesis’, *Catalysis Today* 98, 2004, pp. 565-574.
- [183] Kusakabe, K.; Sotowa, K.I.; Eda, T. and Iwamoto, Y., ‘Methane steam reforming over Ce-ZrO₂-supported noble metal catalysts at low temperature’, *Fuel Processing Technology* 86, 2004, pp. 319-326.
- [184] Zhu, J.; Zhang, D. and King, K.D., ‘Reforming of CH₄ by partial oxidation: thermodynamic and kinetic analyses’, *Fuel* 80, 2001, pp. 899-905.
- [185] Tsang, S.C.; Claridge, J.B. and Green, M.L.H., ‘Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas’, *Catalysis Today* 23, 1995, pp. 3-15.
- [186] Viparelli, P.; Villa, P.; Basile, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A.; Nanni, P. and Viviani, M., ‘Catalyst based on BaZrO₃ with different elements incorporated in the structure. II. BaZr_{1-x}Rh_xO₃ systems for the production of syngas by partial oxidation of methane’, *Applied Catalysis A: General* 280, 2005, pp. 225-232.
- [187] Vernoux, P.; Guindet, J. and KieIz, M., ‘Gradual internal methane reforming in intermediate-temperature solid-oxide fuel cells’, *Journal of Electrochemical Society* 145 (No. 10), 1998, pp. 3487-3492.
- [188] Vernoux, P.; Guillodo, M.; Fouletier, J. and Hammou, A., ‘Alternative anode material for gradual methane reforming in solid oxide fuel cells’, *Solid State Ionics* 135, 2000, pp. 425-431.

- [189] Takehira, K.; Shishido, T. and M. Kondo, ‘Partial oxidation of CH₄ over Ni/SrTiO₃ catalysts prepared by a solid-phase crystallization method’, Journal of Catalysis 207, 2002, pp. 307-316.
- [190] Li, J. and Lu, G., ‘Reaction performance of partial oxidation of methane over Ni/SiO₂ catalysts using monodisperse silica sol as supporting precursor’, Applied Catalysis A: General 273, 2004, pp. 163-170.
- [191] Zhang, X.; Ohara, S.; Chen, H. and Fukui, T., ‘Conversion of methane to syngas in a solid oxide fuel cell with Ni-SDC anode and LSMG electrolyte’, Fuel 81, 2002, pp. 989-996.
- [192] Guo, C.; Zhang, J.; Li, W.; Zhang, P. and Wang, Y., ‘Partial oxidation of methane to syngas over BaTi_{1-x}Ni_xO₃ catalysts’, Catalysis Today 98, 2004, pp. 583-587.
- [193] Yan, Q.C.; Wu, T.H.; Weng, W.Z.; Toghiani, H.; Toghiani, R.K, Wan, H.L. and Pittman Jr., C.U., ‘Partial oxidation of methane to H₂ and CO over Rh/SiO₂ and Ru/SiO₂ catalysts’, Journal of Catalysis 226, 2004, pp. 247-259.
- [194] Souza, M.M.V.M. and Schmal, M., ‘Autothermal reforming of methane over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts’, Applied Catalysis A: General 281, 2005, pp. 19-24.
- [195] Claridge, J.B.; Green, M.L.H.; Tsang, S.C.; York, A.P.E.; Ashcroft, A.T. and Battle, P.D., ‘A study of carbon deposition on catalysts during the partial oxidation of methane to synthesis gas’, Catalysis Letters 22, 1993, pp. 299-305.
- [196] Pena, M.A.; Gomez, J.P. and Fierro, J.L.G., ‘New catalytic routes for syngas and hydrogen production’, Applied Catalysis A: General 144, 1996, pp. 7-57.
- [197] Rostrup-Nielsen, J.R., ‘Production of synthesis gas’, Catalysis Today 18, 1993, pp. 305-324.
- [198] Hagh, B.F., ‘Optimization of autothermal reactor for maximum hydrogen production’, International Journal of Hydrogen Energy 28, 2003, pp. 1369-1377.
- [199] Hoang, D.L. and Chan, S.H., ‘Experimental investigation on the effect of natural gas composition on performance of autothermal reforming’, International Journal of Hydrogen Energy 32, 2007, pp. 548-556.
- [200] Rabe, S.; Truong, T.B. and Vogel, F., ‘Catalytic autothermal reforming of methane: Performance of a kW scale reformer using pure oxygen as oxidant’, Applied Catalysis A: General 318, 2007, pp. 54-62.
- [201] Gudlavalleti, S.; Ros, T. and Loeffink, D., ‘Thermal sintering studies of an autothermal reforming catalyst’, Applied Catalysis B: Environmental 74, 2007, pp. 252-261.
- [202] Mattos, L.V.; Rodino, E.; Resasco, D.E.; Passos, F.B. and Noronha, F.B., ‘Partial oxidation and CO₂ reforming of methane on Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂, and Pt/Ce-ZrO₂ catalysts’, Fuel Processing Technology 83, 2003, pp. 147-161.
- [203] Wang, W.; Stagg-Williams, S.M.; Noronha, F.B.; Mattos, L.V. and Passos, F.B., ‘Partial oxidation and combined reforming of methane on Ce-promoted catalysts’, Catalysis Today 98, 2004, pp. 553-563.
- [204] Chan, S.H. and Wang, H.M., ‘Effect of natural gas composition on autothermal fuel reforming products’, Fuel Processing Technology 64, 2000, pp. 221-239.

- [205] Bradford, M.C.J. and Vannice, M.A., ‘CO₂ reforming of CH₄’, Catalysis Rev.-Science Engineering 41(1), 1999, pp. 1-42.
- [206] Rostrup-Nielsen, J.R. and Hansen, J.H., ‘CO₂ reforming of methane over transition metals’, Journal of Catalysis 144, 1993, pp. 38-49.
- [207] Wang, L.; Murata, K. and Inaba, M., ‘A novel highly active catalyst system for CO₂ reforming of methane and higher hydrocarbons’, Catalysis Communications 4, 2003, pp. 147-151.
- [208] Topalidis, A.; Petrakis, D.E.; Ladavos, A.; Loukatzikou, L. and Pomonis, P.J., ‘A kinetic study of methane and carbon dioxide interconversion over 0.5%Pt/SrTiO₃ catalysts’, Catalysis Today 127, 2007, pp. 238-245.
- [209] Lemonidou, A.A.; Vasalos, I.A., ‘Carbon dioxide reforming of methane over 5wt.% Ni/CaO-Al₂O₃ catalyst’, Applied Catalysis A: General 228, 2002, pp. 227–235.
- [210] Bradford, M.C.J.; Vannice, M.A., ‘Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts. II. Reaction kinetics’, Applied Catalysis A: General 142, 1996, pp. 97-122.
- [211] Bradford, M.C.J.; Vannice, M.A., ‘CO₂ reforming of CH₄ over supported Pt catalysts’, Journal of Catalysis 173, 1998, pp. 157-171.
- [212] Xiao, T.; Suhartanto, T.; York, A.P.E.; Sloan, J. and Green, M.L.H., ‘Effect of molybdenum additives on the performance of supported nickel catalysts for methane dry reforming’, Applied Catalysis A: General 253, 2003, pp. 225-235.
- [213] Rezaeil, M.; Alavi, S.M.; Sahebdelfar, S. and Yan, Z.F., ‘Syngas production by methane reforming with carbon dioxide on noble metal catalysts’, Journal of Natural Gas Chemistry 15, 2006, pp. 327-334.
- [214] Montoya, J.A.; Romero-Pascual, E.R.; Gimon, C.; Del Angel, P. and Monzon, A., ‘Methane reforming with CO₂ over Ni/ZrO₂-CeO₂ catalysts prepared by sol-gel’, Catalysis Today 63, 2000, pp. 71-85.
- [215] Kim, T.; Moon, S. and Hong, S.I., ‘Internal carbon dioxide reforming by methane over Ni-YSZ-CeO₂ catalyst electrode in electrochemical cell’, Applied Catalysis A: General 224, 2002, pp. 111-120.
- [216] Moon, D.J. and Ryu, J.W., ‘Electrocatalytic reforming of carbon dioxide by methane in SOFC system’, Catalysis Today 87, 2003, pp. 255-264.
- [217] Seok, S.H.; Choi, S.H.; Park, E.D.; Han, S.H. and Lee, J.S., ‘Mn-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for stable carbon dioxide reforming of methane’, Journal of catalysis 209, 2002, pp. 6-15.
- [218] Rezaei, M.; Alavi, S.M.; Sahebdelfar, S.; Bai, P.; Liu, X. and Yan, Z.F., ‘CO₂ reforming of CH₄ over nanocrystalline zirconia-supported nickel catalysts’, Applied Catalysis B: Environmental 77, 2007, pp. 346-354.
- [219] Pelletier, L. and Liu, D.D.S., ‘Stable nickel catalysts with alumina-aluminum phosphate supports for partial oxidation and carbon dioxide reforming of methane’, Applied Catalysis A: General 317, 2007, pp. 293-298.
- [220] Horiuchi, T.; Sakuma, K.; Fukui, T.; Kubo, Y.; Osaki, T. and Mori, T., ‘Suppression of carbon deposition in the CO₂-reforming of CH₄ by adding basic metal oxides to a Ni/Al₂O₃ catalyst’, Applied Catalysis A: General 144, 1996, pp. 111-120.

- [221] Gonzalez, O.; Lujano, J.; Pietri, E. and Goldwasser, M.R., ‘New Co-Ni catalyst systems used for methane dry reforming based on supported catalysts over an INT-MM1 mesoporous material and a perovskite-like oxide precursor $\text{LaCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_3$ ’, *Catalysis Today* 107-108, 2005, pp. 436-443.
- [222] Hou, Z.; Chen, P.; Fang, H.; Zheng, X. and Yashima, T., ‘Production of synthesis gas via methane reforming with CO_2 on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts’, *International Journal of Hydrogen Energy* 31, 2006, pp. 555-561.
- [223] Djaidja, A.; Libs, S.; Kiennemann, A. and Barama, A., ‘Characterization and activity in dry reforming of methane on NiMg/Al and Ni/MgO catalysts’, *Catalysis Today* 113, 2006, pp. 194-200.
- [224] Richardson, J.T. and Paripatyadar, S.A., ‘Carbon dioxide reforming of methane with supported rhodium’, *Applied Catalysis* 61, 1990, pp. 293-309.
- [225] Edwards, J.H. and Maitra, A.M., ‘The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications’, *Fuel Processing Technology* 42, 1995, pp. 269-289.
- [226] Nakamura, J.; Aikawa, K.; Sato, K. and Uchijima, T., ‘Role of support in reforming of CH_4 with CO_2 over Rh catalysts’, *Catalysis Letters* 25, 1994, pp. 265-270.
- [227] Wang, S. and Lu, G.Q., ‘Thermogravimetric analysis of carbon deposition over $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts in carbon dioxide reforming of methane’, *Energy & Fuels* 12, 1998, pp. 1235-1240.
- [228] Asami, K.; Li, X.; Fujimoto, K.; Koyama, Y.; Sakurama, A.; Kometani, N. and Yonezawa, Y., ‘ CO_2 reforming of CH_4 over ceria-supported metal catalysts’, *Catalysis Today* 84, 2003, pp. 27-31.
- [229] Laosiripojana, N. and Assabumrungrat, S., ‘Catalytic dry reforming of methane over high surface area ceria’, *Applied Catalysis B: Environmental* 60, 2005, pp. 107-116.
- [230] Erdohelyi, A.; Cserenyi, J.; Papp, E. and Solymosi, F., ‘Catalytic reaction of methane with carbon dioxide over supported palladium’, *Applied Catalysis A: General* 108, 1994, pp. 205-219.
- [231] Erdohelyi, A.; Cserenyi, J. and Solymosi, F., ‘Activation of CH_4 and its reaction with CO_2 over supported Rh catalysts’, *Journal of Catalysis* 141, 1993, pp. 287-299.
- [232] Solymosi, F.; Kutsan, Gy. and Erdohelyi, A., ‘Catalytic reaction of CH_4 with CO_2 over alumina-supported Pt metals’, *Catalysis Letters* 11, 1991, pp. 149-156.
- [233] Solymosi, F.; Erdohelyi, A. and Cserenyi, J., ‘A comparative study on the activation and reactions of CH_4 on supported metals’, *Catalysis Letters* 16, 1992, pp. 399-405.
- [234] Osaki, T.; Horiuchi, T.; Suzuki, K. and Mori, T., ‘Catalyst performance of MoS_2 and WS_2 for the CO_2 -reforming of CH_4 . Suppression of carbon deposition’, *Applied Catalysis A: General* 155, 1997, pp. 229-238.
- [235] Mark, M.F. and Maier, W.F., ‘ CO_2 -reforming of methane on supported Rh and Ir catalysts’, *Journal of catalysis* 164, 1996, pp. 122-130.

- [236] Zhang, Z.L. and Verykios, X.E., ‘Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts’, *Catalysis Today* 21, 1994, pp. 589-595.
- [237] Verykios, X.E., ‘Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen’, *International Journal of Hydrogen Energy* 28, 2003, pp. 1045-1063.
- [238] Tsipouriari, V.A. and Verykios, X.E., ‘Kinetic study of the catalytic reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalyst’, *Catalysis Today* 64, 2001, pp. 83-90.
- [239] Barrai, F.; Jackson, T.; Whitmore, N and Castaldi, M.J., ‘The role of carbon deposition on precious metal catalyst activity during dry reforming of biogas’, *Catalysis Today* 129, 2007, pp. 391-396.
- [240] Swaan, H.M.; Kroll, V.C.H.; Martin, G.A. and Mirodatos, C., ‘Deactivation of supported nickel catalysts during reforming of methane by carbon dioxide’, *Catalysis Today* 21, 1994, pp. 571-578.
- [241] Tsipouriari, V.A.; Efstathiou, A.M.; Zhang, Z.L. and Verykios, X.E., ‘Reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over supported Rh catalysts’, *Catalysis Today* 21, 1994, pp. 579-587.
- [242] Choudhary, T.V. and Goodman, D.W., ‘Co-free production of hydrogen via stepwise steam reforming of methane’, *Journal of Catalysis* 192, 2000, pp. 316-321.
- [243] Triantafyllopoulos, N.C. and Neophytides, S.G., ‘The nature and binding strength of carbon adspecies formed during the equilibrium dissociative adsorption of CH₄ on Ni-YSZ cermet catalysts’, *Journal of Catalysis* 217, 2003, pp. 324-333.
- [244] Triantafyllopoulos, N.C. and Neophytides, S.G., ‘Dissociative adsorption of CH₄ on NiAu/YSZ: The nature of adsorbed carbonaceous species and the inhibition of graphitic C formation’, *Journal of Catalysis* 239, 2006, pp. 187-199.
- [245] Nagaoka, K.; Okamura, M. and Aika, K., ‘Titania supported ruthenium as a coking-resistant catalyst for high pressure dry reforming of methane’, *Catalysis Communications* 2, 2001, pp. 255-260.
- [246] Perera, J.S.H.Q.; Couves, J.W.; Sankar G. and Thomas, J.M., ‘The catalytic activity of Ru and Ir supported on Eu₂O₃ for the reaction, CO₂ + CH₄ ⇌ 2H₂ + 2CO: a viable solar-thermal energy system’, *Catalysis Letters* 11, 1991, pp. 219-226.
- [247] Gadalla, A.M. and Bower, B., ‘The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane with CO₂’, *Chemical Engineering Science* 43 No. 11, 1988, pp. 3049-3062.
- [248] Chen, Y. and Ren, J., ‘Conversion of methane and carbon dioxide into synthesis gas over alumina-supported nickel catalysts. Effect of Ni-Al₂O₃ interactions’, *Catalysis Letters* 29, 1994, pp. 39-48.
- [249] Guo, J.; Lou, H. and Zheng, X., ‘The deposition of coke from methane on a Ni/MgAl₂O₄ catalyst’, *Carbon* 45, 2007, pp. 1314-1321.
- [250] Hu, Y.H. and Ruckenstein, E., ‘An optimum NiO content in the CO₂ reforming of CH₄ with NiO / MgO solid solution catalysts’, *Catalysis Letters* 36, 1996, pp. 145-149.

- [251] Ruckenstein, E. and Hu, Y.H., ‘Role of support in CO₂ reforming of CH₄ to syngas over Ni catalysts’, Journal of catalysis 162, 1996, pp. 230-238.
- [252] Zhang, Z.; Verykios, X.E.; MacDonald, S.M. and Affrossman, S., ‘Comparative study of carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La₂O₃ and conventional nickel-based catalysts’, Journal of Physical Chemistry 100, 1996, pp. 744-754.
- [253] Lee, J.H.; Lee, E.G.; Joo, O.S. and Jung, K.D., ‘Stabilization of Ni/Al₂O₃ catalyst by Cu addition for CO₂ reforming of methane’, Applied Catalysis A: General 269, 2004, pp. 1-6.
- [254] Frusteri, F.; Spadaro, L.; Arena, F. and Chuvalin, A., ‘TEM evidence for factors affecting the genesis of carbon species on bare and K-promoted Ni/MgO catalysts during the dry reforming of methane’, Carbon 40, 2002, pp. 1063-1070.
- [255] Osaki, T. and Mori, T., ‘Role of potassium in carbon-free CO₂ reforming of methane on K-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts’, Journal of Catalysis 204, 2001, pp. 89-97.
- [256] Wang, J.B.; Tai, Y.L.; Dow, W.P. and Huang, T.J., ‘Study of ceria-supported nickel catalyst and effect of yttria doping on carbon dioxide reforming of methane’, Applied Catalysis A: General 218, 2001, pp. 69-79.
- [257] Wang, J.B.; Wu, Y.S. and Huang, T.J., ‘Effects of carbon deposition and de-coking treatments on the activation of CH₄ and CO₂ in CO₂ reforming of CH₄ over Ni/yttria-doped ceria catalysts’, Applied Catalysis A: General 272, 2004, pp. 289-298.
- [258] Belyaev, V.D.; Politova, T.I.; Marina, O.A. and Sobyanin, V.A., ‘Internal steam reforming of methane over Ni-based electrode in solid oxide fuel cells’, Applied Catalysis A: General 133, 1995, pp. 47-57.
- [259] Tsai, T. and Barnett, S.A., ‘Effect of Mixed-Conducting Interfacial Layers on Solid Oxide Fuel Cell Anode Performance’, Journal of Electrochemical Society 145, 1998, pp. 1696-1701.
- [260] Sehested, J.; Jacobsen, C.J.H.; Rokni, S. and Rostrup-Nielsen, J.R., ‘Activity and stability of molybdenum carbide as a catalyst for CO₂ refomring’, Journal of Catalysis 201, 2001, pp. 206-212.
- [261] Quincoces, C.E.; de Vargas, S.P.; Grange, P. and Gonzalez, M.G., ‘Role of Mo in CO₂ reforming of CH₄ over Mo promoted Ni/Al₂O₃ catalysts’, Materials Letters 56, 2002, pp. 698-704.
- [262] Cameron, D.; Holliday, R. and Thompson, D., ‘Gold’s future role in fuel cell systems’, Journal of Power Sources 118, 2003, 298-303.
- [263] Vernon, P.D.F.; Green, M.L.H.; Cheetham, A.K. and Ashcroft, A.T., ‘Partial oxidation of methane to synthesis gas, and carbon dioxide as an oxidising agent for methane conversion’, Catalysis Today 13, 1992, pp. 417-426.
- [264] Hei, M.J.; Chen, H.B.; Yi, J.; Lin, Y.J.; Wei, Y.Z. and Liao, D.W., ‘CO₂-reforming of methane on transition metal surfaces’, Surface Science 417, 1998, pp. 82-96.

- [265] Gheno, S.M.; Damyanova, S.; Riguett, B.A.; Marques, C.M.P.; Leite, C.A.P. and Bueno, J.M.C., ‘CO₂ reforming of CH₄ over Ru/zeolite catalysts modified with Ti’, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 198, 2003, pp. 263-275.
- [266] Bradford, M.C.J. and Vannice, M.A., ‘The role of metal-support interactions in CO₂ reforming of CH₄’, *Catalysis Today* 50, 1999, pp. 87-96.
- [267] Munera, J.F.; Irusta, S.; Cornaglia, L.M.; Lombardo, E.A.; Cesar, D.V. and Schmal, M., ‘Kinetics and reaction pathway of the CO₂ reforming of methane on Rh supported on lanthanum-based solid’, *Journal of Catalysis* 245, 2007, pp. 25-34.
- [268] Portugal, U.L.; Santos, A.C.S.F.; Damyanova, S.; Marques, C.M.P. and Bueno, J.M.C., ‘CO₂ reforming of CH₄ over Rh-containing catalysts’, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 184, 2002, pp. 311-322.
- [269] Richardson, J.T.; Garrait, M. and Hung, J.K., ‘Carbon dioxide reforming with Rh and Pt-Re catalysts dispersed on ceramic foam supports’, *Applied Catalysis A: General* 255, 2003, pp. 69-82.
- [270] Solymosi, F.; Erdohelyi, A. and Bansagi, T., ‘Methanation of CO₂ on supported rhodium catalyst’, *Journal of Catalysis* 68, 1981, pp. 371-382.
- [271] Nagaoka, K.; Seshan, K.; Takanabe, K. and Aika, K., ‘Improvement of Pt/ZrO₂ by CeO₂ for high pressure CH₄/CO₂ reforming’, *Catalysis Letters* 99, 2005, pp. 97-100.
- [272] Chen, Y.Z.; Liaw, B.J. and Lai, W.H., ‘ZrO₂/SiO₂- and La₂O₃/Al₂O₃- supported platinum catalysts for CH₄/CO₂ reforming’, *Applied Catalysis A: General* 230, 2002, pp. 73-83.
- [273] Gokon, N.; Oku, Y.; Kaneko, H. and Tamura, Y., ‘Methane reforming with CO₂ in molten salt using FeO catalyst’, *Solar Energy* 72, 2002, pp. 243-250.
- [274] Tokunaga, O.; Osada, Y. and Ogasawara, S., ‘Reaction of CO₂/CH₄ as a high-level heat transport system’, *Fuel* 68, 1989, pp. 990-994.
- [275] Nagaoka, K.; Takanabe, K. and Aika, K., ‘Modification of Co/TiO₂ for dry reforming of methane at 2MPa by Pt, Ru or Ni’, *Applied Catalysis A: General* 268, 2004, pp. 151-158.
- [276] Takanabe, K.; Nagaoka, K.; Narai, K. and Aika, K., ‘Influence of reduction temperature on the catalytic behavior of Co/TiO₂ catalysts for reforming and its relation with titania bulk crystal structure’, *Journal of Catalysis* 230, 2005, pp. 75-85.
- [277] Bouarab, R.; Akdim, O.; Cherifi, O. and Mirodatos, C., ‘Effect of MgO additive on catalytic properties of Co/SiO₂ in the dry reforming of methane’, *Applied Catalysis A: General* 264, 2004, pp. 161-168.
- [278] Guerrero-Ruiz, A.; Sepulveda-Escribano, A. and Rodriguez-Ramos, I., ‘Cooperative action of cobalt and MgO for the catalysed reforming of CH₄ with CO₂’, *Catalysis Today* 21, 1994, pp. 545-550.
- [279] Wang, S. and Lu, G.Q.M., ‘Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art’, *Energy & Fuels* 10, 1996, pp. 896-904.

- [280] Souza, M.M.V.M.; Clave, L.; Dubois, V; Perez, C.A.C. and Schmal, M., ‘Activation of supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane’, Applied Catalysis A: General 272, 2004, pp. 133-139.
- [281] Seok, S.H.; Han, S.H. and lee, J.S., ‘The role of MnO in Ni/MnO-Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane’, Applied Catalysis A: General 215, 2001, pp. 31-38.
- [282] Wang, S. and Lu, G.Q., ‘Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of nickel precursor’, Applied Catalysis A: General 169, 1998, pp. 271-280.
- [283] Quincoces, C.E.; Dicundo, S.; Alvarez, A.M. and Gonzalez, M.G., ‘Effect of addition of CaO on Ni/Al₂O₃ catalysts over CO₂ reforming of methane’, Materials Letters 50, 2001, pp. 21-27.
- [284] Juan-Juan, J.; Roman-Martinez, M.C. and Illan-Gomez, M.J., ‘Catalytic activity and characterization of Ni/Al₂O₃ and NiK/Al₂O₃ catalysts for CO₂ methane reforming’, Applied Catalysis A: General 264, 2004, pp. 169-174.
- [285] Dias, J.A.C. and Assaf, J.M., ‘Influence of calcium content in Ni/CaO/γ-Al₂O₃ catalysts for CO₂-reforming of methane’, Catalysis Today 85, 2003, pp. 59-68.
- [286] Hou, Z.; Yokota, O.; Tanaka, T. and Yashima, T., ‘Characterization of Ca-promoted Ni/α-Al₂O₃ catalyst for CH₄ reforming with CO₂’, Applied Catalysis A: General 253, 2003, pp. 381-387.
- [287] Hou, Z. and Yashima, T., ‘Meso-porous Ni/Mg/Al catalysts for methane reforming with CO₂’, Applied Catalysis A: General 261, 2004, pp. 205-209.
- [288] Wang, J.B.; Kuo, L.E. and Huang, T.J., ‘Study of carbon dioxide reforming of methane over bimetallic Ni-Cr/yttria-doped ceria catalysts’, Applied Catalysis A: General 249, 2003, pp. 93-105.
- [289] Hou, Z.; Yokota, O.; Tanaka, T. and Yashima, T., ‘Surface properties of a coke-free Sn doped nickel catalyst for the CO₂ reforming of methane’, Applied Surface Science 233, 2004, pp. 58-68.
- [290] Valentini, A; Carreno, N.L.V.; Probst, L.F.D.; Lisboa-Filho, P.N.; Schreimer, W.H.; Leite, E.R. and Longo, E., ‘Role of vanadium in Ni:Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane’, Applied Catalysis A: General 255, 2003, pp. 211-220.
- [291] Fei, J.; Hou, Z.; Zheng, X. And Yashima, T., ‘Doped Ni catalysts for methane reforming with CO₂’, Catalysis Letters 98 No 4, 2004, pp. 241-245.
- [292] Hwang, K.S.; Zhu, H.Y. and Lu, G.Q., ‘New nickel catalysts supported on highly porous alumina intercalated laponite for methane reforming with CO₂’, Catalysis Today 68, 2001, pp. 183-190.
- [293] Martinez, R.; Romero, E.; Guimon, C. and Bilbao, R., ‘CO₂ reforming of methane over coprecipitated Ni-Al catalysts modified with lanthanum’, Applied Catalysis A: General 274, 2004, pp. 139-149.
- [294] Benito, M.; Garcia, S.; Ferreira-Aparicio, P.; Garcia Serrano, L. and Daza, L., ‘Development of biogas Ni-La-Al catalysts for fuel cells’, Journal of Power Sources 169, 2007, pp. 177-183.

- [295] Batiot-Dupeyrat, C.; Valderrama, G.; Meneses, A.; Martinez, F.; Barrault, J. and Tatibouet, J.M., ‘Pulse study of CO₂ reforming of methane over LaNiO₃’, Applied Catalysis A: General 248, 2003, pp. 143-151.
- [296] Parvary, M.; Jazayeri, S.H.; Taeb, A.; Petit, C. and Kiennemann, A., ‘Promotion of active nickel catalysts in methane dry reforming reaction by aluminium addition’, Catalysis Communications 2, 2001, pp. 357-362.
- [297] Liu, B.S. and Au, C.T., ‘Carbon deposition and catalyst stability over La₂NiO₄/γ-Al₂O₃ during CO₂ reforming of methane to syngas’, Applied Catalysis A: General 244, 2003, pp. 181-195.
- [298] Rynkowski, J.; Samulkiewicz, P.; Ladavos, A.K. and Pomonis, P.J., ‘Catalytic performance of reduced La_{2-x}Sr_xNiO₄ perovskite-like oxides for CO₂ reforming of CH₄’, Applied Catalysis A: General 263, 2004, pp. 1-9.
- [299] Pompeo, F.; Nichio, N.N.; Gonzalez, M.G. and Montes, M., ‘Characterization of Ni/SiO₂ and Ni/Li-SiO₂ catalysts for methane dry reforming’, Catalysis Today 107-108, 2005, pp. 856-862.
- [300] Alstrup, I. and Tavares, M.T., ‘Kinetics of carbon formation from CH₄+H₂ on silica-supported nickel and Ni-Cu catalysts’, Journal of Catalysis 139, 1993, pp. 513-524.
- [301] Crisafulli, C.; Scire, S.; Minico, S. and Solarino, L., ‘Ni-Ru bimetallic catalysts for the CO₂ reforming of methane’, Applied Catalysis A: General 225, 2002, pp. 1-9.
- [302] Alstrup, I., ‘A new model explaining carbon filament growth on nickel, iron and Ni-Cu alloy catalysts’, Journal of Catalysis 109, 1988, pp. 241-251.
- [303] Pawelec, B.; Damyanova, S.; Arishtirova, K.; Fierro, J.L.G. and Petrov, L., ‘Structural and surface features of PtNi catalysts for reforming of methane with CO₂’, Applied Catalysis A: General 323, 2007, pp. 188-201.
- [304] Courson, C.; Udran, L.; Swierczynski, D.; Petit, C. and Kiennemann, A., ‘Hydrogen production from biomass gasification on nickel catalysts. Tests for dry reforming of methane’, Catalysis Today 76, 2002, pp. 75-86.
- [305] Courson, C.; Makaga, E.; Petit, C. and Kiennemann, A., ‘Development of Ni catalysts for gas production from biomass gasification. Reactivity in steam- and dry-reforming’, Catalysis Today 63, 2000, pp. 427-437.
- [306] Rezaei, M.; Alavi, S.M.; Sahebdelfar, S. and Yan, Z.F., ‘Mesoporous nanocrystalline zirconia powders: A promising support for nickel catalyst in CH₄ reforming with CO₂’, Materials Letters 61, 2007, pp. 2628-2631.
- [307] Roh, H.S.; Potdar, H.S.; Jun, K.W.; Kim, J.W. and Oh, Y.S., ‘Carbon dioxide reforming of methane over Ni incorporated into Ce-ZrO₂ catalysts’, Applied Catalysis A: General 276, 2004, pp. 231-239.
- [308] Roh, H.S.; Potdar, H.S. and Jun, K.W., ‘Carbon dioxide reforming of methane over co-precipitated Ni-CeO₂, Ni-ZrO₂ and Ni-Ce-ZrO₂ catalysts’, Catalysis Today 93-95, 2004, pp. 39-44.
- [309] Li, H. and Wang, J., ‘Study on CO₂ reforming of methane to syngas over Al₂O₃-ZrO₂ supported Ni catalysts prepared via a direct sol-gel process’, Chemical Engineering Science 59, 2004, pp. 4861-4867.

- [310] Wang, S. and Lu, G.Q.M., ‘Role of CeO₂ in Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane’, Applied Catalysis B: Environmental 19, 1998, pp. 267-277.
- [311] Laosiripojana, N.; Sutthisripok, W. and Assabumrungrat, S., ‘Synthesis gas production from dry reforming of methane over CeO₂ doped Ni/Al₂O₃: Influence of the doping ceria on the resistance toward carbon formation’, Chemical Engineering Journal 112, 2005, pp. 13-22.
- [312] Inui, T.; Saigo, K.; Fujii, Y. and Fujioka, K., ‘Catalytic combustion of natural gas as the role of on-site heat supply in rapid catalytic CO₂-H₂O reforming of methane’, Catalysis Today 26, 1995, pp. 295-302.
- [313] Wang, J.B.; Hsiao, S.Z. and Huang, T.J., ‘Study of carbon dioxide reforming of methane over Ni/yttria-doped ceria and effect of thermal treatments of support on the activity behaviors’, Applied Catalysis A: General 246, 2003, pp. 197-211.
- [314] Ramirez-Cabrera, E.; Atkinson, A. and Chadwick, D., ‘Reactivity of ceria, Gd- and Nb-doped ceria to methane’, Applied Catalysis B: Environmental 36, 2002, pp. 193-206.
- [315] Ramirez-Cabrera, E.; Laosiripojana, N.; Atkinson, A. and Chadwick, D., ‘Methane conversion over Nb-doped ceria’, Catalysis Today 78, 2003, pp. 433-438.
- [316] Staniforth, J. and Kendall, K., ‘Biogas powering a small tubular solid oxide fuel cell’, Journal of Power Sources 71, 1998, pp. 275-277.
- [317] Staniforth, J. and Kendall, K., ‘Cannock landfill gas powering a small tubular solid oxide fuel cell – a case study’, Journal of Power Sources 86, 2000, pp. 401-403.
- [318] Staniforth, J. and Ormerod, R.M., ‘Implications for using biogas as a fuel source for solid oxide fuel cells: internal dry reforming in a small tubular solid oxide fuel cell’, Catalysis Letters 81 No 1-2, 2002, pp. 19-23.
- [319] Staniforth, J. and Ormerod, R.M., ‘Running fuel cells on biogas – a renewable fuel’, Green Chemistry 3, 2001, pp. G61-G63.
- [320] Shiratori, Y.; Teraoka, Y. and Sasaki, K., ‘Ni_{1-x-y}Mg_xAl_yO-ScSZ anodes for solid oxide fuel cells’, Solid State Ionics 177, 2006, pp. 1371-1380.
- [321] Brosda, S.; Vayenas, C.G. and Wei, J., ‘Rules of chemical promotion’, Applied Catalysis B: Environmental 68, 2006, pp. 109-124.
- [322] Stoukides, M. and Vayenas, C.G., ‘The effect of electrochemical oxygen pumping on the rate and selectivity of ethylene oxidation on polycrystalline silver’, Journal of catalysis 70, 1981, pp. 137-146.
- [323] Bebelis, S. and Vayenas, C.G., ‘Non-Faradaic electrochemical modification of catalytic activity: 1. The case of ethylene oxidation on Pt’, Journal of Catalysis 118, 1989, pp. 125-146.
- [324] Vayenas, C.G.; Bebelis, S. and Neophytides, S., ‘Non-Faradaic electrochemical modification of catalytic activity’, Journal of Physical Chemistry 92, 1988, pp. 5083-5085.
- [325] Yentekakis, I.V. and Vayenas, C.G., ‘The effect of electrochemical oxygen pumping on the steady-state and oscillatory behavior of CO oxidation on polycrystalline Pt’, Journal of Catalysis 111, 1988, pp. 170-188.

- [326] Vayenas, C.G.; Bebelis, S.; Neophytides, S. and Yentekakis, I.V., ‘Non-Faradaic electrochemical modification of catalytic activity in solid electrolyte cells’, *Applied Physics A* 49, 1989, pp. 95-103.
- [327] Yentekakis, I.V.; Mogridge, G.; Vayenas, C.G. and Lambert, R.M., ‘In situ controlled promotion of catalyst surfaces via NEMCA: The effect of Na on the Pt-catalyzed CO oxidation’, *Journal of Catalysis* 146, 1994, pp. 292-305.
- [328] Frantzis, A.D.; Bebelis, S. And Vayenas, C.G., ‘Electrochemical promotion (NEMCA) of CH₄ and C₂H₄ oxidation on Pd/YSZ and investigation of the origin of NEMCA via AC impedance spectroscopy’, *Solid State Ionics* 136-137, 2000, pp. 863-872.
- [329] Neophytides, S.G.; Tsiplakides, D. and Vayenas, C.G., ‘Temperature-programmed desorption of oxygen from Pt films interfaced with Y₂O₃-doped ZrO₂’, *Journal of Catalysis* 178, 1998, pp. 414-428.
- [330] Marwood, M. and Vayenas C.G., ‘Electrochemical promotion of a dispersed platinum catalyst’, *Journal of Catalysis* 178, 1998, pp. 429-440.
- [331] Neophytides, S.G. and Vayenas, C.G., ‘Non-Faradaic electrochemical modification of catalytic activity. 2. The case of methanol dehydrogenation and decomposition on Ag’, *Journal of Catalysis* 118, 1989, pp. 147-163.
- [332] Yentekakis, I.V. and Bebelis, S., ‘Study of the NEMCA effect in a single-pellet catalytic reactor’, *Journal of Catalysis* 137, 1992, pp. 278-283.
- [333] Vayenas, C.G. and Neophytides, S.G., ‘Non-Faradaic electrochemical modification of catalytic activity. III. The case of methanol oxidation on Pt’, *Journal of Catalysis* 127, 1991, pp. 645-664.
- [334] Tsiaikaras, P. and Vayenas, C.G., ‘Non-Faradaic electrochemical modification of catalytic activity. VII. The case of methane oxidation on platinum’, *Journal of Catalysis* 140, 1993, pp. 53-70.
- [335] Bebelis, S. and Vayenas, C.G., ‘Non-Faradaic electrochemical modification of catalytic activity. 5. Oxygen chemisorption on silver’, *Journal of Catalysis* 138, 1992, pp. 570-587.
- [336] Bebelis, S. and Vayenas, C.G., ‘Non-Faradaic electrochemical modification of catalytic activity. 6. Ethylene epoxidation on Ag deposited on stabilized ZrO₂’, *Journal of Catalysis* 138, 1992, pp. 588-610.
- [337] Vernoux, P.; Gaillard, F.; Bultel, L.; Siebert, E. and Primet, M., ‘Electrochemical promotion of propane and propene oxidation on Pt/YSZ’, *Journal of Catalysis* 208, 2002, pp. 412-421.
- [338] Pliangos, C.; Raptis, C.; Badas, Th.; Tsiplakides, D. and Vayenas, C.G., ‘Electrochemical promotion of a classically promoted Rh catalyst for the reduction of NO’, *Electrochimica Acta* 46, 2000, pp. 331-339.
- [339] Bebelis, S.; Makri, M.; Buekenhoudt, A.; Luyten, J.; Brosda, S.; Petrolekas, P.; Pliangos, C. And Vayens, C.G., ‘Electrochemical activation of catalytic reactions using anionic, cationic and mixed conductors’, *Solid State Ionics* 129, 2000, pp. 33-46.

- [340] Pliangos, C.; Yentekakis, I.V.; Papadakis, V.G.; Vayenas, C.G. and Verykios, X.E., ‘Support-induced promotional effects on the activity of automotive exhaust catalysts: 1. The case of oxidation of light hydrocarbons (C_2H_4)’, *Applied Catalysis B: Environmental* 14, 1997, pp. 161-173.
- [341] Woduing, S.; Patsis, V. and Comminellis, C., ‘Electrochemical promotion of RuO_2 -catalysts for the gas phase combustion of C_2H_4 ’, *Solid State Ionics* 136-137, 2000, pp. 813-817.
- [342] Tsiakaras, P.E.; Douvartzides, S.L.; Demin, A.K. and Sobyanin, V.A., ‘The oxidation of ethanol over Pt catalyst-electrodes deposited on ZrO_2 (8 mol% Y_2O_3)’, *Solid State Ionics* 152-153, 2002, pp. 721-726.
- [343] Douvartzides, S.L and Tsiakaras, P.E., ‘Electrochemically promoted catalysis: The case of ethanol oxidation over Pt’, *Journal of Catalysis* 211, 2002, pp. 521-529.
- [344] Bebelis, B. and Kotsionopoulos, N., ‘Non-Faradaic electrochemical modification of the catalytic activity for propane combustion of Pt/YSZ and Rh/YSZ catalyst-electrodes’, *Solid State Ionics* 177, 2006, pp. 2205-2209.
- [345] Kokkofitis, C.; Karagiannakis, G.; Zisekas, S. and Stoukides M., ‘Catalytic study and electrochemical promotion of propane oxidation on Pt/YSZ’, *Journal of Catalysis* 234, 2005, pp. 476-487.
- [346] Vernoux, P.; Gaillard, F.; Karoum, R. and Billard, A., ‘Reduction of nitrogen oxides over Ir/YSZ electrochemical catalysts’, *Applied Catalysis B: Environmental* 73, 2007, pp. 73-83.
- [347] Vayenas, C.G.; Bebelis, S. and Despotopoulou, M., ‘Non-Faradaic electrochemical modification of catalytic activity. 4. The use of $\beta''-Al_2O_3$ as the solid electrolyte’, *Journal of Catalysis* 128, 1991, pp. 415-435.
- [348] Yentekakis, I.V.; Palermo, A.; Filkin, N.C.; Tikhov, M.S. and Lambert, R.M., ‘In situ electrochemical promotion by sodium of the platinum-catalyzed reduction of NO by propene’, *Journal of Physical Chemistry B* 101, 1997, pp. 3759-3768.
- [349] Ladas, S.; Bebelis S. and Vayenas, C.G., ‘Work function measurements on catalyst films subject to in situ electrochemical promotion’, *Surface Science* 251/252, 1991, pp. 1062-1068.
- [350] Marina, O.A.; Yentekakis, I.V.; Vayenas, C.G.; Palermo, A. and Lambert, R.M., ‘In situ controlled promotion of catalyst surfaces via NEMCA: The effect of Na on the Pt-catalyzed NO reduction by H_2 ’, *Journal of Catalysis* 166, 1997, pp. 218-228.
- [351] Dorado, F.; de Lucas-Consuegra, A.; Vernoux, P. and Valverde, J.L., ‘Electrochemical promotion of platinum impregnated catalyst for the selective catalytic reduction of NO by propene in presence of oxygen’, *Applied Catalysis B: Environmental* 73, 2007, pp. 42-50.
- [352] Petrolekas, P.D.; Brosda, S. and Vayenas, C.G., ‘Electrochemical promotion of Pt catalyst electrodes deposited on $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ during ethylene oxidation’, *Journal of Electrochemical Society* 145 (5), 1998, pp. 1469-1477.
- [353] Vernoux, P.; Gaillard, F.; Lopez, C. and Siebert, E., ‘Coupling catalysis to electrochemistry: a solution to selective reduction of nitrogen oxides in lean-burn engine exhausts?’, *Journal of Catalysis* 217, 2003, pp. 203-208.

- [354] Vernoux, P.; Gaillard, F.; Lopez, C. and Siebert, E., ‘In-situ electrochemical control of the catalytic activity of platinum for the propene oxidation’, Solid State Ionics 175, 2004, pp. 609-613.
- [355] Politova, T.I.; Sobyanin V.A. and Belyaev, V.D., ‘Ethylene hydrogenation in electrochemical cell with solid proton-conducting electrolyte’, Reaction Kinetics and Catalysis Letters 41, 1990, pp. 321-326.
- [356] Makri, M.; Buekenhoudt, A.; Luyten, J. and Vayenas, C.G., ‘Non-Faradaic electrochemical modification of the catalytic activity of Pt using a $\text{CaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ proton conductor’, Ionics 2, 1996, pp. 282-288.
- [357] Balomenou, S.; Pitselis, G.; Polydoros, D.; Giannikos, A.; Vradis, A.; Frenzel, A.; Pliangosa, C.; Putter, H. and Vayenas, C.G., ‘Electrochemical promotion of Pd, Fe and distributed Pt catalyst-electrodes’, Solid State Ionics 136-137, 2000, pp. 857-862.
- [358] Tsipakides, D.; Neophytides, S.G.; Enea, O.; Jaksic, M.M. and Vayenas, C.G., ‘Nonfaradaic Electrochemical modification of the catalytic activity of Pt-black electrodes deposited on Nafion 117 solid polymer electrolytes’, Journal of Electrochemical Society 144 (6), 1997, pp. 2072-2078.
- [359] Yentekakis, I.V. and Vayenas, C.G., ‘In situ controlled promotion of Pt for CO oxidation via NEMCA using CaF_2 as the solid electrolyte’, Journal of Catalysis 149, 1994, pp. 238-242.
- [360] Pliangos, C.; Yentekakis, I.V.; Ladas, S. and Vayenas, C.G., ‘Non-Faradaic electrochemical modification of catalytic activity. 9. Ethylene oxidation on Pt deposited on TiO_2 ’, Journal of Catalysis 159, 1996, pp. 189-203.
- [361] Petrolekas, P.D.; Balomenou, S. and Vayenas, C.G., ‘Electrochemical promotion of ethylene oxidation on Pt catalyst films deposited on CeO_2 ’, Journal of Electrochemical Society 145 (4), 1998, pp. 1202-1206.
- [362] Neophytides, S.G.; Tsipakides, D.; Stonehart, P.; Jaksic, M. and Vayenas, G.C., ‘Non-Faradaic electrochemical modification of the catalytic activity of Pt for H oxidation in aqueous alkaline media’, Journal of Physical Chemistry 100, 1996, pp. 14803-14814.
- [363] Vayenas, C.G., ‘Thermodynamic analysis of the electrochemical promotion of catalysis’, Solid State Ionics 168, 2004, pp. 321-326.

ΜΕΡΟΣ ΙΙ

ΜΕΛΕΤΗ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ CH₄

ΑΠΟ CO₂ (Ξηρή αναμόρφωση) -

ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ.1:

Παρασκευή ηλεκτροδιακών και ηλεκτρολυτικών υλικών

ΙΙ.1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής και όσον αφορά στην ανάπτυξη και μελέτη κυψελίδων καυσίμου συμβατικού τύπου (δηλ. δύο διαμερισμάτων), πραγματοποιήθηκε η παρασκευή των κατάλληλων ηλεκτροδιακών και ηλεκτρολυτικών υλικών, προκειμένου να αναπτυχθούν στην συνέχεια οι επιθυμητές κυψελίδες καυσίμου. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται αναλυτικά τα υλικά που επιλέχθηκαν να κατασκευαστούν, οι μέθοδοι παρασκευής αυτών, καθώς και οι τρόποι και διαδικασίες μορφοποίησης των υλικών για την κατασκευή του τελικού προϊόντος, δηλαδή της κυψελίδας καυσίμου.

Αρχικά παρασκευάστηκαν ανοδικά ηλεκτροδιακά υλικά βασισμένα σε Ni και συγκεκριμένα κεραμομεταλλικά υλικά των τύπων Ni/YSZ (ZrO_2 σταθεροποιημένη με Y_2O_3 , Yttria stabilized Zirconia) και Ni/GDC (CeO_2 ντοπαρισμένη με Gd_2O_3 , Gadolinia doped Ceria). Γενικά, το νικέλιο λειτουργεί ως άριστος καταλύτης σε διαδικασίες αναμόρφωσης και ως ηλεκτροκαταλύτης για την ηλεκτροχημική οξείδωση του υδρογόνου και την αναμόρφωση υδρογονανθράκων, ενώ διασφαλίζει επίσης την απαραίτητη για το ανοδικό ηλεκτρόδιο ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Παράλληλα, η YSZ αποτελεί φορέα για τη διασπορά των μορίων Ni και συμβάλλει επιπλέον στην συνολική αγωγιμότητα της ανόδου, ενώ το οξείδιο του δημητρίου (δημητρία) εμφανίζει το μοναδικό χαρακτηριστικό γνώρισμα της μικτής ιοντικής και ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας και παρουσιάζει ευεργετικά αποτελέσματα σε πολλές καταλυτικές και ηλεκτροκαταλυτικές αντιδράσεις. Βέβαια, είναι γεγονός ότι το πορώδες υλικό τύπου Ni/YSZ αποτελεί σήμερα το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο ανοδικό υλικό για εφαρμογές των SOFCs κυρίως υψηλών θερμοκρασιών και αυτό οφείλεται κυρίως στο χαμηλό κόστος του και στις αποδεκτές και αποδεδειγμένες καταλυτικές, ηλεκτροκαταλυτικές και θερμομηχανικές ιδιότητές του. Επιπλέον, σημαντικό λόγο για την προτίμηση στο ηλεκτρόδιο Ni/YSZ αποτελεί και το γεγονός ότι το Ni και η YSZ αποτελούν ουσιαστικά μη αναμίξιμα υλικά, με την έννοια ότι παρά την καλή σύμφυση μεταξύ τους διατηρούν την οντότητα και τις ιδιότητές τους, δεν αντιδρούν μεταξύ τους σε ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος, ενώ παράλληλα εμφανίζουν φυσική και χημική συμβατότητα με τα παρόμοια συνήθως χρησιμοποιούμενα άλλα τμήματα που απαρτίζουν μια κυψελίδα καυσίμου. Από την άλλη πλευρά, το οξείδιο του δημητρίου (CeO_2) συμβάλλει στην διατήρηση της διασποράς των καταλυτικών μετάλλων και στην σταθεροποίηση της επιφάνειας του

καταλύτη, ενώ παράλληλα εμφανίζει θετική δράση ως προωθητής τόσο της ενεργότητας όσο και της εκλεκτικότητας των υποστηριγμένων Ni/Pt καταλυτών για την μερική οξείδωση ή την αναμόρφωση του μεθανίου από CO₂. Έτσι, υλικά του τύπου Ni/GDC έχουν αναπτυχθεί και έχουν μελετηθεί ως πιθανές άνοδοι σε SOFCs κυρίως ενδιάμεσων και χαμηλών θερμοκρασιών λειτουργίας. Στην συγκεκριμένη εργασία, λοιπόν, επιλέχτηκε η παρασκευή ανοδικών ηλεκτροδιακών υλικών τύπου Ni/YSZ για την κατασκευή των κυψελίδων καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών και ανοδικών υλικών τύπου Ni/GDC για την ανάπτυξη των κυψελίδων καυσίμου ενδιάμεσων θερμοκρασιών.

Βέβαια, ένα σημαντικό μειονέκτημα και πρόβλημα που εμφανίζεται συχνά κατά την χρήση κυρίως του Ni/YSZ, αλλά και του Ni/GDC, ως ανοδικό υλικό είναι η απενεργοποίησή του λόγω του φαινομένου εναπόθεσης γραφιτικού άνθρακα, όπως έχει ήδη ειπωθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο (ΜΕΡΟΣ I). Για την μερική αντιμετώπιση του προβλήματος της εναπόθεσης γραφιτικού άνθρακα έχουν πρόσφατα προταθεί κάποιες εναλλακτικές άνοδοι. Συγκεκριμένα, υλικά βασισμένα σε Ni ενισχυμένα με μολυβδαίνιο και χρυσό παρουσιάζουν αντίσταση στην εναπόθεση γραφιτικού άνθρακα, οδηγώντας στην εναπόθεση ροφημένου ή καρβιδικού άνθρακα, ο οποίος δεν φαίνεται να αποτελεί “απειλή” στην απόδοση των κυψελίδων λόγω της ευκολίας οξείδωσής του. Στην συγκεκριμένη διατριβή αναπτύσσονται καινοτόμα ανοδικά ηλεκτρόδια ενισχυμένα με μικρή ποσότητα Au, του τύπου Ni(Au)/GDC.

Όσον αφορά στα καθοδικά ηλεκτροδιακά υλικά, επιλέχτηκε να παρασκευαστούν για χρήση ως κάθοδικά ηλεκτρόδια στις κυψελίδες καυσίμου περοβσκιτικά υλικά του τύπου LSM. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, ο περοβσκίτης LSM αποτελεί το πλέον ενδεδειγμένο υλικό για την κάθοδο των SOFCs, κυρίως λόγω της υψηλής ηλεκτρονιακής αγωγιμότητάς του σε οξειδωτικό περιβάλλον. Μετά από βιβλιογραφική έρευνα επιλέχτηκαν να αναπτυχθούν για να χρησιμοποιηθούν ως κάθοδοι στα κελιά καυσίμου που θα μελετηθούν οι περοβσκίτες La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ και La_{0.75}Sr_{0.25}MnO₃.

Τέλος, αναπτύχθηκαν στερεοί ηλεκτρολύτες βασισμένοι σε GDC, σε μορφή λεπτών φιλμ (σε δισκία) και αυλών (σωλήνων) κλειστού του ενός άκρου, ενώ παράλληλα χρησιμοποιήθηκαν και ηλεκτρολύτες αυλωτού τύπου βασισμένοι σε YSZ, οι οποίοι αποκτήθηκαν από το εμπόριο. Επιλέχτηκε η χρήση αυτών των υλικών γιατί οι στερεοί ηλεκτρολύτες βασισμένοι σε GDC μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιτυχώς σε κυψελίδες καυσίμου ενδιάμεσων θερμοκρασιών, καθώς υπό αυτές τις συνθήκες λειτουργίας το CeO₂ ντοπαρισμένο με Gd₂O₃ ή Sm₂O₃ εμφανίζει πολύ υψηλή O²⁻ αγωγιμότητα, ενώ οι ηλεκτρολύτες βασισμένοι σε YSZ αποτελούν ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό για κελιά καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών.

II.1.2. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΑΝΟΔΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Για την επιτυχή ανάπτυξη των επιθυμητών κυψελίδων καυσίμου παρασκευάστηκαν ποικίλα ηλεκτροδιακά ανοδικά υλικά κεραμομεταλλικής βάσης, βασισμένα κυρίως σε μέταλλο Ni υποστηριγμένο σε φορείς οξειδίου του ζιρκονίου

(ZrO₂) σταθεροποιημένου με οξείδιο του ύττριου (Y₂O₃) (Yttria stabilized Zirconia, YSZ) ή/και οξειδίου του δημητρίου (CeO₂) ντοπαρισμένου με οξείδιο του γαδολινίου (Gd₂O₃) (Gadolinia doped Ceria, GDC). Παρασκευάστηκαν, έτσι, κεραμομεταλλικές άνοδοι διαφόρων συνθέσεων και συστάσεων, ενώ παράλληλα αναπτύχθηκαν εξειδικευμένα θερμοκρασιακά προγράμματα προεπεξεργασίας αυτών των υλικών με στόχο το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα στις φυσικοχημικές ιδιότητές τους για την χρήση τους ως μέρη κυψελίδων καυσίμου. Όπως, είναι γνωστό, η μέθοδος παρασκευής τέτοιων υλικών διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην εξασφάλιση των επιθυμητών ιδιοτήτων του υλικού και κυρίως για την δημιουργία ενός ομοιογενούς προϊόντος με βάση σωματίδια (κρυσταλλίτες) πολύ μικρού μεγέθους. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σύμφυσης των υλικών αυτών με συμπαγείς ηλεκτρολύτες και αναπτύχθηκαν ειδικά θερμοκρασιακά προγράμματα που οδηγούν στην δημιουργία λεπτών επιστρώσεων ηλεκτροδίου σε ηλεκτρολύτη, με ικανοποιητικά χαρακτηριστικά σύμφυσης και μηχανικής αντοχής, όπως θα δούμε και σε επόμενο κεφάλαιο (Κεφάλαιο II.2, ΜΕΡΟΣ II). Οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν και ο τρόπος παρασκευής των επιθυμητών ανόδων παρουσιάζεται αναλυτικά παρακάτω.

Για την παρασκευή των ανοδικών υλικών τύπου Ni/YSZ cermet (όπου το μέταλλο Ni θα βρίσκεται εμποτισμένο πάνω σε λεπτόκοκκα σωματίδια ZrO₂) χρησιμοποιήθηκαν τα υλικά Ni(NO₃)₂·6H₂O (Merck, M.B.=290.81g/mol) ως πρόδρομη ένωση και YSZ (8 mol% Y₂O₃, Aldrich) ως φορέας. 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) [1]. Αναλυτικά τα βήματα που ακολουθήθηκαν, καθώς και η θερμική επεξεργασία που υπέστη ο εν λόγω ηλεκτροκαταλύτης, περιγράφονται ακολούθως:

1. Ζύγιση των επιθυμητών ποσοτήτων των απαιτούμενων πρώτων υλών.
2. Διάλυση της πρόδρομης ένωσης Ni(NO₃)₂·6H₂O σε απεσταγμένο νερό υπό θέρμανση στους ~80°C και υπό συνεχή ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα και προσθήκη-εμποτισμός της YSZ.
3. Συνεχής ανάδευση του διαλύματος στους 80°C μέχρι την εξάτμιση σχεδόν όλης της ποσότητας του νερού.
4. Παρασκευή ενός ημίρρευστου ιζήματος (πάστα πράσινου χρώματος) και τοποθέτησή του σε ξηραντήρα-φούρνο στους 120°C για 12h, ώστε να απομακρυνθεί όλη η υγρασία.
5. Θρυμματισμός και λειοτρίβιση του προϊόντος.
6. Θερμική επεξεργασία του προϊόντος σε κατάλληλο φούρνο, ώστε να πραγματοποιηθεί η διάσπαση του Ni(NO₃) σε NiO, με βάση το ακόλουθο θερμοκρασιακό πρόγραμμα:

$$25^{\circ}C \xrightarrow{5^{\circ}C\ min^{-1}} 420^{\circ}C(1h) \xrightarrow{5^{\circ}C\ min^{-1}} 800(20\ min) \xrightarrow{5^{\circ}C\ min^{-1}} 30^{\circ}C.$$
7. Προσθήκη στο προϊόν που προέκυψε από την θερμική επεξεργασία μικρής ποσότητας καθαρής αιθυλικής αλκοόλης ή απεσταγμένου νερού και υγρή λειοτρίβισή του, ώστε το τελικό προϊόν να βρίσκεται υπό την μορφή

εξαιρετικά λεπτόκοκκης σκόνης-πούδρας (μείωση μεγέθους των κόκκων, <~5μm). Η υγρή λειοτρίβιση μπορεί να γίνει είτε με το χέρι, είτε με την χρήση κατάλληλου πλανητικού σφαιρόμυλου (με χρήση σφαιριδίων ζιρκονίας διαφόρων διαμέτρων). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε αυτήν την φάση η παραγόμενη κολλώδης πάστα θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί απευθείας για την επίστρωση δειγμάτων στερεού ηλεκτρολύτη.

8. Ξήρανση του λειοτριβιμένου προϊόντος στους περίπου 110°C για 12h. Ο ανοδικός καταλύτης που παρασκευάστηκε μπορεί πλέον αφού πρώτα διαλυθεί σε μικρή ποσότητα αιθυλικής αλκοόλης ή απεσταγμένου νερού (ώστε να καταστεί υπό την μορφή πυκνόρρευστου κολλοειδούς υφής διαλύματος) να χρησιμοποιηθεί για την επάλειψη συμπαγών επιφανειών στερεών ηλεκτρολυτών.

Με την παραπάνω μέθοδο παρασκευάστηκαν δύο κεραμομεταλλικά υλικά Ni/YSZ με συνθέσεις 70%wt Ni και 65%wt Ni.

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(NO₃)₂·6H₂O (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 συνθέσεις 70%wt Ni και 65%wt Ni. Οι δύο αυτοί παρασκευαζόμενοι καταλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν υπό την μορφή αιωρήματος για την επίστρωση δειγμάτων στερεού ηλεκτρολύτη, αφού πρώτα διαλυθούν σε μικρή ποσότητα αιθυλικής αλκοόλης ή απεσταγμένου νερού.

Επιπλέον, αναπτύχθηκε ένα πρωτότυπο και υψηλά υποσχόμενο ανοδικό υλικό κεραμομεταλλικής μορφής του τύπου Ni(Au)/GDC, με διάφορες συστάσεις σε Au. Όπως έχει ήδη ειπωθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο (Κεφάλαιο I.2.6.2, ΜΕΡΟΣ Ι), ο χρυσός είναι πιθανόν ένα από τα βασικά συστατικά που συμβάλλει σημαντικά στην αποφυγή εναπόθεσης γραφιτικού άνθρακα στο ανοδικό ηλεκτρόδιο, γεγονός που αποτελεί το μεγαλύτερο πρόβλημα των κυψελίδων καυσίμου που χρησιμοποιούν ως καύσιμο οποιονδήποτε υδρογονάνθρακα. Το ηλεκτροδιακό υλικό Ni(Au)/GDC περιέχει Au σε λεπτό διαμελισμό του οποίου η ύπαρξη στην άνοδο αποτρέπει την εναπόθεση γραφιτικού άνθρακα στο ηλεκτρόδιο και ως εκ τούτου την απενεργοποίησή του και την δυσχέρεια της λειτουργίας του κελιού καυσίμου. Έτσι, παρασκευάστηκαν ηλεκτρόδια με περιεκτικότητα σε Ni ίση με 65%wt και με δυο διαφορετικές περιεκτικότητες σε Au: 1% και 0.43% κατά βάρος. Για την κατασκευή αυτού του καινοτόμου ανοδικού ηλεκτροδίου παρασκευάζεται αρχικά ένα οργανομεταλλικό αιώρημα και ακολουθείται κατόπιν η μέθοδος της επιτόπιας πυρανάφλεξης (combustion synthesis) μέσω της οποίας εναποτίθεται το καινοτόμο Ni(Au)/GDC ηλεκτρόδιο υπό μορφή λεπτού φιλμ στον συμπαγή ηλεκτρολύτη CDG. Η ολοκληρωμένη μέθοδος της επιτόπιας πυρανάφλεξης θα περιγραφεί αναλυτικά σε επόμενο κεφάλαιο (Κεφάλαιο II.2). Όσον αφορά στην δημιουργία του οργανομεταλλικού αιωρήματος με χρήση των αρχών της επιτόπιας πυρανάφλεξης,

χρησιμοποιήθηκαν ουρία ως καύσιμο και οι πρόδρομες ενώσεις $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich). Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) και NH_4NO_3 (Aldrich), ενώ η διαδικασία που υιοθετήθηκε για την παρασκευή αυτού του αιωρήματος είναι η ακόλουθη:

1. Ανάμειξη κατάλληλων ποσοτήτων των πρόδρομων νιτρικών ενώσεων με την ουρία και επιπλέον προσθήκη μικρής ποσότητας αιθυλικής αλκοόλης.
2. Προσθήκη των κατάλληλων ποσοτήτων $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και NH_4NO_3 , έτσι ώστε να προκύψει η επιθυμητή περιεκτικότητα σε Au.
3. Θέρμανση του μίγματος που προκύπτει στους 80°C και συνεχή μαγνητική ανάδευση, έως ότου προκύψει η κολλοειδής οργανομεταλλική πάστα.
4. Χρήση της πάστας για την επικάλυψη του στερεού ηλεκτρολύτη και την δημιουργία του καινοτόμου ανοδικού ηλεκτροδίου μέσω της επιτόπιας πυρανάφλεξης.

Με χρήση της παραπάνω πειραματικής μεθοδολογίας και σε συνδυασμό με την μέθοδο της επιτόπιας πυρανάφλεξης παρασκευάστηκαν ηλεκτρόδια Ni(Au)/GDC με την περιεκτικότητα σε Ni να είναι 65%wt και τις συστάσεις σε Au 1% και 0.43%wt (ή ατομική αναλογία Au/Ni = 0.002).

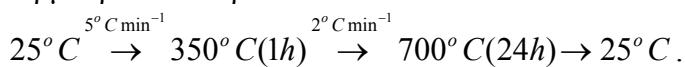
II.1.3. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΘΟΛΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΙΑΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Ως καθοδικά ηλεκτροδιακά υλικά για την ανάπτυξη των επιθυμητών κυψελίδων καυσίμου επιλέχτηκαν υλικά περοβσκιτικού τύπου. Συγκεκριμένα παρασκευάστηκαν περοβσκίτες του τύπου $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ (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) [2-8]. Η κιτρική μέθοδος βασίζεται κυρίως στην γρήγορη ανάφλεξη ενός gel που προκύπτει με χρήση του κιτρικού οξέος ως οργανικό καύσιμο.

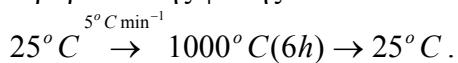
Για την παρασκευή περοβσκιτών του τύπου $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ (LSM) χρησιμοποιήθηκαν ως πρόδρομες ενώσεις υψηλής καθαρότητας La_2O_3 (Aldrich), MnCO_3 (Aldrich) και SrCO_3 (Aldrich), ενώ επιπλέον ήταν απαραίτητη η χρήση πυκνού νιτρικού οξέος και κιτρικού οξέος ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, Aldrich). Αναλυτικά η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η ακόλουθη:

1. Διάλυση των κατάλληλων ποσοτήτων των πρώτων υλών La_2O_3 , MnCO_3 και SrCO_3 σε πυκνό νιτρικό οξύ και προσθήκη μικρής ποσότητας απεσταγμένου νερού έως ότου διαλυθούν πλήρως οι ενώσεις, καθώς το μίγμα βρίσκεται υπό θέρμανση στους $\sim 80^\circ\text{C}$ και υπό συνεχή μαγνητική ανάδευση.
2. Προσθήκη της απαραίτητης ποσότητας κιτρικού οξέος ώστε να σχηματιστεί τελικά ένα ομοιογενές gel. Η ποσότητα του κιτρικού οξέος που προστέθηκε υπολογίστηκε ώστε να έχουμε μια αναλογία δύο mol κιτρικού οξέος για κάθε άτομο μετάλλου [2,7].

3. Τοποθέτηση του gel που προκύπτει σε φούρνο, όπου θερμαίνεται αρχικά στους 350°C (για 1h), ενώ στην συνέχεια πυρώνεται στους 700°C (για 24h) ώστε να διαμορφωθεί η περοβσκιτική φάση [2,4,7]. Ουσιαστικά, με την θερμική επεξεργασία στην οποία υπόκειται το gel πραγματοποιείται αρχικά μια ισχυρή αυτοελεγχόμενη αντίδραση καύσης (αυτοανάφλεξη) γύρω στους $200\text{-}250^{\circ}\text{C}$, στην συνέχεια απομακρύνονται τα ανθρακικά υπολείμματα με την διατήρηση της θερμοκρασίας στους 350°C για 1h και τελικά σχηματίζεται η περοβσκιτική φάση υπό τη μορφή σκόνης μάυρου χρώματος (LSM powder) με την πύρωσή του στους 700°C (24h). Αναλυτικά το θερμοκρασιακό πρωτόκολλο που ακολουθείται είναι το εξής:



4. Άλεση της σκόνης του περοβσκίτη που προκύπτει για μείωση του μεγέθους των κόκκων ($\leq 5\text{μm}$) και για δημιουργία ενός όσο το δυνατόν πιο λεπτόκοκκου και ομοιογενές υλικού, ώστε να διευκολύνει στην επίστρωση για κατασκευή λεπτών επιστρώσεων ($\sim 20\text{-}30\text{μm}$) ηλεκτροδίων. Η λειοτρίβιση της σκόνης του περοβσκίτη μπορεί να γίνει είτε με απλή χειροκίνητη άλεση, είτε με την μορφή υγρής λειοτρίβισης σε πλανητικό σφαιρόμυλο (με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας αιθυλικής αλκοόλης ή απεσταγμένου νερού και μικρής ποσότητας διασπορέα και με χρήση σφαιριδίων ζιρκονίας διαφόρων διαμέτρων). Στην περίπτωση της υγρής λειοτρίβισης το προϊόν ξηραίνεται κατόπιν σε θερμοκρασία ίση με $\sim 100\text{-}120^{\circ}\text{C}$, ώστε να προκύψει υπό τη μορφή σκόνης.
5. Κάποιες μικρές ποσότητες από τις ολικές ποσότητες των περοβσκιτών που παρασκευάστηκαν υπέστησαν περαιτέρω θερμική επεξεργασία έως τους 1000°C (για 6h), ώστε να αυξηθεί στο έπακρον το ποσοστό της περοβσκιτικής φάσης στο υλικό:



Με την εφαρμογή της παραπάνω περιγραφείσας κιτρικής μεθόδου παρασκευάστηκαν δύο καθοδικά υλικά περοβσκιτών με συστάσεις $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ και $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$.

Θα πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι η επιλογή των καθοδικών ηλεκτροδιακών υλικών περοβσκιτικού τύπου που παρασκευάστηκαν στην παρούσα διατριβή, βασίστηκε σε ενδελεχή βιβλιογραφική μελέτη του αντικειμένου, από την οποία προέκυψε ότι οι εν λόγω περοβσκιτικές συνθέσεις παρουσιάζουν από τις καλύτερες καθοδικές συμπεριφορές μικτής ιοντικής και ηλεκτρονικής αγωγιμότητας (Σχήμα I.11 ΜΕΡΟΣ I).

II.1.4. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΩΝ

Για την ανάπτυξη κυψελίδων καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών ($T > 800^{\circ}\text{C}$) έχει γενικώς επικρατήσει η χρήση του οξειδίου της ζιρκονίας (ZrO_2) σταθεροποιημένου με 8mol% οξείδιο του ύττριου (Y_2O_3) (YSZ) ως ο πλέον

κατάλληλος στερεός ηλεκτρολύτης. Οι λόγοι αυτής της επιλογής είναι ότι η YSZ εμφανίζει πολύ καλή ιοντική αγωγιμότητα O^{2-} (Σχήμα I.7, ΜΕΡΟΣ Ι) σε αυτές τις υψηλές θερμοκρασίες και καλή μηχανική αντοχή. Η τεχνολογία παραγωγής της YSZ και η μορφοποίησή της σε διάφορα σχήματα (σωλήνες, επίπεδα, δισκία, κλπ.) είναι καλά ανεπτυγμένη και ως εκ τούτου μπορούν εύκολα να βρεθούν στο εμπόριο. Για τον λόγο αυτό δεν ασχοληθήκαμε με την παρασκευή και μορφοποίηση των απαραίτητων για την παρούσα έρευνα στερεών ηλεκτρολυτών YSZ. Τους προμηθευτήκαμε από το εμπόριο (Σχήμα II.1).



Σχήμα ΙΙ.1: Δείγματα στερεών ηλεκτρολυτών βασισμένων σε οξείδιο του ζιρκονίου σταθεροποιημένου με οξείδιο του νιτρίου (YSZ) σε μορφή σωλήνων κλειστού του ενός άκρου (διαφόρων διαστάσεων), οι οποίοι προμηθεύτηκαν από το εμπόριο.

Το αντίθετο συμβαίνει για τους στερεούς ηλεκτρολύτες με βάση το οξείδιο του δημητρίου (CeO_2), οι οποίοι εμφανίζουν εξαιρετική αγωγιμότητα σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες (Σχήμα I.7, ΜΕΡΟΣ Ι) και άρα είναι κατάλληλοι για την κατασκευή κυψελίδων ενδιάμεσων θερμοκρασιών. Η έρευνα σε αυτά τα υλικά είναι πρόσφατη και κατά συνέπεια δεν υπάρχουν διαθέσιμα μορφοποιημένα σχήματα τέτοιων ηλεκτρολυτών στο εμπόριο. Ως εκ τούτου, εφόσον στόχος μας ήταν και η ανάπτυξη κυψελίδων ενδιάμεσων θερμοκρασιών, αναπτύξαμε μεθόδους παρασκευής

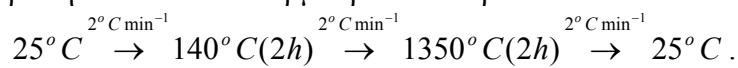
μορφοποιημένων στερεών ηλεκτρολυτών με βάση το CeO₂. Η σύνθεση που επιλέχθηκε στο υλικό αυτό ήταν CeO₂ ντοπαρισμένο με 10mol% Gd₂O₃ (GDC), αναλογία η οποία εμφανίζει πολύ καλή αγωγιμότητα στο θερμοκρασιακό διάστημα των 500-650°C [9-11]. Ο τρόπος που έγινε η μορφοποίηση του αρχικού υλικού GDC σε αυλούς (σωλήνες) και σε επίπεδα συμπαγή δισκία περιγράφεται ακολούθως.

Η κατασκευή στερεών ηλεκτρολυτών GDC με γεωμετρία σωλήνων κλειστού του ενός άκρου πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο χύτευσης (slip casting method). Η μέθοδος της χύτευσης χρησιμοποιείται εδώ και πολλά χρόνια στην επιστήμη των κεραμικών. Αποτελεί μια σημαντική κολλοειδή μέθοδο με εφαρμογή στην κατασκευή παραδοσιακών κεραμικών. Η κύρια διεργασία της περιλαμβάνει την αιώρηση ενός υλικού σε μορφή σκόνης μέσα σε ένα διάλυμα. Το μίγμα της σκόνης και του διαλύματος (slip) διοχετεύεται σε μια πορώδης μήτρα η οποία απομακρύνει το διάλυμα από την σκόνη μέσω απορροφητικής τριχοειδούς δράσης, αφήνοντας την σκόνη υπό τη μορφή της μήτρας η οποία χρησιμεύει ως καλούπι. Αφού το υλικό έχει αποκτήσει το επιθυμητό σχήμα μπορεί να αφαιρεθεί προσεκτικά από την μήτρα και να τοποθετηθεί στην συνέχεια σε φούρνο ώστε να σταθεροποιηθεί. Συνηθέστερα χρησιμοποιείται ο γύψος για την δημιουργία των μητρών-καλουπιών, επειδή ο γύψος είναι φτηνός και επιπλέον επιτρέπει την δημιουργία μητρών περίπλοκων σχημάτων. Η μέθοδος της χύτευσης εμφανίζει πολλά πλεονεκτήματα καθώς απαιτεί πολύ απλό εξοπλισμό, είναι σχετικά εύκολη στην εφαρμογή και χρήση της, οδηγεί στην δημιουργία ενός ομοιογενούς στην σύνθεση προϊόντος, ενώ είναι κατάλληλη για παραγωγή προϊόντων με πολύπλοκα σχήματα-μορφές [12-18].

Για την παρασκευή των στερεών ηλεκτρολυτών χαμηλών θερμοκρασιών (CeO₂ doped Gd₂O₃) με την μέθοδο της χύτευσης χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη σκόνη GDC με μοριακή αναλογία Gd/Ce=10/90 (Anan Kasei Co., Rhodia) και κοκκομετρίας 0.16μm, ενώ έγινε και χρήση πολυμεθακρυλικού αμμωνίου (Darvan C, R.T. Vanderbilt Co. Inc.) ως μέσου διασποράς. Αναλυτικά η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε περιγράφεται ως εξής:

1. Κατασκευή μητρών γύψου: Κατασκευάστηκαν κατάλληλα διαμορφωμένες, σωληνωτού τύπου, μήτρες γύψου. Για την κατασκευή τους χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη CaSO₄·0.5H₂O (98%, Aldrich).
2. Παρασκευή του αιωρήματος στερεού ηλεκτρολύτη προς χύτευση: Προσθήκη κατάλληλης ποσότητας απεσταγμένου νερού και μικρής ποσότητας πολυμεθακρυλικού αμμωνίου ως διασπορέα στην σκόνη GDC. Η ποσότητα του απεσταγμένου νερού που προστέθηκε αποτελούσε το 25wt% της συνολικής ποσότητας της σκόνης GDC, ενώ η ποσότητα του διασπορέα αντιστοιχούσε στο 1wt% της σκόνης. Υγρή λειτρίβιση του μίγματος σε πλανητικό σφαιρόμυλο για αρκετές ώρες (με χρήση σφαιριδίων ζιρκονίας διαφόρων διαμέτρων), έτσι ώστε να προκύψει αιώρημα.
3. Έγχυση του αιωρήματος στην επιθυμητή μήτρα γύψου.
4. Σχηματισμός του επιθυμητού σχήματος ηλεκτρολύτη στην γύψινη μήτρα και απομάκρυνσή του από αυτή.

5. Τοποθέτηση του προϊόντος σε φούρνο και θερμική επεξεργασία του με βάση το ακόλουθο θερμοκρασιακό πρωτόκολλο:



Με την παραπάνω διεργασία παρασκευάστηκαν κάποιοι στερεοί ηλεκτρολύτες σωληνωτού τύπου και διαφόρων επιθυμητών διαστάσεων (Σχήμα II.2). Βέβαια, η μέθοδος αυτή παραγωγής σωλήνων δεν είχε αρκετά υψηλή αποτελεσματικότητα, αφού αποκομίσθηκαν λίγα επιτυχημένα δείγματα ανά αριθμό προσπαθειών και για αυτόν τον λόγο χρήζει περεταίρω έρευνας και βελτίωσης. Θα πρέπει να τονιστεί ότι μετά την θερμική επεξεργασία (σύντηξη) των ηλεκτρολυτών στους $1350^\circ C$ παρατηρείται μείωση των αρχικών διαστάσεων των δειγμάτων της τάξης του 25%.



Σχήμα II.2: Δείγματα στερεών ηλεκτρολυτών βασισμένων σε GDC σε μορφή σωλήνων κλειστού του ενός άκρου (διαφόρων διαστάσεων), οι οποίοι παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της χύτευσης.

Για την κατασκευή επίπεδων σχημάτων στερεού ηλεκτρολύτη GDC, επιλέχθηκε μια ‘ξηρή’ μέθοδος όπως περιγράφεται παρακάτω:

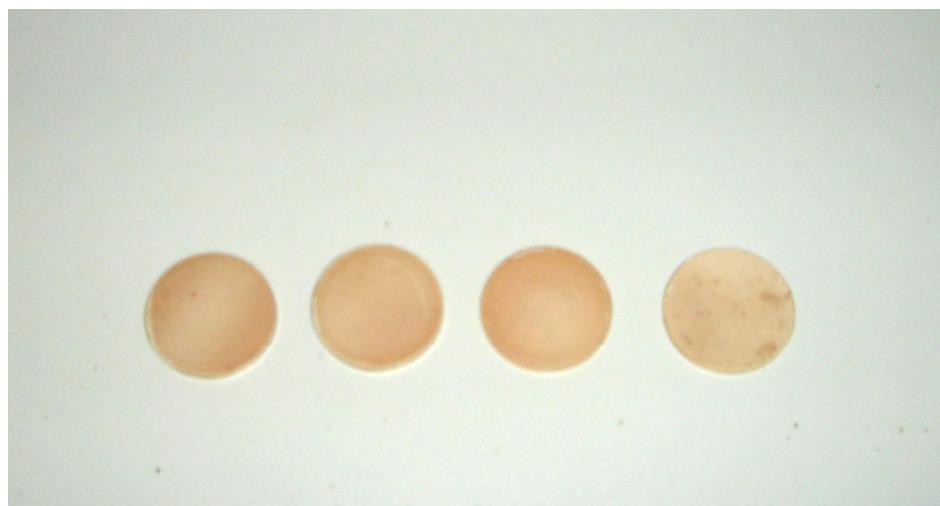
1. Ξήρανση της σκόνης του μίγματος 10mol% Gd_2O_3 σε CeO_2 (GDC) στους $140^\circ C$ για 5 h (ή στους $\sim 110^\circ C$ για σχεδόν 24h).
2. Τοποθέτηση κατάλληλης ποσότητας της προ-ξηραμένης σκόνης σε πρέσα και συμπίεσή της στους 8-10 τόνους για την δημιουργία δισκίων πάχους

$\sim 1\text{mm}$. Θα πρέπει να επισημανθεί ότι δοκιμάστηκαν διάφορες τιμές πιέσεων για την συμπίεση του υλικού μέχρι έως ότου καταλήξουμε στην βέλτιστη τιμή των 8-10 τόνων.

3. Δημιουργία μέσω της συμπίεσης λεπτών επίπεδων φιλμ και θερμική επεξεργασία τους σε φούρνο. Δοκιμάστηκαν διάφορα θερμοκρασιακά προγράμματα έψησης των φιλμ με τις τελικές θερμοκρασίες να κυμαίνονται από 1300 - 1550°C και με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Μετά από αρκετές δοκιμαστικές προσπάθειες, ως πλέον κατάλληλη τελική θερμοκρασία έψησης θεωρήθηκε η θερμοκρασία των 1350 - 50°C . Ενδεικτικά παρουσιάζεται παρακάτω ένα θερμοκρασιακό πρόγραμμα για την θερμική επεξεργασία των επίπεδων φιλμ GDC:

$$25^\circ\text{C} \xrightarrow{2^\circ\text{C min}^{-1}} 140^\circ\text{C}(30\text{ min}-2\text{h}) \xrightarrow{2^\circ\text{C min}^{-1}} 1350^\circ\text{C}(2\text{h}) \xrightarrow{2^\circ\text{C min}^{-1}} 25^\circ\text{C}.$$

Με την μεθοδολογία αυτή παρασκευάστηκαν επιτυχώς ποικίλα λεπτά επίπεδα φιλμ στερεού ηλεκτρολύτη GDC, διαφόρων βαρών και πάχους (Σχήμα II.3). Η μέθοδος αυτή εμφάνισε υψηλή αποδοτικότητα ($>95\%$) και δεν χρήζει περεταίρω βελτίωσης.



Σχήμα II.3: Δείγματα στερεών ηλεκτρολυτών βασισμένων σε GDC σε μορφή λεπτών φιλμ, οι οποίοι παρασκευάστηκαν με την ξηρή μέθοδο συμπίεσης (χειροκίνητη πρέσα).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ.2:

Εναπόθεση των ηλεκτροδιακών υλικών στα ηλεκτρολυτικά υλικά – Κατασκευή των κυψελίδων καυσίμου

ΙΙ.2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ανοδικοί και καθοδικοί ηλεκτροκαταλύτες και οι στερεοί ηλεκτρολύτες που παρασκευάστηκαν, χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των επιθυμητών κυψελίδων καυσίμου συμβατικού τύπου (δύο διαμερισμάτων). Ουσιαστικά η κατασκευή αυτών των κελιών καυσίμου επιτυγχάνεται με την εναπόθεση των ηλεκτροδιακών υλικών πάνω στις επιφάνειες των στερεών ηλεκτρολυτών, με τέτοιο τρόπο ώστε τα δύο ηλεκτρόδια να βρίσκονται στις αντίθετες ακριβώς πλευρές του τοιχώματος του στερεού ηλεκτρολύτη και να διαχωρίζονται ηλεκτρονιακά από αυτόν (καμία επαφή μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων). Για την εναπόθεση των ηλεκτροδίων αναπτύχθηκαν μετά από δοκιμές κατάλληλα θερμοκρασιακά πρωτόκολλα, μέσω των οποίων επιτυγχάνεται η δημιουργία λεπτών φιλμ της τάξης των 20-50μm με καλή μηχανική αντοχή και σύμφυση με τον στερεό ηλεκτρολύτη.

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι μεθοδολογίες που αναπτύχθηκαν για την εναπόθεση των ηλεκτροδιακών υλικών πάνω στους στερεούς ηλεκτρολύτες, έτσι ώστε να προκύψουν αποτελεσματικά ανοδικά και καθοδικά ηλεκτρόδια για την λειτουργία των κυψελίδων καυσίμου υπό συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του CH₄ με CO₂.

ΙΙ.2.2. ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΤΩΝ ΑΝΟΔΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΣΤΟΥΣ ΣΤΕΡΕΟΥΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Η μικροδομή του ανοδικού ηλεκτροδιακού στρώματος χρήζει ιδιαίτερης σημασίας, αφού η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων, ο βαθμός συσσώρευσης και ανάπτυξης συσσωματωμάτων και η αναλογία του μετάλλου στην κεραμική φάση παίζουν 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, όμως, η μεταλλική φάση (Ni) να εμφανίζεται συνεχής, ώστε το ηλεκτρόδιο να παρουσιάζει καλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα.

Για την δημιουργία λεπτών επιστρώσεων ανοδικών υλικών Ni/YSZ και Ni/GDC στους στερεούς ηλεκτρολύτες YSZ και GDC, αντίστοιχα, διερευνήθηκαν

και δοκιμάστηκαν διάφορα θερμοκρασιακά πρωτόκολλα, έτσι ώστε να προκύψουν τελικά ηλεκτρόδια με επιθυμητές ιδιότητες και ταυτόχρονα καλή και μηχανικά σταθερή σύμφυση με τον στερεό ηλεκτρολύτη:

1. Μετά την παρασκευή των υλικών αυτών σε μορφή σκόνης και την διάλυσή τους σε αιθυλική αλκοόλη (ή εναλλακτικά απεσταγμένο νερό) από την οποία προκύπτει ένα γαλακτώδες αιώρημα, πραγματοποιείται η βαφή ενός λεπτού στρώματος (για την αποφυγή εύκολης αποκόλλησης και εμφάνισης θρυμματισμών) από αυτά τα υλικά πάνω στην επιθυμητή επιφάνεια του ηλεκτρολύτη.
2. Πραγματοποιείται θερμική επεξεργασία (sintering) σε φούρνο. Καταλήξαμε στο παρακάτω θερμοκρασιακό πρωτόκολλο, το οποίο οδηγεί στην παρασκευή λεπτών επιστρώσεων, ικανοποιητικών ιδιοτήτων:
$$25^\circ C \xrightarrow{2^\circ C \text{ min}^{-1}} 1300 - 1350^\circ C (1-5h) \xrightarrow{5^\circ C \text{ min}^{-1}} 25^\circ C.$$
3. Εάν η πρώτη επίστρωση δεν οδηγήσει στο ικανοποιητικό πάχος ηλεκτροδίου, 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.

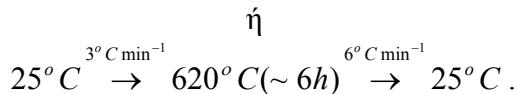
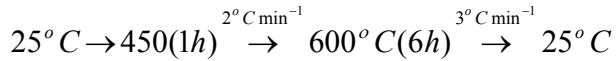
Στην περίπτωση της εναπόθεσης του καινοτόμου Ni(Au)/GDC ηλέκτροδίου υπό μορφή λεπτού φίλμ στον συμπαγή ηλεκτρολύτη CDG, ακολουθήθηκε η μέθοδος της επιτόπιας πυρανάφλεξης (combustion synthesis ή self-propagating high temperature synthesis - SHS) [19-26]. Η μέθοδος της επιτόπιας πυρανάφλεξης αποτελεί μια εναλλακτική και πολλά υποσχόμενη μέθοδο παρασκευής ποικίλων κεραμικών και διμεταλλικών υλικών. Χρησιμοποιείται πάνω από τα τελευταία 15 χρόνια για την παραγωγή κεραμικών οξειδίων σε μορφή πούδρας πολύ λεπτής κοκκομετρίας, ενώ εξελίσσεται συνεχώς σε μια από τις πιο δημοφιλείς μεθόδους για την παρασκευή μιας ευρείας γκάμας υλικών, από μη οξείδια (νιτρίδια, καρβίδια, κ.α.) έως απλά και σύνθετα οξείδια. Η βασική αρχή της μεθόδου στηρίζεται στην ικανότητα ανάπτυξης αυτοελεγχόμενων και ισχυρά εξώθερμων αντιδράσεων. Ουσιαστικά, η μέθοδος πραγματοποιείται σε δύο βήματα, αφού πρώτα παρασκευάζεται ένα οργανομεταλλικό αιώρημα (κολλοειδής γέλη) από διάλυμα οξειδοαναγωγικού συστήματος το οποίο εμπεριέχει κυρίως κατάλληλα άλατα μετάλλων (συνήθως προτιμούνται τα νιτρικά λόγω της καλής διαλυτότητάς τους στο νερό) ως πρόδρομες οξειδωτικές ενώσεις, νερό και μια κατάλληλη οργανική ένωση (συνήθως ουρία, γλυκίνη ή κιτρικό οξύ) ως καύσιμο. Στην συνέχεια, με την θέρμανση του αιωρήματος αυτού σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες προκαλείται μια πολύ γρήγορη και ισχυρά εξώθερμη αντίδραση, η οποία ελευθερώνει ενέργεια οδηγώντας το σύστημα σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες, οι οποίες απαιτούνται για την σύνθεση του προϊόντος με την επιθυμητή κρυσταλλική δομή. Ουσιαστικά, το τελικό προϊόν μπορεί να προκύψει από την σύνθεση και την ένωση των πρώτων υλών με χρήση της χημικής ενέργειας των ίδιων των αντιδρώντων. Τα προϊόντα της μεθόδου εμφανίζουν

συνήθως υψηλή ομοιογένεια, υψηλό πορώδες με πολύ λεπτόκοκκη κοκκομετρία, αφού εμποδίζεται τόσο η ανάπτυξη κρυσταλλιτών, όσο και η συσσωμάτωση των σωματιδίων, και υψηλή καθαρότητα (η ανάπτυξη υψηλής θερμοκρασίας αντίδρασης μπορεί να προκαλέσει την εξάτμιση των προσμίξεων με χαμηλό σημείο βρασμού). Γενικά, η μέθοδος αυτή μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τις χημικές, μηχανικές ή φυσικές ιδιότητες του επιθυμητού προϊόντος, ενώ βασικά πλεονεκτήματά της αποτελούν και η σχετικά απλή διαδικασία πραγματοποίησής της, οι φτηνές πρώτες ύλες που απαιτούνται και η χρήση απλού και οικονομικού εξοπλισμού [19-26].

Όσον αφορά στην χρήση της μεθόδου της επιτόπιας πυρανάφλεξης για την παρασκευή ανοδικών ηλεκτροδιακών υλικών ικανών για την λειτουργία των SOFCs, έχουν υπάρξει κάποιες εφαρμογές, και κυρίως για την σύνθεση του κεραμομεταλλικού υλικού Ni/YSZ σε μορφή λεπτόκοκκης σκόνης. Συγκεκριμένα, οι Ringuede et al. [21,25] παρασκεύασαν Ni/YSZ σε μορφή πούδρας, αναπτύσσοντας το σύστημα της αντίδρασης με χρήση νιτρικών ενώσεων, τόσο ως πρόδρομες μεταλλικές ενώσεις, όσο και ως οξειδωτικά αντιδραστήρια, και με χρήση ουρίας ως καύσιμο συστατικό. Κατέληξαν, έτσι, στην δημιουργία ενός προϊόντος που εμφάνιζε μεγάλη ομοιογένεια, υψηλό πορώδες, μεγάλη ειδική επιφάνεια σωματιδίων και πολύ καλή κατανομή φάσης. Επίσης, οι Marinsek et al. [23] βασίστηκαν στην μέθοδο αυτή για την σύνθεση και πάλι Ni/YSZ, χρησιμοποιώντας όμως κιτρικό οξύ ως καύσιμο υλικό σε συνδυασμό με την χρήση των νιτρικών ενώσεων, και οδηγήθηκαν έτσι στην ανάπτυξη εξαιρετικά λεπτόκοκκης σκόνης, με πολλή καλή κατανομή των Ni σωματιδίων μέσα στην κεραμική φάση, ενώ εξασφάλισαν την μεταλλική αγωγιμότητα του υλικού. Επιπλέον, Ni/YSZ σε μορφή λεπτόκοκκης σκόνης με χρήση της επιτόπιας πυρανάφλεξης παρασκεύασαν και οι Aruna et al. [27], χρησιμοποιώντας νιτρικές ενώσεις και καρβούνδραζίδη (CH) ως καύσιμο, και ανέπτυξαν έτσι ένα καλό ανοδικό υλικό με την επιθυμητή υψηλή αγωγιμότητα και συμβατούς συντελεστές θερμικής διαστολής για χρήση σε εφαρμογές των SOFCs. Ακόμα, οι Chung et al. [28] παρασκεύασαν με την επιτόπια πυρανάφλεξη σε συνδυασμό με χρήση φούρνου μικροκυμάτων σκόνη SDC ($Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2}$) για την κατασκευή, όμως, στερεών ηλεκτρολυτών για χρήση τους σε SOFCs κυρίως ενδιάμεσων θερμοκρασιών. Χρησιμοποίησαν τις κατάλληλες νιτρικές ενώσεις και συνέκριναν την χρήση των αλανίνη, γλυκίνη και κιτρικό οξύ ως καύσιμα, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι και οι τρεις αυτές ενώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά στην σύνθεση του επιθυμητού προϊόντος. Παράλληλα, οι Hwang et al. [24] και οι Purohit et al. [29] χρησιμοποίησαν την επιτόπια πυρανάφλεξη για να παρασκευάσουν CeO_2 σε μορφή σκόνης, οι πρώτοι χρησιμοποιώντας ουρία και οι δεύτεροι γλυκίνη ως καύσιμο, και κατέληξαν και οι δύο σε δημιουργία εξαιρετικά λεπτόκοκκης πούδρας με πολύ καλά χαρακτηριστικά. Τέλος, τον συνδυασμό της μεθόδου της επιτόπιας πυρανάφλεξης με χρήση φούρνου μικροκυμάτων χρησιμοποίησαν και οι Fu et al. [30], οι οποίοι ανέπτυξαν με την μέθοδο αυτή και με χρήση ουρίας ως καύσιμο λεπτόκοκκη σκόνη YDC (Y_2O_3 doped CeO_2), με χαρακτηριστικά που την καθιστούν κατάλληλη για χρήση σε κυψελίδες καυσίμου.

Στην συγκεκριμένη εργασία, η παρασκευή του πρόδρομου οργανομεταλλικού αιωρήματος για την εναπόθεση ηλεκτροδίων με την μέθοδο της επιτόπιας πυρανάφλεξης, έγινε με χρήση νιτρικών ενώσεων και ουρίας ως καύσιμο και περιγράφηκε αναλυτικά στο προηγούμενο κεφάλαιο. Η εφαρμογή της μεθόδου για την εναπόθεση λεπτών στρωμάτων Ni(Au)/GDC στους συμπαγείς ηλεκτρολύτες είναι η ακόλουθη:

1. Πραγματοποίηση βαφής ενός λεπτού στρώματος από το κολλοειδές αιώρημα πάνω στην επιθυμητή επιφάνεια του στερεού ηλεκτρολύτη.
2. Ξήρανση του προϊόντος και σταδιακή θερμική επεξεργασία του σε φούρνο έως τους 650°C . Η αντίδραση της πυρανάφλεξης αρχίζει να λαμβάνει χώρα γύρω στους 300°C , ενώ η διαδικασία ολοκληρώνεται σε τελική θερμοκρασία $600\text{-}650^{\circ}\text{C}$. Αναλυτικά αντιπροσωπευτικά θερμοκρασιακά προγράμματα που ακολουθήθηκαν είναι τα ακόλουθα:



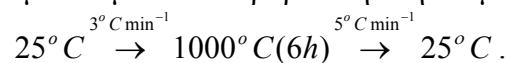
3. Θα πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι είναι απαραίτητα τρία τουλάχιστον διαδοχικά στρώματα επικάλυψης της επιφάνειας του στερεού ηλεκτρολύτη με το οργανομεταλλικό αιώρημα, έτσι ώστε να προκύψει ηλεκτροδιακό φιλμ κατάλληλου πάχους ($10\text{-}20\mu\text{m}$). Οι διαδοχικές αυτές επαλείψεις μπορούν να πραγματοποιηθούν είτε μετά τους 400°C με διαφορά ανά λίγα min ή μία από την άλλη, είτε κατευθείαν στην τελική θερμοκρασία επεξεργασίας με διαφορά και πάλι ανά λίγα min η μία από την άλλη πριν αφεθεί το δείγμα σε αυτή την θερμοκρασία για κάποιες ώρες.

II.2.3. ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΤΩΝ ΚΑΘΟΔΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ (ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΩΝ) ΣΤΟΥΣ ΣΤΕΡΕΟΥΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Για την εναπόθεση των περοβσκιτικών υλικών τύπου LSM ($\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ ή $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$) υπό μορφή ενός λεπτού υμενίου ($\sim 20\text{-}30\mu\text{m}$) πάνω στην επιφάνεια των στερεών ηλεκτρολυτών, χρησιμοποιήθηκαν θερμικές επεξεργασίες με τελικές θερμοκρασίες $900^{\circ}\text{C}\text{-}1050^{\circ}\text{C}$, με παραμονή στην θερμοκρασία αυτή για $\sim 6\text{h}$ και με σχετικά μικρό ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας. Η διαδικασία έχει αναλυτικά τα παρακάτω στάδια:

1. Μετά την παρασκευή των περοβσκιτικών υλικών σε μορφή σκόνης και την διάλυσή τους σε αιθυλική αλκοόλη, πραγματοποιείται η βαφή ενός λεπτού στρώματος από αυτά τα υλικά πάνω στην επιθυμητή επιφάνεια του ηλεκτρολύτη.
2. Κατόπιν το δείγμα τοποθετείται σε φούρνο για θερμική επεξεργασία. Μετά από δοκιμές διαφόρων θερμοκρασιακών προγραμμάτων επιλέχτηκε το

ακόλουθο ως πλέον κατάλληλο, εφόσον οδηγεί σε αρκετά σταθερό ηλεκτρόδιο με υψηλό ποσοστό σε περοβσκιτική φάση (όπως θα δείξουμε παρακάτω με μελέτες XRD) και δεν εμφανίζεται το φαινόμενο του εμποτισμού του περοβσκίτη στην δομή του στερεού ηλεκτρολύτη:



Στις περιπτώσεις όπου η σκόνη του περοβσκίτη είχε ήδη επεξεργαστεί σε τελική θερμοκρασία $1000^\circ C$ (για 6h) πριν την εναπόθεσή της στο στερεό ηλεκτρολύτη, οπότε η περοβσκιτική φάση είχε πλέον επικρατήσει σε υψηλά ποσοστά, η επικόλληση του περοβσκιτικού υλικού πραγματοποιήθηκε με παραμονή στην τελική θερμοκρασία των $950^\circ C$ - $1000^\circ C$ για χρονικό διάστημα και μικρότερο των 6h.

3. Παράλληλα με την εναπόθεση του περοβσκιτικού υλικού πάνω στον στερεό ηλεκτρολύτη, πραγματοποιούταν ταυτόχρονα και η τοποθέτηση ενός πλέγματος λευκόχρυσου (Platinum gauze, 52 mesh, Aldrich), το οποίο λειτουργεί ως συλλέκτης ηλεκτρονίων, αυξάνοντας έτσι την απόδοση (σε αγωγιμότητα) των καθοδικών ηλεκτροδίων.

II.2.4. ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Βέβαια, είναι γεγονός ότι κατά την διάρκεια όλων αυτών των πειραματικών μας αναζητήσεων, αντιμετωπίσαμε και ποικίλα προβλήματα τεχνικής ή μηχανικής φύσεως. Έτσι, σε πολλές περιπτώσεις παρατηρήθηκαν τα φαινόμενα οι στερεοί ηλεκτρολύτες να σπάνε, τα ηλεκτρόδια να φουσκώνουν, να ελαττώνεται η συνοχή (μηχανική αντοχή) του ηλεκτροδίου με τον ηλεκτρολύτη σε μηχανικές καταπονήσεις, ενώ συχνά ήταν απαραίτητη και η χρήση ειδικών υλικών συγκόλλησης (π.χ. κεραμική εποξική κόλλα Thermeez Hi-seal 7030 ή σμάλτο) διαφόρων τμημάτων των κυψελίδων καυσίμου ικανών να αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες και ταυτόχρονα να επιτυγχάνουν στεγανότητα στο κελί. Επίσης, σε κάποιες περιπτώσεις παρατηρήθηκε μερική ή ολική αποκόλληση των ηλεκτροδιακών υλικών κατά την πραγματοποίηση πειραμάτων υπό συνθήκες λειτουργίας του κελιού, είτε υπό συνθήκες αναγωγής υπό ροή H_2 είτε υπό συνθήκες ξηρής αναμόρφωσης του CH_4 , ενώ σε άλλες περιπτώσεις παρουσιάστηκε έντονα το φαινόμενο εναπόθεσης άνθρακα. Θα πρέπει, όμως, να τονιστεί ότι τα περισσότερα από τα ηλεκτροδιακά και ηλεκτρολυτικά υλικά που αναπτύχθηκαν επέδειξαν τα απαραίτητα και επιθυμητά χαρακτηριστικά και απέδειξαν ότι θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά για την επιτυχή ανάπτυξη κελιών καυσίμου υψηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ.3:

Χαρακτηρισμός ηλεκτροδιακών και ηλεκτρολυτικών υλικών (XRF, XRD, SEM)

ΙΙ.3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Για την αποδοτική και κατανοητή λειτουργία μιας κυψελίδας καυσίμου κρίνεται σκόπιμη η γνώση της ακριβής σύστασης, της δομής και των μηχανισμών σύνθεσης των ηλεκτρολυτικών και ηλεκτροδιακών υλικών που χρησιμοποιούνται σε αυτήν. Έτσι, μελέτες και χαρακτηρισμός των ηλεκτροδιακών και ηλεκτρολυτικών υλικών που απαρτίζουν μια κυψελίδα καυσίμου κρίνονται απαραίτητες τόσο αμέσως μετά την παρασκευή των υλικών αυτών και πριν την λειτουργία του κελιού, όσο και μετά την λειτουργία του κελιού σε επιλεγμένες συνθήκες και τροφοδοσίες καύσιμων υλικών.

Τα περισσότερα από τα ηλεκτροδιακά (ανοδικά και καθοδικά) και ηλεκτρολυτικά υλικά που παρασκευάστηκαν στην παρούσα εργασία, χαρακτηρίστηκαν παράλληλα και επιβεβαιώθηκαν ως προς την σύσταση, την σύνθεση και την μορφολογία τους, είτε αμέσως μετά την παρασκευή τους και πριν την περαιτέρω επεξεργασία τους, είτε μετά την υποβολή τους σε συγκεκριμένες επιλεγμένες συνθήκες λειτουργίας των κελιών καυσίμου που απάρτιζαν. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των υλικών είναι η φθορισμομετρία ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (X-Ray Fluorescence Spectroscopy, XRF), η τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD) και η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM). Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται κάποια από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον χαρακτηρισμό των υλικών μέσω μετρήσεων-αναλύσεων XRF, XRD και SEM.

ΙΙ.3.2. XRF ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΚΡΙΒΗ ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΑΝΟΔΙΚΩΝ ΚΑΙ ΚΑΘΟΔΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Τα περισσότερα από τα ηλεκτροδιακά υλικά που παράχθηκαν αποτιμήθηκαν ως προς την ακριβή τους χημική σύσταση με την τεχνική της φθορισμομετρίας ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (X-Ray Fluorescence Spectroscopy, ED-XRF), με χρήση των ραδιοϊσοτοπικών πηγών ^{100}Cd και ^{241}Am (PGT Model LS 30143 με ανάλυση 150eV στα 5.9keV). Η ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την ανάλυση XRF πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια των προγραμμάτων AXIL, IAEA και προέκυψε από την σύγκριση των εξεταζόμενων

δειγμάτων με κατάλληλα διαθέσιμα πρότυπα δείγματα, γνωστής περιεκτικότητας, στην περιοχή συγκεντρώσεων των υπό εξέταση δειγμάτων. Γενικά, όλα τα ηλεκτροδιακά δείγματα που παρήχθησαν και αναλύθηκαν με XRF βρέθηκαν να έχουν την αναμενόμενη σύσταση με ελάχιστες αποκλίσεις, όπως αυτή προκαθοριζόταν από τα επιλεγμένα βάρη των πρόδρομων ενώσεων κατά την διαδικασία της παρασκευής τους. Με τον τρόπο αυτό ουσιαστικά επιβεβαιώθηκε ότι οι μεθοδολογίες παρασκευής των υλικών που ακολουθήθηκαν έγιναν με σωστή διαδικασία και οδήγησαν σε ομογενή τελικά προϊόντα.

Στον Πίνακα II.1 συγκεντρώνονται κάποια από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση ων δειγμάτων με XRF και γίνεται σύγκρισή τους με την σχεδιαζόμενη σύσταση. Ανάλυση που πραγματοποιήθηκε για το ανοδικό ηλεκτροδιακό υλικό Ni/GDC με 70%wt Ni επιβεβαίωσε πλήρως την σύστασή του. Μικρή απόκλιση προέκυψε για το υλικό Ni(65%wt)/YSZ, αφού τα αποτελέσματα της XRF εμφάνισαν την αναλογία του νικελίου ίση με 61%wt. Το καινοτόμο ηλεκτροδιακό υλικό Ni(Au)/GDC με 65%wt Ni και 0.43%wt Au (ατομική αναλογία Au/Ni = 0.002) σχεδιαζόμενη σύσταση, επιβεβαιώθηκε πλήρως ως προς την περιεκτικότητά του σε Au, αφού η ανάλυση έδειξε ατομική αναλογία Au/Ni = 0.0023, ενώ παράλληλα εμφάνισε Ni ~60%wt. Παράλληλα, η ανάλυση XRF σκόνης του περοβσκίτικου υλικού τύπου $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ έδειξε ότι ο περοβσκίτης που παρασκευάστηκε είχε τελικώς σύσταση $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, ενώ ο περοβσκίτης $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ παρουσίασε ακριβή σύσταση $\text{La}_{0.54}\text{Sr}_{0.46}\text{MnO}_3$. Βέβαια, εδώ θα πρέπει να τονιστεί ξανά ότι σε όλες τις περιπτώσεις οι τελικές συστάσεις που προέκυψαν για τα εξεταζόμενα δείγματα είναι ικανοποιητικές και θεωρείται ότι απέχουν ελάχιστα από τις αρχικά επιθυμητές προς επίτευξη στοιχειομετρίες.

Πίνακας II.1

Σύγκριση των σχεδιαζόμενων συστάσεων με τις συστάσεις που προέκυψαν από την ανάλυση των δειγμάτων με XRF.

Υλικό	Σχεδιαζόμενες συστάσεις	Αποτίμηση σύστασης με XRF	Απόλυτη Απόκλιση
Ni/GDC	70%wt Ni/GDC	70%wt Ni/GDC	0
Ni/YSZ	65%wt Ni/YSZ	61%wt Ni/YSZ	4
Ni(Au)/GDC	65%wt Ni (0.43%wtAu)/GDC	60%wt Ni (0.50%wtAu)/GDC	5
LSM	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.54}\text{Sr}_{0.46}\text{MnO}_3$	4
LSM	$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	5

II.3.3. XRD ΜΕΛΕΤΕΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΣΚΕΥΑΣΜΕΝΩΝ ΑΝΟΔΙΚΩΝ ΚΑΙ ΚΑΘΟΔΙΚΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ

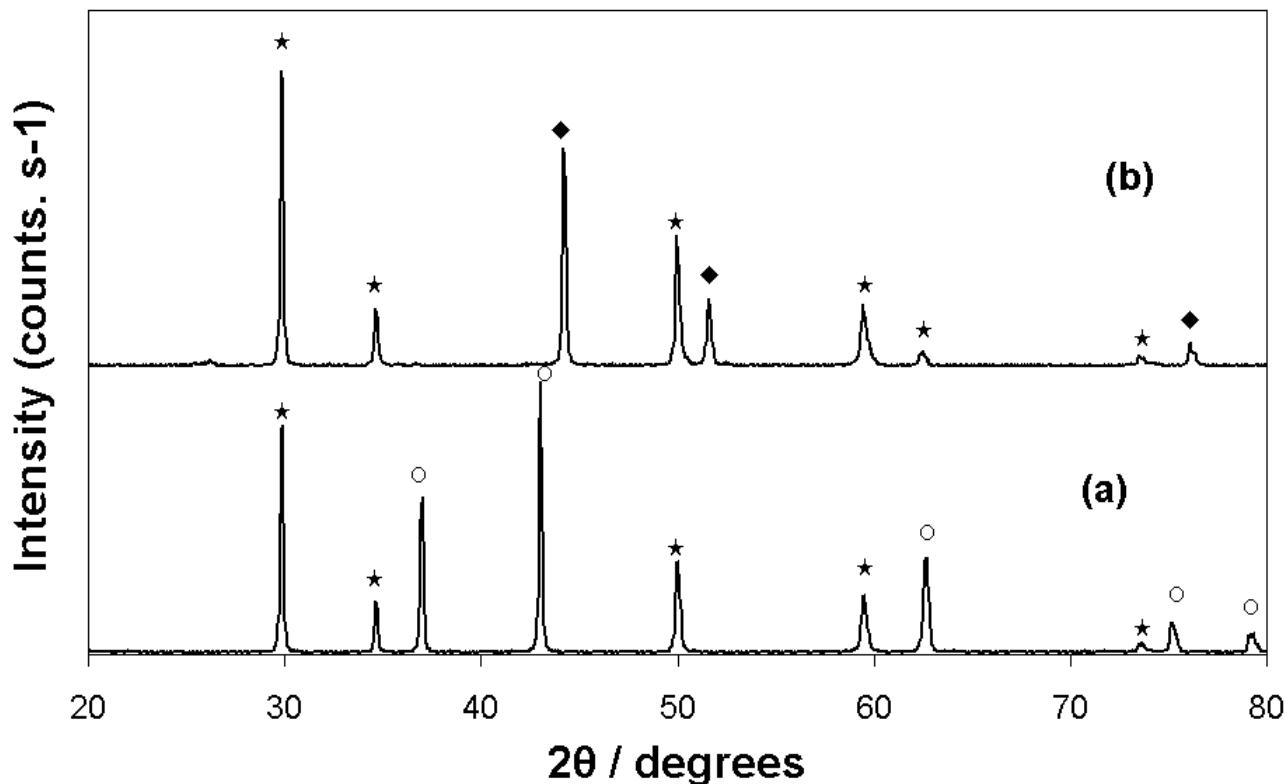
Κάποια από τα παρασκευαζόμενα ανοδικά και καθοδικά ηλεκτροδιακά υλικά εξετάστηκαν ως προς την δομή τους μέσω της τεχνικής της περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction, XRD). Γενικά, η περίθλαση ακτίνων X χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της δομής και σύστασης δειγμάτων και για παραπάνω από μια κρυσταλλικές ενώσεις, τον προσδιορισμό της καθαρότητας των κρυστάλλων και της αναλογίας των προσμίξεων διαφόρων φάσεων στο υλικό. Όλα αυτά μπορούν να βοηθήσουν στην κατανόηση των μηχανισμών που οδηγούν στη σύνθεση και την ανάπτυξη της δομής των υλικών και ως εκ τούτου στην κατανόηση των ιδιοτήτων που αυτά παρουσιάζουν. Η πραγματοποίηση των αναλύσεων XRD έγινε με χρήση ενός περιθλασμέτρου ακτίνων X (Siemens D500) με αυτοματοποιημένο γωνιόμετρο και μονοχρωμάτορα γραφίτη, χρησιμοποιώντας CuKa ακτινοβολία. Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα και αποτελέσματα που προέκυψαν από την μελέτη κάποιων από τα ηλεκτροδιακά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν τελικά επιτυχώς στην κατασκευή των κυψελίδων καυσίμουν.

Στο Σχήμα II.4 παρουσιάζεται το φάσμα XRD του ανοδικού ηλεκτροδιακού υλικού Ni(61%wt)/YSZ. Το υλικό αυτό εξετάστηκε καταρχήν αμέσως μετά την εναπόθεσή του ως ηλεκτρόδιο υπό μορφή λεπτού επίπεδου φιλμ (Κεφάλαιο II.2.2, ΜΕΡΟΣ ΙΙ) πάνω σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ. Στην περίπτωση αυτή είναι φανερή η επικράτηση των φάσεων NiO και YSZ στο ηλεκτρόδιο (Σχήμα II.4(a)). Κατόπιν, μελετήθηκε αφού υπέστη αναγωγή με ροή 10% H₂ (σε He) στους 850°C για 30min και μετά την χρήση του ως ανοδικό ηλεκτρόδιο υπό συνθήκες αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του CH₄ (με CH₄/CO₂=2/1) στους 850°C για 30min (Σχήμα II.4(b)). Από την σύγκριση των XRD απεικονίσεων (a) και (b) μπορεί να εξαχθεί ως συμπέρασμα ότι η διαδικασία αναγωγής μετατρέπει ολοκληρωτικά το NiO σε Ni, και αυτή πλέον η φάση του μεταλλικού Ni παραμένει κατά την λειτουργία του ηλεκτροδίου υπό συνθήκες ξηρής αναμόρφωσης. Αυτή η μετατροπή είναι ιδιαίτερα επιθυμητή, αφού το Ni είναι πολύ ενεργό στην καταλυτική αναμόρφωση του μεθανίου με CO₂, σε αντίθεση με το NiO που είναι ουσιαστικά ανενεργό.

Στο Σχήμα II.5 παρουσιάζεται το φάσμα XRD του ανοδικού ηλεκτροδιακού υλικού Ni(Au)/GDC με 60%wt Ni και 0.43%wt Au. Αναλυτικότερα, στο Σχήμα II.5(a) απεικονίζεται το XRD φάσμα του υλικού μετά την εναπόθεσή του ως λεπτό επίστρωμα (ηλεκτρόδιο) σε στερεό ηλεκτρολύτη GDC, σύμφωνα με τη μεθοδολογία που αναπτύχθηκε στο κεφάλαιο II.2.2, ΜΕΡΟΣ ΙΙ, πριν υποστεί οποιαδήποτε άλλη επεξεργασία, ενώ στο Σχήμα II.5(b) εμφανίζεται το XRD φάσμα του ηλεκτροδίου αφού έχει αναχθεί με ροή 10% H₂ (σε He) στους 650°C για 30min. Και σε αυτή την περίπτωση προκύπτει το ίδιο συμπέρασμα, ότι δηλαδή η διαδικασία αναγωγής που ακολουθούμε μετατρέπει σχεδόν ολοκληρωτικά το ανενεργό σε συνθήκες ξηρής αναμόρφωσης του CH₄ NiO σε ενεργό Ni.

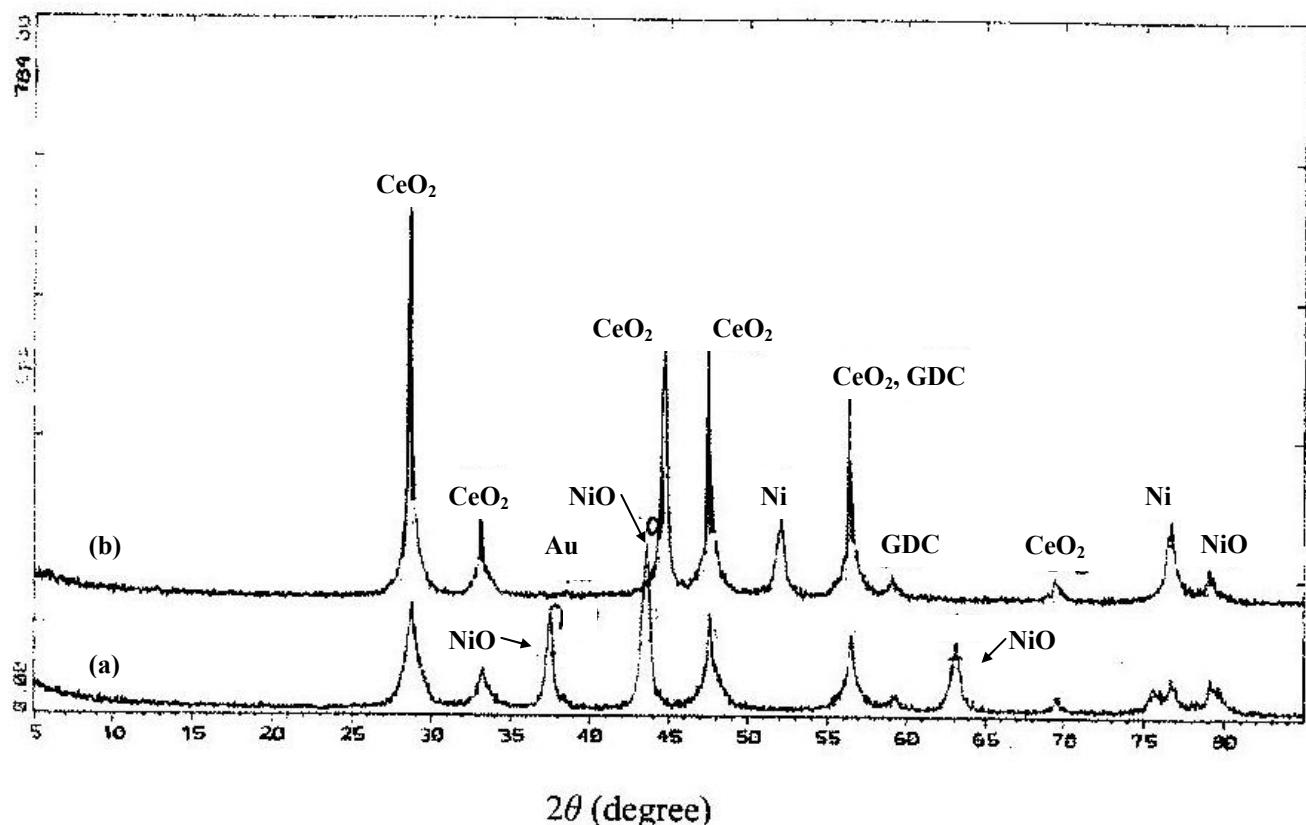
Στο σχήμα II.6 παρουσιάζονται τα XRD διαγράμματα της παρασκευασμένης σκόνης του περοβσκίτικου υλικού La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃. Το διάγραμμα (a) αντιστοιχεί στην σκόνη του περοβσκίτη επεξεργασμένη σε τελική θερμοκρασία 700°C για 24 hrs, ενώ

το διάγραμμα (b) αντιστοιχεί στο ίδιο υλικό αφού έχει επιπρόσθετα επεξεργαστεί σε 1000°C για 6 hrs. Και στις δύο περιπτώσεις διακρίνονται καθαρά οι χαρακτηριστικές φάσεις LSM, ενώ είναι φανερό από το σχήμα ότι η θερμοκρασιακή επεξεργασία στους 1000°C αυξάνει σημαντικά το ποσοστό της φάσης του περοβσκίτη στο δείγμα, πράγμα επιθυμητό, εφόσον η ύπαρξή της είναι υπεύθυνη για την ενεργότητα του ηλεκτροδίου στην καθοδική αντίδραση $\frac{1}{2}O_2 \rightarrow O^{2-} + 2e^-$.

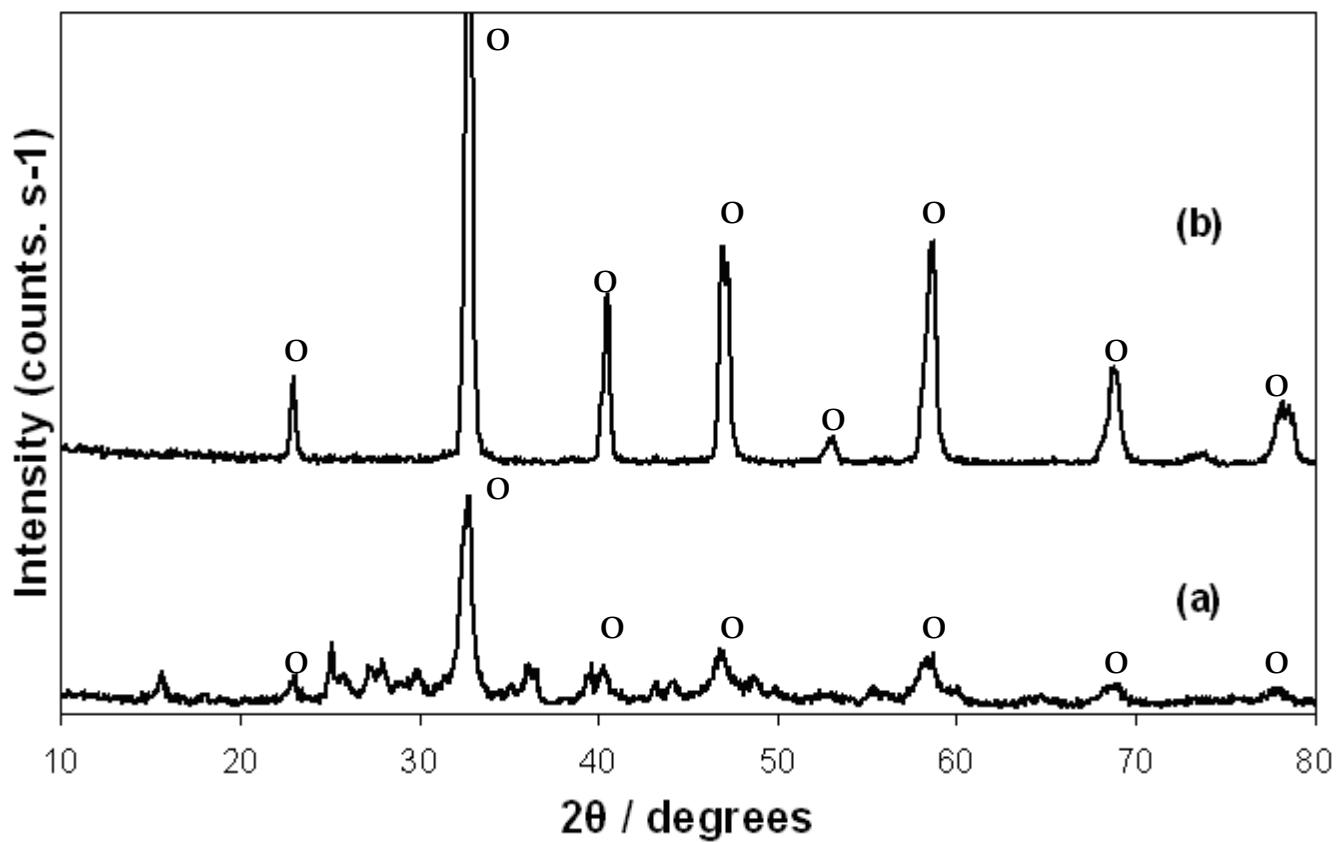


Σχήμα II.4: XRD φάσμα των ανοδικού ηλεκτροδίου Ni/YSZ, (a): πριν από οποιαδήποτε επεξεργασία, και (b): μετά την αναγωγή του με ροή H_2 (10% H_2 σε He στους 850°C για 30min) και την λειτουργία του κελιού καυσίμου σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος και εσωτερικής ζηρής αναμόρφωσης του μεθανίου ($CH_4/CO_2=2/1$ στους 850°C για 30min).

Σύμβολα: o: NiO , ♦: Ni , *: YSZ .



Σχήμα II.5: XRD διάγραμμα (φάσμα) του ανοδικού ηλεκτροδιακό υλικού $\text{Ni}(\text{Au})/\text{GDC}$, (a): πριν από οποιαδήποτε επεξεργασία, και (b): μετά την αναγωγή του με ροή H_2 (10% H_2 σε He στον 650°C για 30min).



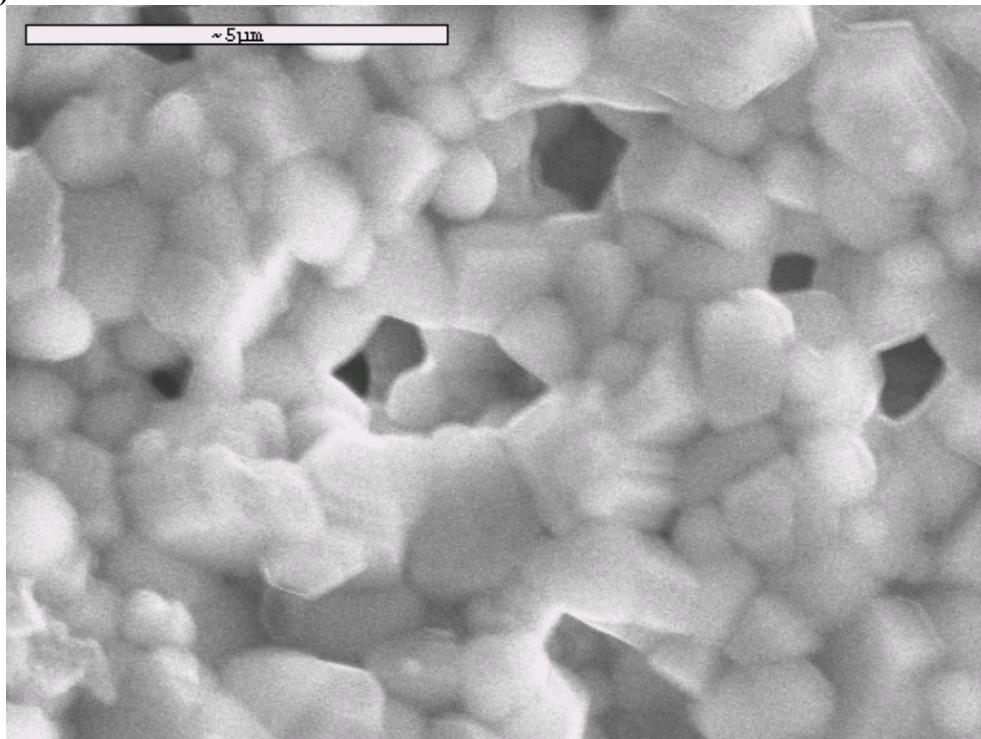
Σχήμα ΙΙ.6: XRD διαγράμματα (φάσματα) του περοβσκίτη $\text{La}_{0.54}\text{Sr}_{0.46}\text{MnO}_3$, (a): επεξεργασμένου σε 700°C για 24 hrs, και (b): εν συνεχείᾳ επεξεργασμένου σε 1000°C για 6 h.

II.3.4. ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΗΣ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑΣ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΩΝ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕΣΩ SEM

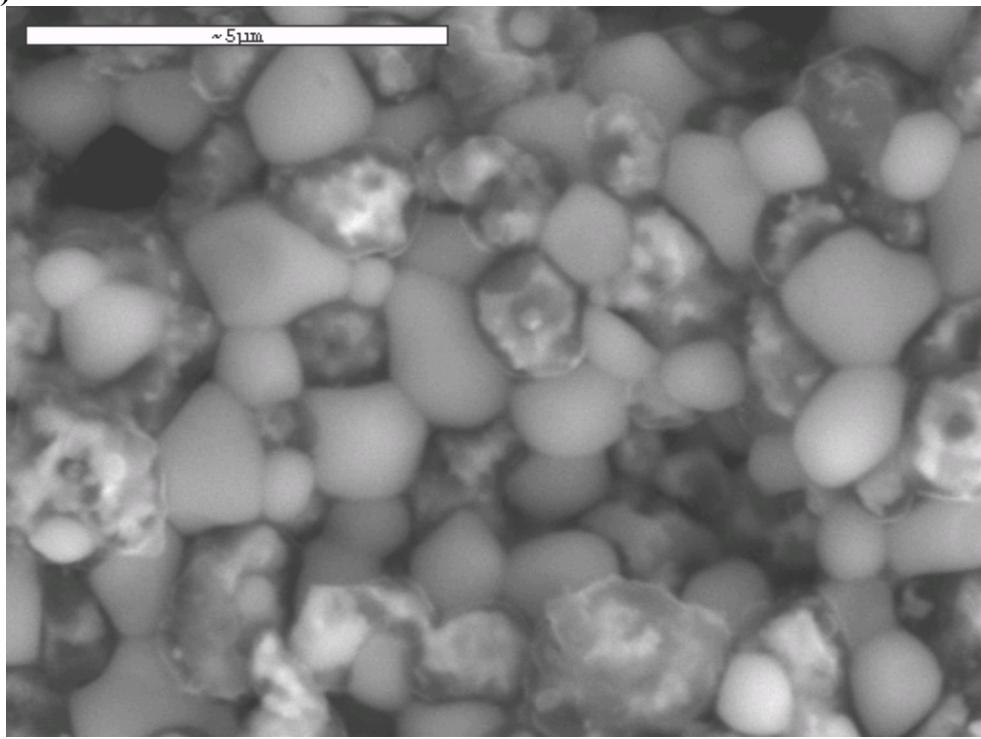
Τέλος, η μορφολογία της επιφάνειας κάποιων από τα ηλεκτροδιακά και ηλεκτρολυτικά υλικά που παρασκευάστηκαν εξετάστηκε με χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM). Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο τύπου JEOL 6300 SEM που λειτουργεί σε δυναμικό των 20 kV, εξοπλισμένο με ένα X-ray EDS σύστημα μικροανάλυσης (Oxford ISIS 2000). Σε αυτό το σημείο θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε το ΕΚΕΤΑ/Θεσσαλονίκη και την Dr. Λώρη Ναλμπαντιάν για την βοήθειά της στην απόκτηση αυτών των αποτελεσμάτων. Από τα αποτελέσματα των απεικονίσεων SEM προέκυψαν χρήσιμα συμπεράσματα για την σύσταση και την μορφολογία της επιφάνειας των εξεταζόμενων υλικών, τα οποία αναπτύσσονται ακολούθως.

Το Σχήμα II.7 παρουσιάζει φωτογραφίες SEM που αφορούν τον κεραμομεταλλικό ανοδικό ηλεκτροκαταλύτη Ni/YSZ (65%wt Ni), μετά την εναπόθεσή του στον κατάλληλο στερεό ηλεκτρολύτη υψηλών θερμοκρασιών βασισμένο σε YSZ. Στην εικόνα (a) εμφανίζεται το Ni/YSZ που έχει εναποτεθεί υπό μορφή λεπτού φιλμ πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη και έχει υποστεί τελική θερμική επεξεργασία εναπόθεσης στου 1350°C για 5h, αλλά πριν οποιαδήποτε άλλη επεξεργασία. Στην περίπτωση αυτή το Ni εμφανίζεται με τη μορφή κρυστάλλων NiO με διάμετρο μεταξύ 1-3μm, ενώ η YSZ σχηματίζει λεία σφαιροειδή σωματίδια με διαμέτρους μεταξύ 0.5-2μm. Στην εικόνα (b) παρουσιάζεται το ίδιο ηλεκτροδιακό υλικό αφού, όμως, έχει υποστεί αναγωγή υπό συνθήκες ροής 10%H₂ (σε He) στους 850°C για 30min και μετά την λειτουργία του υπό συνθήκες αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του CH₄ (με CH₄/CO₂=2/1) στους 850°C για 30min. Όπως είναι φανερό, στο ηλεκτροδιακό φιλμ που έχει αναχθεί, είναι παρούσα η μεταλλική φάση σε μορφή σωματιδίων με διαμέτρους μεταξύ 1-3μm. Η φάση αυτή εμφανίζεται πιο σκοτεινή (σκουρόχρωμη) και τραχιά και μπορεί ευκρινώς να διακριθεί από τα λεία σωματίδια της YSZ, τα οποία παραμένουν σχεδόν τα ίδια συγκρινόμενα με το δείγμα του καταλύτη που δεν έχει αναχθεί (Σχήμα II.7(a)). Γενικά, και στις δύο περιπτώσεις το φιλμ του ηλεκτροδίου έχει μια πορώδη μικροδομή, ενώ το Ni και η YSZ σχηματίζουν εμφανώς δύο διαφορετικές φάσεις. Παράλληλα, υποδεικνύεται και από τις δύο εικόνες καλή και συνεχής σύνδεση των κόκκων του Ni και της YSZ, σχηματίζοντας έτσι μια δομή που θα μπορεί να επεκτείνει την αποτελεσματική Ni/YSZ-καύσιμο TBP βαθιά μέσα στο ανοδικό ηλεκτροδιακό στρώμα.

(a)



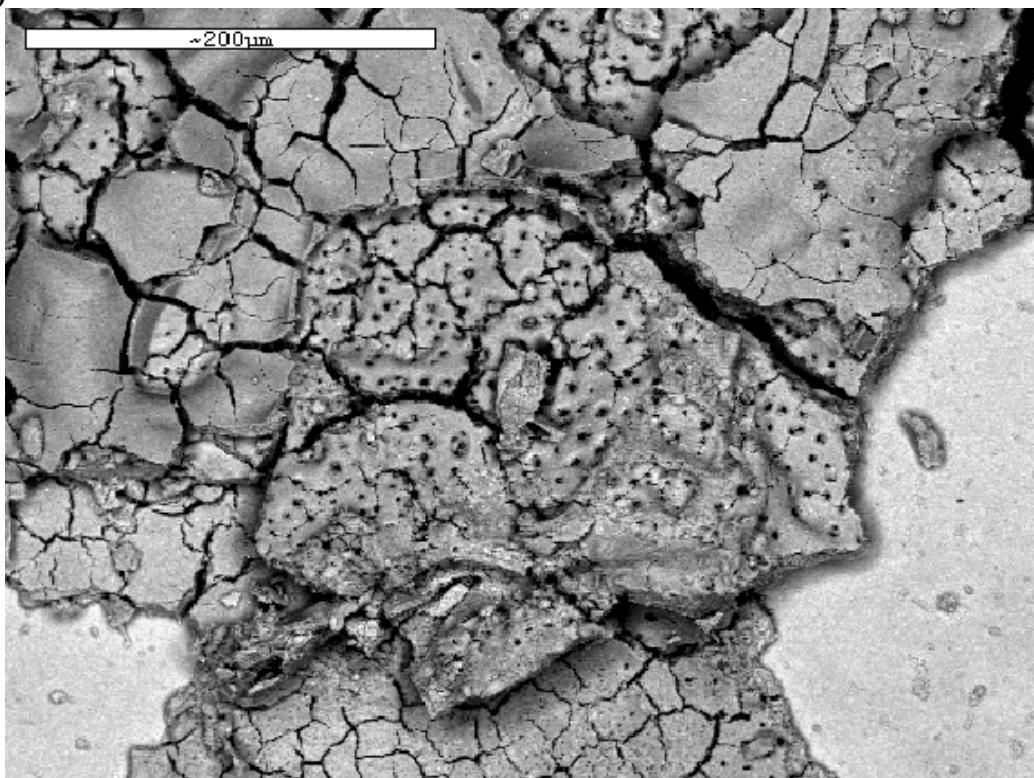
(b)



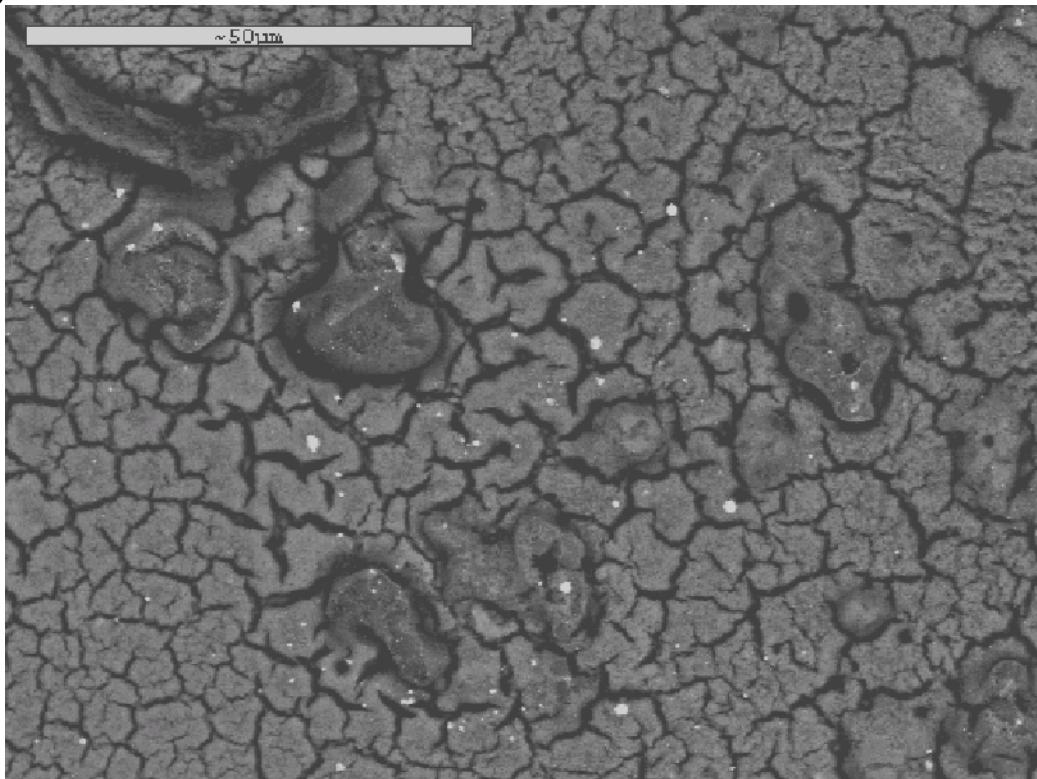
Σχήμα ΙΙ.7: Φωτογραφία SEM του ανοδικού ηλεκτροδιακού υλικού Ni/YSZ, (a): πριν από οποιαδήποτε επεξεργασία, και (b): μετά την αναγωγή του με ροή H_2 (10% H_2 σε He στους $850^\circ C$ για $30min$) και την λειτουργία του κελιού καυσίμου σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος και εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου ($CH_4/CO_2=2/1$ στους $850^\circ C$ για $30min$).

Στο Σχήμα II.8 παρουσιάζονται φωτογραφίες SEM ενός ανοδικού ηλεκτροδιακού φιλμ Ni(Au)/GDC, με 65%wt Ni και 0.43%wt Au, οι οποίες λήφθηκαν μετά την παρασκευή του με την μέθοδο της επιτόπιας πυρανάφλεξης και την τελική θερμοκρασία επεξεργασίας εναπόθεσής του σε στερεό ηλεκτρολύτη βασισμένο σε GDC στους 650°C. Οι λευκές κηλίδες οι οποίες διακρίνονται στις εικόνες II.8 (b), (c) και (d) είναι κρυσταλλίτες Au, ο οποίος φαίνεται να έχει μια μικρή τάση συσσωμάτωσης. Βέβαια, το ηλεκτρόδιο εμφανίζει γενικά υψηλό πορώδες (τόσο μακροπόρων όσο και μικροπόρων), γεγονός επιθυμητό για υψηλές αποδόσεις της κυψελίδας καυσίμου.

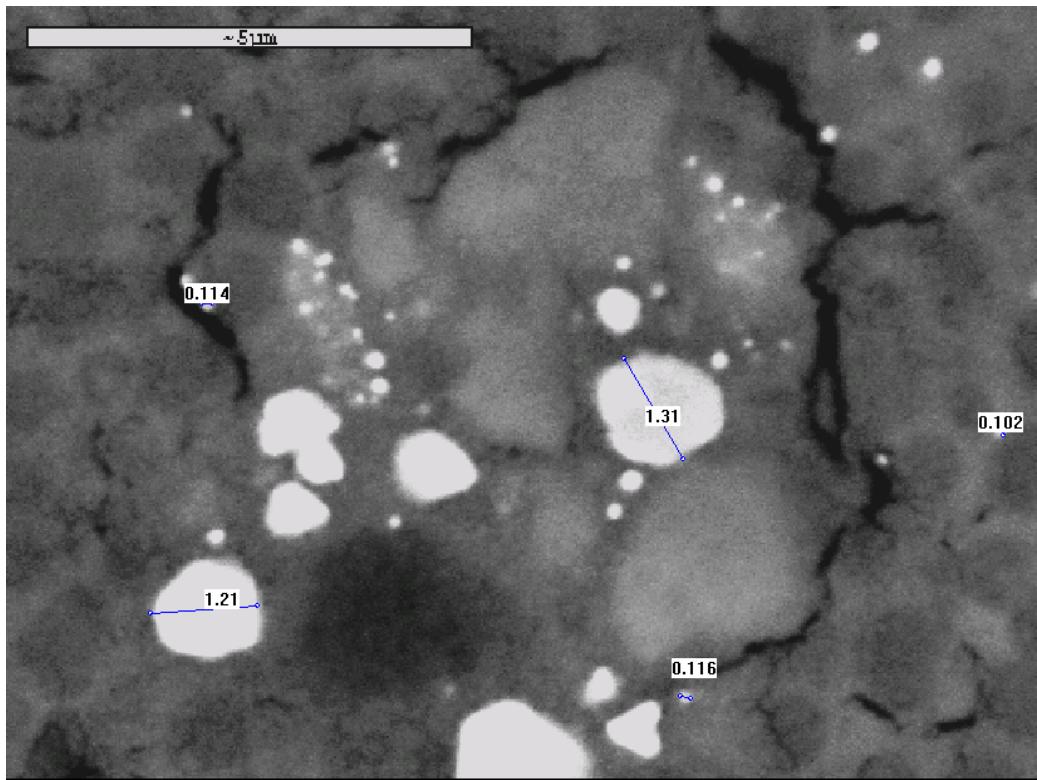
(a)



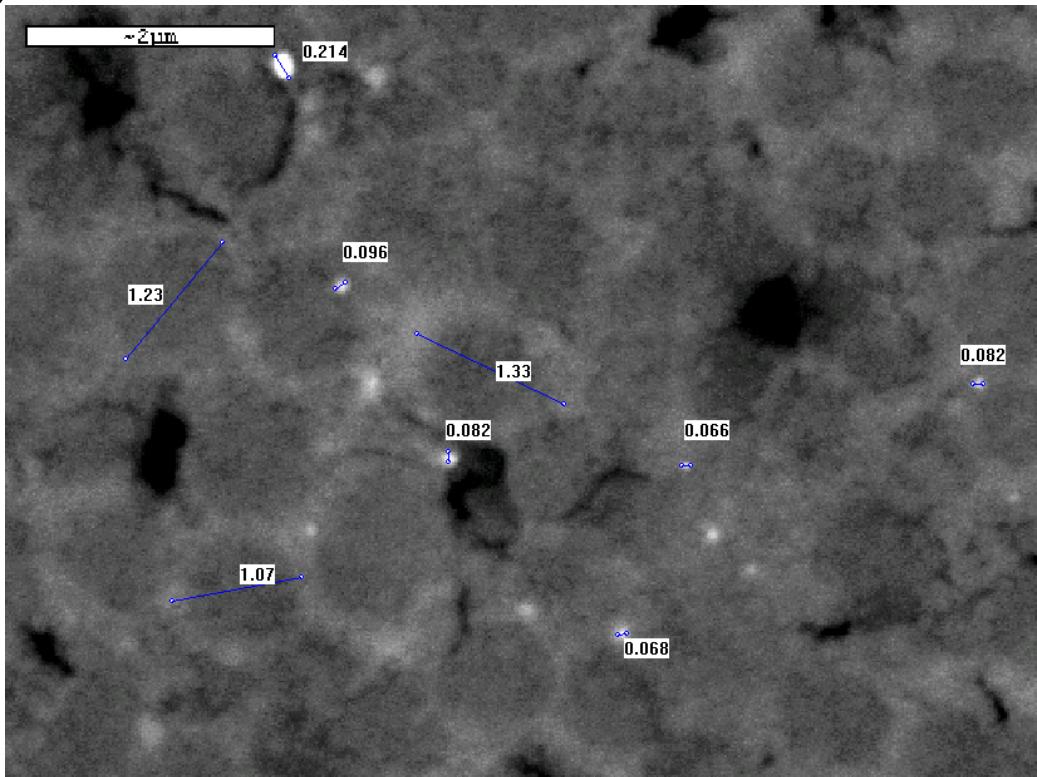
(b)



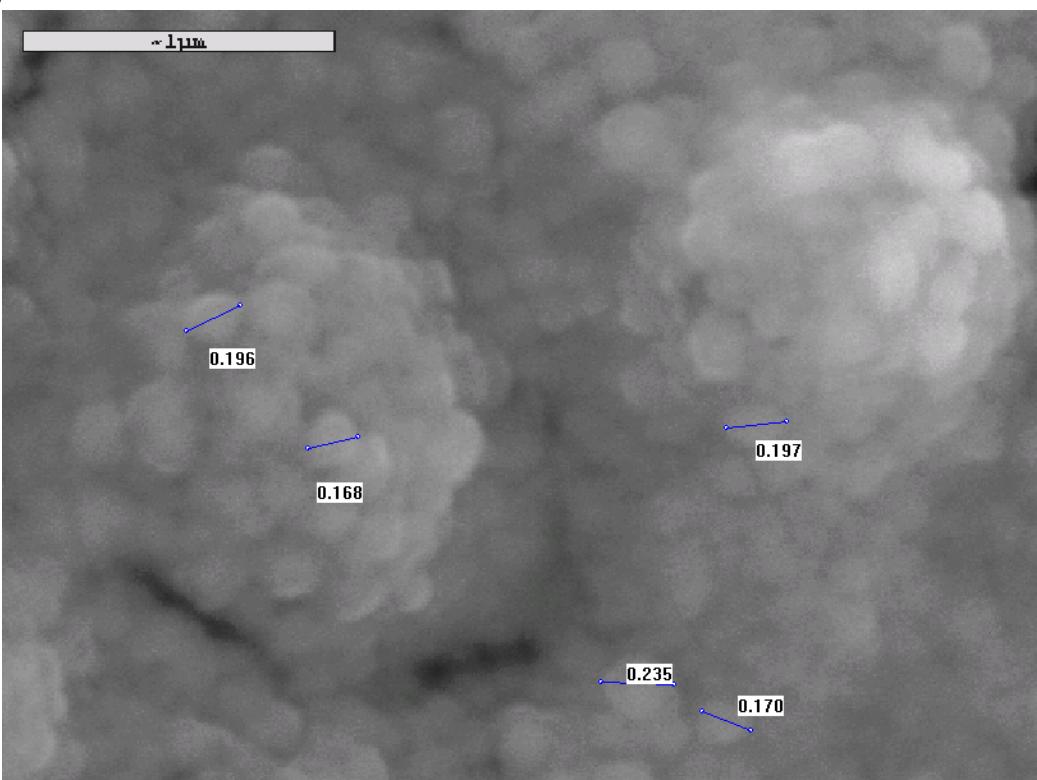
(c)



(d)



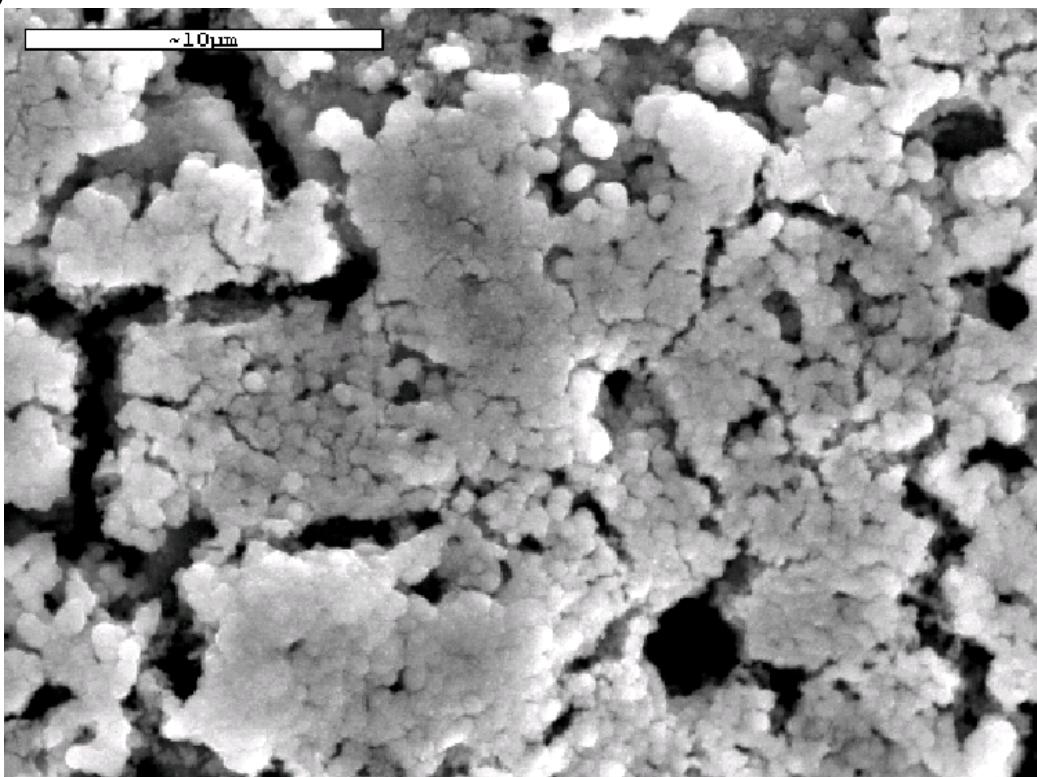
(e)

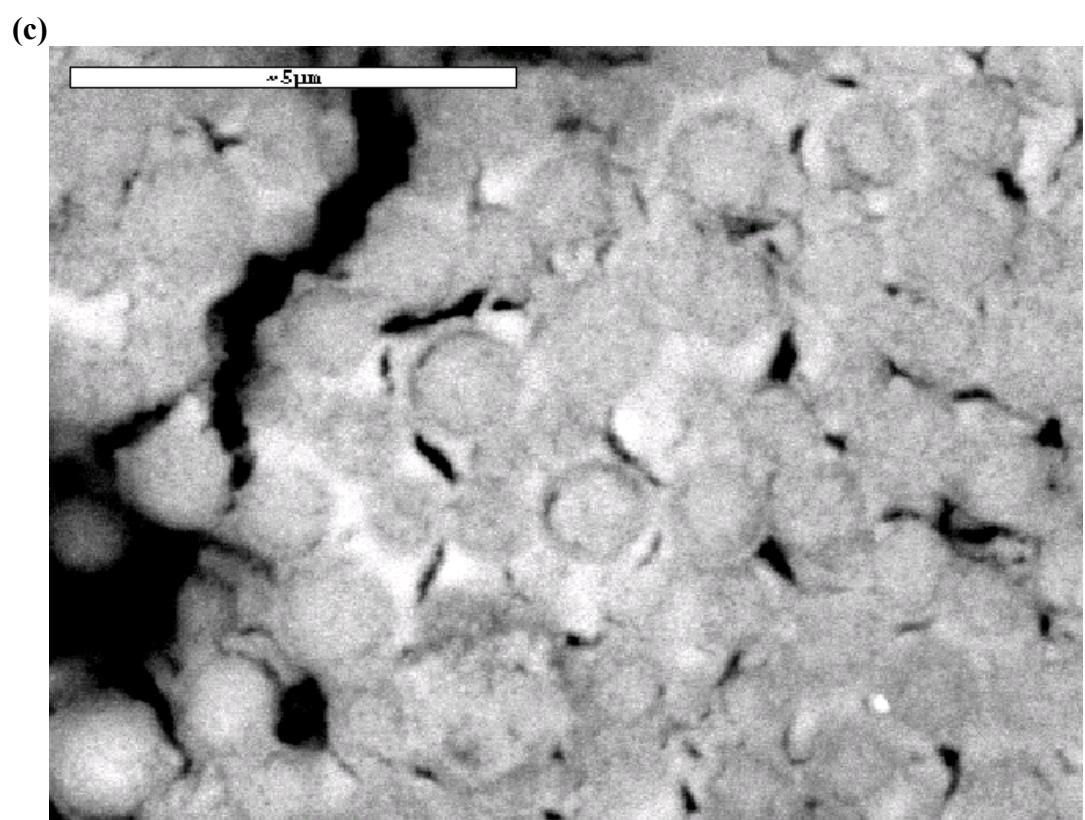
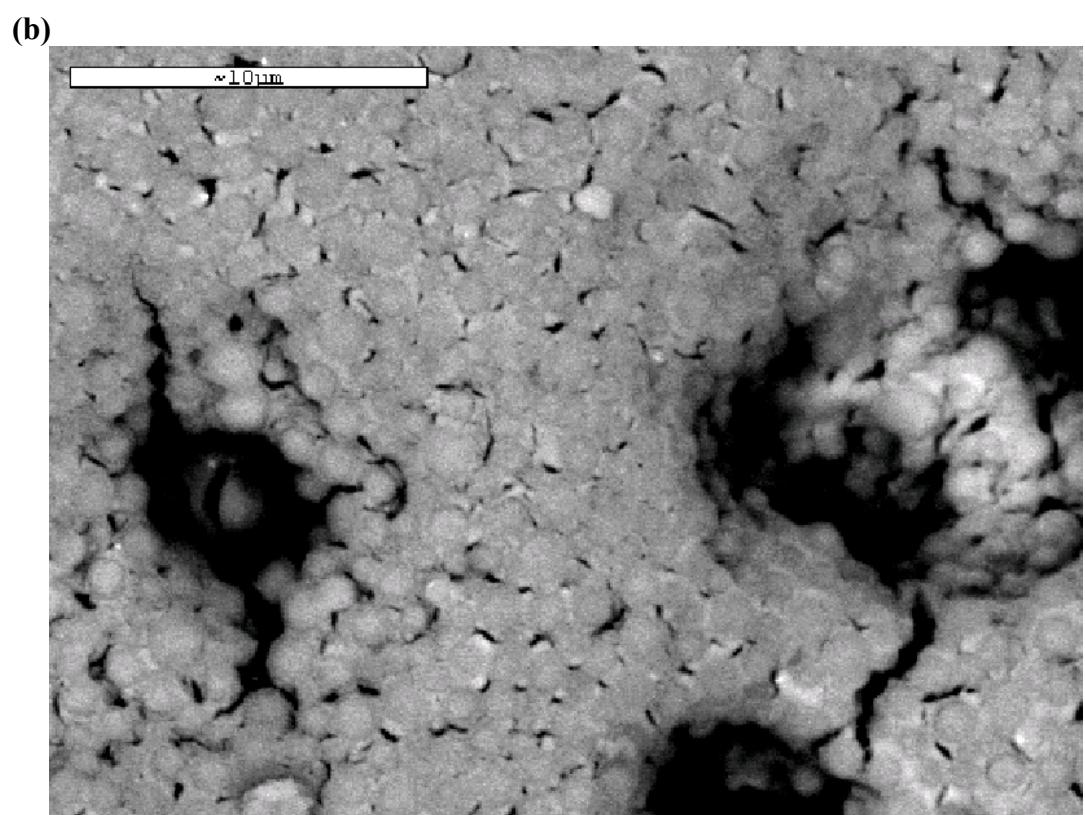


Σχήμα II.8: Φωτογραφίες SEM του ανοδικού ηλεκτροδιακού υλικού 65wt%Ni(Au)/GDC με 0.43%wt Au, παρασκευασμένο με την μέθοδο της επιτόπιας πυρανάφλεξης και με τελική θερμοκρασία επεξεργασίας εναπόθεσης του 650°C.

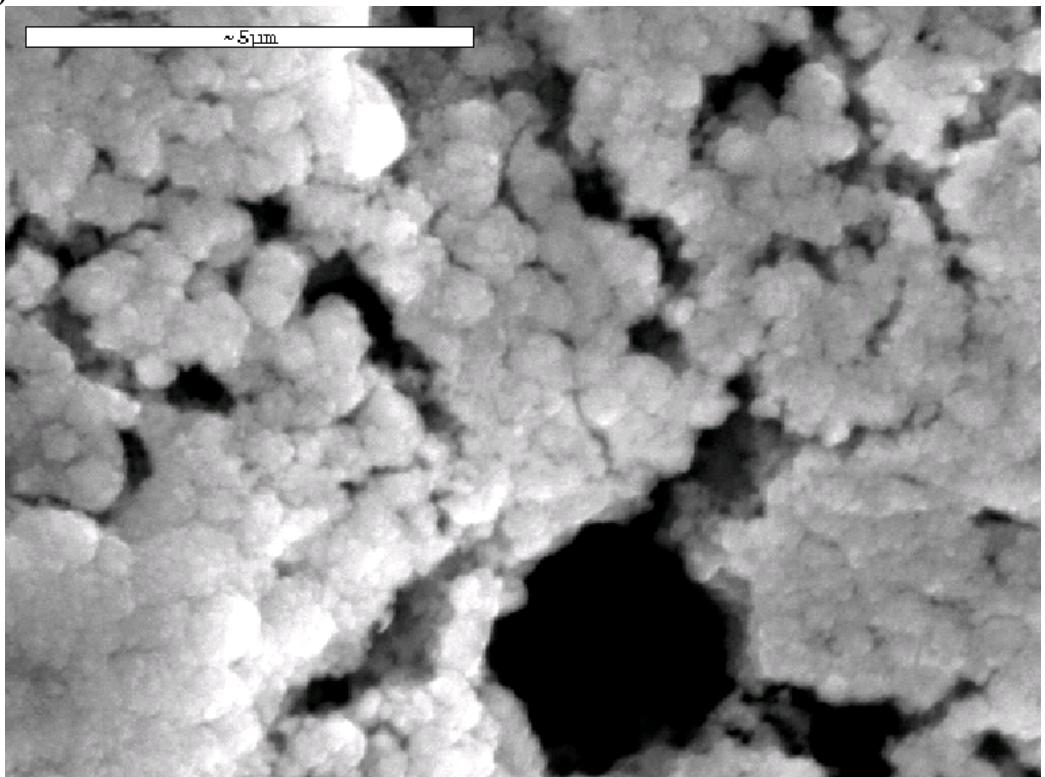
Παράλληλα, οι φωτογραφίες SEM του Σχήματος II.9 απεικονίζουν το ηλεκτροδιακό υλικό Ni(Au)/GDC, με 65%wt Ni και 0.43%wt Au, μετά την παρασκευή του, την εναπόθεσή του σε στερεό ηλεκτρολύτη GDC και την αναγωγή του ηλεκτροδίου με μια ροή 10%H₂ στους 650°C για 30min. Στην εικόνα αυτή (Σχήματα II.9 (a), (b), (c) και (d)) παρατηρείται ότι το ηλεκτρόδιο έχει μια πορώδη μικροδομή με τα σωματίδια των CeO₂ και Gd₂O₃ να έχουν μέγεθος κόκκων μεταξύ 0.5-0.8μm και να είναι καλά κατανεμημένα μέσα σε μια συνεχή φάση από Ni σωματίδια. Επίσης, υποδεικνύεται καλή σύνδεση μεταξύ των κόκκων των Ni-Ni, Ni-GDC και GDC-GDC, ενώ επιπλέον δεν εμφανίζονται συσσωματώματα και σωματίδια Au, κάτι το οποίο σημαίνει καλή κατανομή του Au σε ολόκληρο το ανοδικό ηλεκτρόδιο.

(a)





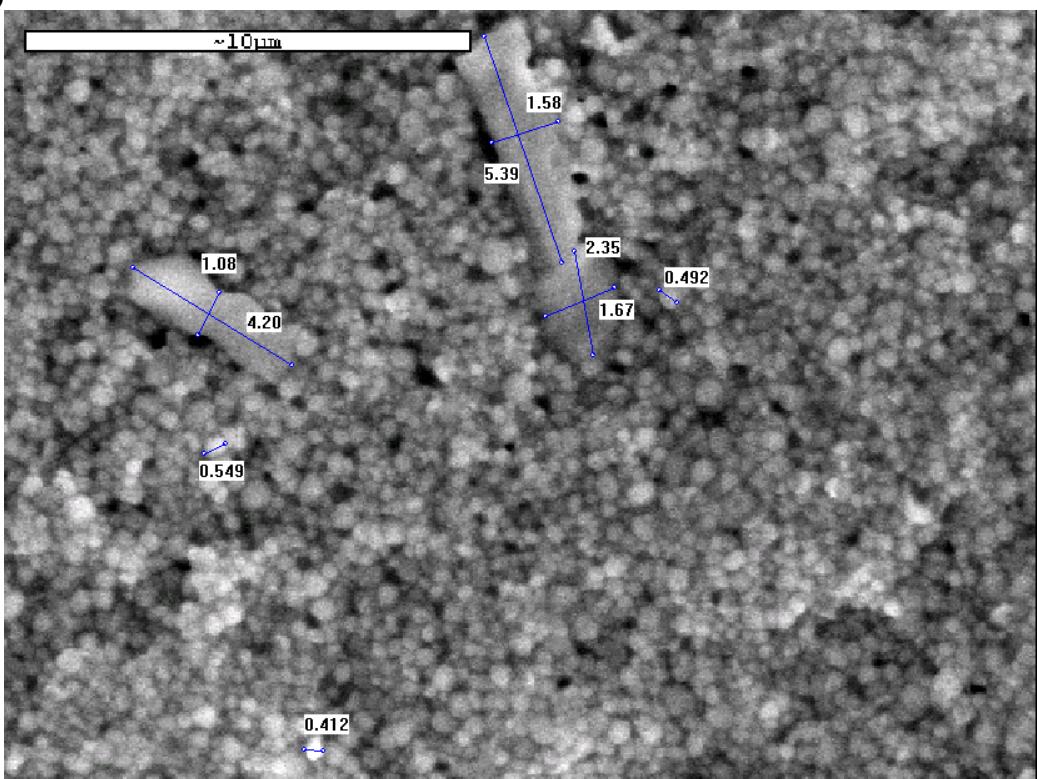
(d)



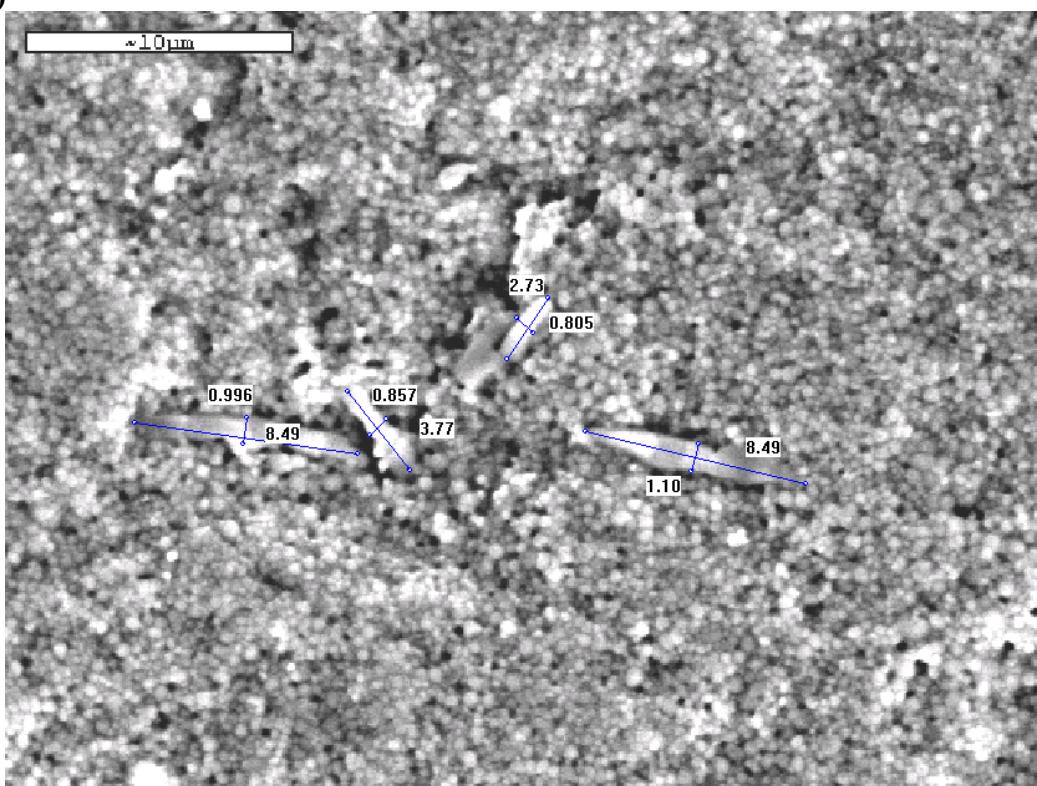
Σχήμα II.9: Φωτογραφίες SEM του ανοδικού ηλεκτροδιακού υλικού 65wt%Ni(Au)/GDC με 0.42% κ.β. Au, μετά την αναγωγή του με ροή 10%H₂ στους 650°C για 30min.

Τέλος, με χρήση της τεχνικής SEM προσδιορίστηκαν σε μικροσκοπικό επίπεδο κάποια από τα στερεά ηλεκτρολυτικά υλικά που παρασκευάστηκαν. Στο Σχήμα II.10 παρουσιάζονται φωτογραφίες SEM ενός συμπαγούς στερεού ηλεκτρολύτη βασισμένου σε GDC σε μορφή λεπτού νυμενίου (πελέτας), που παρασκευάστηκε με την ξηρή μέθοδο συμπίεσης (χρήση χειροκίνητης πρέσας). Στην φωτογραφία αυτή (Σχήματα II.10 (a), (b), (c), (d) και (e)) παρατηρείται ομοιομορφία στο μέγεθος των δομικών σωματιδίων CeO₂ και Gd₂O₃ του υλικού, της τάξεως των 0.5 μμ, με πολύ λίγες και σπάνιες εν γένει τάσεις σχηματισμού κρυσταλλιτών μεγαλυτέρων μεγεθών (Σχήματα II.10 (a), (b) και (e)), οι οποίοι θα μπορούσαν να αποτελέσουν μηχανικές ατέλειες στον όγκο του υλικού και να ήταν επιβλαβείς στην μηχανική αντοχή του μορφοποιημένου αυτού υλικού. Επίσης, μπορεί να συμπεραθεί ότι το φιλμ αυτό παρουσιάζει μηδενική διαπερατότητα από αέρια, είναι, δηλαδή, ικανοποιητικά συμπαγές, κάτι που επιθυμείται ιδιαίτερα ώστε να επιτυγχάνεται η αποφυγή διαρροών μεταξύ ανόδου και καθόδου της κυψελίδας.

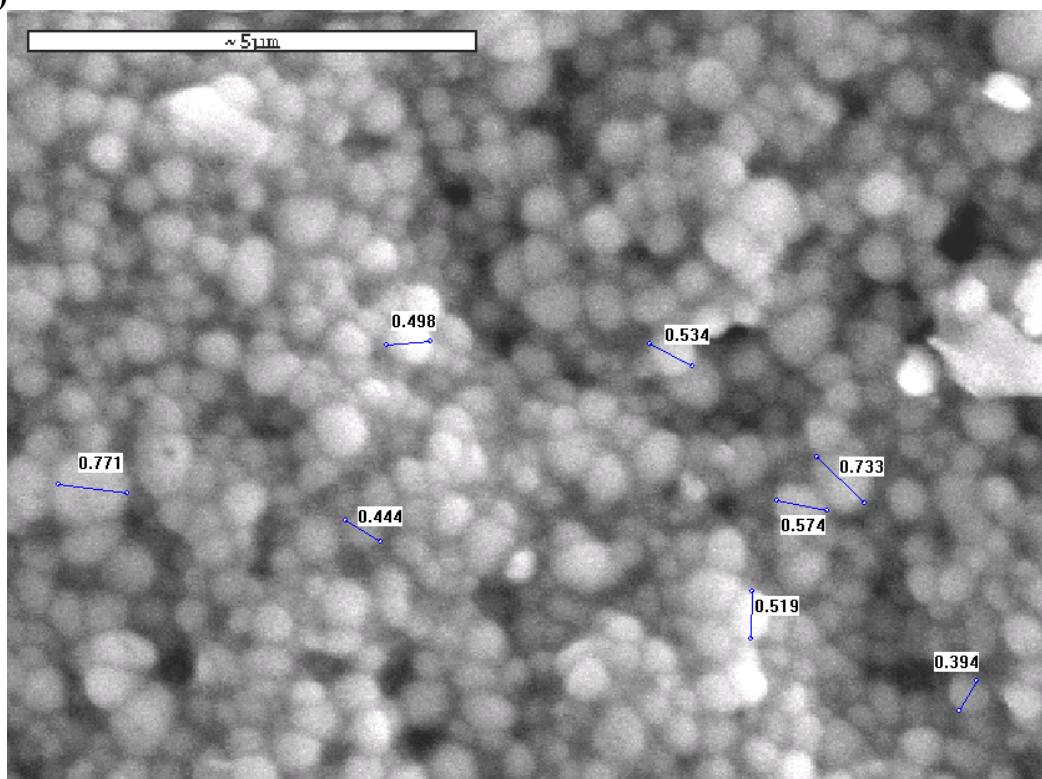
(a)



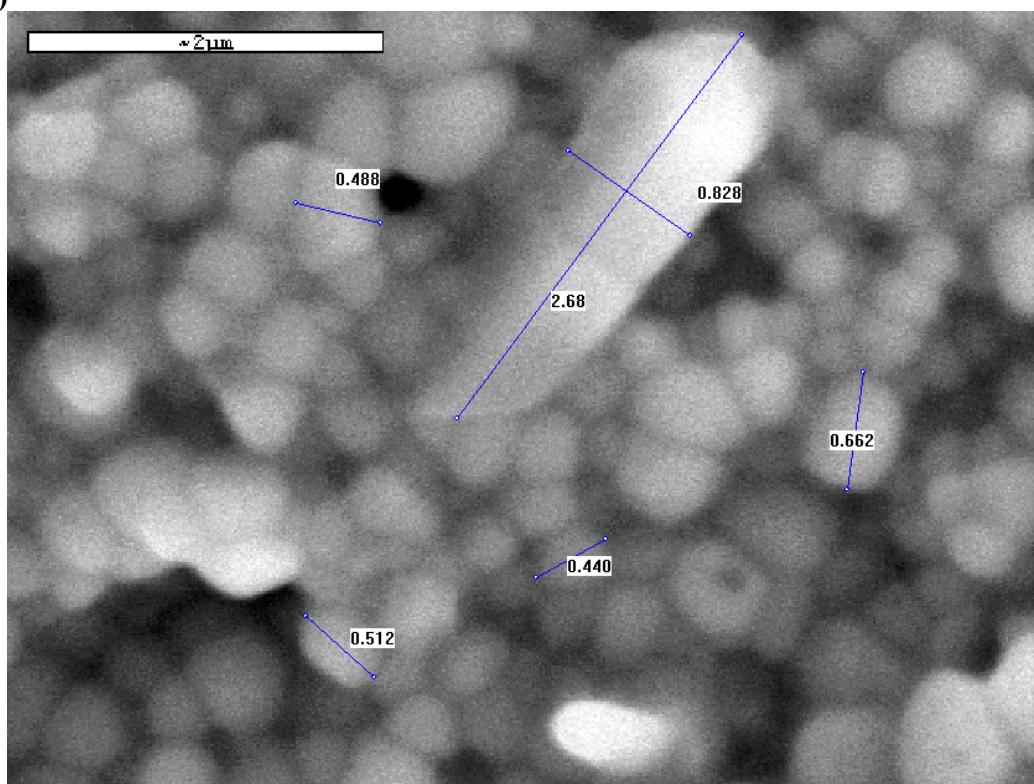
(b)



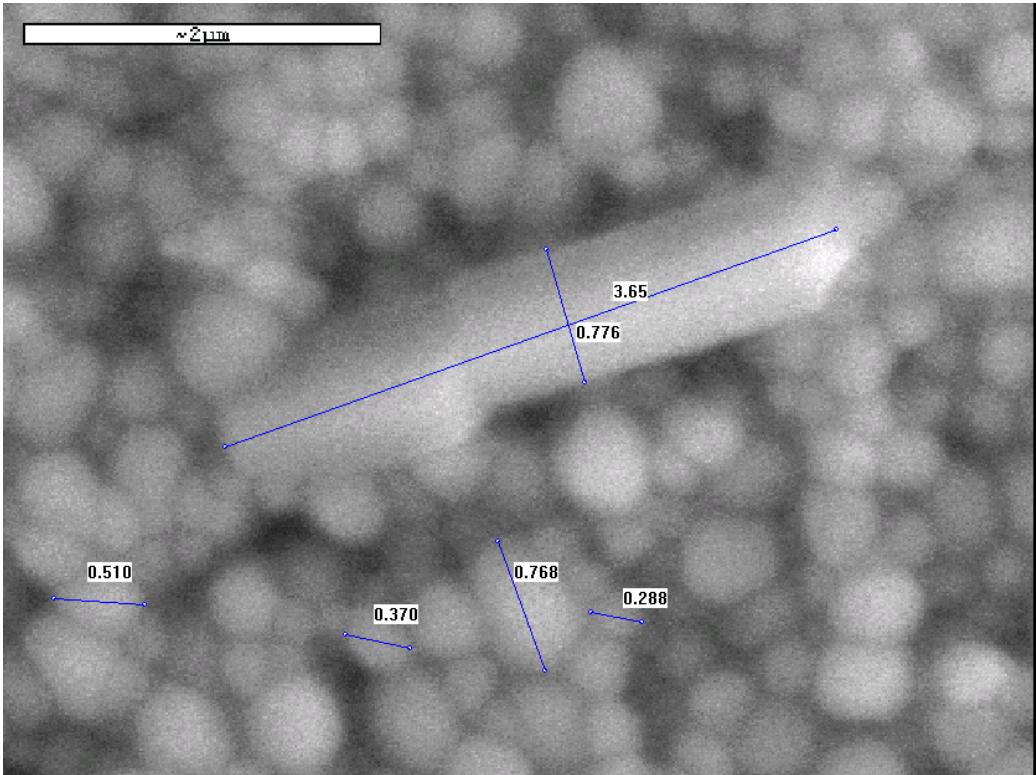
(c)



(d)



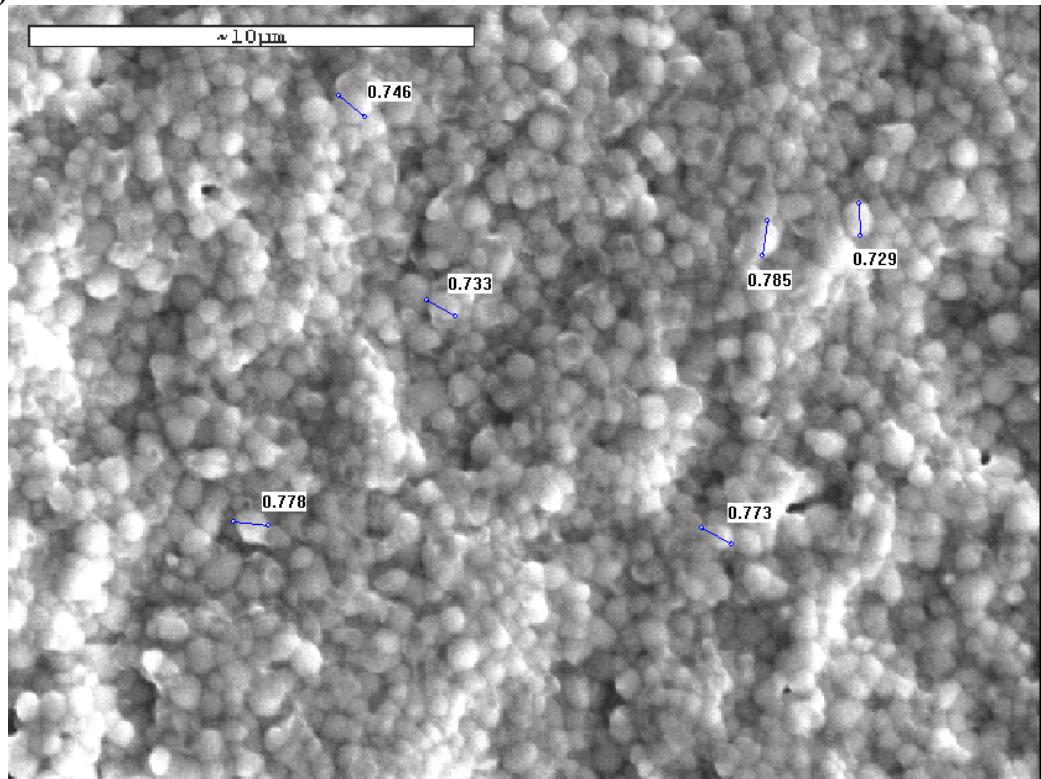
(e)



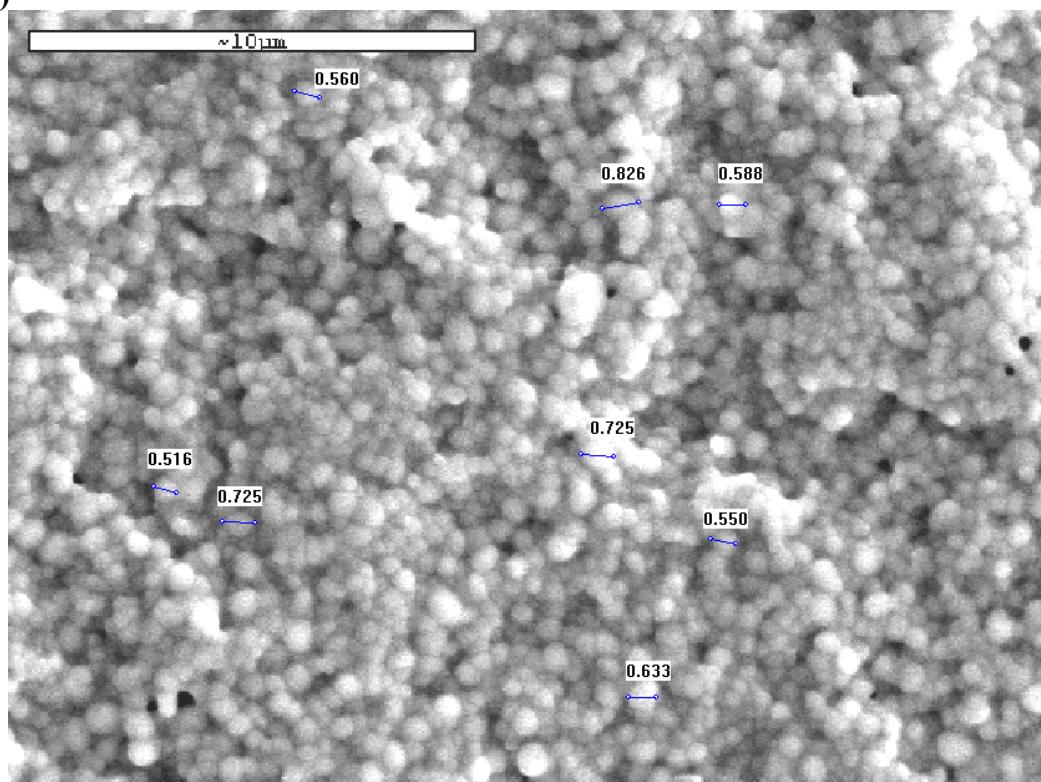
Σχήμα II.10: Φωτογραφίες SEM συμπαγούς στερεού ηλεκτρολύτη GDC σε μορφή λεπτού φιλμ, που παρασκευάστηκε με την ξηρή μέθοδο συμπίεσης.

Επίσης, στο Σχήμα II.11 απεικονίζονται οι εικόνες SEM ενός συμπαγούς στερεού ηλεκτρολύτη βασισμένου σε GDC σε μορφή σωλήνα κλειστού του ενός άκρου, που παρασκευάστηκε με την μέθοδο της χύτευσης και επεξεργάστηκε σε τελική θερμοκρασία 1350°C για 2h. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν για το υλικό αυτό είναι παρόμοια με αυτά που ισχύουν και για το ηλεκτρολυτικό υλικό σε μορφή λεπτού φιλμ που αναλύθηκε παραπάνω, αφού και σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται γενικά ομοιομορφία στο μέγεθος των δομικών σωματιδίων, ενώ δεν εμφανίζονται κρυσταλλίτες μεγαλύτερων μεγεθών. Τα σωματίδια CeO₂ και Gd₂O₃ εμφανίζουν μικρό μέγεθος της τάξης των 0.5-0.8 μm (Σχήματα II.11 (a) και (b)), ενώ παράλληλα είναι εμφανές και το πολύ χαμηλό πορώδες του στερεού το οποίο επιτρέπει την μηδενική διαπερατότητα σε αέρια.

(a)



(b)



Σχήμα ΙΙ.11: Φωτογραφία SEM συμπαγούς στερεού ηλεκτρολύτη GDC σε μορφή σωλήνα κλειστού του ενός άκρου, που παρασκευάστηκε με την μέθοδο της χύτευσης και επεξεργάστηκε σε τελική θερμοκρασία 1350°C για 2h .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ.4:

Πειραματική διάταξη για την μελέτη των κυψελίδων καυσίμου

ΙΙ.4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει μια περιγραφή της πειραματικής διάταξης η οποία χρησιμοποιήθηκε για την εξέταση των παρασκευαζόμενων καταλυτών και για την μελέτη της εσωτερικής έντασης αναμόρφωσης του CH₄ σε κυψελίδες καυσίμου. Είναι μια συσκευή συνεχούς λειτουργίας μέσω της οποίας μπορούμε να αποτιμήσουμε την λειτουργική συμπεριφορά και απόδοση των κυψελίδων σε παρατεταμένη χρονική περίοδο, χωρίς διακοπή και κάτω από τις οποιεσδήποτε επιθυμητές συνθήκες. On-line όργανα ανάλυσης μπορούν και καταγράφουν αλλαγές στην είσοδο (αντιδρώντα) και στην έξοδο (προϊόντα) της κυψελίδας, ενώ κατάλληλο ηλεκτρικό κύκλωμα καταγράφει την απόδοσή της σε ηλεκτρική ενέργεια.

ΙΙ.4.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ – ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ – ΟΡΓΑΝΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση των επιθυμητών πειραματικών μελετών απεικονίζεται στο Σχήμα ΙΙ.12. Η διάταξη απαρτίζεται από τρεις διακριτές μονάδες: (i) τη μονάδα τροφοδοσίας, (ii) τον αντιδραστήρα-κελί καυσίμου, και (iii) την μονάδα ανάλυσης. Επίσης, στο Σχήμα ΙΙ.13 απεικονίζεται μια φωτογραφία της διάταξης αυτής.

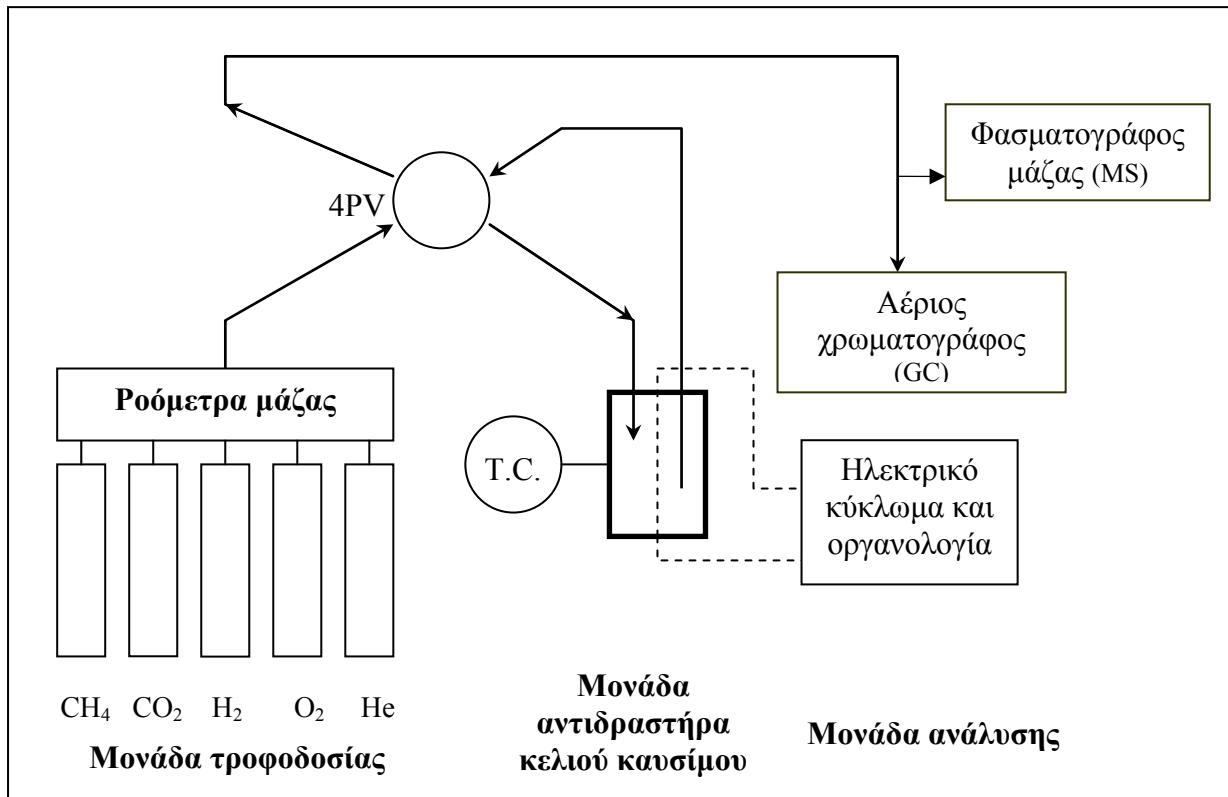
Η μονάδα της τροφοδοσίας αποτελείται από φιάλες των επιθυμητών αέριων υψηλής πίεσης (~200 bar). Τα αέρια αυτά είναι καθορισμένης σύστασης και έχουν προμηθευτεί και πιστοποιηθεί από την Messer Hellas. Τα δύο κύρια αέρια αντιδραστήρια που απαιτούνται για τους συγκεκριμένους πειραματικούς σκοπούς είναι τα ακόλουθα:

- μεθάνιο, CH₄ (99.5%), και
- διοξείδιο του άνθρακα, CO₂ (99.6%).

Παράλληλα, στην μονάδα τροφοδοσίας συμπεριλαμβάνονται και υψηλής πίεσης φιάλες των ακόλουθων αερίων, τα οποία χρησιμοποιούνται περιστασιακά για την επί τόπου προ-επεξεργασία/επεξεργασία του ανοδικού κυρίως ηλεκτροδίου του κελιού όταν αυτό κρίνεται απαραίτητο:

- καθαρό ήλιο, He (99.99%) ως αραιωτικό
- υδρογόνο H₂ (99.999%), και
- οξυγόνο, 20.7% O₂ αραιωμένο σε He.

Με χρήση κατάλληλων μανοεκτονωτών οι φιάλες τροφοδοτούν ανεξάρτητα ροόμετρα μάζας (MKS-247), τα οποία ρυθμίζουν την παροχή του κάθε αερίου και έτσι την σύσταση του αντιδρώντος μίγματος, το οποίο δημιουργείται σε κατάλληλο θάλαμο όπου καταλήγουν όλες οι έξοδοι των ροόμετρων, πριν το αέριο μίγμα τροφοδοτηθεί στον αντιδραστήρα. Οι συνολικές παροχές τόσο των αντιδρώντων όσο και των προϊόντων μπορούν επιπρόσθετα να μετρηθούν με ακρίβεια μέσω ροόμετρου φυσαλίδας, το οποίο βρίσκεται στην έξοδο του συστήματος (Vent).



Σχήμα II.12: Σχηματικό διάγραμμα της πειραματικής διάταξης, που παρέχει ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων μέσω αέριας χρωματογραφίας, φασματοσκοπίας μάζας και ηλεκτρικών μετρήσεων.

Με την μονάδα της τροφοδοσίας είναι συνδεδεμένη μια τετράπορτη βαλβίδα (4PV) η οποία οδηγεί τα αντιδρώντα στο υπόλοιπο σύστημα της διάταξης, δηλαδή είτε απευθείας στην μονάδα της ανάλυσης, είτε στην κυψελίδα καυσίμου (Σχήμα II.12). Η βαλβίδα αυτή δίνει την δυνατότητα να γίνεται ανάλυση είτε της σύστασης τροφοδοσίας των αντιδρώντων, είτε της σύστασης των προϊόντων μετά την διοχέτευση των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα του κελιού.

Η μονάδα της ανάλυσης που χρησιμοποιείται για την συνεχή *in situ* ανάλυση τόσο των αντιδρώντων όσο και των προϊόντων απαρτίζεται από δύο όργανα: (i) αέριο

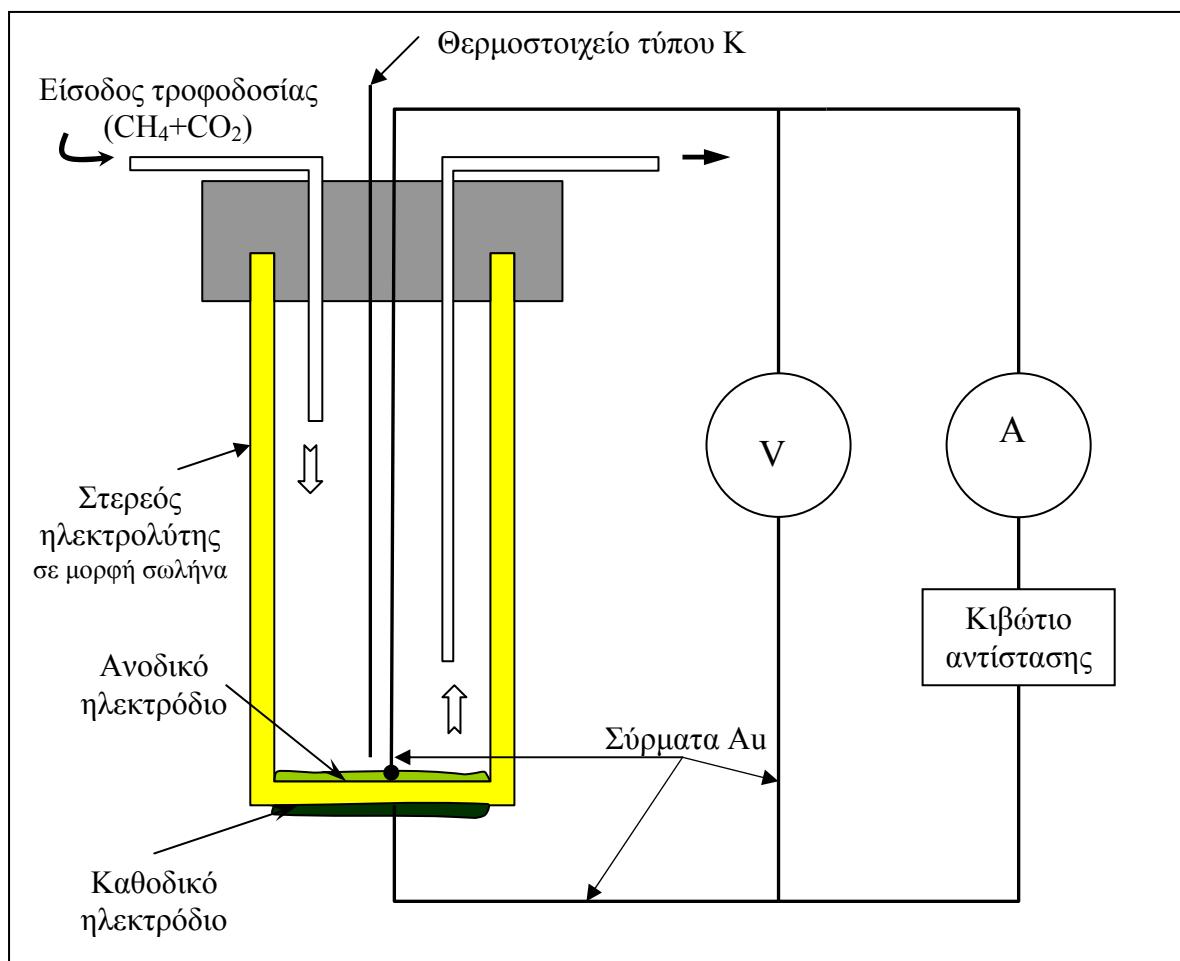
χρωματογράφο (GC) και (ii) φασματογράφο μάζας (MS). Χρησιμοποιείται ένας αέριος χρωματογράφος Shimadzu GC-14B εξοπλισμένος με ανιχνευτή TCD και δύο χρωματογραφικές στήλες, Molecular Sieve 5A και Porapak N με θερμοκρασία λειτουργίας 80°C, και συνδεδεμένος με έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή ώστε να πραγματοποιείται η ανάλυση των χρωματογραφημάτων. Ο φασματογράφος μάζας (Pfeiffer-Vacuum, Omnistar Prisma) βρίσκεται σε συνεχή λειτουργία ώστε να επιτυγχάνει συνεχή και ταυτόχρονη καταγραφή όλων των συγκεντρώσεων, είτε των αντιδρώντων ή των προϊόντων. Στα πειράματά μας καταγράφαμε σε συνεχή βάση τις ακόλουθες μάζες (amu): 2(H₂), 16(CH₄), 28(CO), 32(O₂) και 44(CO₂).



Σχήμα II.13: Απεικόνιση της πειραματικής διάταξης ελέγχου δραστικότητας καταλυτών και αποδοτικότητας κυψελίδων καυσίμων.

II.4.3. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ - ΚΥΨΕΛΙΔΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

Ο αντιδραστήρας-κυψελίδα καυσίμου αποτελείται συνήθως από έναν στερεό ηλεκτρολύτη τύπου σωλήνα κλειστού του ενός άκρου, στα απέναντι τοιχώματα του πυθμένα του οποίου είναι εναποτεθειμένα τα ανοδικά και καθοδικά ηλεκτρόδια. Το ανοδικό ηλεκτρόδιο επικολλάται στο εσωτερικό της βάσης του σωλήνα, ενώ το καθοδικό ηλεκτρόδιο στο εξωτερικό μέρος της βάσης, έτσι ώστε να κατασκευαστεί το κελί. Στην περίπτωση χρήσης στερεού ηλεκτρολύτη σε μορφή λεπτού φιλμ, είναι δυνατόν ο ηλεκτρολύτης να τοποθετηθεί-επικολληθεί με χρήση ειδικών υλικών συγκόλλησης στην μια άκρη κατάλληλου σωλήνα ανοιχτού και στα δύο άκρα, έτσι ώστε να προκύψει και πάλι αντιδραστήρας τύπου σωλήνα με κλειστό το ένα άκρο. Στο Σχήμα II.14 παρουσιάζεται η σχηματική απεικόνιση ενός αντιδραστήρα κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, με χρήση ηλεκτρολύτη τύπου σωλήνα κλειστού του ενός άκρου, καθώς και του ηλεκτρικού κυκλώματος που αναπτύσσεται για τον έλεγχο-καταγραφή της λειτουργίας του.



Σχήμα II.14: Σχηματική απεικόνιση του αντιδραστήρα κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη και του ηλεκτρικού κυκλώματος.

Η ανοιχτή άκρη του σωλήνα προσαρμόζεται σε ένα κατάλληλα κατασκευασμένο καπάκι από ανοξείδωτο χάλυβα που λειτουργεί ως κάλυμμα του αντιδραστήρα, ενώ μεγάλη προσοχή δίνεται στην αεροστεγή επαφή τους ώστε να μην παρατηρούνται διαρροές. Το καπάκι επιτρέπει την είσοδο των αντιδρώντων και την έξοδο των προϊόντων, ενώ ψύχεται συνεχώς με ροή νερού ψύξης μέσω κατάλληλου εσωτερικού κυκλώματος ώστε να μην αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, διαθέτει μια επιπλέον οπή για την είσοδο ενός σύρματος Au και ενός θερμοστοιχείου, τα οποία βρίσκονται κλεισμένα σε σωλήνα $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (πολύ μικρής διαμέτρου) η χρησιμότητά τους θα αναφερθεί παρακάτω. Από μελέτες της απόκρισης αυτών των σχημάτων αντιδραστήρων σε βηματική επιβολή ιχνοστοιχείων προκύπτει ότι μπορούν να θεωρηθούν ως αντιδραστήρες συνεχούς λειτουργίας πλήρης ανάμειξης (CSTR) σε μια ευρεία περιοχή παροχών ($10\text{-}300\text{cm}^3/\text{min}$) [31], στα όρια της οποίας εργαστήκαμε στην παρούσα διατριβή.

Κατάλληλα προσαρμοσμένα σύρματα Au (Σχήμα II.14) χρησιμοποιούνται για να εξασφαλίσουν ηλεκτρική σύνδεση με το εσωτερικό ανοδικό και εξωτερικό καθοδικό ηλεκτρόδιο. Το ηλεκτρικό κύκλωμα, δηλαδή, πραγματοποιείται με την εξασφάλιση της επαφής ενός σύρματος Au με το εσωτερικό καταλυτικό ηλεκτρόδιο και ενός επιπλέον σύρματος Au που συνδέεται με το ηλεκτρόδιο του περοβισκίτη. Στο κύκλωμα παρεμβάλλεται ένα αμπερόμετρο για την καταγραφή της έντασης του ρεύματος που διαρρέει το κελί και ένα κουτί μεταβλητής αντίστασης για την εφαρμογή μιας κατάλληλης εξωτερικής αντίστασης, με την οποία ελέγχεται η ένταση του ρεύματος. Τέλος, ένα βιολόμετρο, συνδεδεμένο εν παραλλήλῳ στο κύκλωμα, καταγράφει την τάση (δυναμικό) στα άκρα της κυψελίδας.

Η θέρμανση του αντιδραστήρα του κελιού πραγματοποιείται με χρήση κατάλληλου φούρνου, μέσα στον οποίο τοποθετείται όλο το σύστημα μέχρι το καπάκι του αντιδραστήρα, το οποίο παραμένει εκτός. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας η οποία καταγράφεται σε απόσταση $\sim 1\text{mm}$ από το εσωτερικό ανοδικό ηλεκτρόδιο μέσω ενός θερμοστοιχείου τύπου K (Σχήμα II.14), γίνεται μέσω κατάλληλου αναλογικού ρυθμιστή, ο οποίος δίνει εντολή σε συνδεδεμένο με τον φούρνο τροφοδοτικό ρεύματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ.5:

ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΞΗΡΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ CH₄ – SOFC ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ ΥΨΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ (T>800°C)

Πειραματικά αποτελέσματα – Συζήτηση αποτελεσμάτων

ΙΙ.5.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου με διοξείδιο του άνθρακα έχει λάβει ιδιαίτερο ενδιαφέρον κυρίως λόγω της ικανότητας που προσφέρει για άμεση αξιοποίηση τόσο του φυσικού αερίου, όσο και του βιοαερίου. Παράλληλα, η ιδέα της εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη και ιδιαίτερα ελκυστική προοπτική. Παρόλα αυτά, η έρευνα που αφορά κυψελίδες καυσίμου που λειτουργούν υπό συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του CH₄ είναι σχετικά περιορισμένη, ενώ γενικά έχουν μελετηθεί σε κάποιο βαθμό SOFCs, κυρίως με ανόδους βασισμένες σε Ni, για την εσωτερική αναμόρφωση CH₄ (φυσικού αερίου) με ατμό (CH₄ + H₂O → CO + 3H₂).

Η αντίδραση της εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του CH₄ με CO₂ (αντί για H₂O), ήτοι η αντίδραση:



η οποία πραγματοποιείται επάνω στο ανοδικό ηλεκτρόδιο του κελιού καυσίμου, μπορεί να οδηγήσει στην απευθείας παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, εφόσον η αντίδραση αυτή θα εμπλουτίζει την αέρια φάση εντός της κυψελίδας (και άρα την επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροκαταλύτη) με CO και H₂, ακολουθούμενη από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις:



που ευθύνονται για την παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος. Ουσιαστικά, τα παραγόμενα CO και H₂ μπορούν εύκολα και απευθείας να οξειδωθούν ηλεκτροχημικά πάνω στην τριεπιφάνεια (αέρια φάση-ηλεκτρόδιο-στερεός ηλεκτρολόγητης) του ανοδικού ηλεκτροκαταλύτη μέσω των ημιαντιδράσεων (II.2) και (II.3) παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια.

Η κινητική των αντιδράσεων (II.1)-(II.3) είναι γρήγορη στις θερμοκρασίες λειτουργίας των περισσοτέρων SOFCs. Επιπλέον, η αντίδραση (II.1) είναι ενδόθερμη και ως αποτέλεσμα η γρήγορη πραγματοποίησή της μπορεί να προκαλέσει σοβαρή ψύξη της ανόδου, κάτι που μπορεί να έχει αντίκτυπο και να δημιουργήσει πρόβλημα στην λειτουργία και την απόδοση του κελιού. Το πρόβλημα αυτό, όμως, μπορεί να εξισορροπηθεί από την θερμότητα που παράγεται από τις ισχυρά εξώθερμες αντιδράσεις (II.2) και (II.3) που πραγματοποιούνται παράλληλα, και που μπορούν να διαθέσουν μέρος της θερμότητας που παράγουν για τις ενεργειακές απαιτήσεις της ενδόθερμης αντίδρασης αναμόρφωσης του μεθανίου. Το υπόλοιπο της ελεύθερης ενέργειας των αντιδράσεων αυτών αφορά στην παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια.

Είναι φανερό, λοιπόν, ότι το φυσικό αέριο μπορεί να αξιοποιηθεί επαρκώς σε SOFCs υπό συνθήκες λειτουργίας εσωτερικής ξηρής (με CO₂) αναμόρφωσης (που σημαίνει και ανάπτυξη διεργασίας διάθεσης του CO₂), ενώ παράλληλα η ιδέα να χρησιμοποιηθεί το βιοαέριο άμεσα ως τροφοδοσία σε κυψελίδες καυσίμου είναι ιδιαίτερα ελπιδοφόρα. Εάν θεωρηθεί το βιοαέριο άμεσα τροφοδοτούμενο ως καύσιμο σε μια κατάλληλα διαμορφωμένη κυψελίδα καυσίμου τέτοια ώστε να επιτυγχάνει αποτελεσματικά στην άνοδο την αντίδραση εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του CH₄ με CO₂, μπορεί να επιτευχθεί η απευθείας παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, αρκεί βέβαια να κατασκευαστούν κατάλληλες κυψελίδες που θα επιτελούν με ευχέρεια τις περιγραφόμενες παραπάνω αντιδράσεις και θα έχουν σταθερότητα λειτουργίας στον χρόνο. Είναι προφανώς σημαντικό από άποψη τεχνολογίας οι καινοτόμες αυτές κυψελίδες καυσίμου βιοαερίου να είναι ικανές να λειτουργούν αποδοτικά με βιοαέριο οποιασδήποτε ποιότητας και να επιδεικνύουν σταθερή λειτουργία για μακρύ χρονικό διάστημα και ακριβώς αυτές οι ανάγκες μελετώνται πειραματικά στην παρούσα εργασία.

Για την μελέτη της εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του CH₄ με CO₂ αναπτύχθηκαν τόσο κυψελίδες καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών (T>800°C), όσο και ενδιάμεσων θερμοκρασιών. Βέβαια, ισχύει, όπως είναι γνωστό, ότι η αντίδραση αυτή ευνοείται θερμοδυναμικά σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που αποκομίσθηκαν κατά την πειραματική μελέτη κυψελίδας καυσίμου βιοαερίου υψηλών θερμοκρασιών.

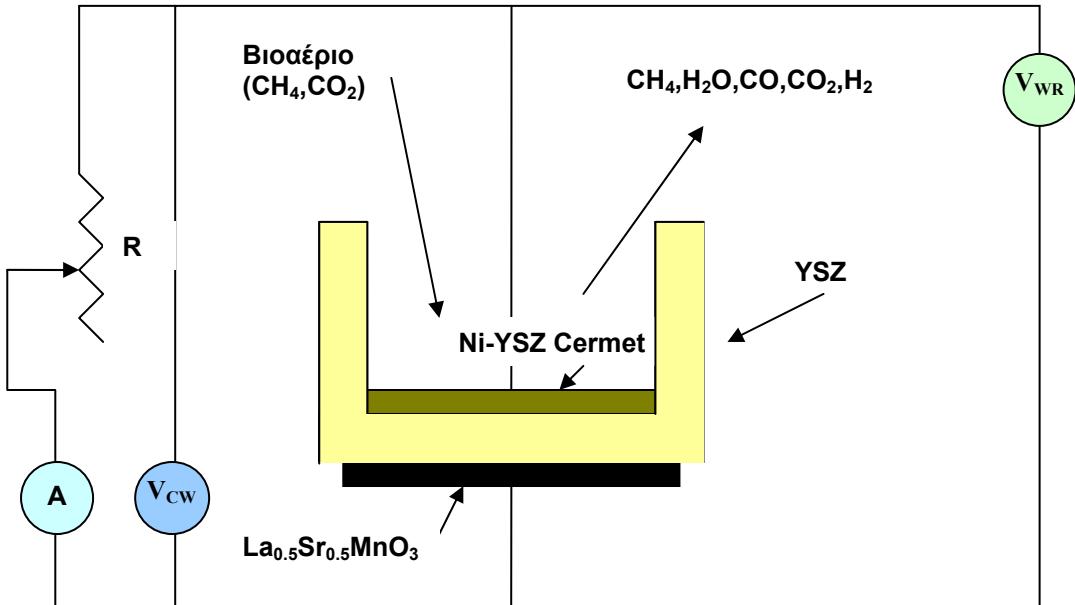
II.5.2. ΚΥΨΕΛΙΔΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ ΥΨΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ (T>800°C)

Η κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύχθηκε είναι ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο του τύπου:

Bιοαέριο (CH₄+CO₂), Ni-YSZ cermet / YSZ / La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃, Αέρας

και παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχήμα II.15. Χρησιμοποιήθηκε, δηλαδή, άνοδος κεραμομεταλλικού τύπου Ni(65%wt)/YSZ, στερεός ηλεκτρολύτης τύπου σωλήνα κλειστού του ενός άκρου βασισμένος σε YSZ (που προμηθεύτηκε από το εμπόριο) και κάθοδος περοβσκίτη La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃. Η παρασκευή των υλικών αυτών, η

κατασκευή της κυψελίδας, καθώς και ο χαρακτηρισμός τους έχουν ήδη περιγραφεί σε προηγούμενα κεφάλαια. Σημειώνεται μόνο ξανά ότι μετά από την ποσοτικοποίηση αναλύσεων XRF που πραγματοποιήθηκαν στα δύο ηλεκτρόδια, προέκυψαν οι ακόλουθες ακριβείς συστάσεις: Ni(61%wt)/YSZ και La_{0.54}Sr_{0.46}MnO₃ (Πίνακας II.1, Κεφάλαιο II.3.2, ΜΕΡΟΣ II).



Σχήμα II.15: Σχηματική απεικόνιση της κυψελίδας καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη υψηλών θερμοκρασιών.

Η κυψελίδα (Σχήμα II.15) απαρτίζεται από σωλήνα στερεού ηλεκτρολύτη YSZ, με διαστάσεις: 11cm μήκος, 1.6cm εσωτερική διάμετρος και 1mm πάχος του πυθμένα. Η εναπόθεση της ανόδου πραγματοποιήθηκε με θερμική επεξεργασία σε τελική θερμοκρασία 1350°C (για 5h). Η συνολική μάζα της ανόδου ήταν 36mg σε μια γεωμετρική επιφάνεια ~1.8cm². Η εναπόθεση του περοβσκίτη πραγματοποιήθηκε ακολούθως, με τελική θερμοκρασία επεξεργασίας στους 1000°C (για 6h). Η συνολική διευθέτηση-διάταξη του κελιού καυσίμου, καθώς και η συνολική πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε έχει ήδη παρουσιαστεί αναλυτικά στο προηγούμενο κεφάλαιο (Κεφάλαιο II.4, ΜΕΡΟΣ II).

Το υψηλής θερμοκρασίας SOFC που αναπτύχθηκε, εξετάστηκε με απευθείας τροφοδοσία μιγμάτων προσομοιωμένου βιοαερίου (μίγμα CO₂ + CH₄). Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η συμπεριφορά του κελιού με χρήση στην τροφοδοσία διαφόρων συνθέσεων προσομοιωμένου βιοαερίου, δηλαδή ποικίλων λόγων CH₄/CO₂, ενώ ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην λειτουργία της κυψελίδας με εφαρμογή τροφοδοσίας τριών διαφορετικών ποιοτήτων βιοαερίου, ήτοι ισομοριακής σύστασης, πλούσιο και

φτωχό. Στην εν λόγω κυψελίδα πραγματοποιήθηκαν πειράματα που αφορούσαν τόσο στην καταλυτική, όσο και στην ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά της ανόδου. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν: (i) πειράματα υπό συνθήκες ανοικτού κυκλώματος (κανένα ρεύμα δεν διαρρέει την κυψελίδα), τα οποία συσχετίζονται αμιγώς με την καταλυτική συμπεριφορά της ανόδου στην αντίδραση της ξηρής αναμόρφωσης του CH₄, (ii) πειράματα κλειστού κυκλώματος (η κυψελίδα διαρρέεται από ρεύμα), τα οποία αφορούν στην ηλεκτροχημική συμπεριφορά της ανόδου και την ικανότητα της κυψελίδας να παράγει ηλεκτρισμό. Πριν την λειτουργία του κελιού υπό συνθήκες ανοιχτού ή κλειστού κυκλώματος, η άνοδος υπεβλήθη σε αναγωγή με ροή H₂ (10% H₂ αραιωμένο σε He) στους 850°C για 30min, ώστε να επιτευχθεί η ενεργοποίηση του ηλεκτροδίου.

II.5.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

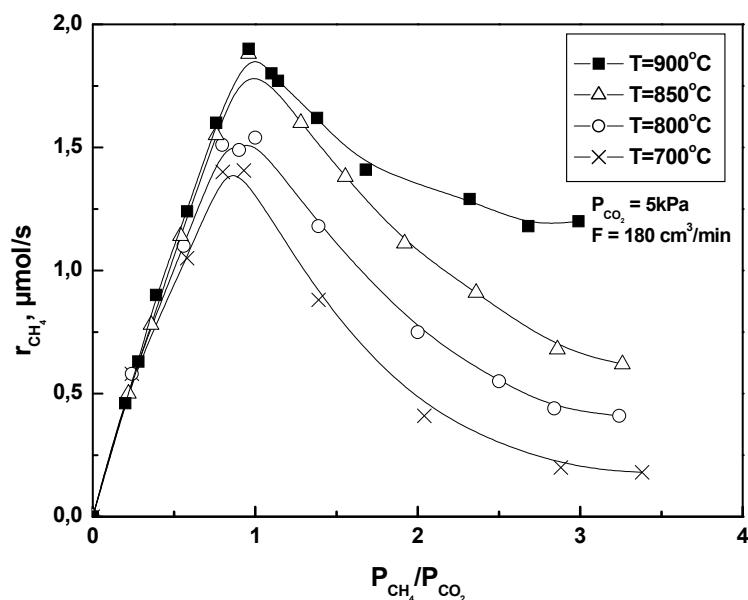
II.5.3.1. Κινητική μελέτη της ξηρής (CO₂) αναμόρφωσης του CH₄ – Καταλυτική συμπεριφορά της κυψελίδας υψηλών T (συνθήκες ανοικτού κυκλώματος)

Η γνώση της καταλυτικής συμπεριφοράς του ηλεκτροδίου του καταλύτη, δηλαδή της ανόδου, σε ένα κελί καυσίμου κρίνεται απαραίτητη για την εξαγωγή κάποιων βασικών και σημαντικών συμπερασμάτων. Σε προηγούμενη εργασία των Κιούση και Γεντεκάκη [A] πραγματοποιήθηκε κινητική μελέτη της εσωτερικής ξηρής (CO₂) αναμόρφωσης του CH₄ σε μια πρότυπη κυψελίδα καυσίμου και μελετήθηκε διεξοδικά η καταλυτική συμπεριφορά (δηλ. σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος) ενός ανοδικού ηλεκτροκαταλύτη Ni/YSZ cermet σε τροφοδοσίες ποικίλων λόγων μίγματος CH₄/CO₂ και σε ένα ευρύ θερμοκρασιακό φάσμα. Εφόσον τα κινητικά αποτελέσματα που προέκυψαν είναι άμεσα συνυφασμένα με την παρούσα έρευνα, περιγράφονται παρακάτω αναλυτικά και εξάγονται χρήσιμα για την παρούσα έρευνα συμπεράσματα.

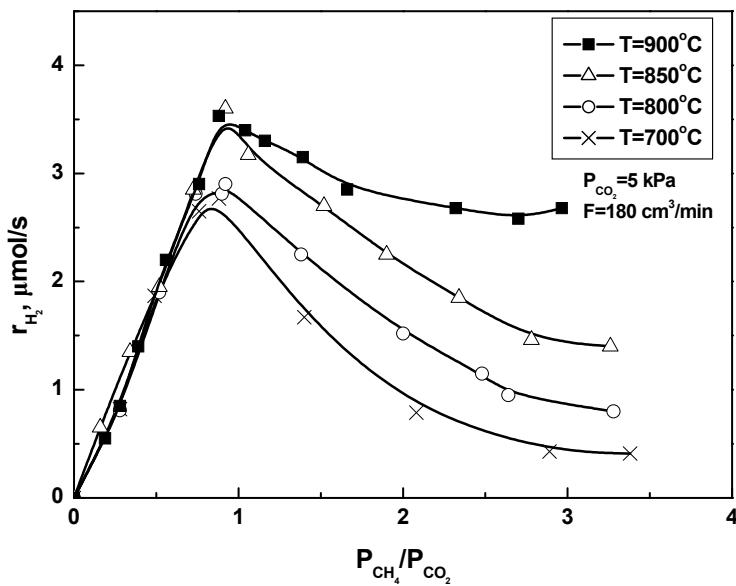
Στα Σχήματα II.16-II.19 συνοψίζονται κάποια βασικά στοιχεία από τα κινητικά πειράματα που προέκυψαν για την κυψελίδα που κατασκευάστηκε από τους Κιούσης και Γεντεκάκης [A]. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα II.16 φαίνονται τα κινητικά δεδομένα της αναμόρφωσης του μεθανίου με CO₂, με κεραμομεταλλικό καταλύτη Ni/YSZ σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών και μερικών πιέσεων CH₄ (0.5-17kPa) σε σταθερή μερική πίεση CO₂ και ίση με P_{CO2} = 5kPa, καλύπτοντας έτσι ένα ευρύ πεδίο μοριακών λόγων CH₄/CO₂ μέσα στον αντιδραστήρα, ενώ στα Σχήματα II.17 και II.18 παρουσιάζονται οι ρυθμοί παραγωγής των προϊόντων, H₂ και CO αντίστοιχα, καθώς και πάλι μεταβάλλεται ο λόγος CH₄/CO₂ σε σταθερή την μερική πίεση του ενός αντιδρώντος (P_{CO2} = 5kPa) και μεταβολής της μερικής πίεσης του άλλου. Επίσης, στο Σχήμα II.19 εμφανίζεται ο ρυθμός κατανάλωσης του CH₄, καθώς μεταβάλλεται ο λόγος CH₄/CO₂ σε σταθερή όμως την μερική πίεση του CH₄ και ίση με P_{CH4} = 5kPa.

Γενικά, υψηλής καθαρότητας He χρησιμοποιήθηκε ως μέσο αραίωσης, ώστε να διατηρηθεί η συνολική πίεση μέσα στον αντιδραστήρα στο 1bar, ενώ κατά την διάρκεια όλων των κινητικών πειραμάτων οι συνολικές μετατροπές των δύο

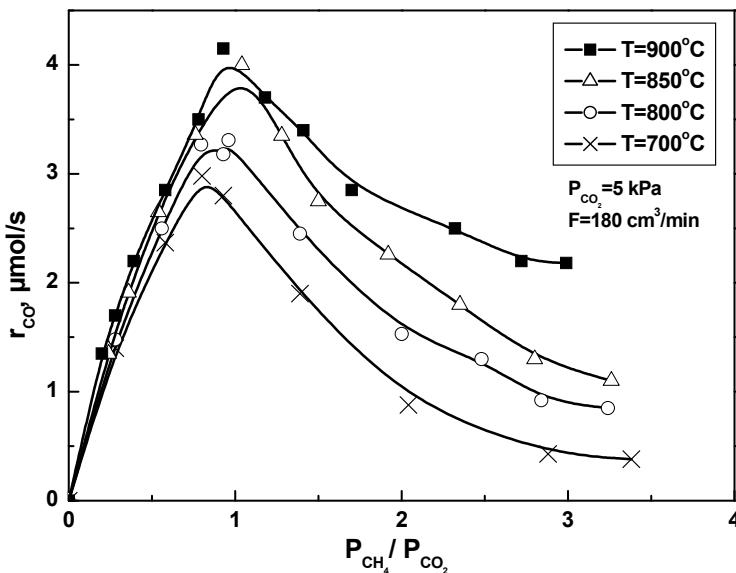
αντιδρώντων, CH_4 και CO_2 , διατηρήθηκαν χαμηλές και κάτω από ~20%, έτσι ώστε να διασφαλιστεί ότι οι παρατηρούμενοι ρυθμοί ανταποκρίνονται στην πραγματική κινητική της αντίδρασης, και ότι αποφεύγεται η επίδραση θερμοδυναμικών περιορισμών ή φαινομένων μεταφοράς μάζας στα κινητικά αποτελέσματα. Αυτός είναι και ο λόγος της χρήσης αραιωμένων αερίων CH_4 και CO_2 και σχετικά υψηλών ρυθμών συνολικής ροής. Ακόμα, τα κινητικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ένα ευρύ θερμοκρασιακό φάσμα, 700-900°C, προκειμένου να μελετηθεί και η επίδραση της θερμοκρασίας στην κινητική της μελετώμενης αντίδρασης. Η συνολική παροχή διατηρήθηκε σταθερή και ίση με $F=180\text{cm}^3/\text{min}$.



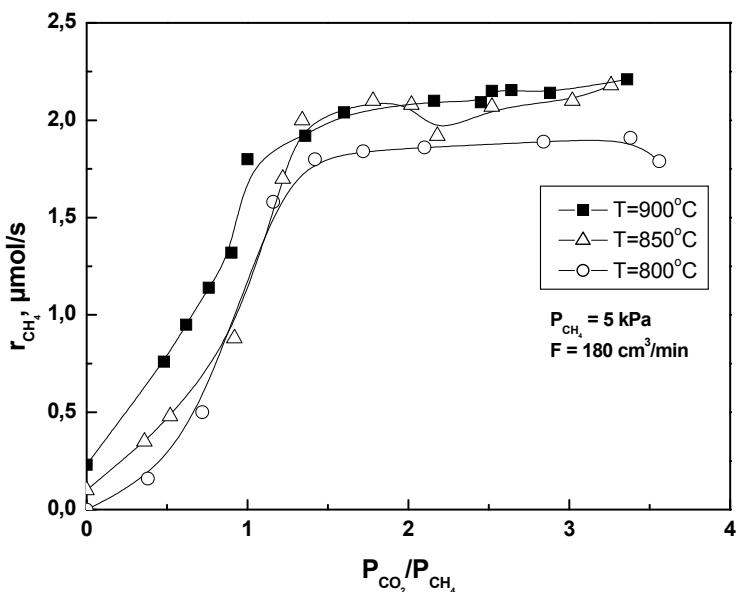
Σχήμα II.16: Επίδραση του λόγου των μερικών πιέσεων του CH_4 και του CO_2 ($P_{\text{CH}_4}/P_{\text{CO}_2}$) στον ρυθμό κατανάλωσης του CH_4 κατά την αντίδραση της εσωτερικής ζηρής αναμόρφωσης με χρήση ηλεκτροκαταλύτη Ni/YSZ για τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες, με την μερική πίεση του CO_2 σταθερή και ίση με: $P_{\text{CO}_2}=5\text{kPa}$. Συνολική παροχή: $F=180\text{cm}^3/\text{min}$ [A].



Σχήμα ΙΙ.17: Επίδραση του λόγου των μερικών πιέσεων του CH_4 και του CO_2 (P_{CH_4}/P_{CO_2}) στον ρυθμό παραγωγής του H_2 κατά την αντίδραση της εσωτερικής ζηρής αναμόρφωσης με χρήση ηλεκτροκαταλύτη Ni/YSZ για τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες, με την μερική πίεση του CO_2 σταθερή και ίση με: $P_{CO_2}=5\text{kPa}$. Συνολική παροχή: $F=180\text{cm}^3/\text{min}$ [A].



Σχήμα ΙΙ.18: Επίδραση του λόγου των μερικών πιέσεων του CH_4 και του CO_2 (P_{CH_4}/P_{CO_2}) στον ρυθμό παραγωγής του CO κατά την αντίδραση της εσωτερικής ζηρής αναμόρφωσης με χρήση ηλεκτροκαταλύτη Ni/YSZ για τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες, με την μερική πίεση του CO_2 σταθερή και ίση με: $P_{CO_2}=5\text{kPa}$. Συνολική παροχή: $F=180\text{cm}^3/\text{min}$ [A].



Σχήμα II.19: Επίδραση του λόγου των μερικών πιέσεων του CO_2 και του CH_4 ($P_{CO_2}P_{CH_4}$) στον ρυθμό κατανάλωσης του CH_4 κατά την αντίδραση της εσωτερικής ζηρής αναμόρφωσης με χρήση ηλεκτροκαταλύτη Ni/YSZ για τρείς διαφορετικές θερμοκρασίες, με την μερική πίεση του CH_4 σταθερή και ίση με: $P_{CH_4}=5\text{kPa}$. Συνολική παροχή: $F=180\text{cm}^3/\text{min}$ [A].

Το πρώτο ενδιαφέρον χαρακτηριστικό που μπορεί να διακρίνει κανείς στα Σχήματα II.16-II.18 είναι ότι ο ρυθμός κατανάλωσης του μεθανίου και οι ρυθμοί παραγωγής των H_2 και CO περνάνε από μία μέγιστη τιμή για όλες τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες, καθώς μεταβάλλεται η P_{CH_4} υπό σταθερή P_{CO_2} . Συνεχείς κύκλοι επανάληψης από μικρές σε μεγαλύτερες P_{CH_4} και αντίστροφα (από μεγάλες σε μικρές) δεν επέδειξαν φαινόμενα υστέρησης και η ικανότητα αναπαραγωγής των κινητικών δεδομένων ήταν αρκετά καλή. Αυτό λογικά φανερώνει ότι ο μέγιστος ρυθμός δεν αντικατοπτρίζει απενεργοποίηση της ανόδου σε μικρούς λόγους CO_2/CH_4 (<1) εξαιτίας εκτεταμένης εναπόθεσης άνθρακα, η οποία πρακτικά φαίνεται να είναι αμελητέα, τουλάχιστον για την χρονική κλίμακα των κινητικών πειραμάτων. Μπορεί, λοιπόν, να συμπεράνει κανείς ότι περισσότερο υπερισχύουν κινητικά φαινόμενα παρά φαινόμενα απενεργοποίησης στην εμφάνιση του μέγιστου ρυθμού. Γενικά, αυτή η συμπεριφορά φανερώνει ισχυρά ανταγωνιστική ρόφηση των αντιδρώντων CH_4 και CO_2 στην επιφάνεια του Ni , υποδηλώνοντας ότι η κινητική της αναμόρφωσης του μεθανίου από CO_2 πάνω σε ηλεκτροκαταλύτη βασισμένο σε Ni μπορεί να θεωρηθεί ότι εντάσσεται στο πλαίσιο της κλασικής κινητικής Langmuir-Hinshelwood (είναι φανερό ότι η αντίδραση παρουσιάζει μια τυπική συμπεριφορά Langmuir-Hinshelwood). Ο ρυθμός εμφανίζει χαρακτηριστικό μέγιστο σε σχεδόν σταθερή θέση, το οποίο τοποθετείται σε περίπου ισομοριακή σύσταση CH_4/CO_2 για όλες τις

εξεταζόμενες θερμοκρασίες. Η θέση και η συμπεριφορά του μέγιστου αυτού με την αλλαγή της θερμοκρασίας υποδεικνύει παρόμοιες τάσεις χημορόφησης και για τα δυο αντιδρώντα στο θερμοκρασιακό φάσμα των πειραμάτων (700 - 900°C). Επίσης, είναι φανερό από τα διαγράμματα ότι η μεγιστοποίηση του ρυθμού της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης πάνω στην άνοδο έχει σαν αποτέλεσμα και την μεγιστοποίηση των συγκεντρώσεων των H_2 και CO στο ανοδικό τμήμα του κελιού. Εφόσον οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις (Π.2) και (Π.3) σχετίζονται με την ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται στο κελί, υψηλές συγκεντρώσεις των H_2 και CO αναμένεται να έχουν ευνοϊκά αποτελέσματα στους ρυθμούς των βημάτων αυτών των αντιδράσεων και συνεπώς και στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, υποδηλώνοντας έτσι τις βέλτιστες συνθήκες για την λειτουργία του κελιού καυσίμου. Παράλληλα, μπορεί να παρατηρηθεί ότι η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί σημαντική διαφοροποίηση στους ρυθμούς, και κυρίως καθώς μεγαλώνει ο λόγος $\text{CH}_4/\text{CO}_2 (>1)$, ενώ αντίθετα σε λόγους $\text{CH}_4/\text{CO}_2 < 1$ δεν φαίνεται να επηρεάζονται σημαντικά οι ρυθμοί από την θερμοκρασία. Τέλος, στο Σχήμα II.19 μπορεί να παρατηρηθεί ότι ο ρυθμός κατανάλωσης του CH_4 αυξάνεται συνεχώς ως μία μέγιστη τιμή σε λόγο $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = \sim 1.4$, ενώ διατηρείται σχεδόν σταθερός σε αυτή την τιμή και υποδεικνύει μια σταθερή μετατροπή για λόγους $\text{CO}_2/\text{CH}_4 > \sim 1.4$, και για τις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες που εξετάστηκαν.

II.5.3.2. Ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά του SOFC υψηλών Τ (συνθήκες κλειστού κυκλώματος)

Με γνώμονα τις παραπάνω σημαντικές πληροφορίες για την καταλυτική συμπεριφορά της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου σε κεραμομεταλλικό καταλύτη Ni/YSZ , που αντλήθηκαν από την εργασία των Κιούση και Γεντεκάκη [A], προχωρήσαμε στην παρούσα διατριβή στην μελέτη της ηλεκτροκαταλυτικής συμπεριφοράς (συνθήκες κλειστού κυκλώματος) κυψελίδων καυσίμου βιοαερίου υψηλών θερμοκρασιών. Για την λειτουργία του κελιού χρησιμοποιήθηκαν στην τροφοδοσία τρεις διαφορετικές μοριακές αναλογίες CH_4/CO_2 , δηλαδή τρεις διαφορετικές ποιότητες προσομοιωμένου βιοαερίου: ισομοριακής σύστασης ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1/1$), αναγωγικό ή πλούσιο βιοαέριο ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1.7 (\sim 2/1)$) και οξειδωτικό ή φτωχό βιοαέριο ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 0.6 (\sim 1/2)$). Η συνολική παροχή σε κάθε εξεταζόμενη τροφοδοσία διατηρήθηκε σταθερή και ίση με $F = 60 \text{ cm}^3/\text{min}$, ενώ όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στην θερμοκρασία των 875°C .

Τα αποτελέσματα που πρόεκυψαν από την λειτουργία της κυψελίδας σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος δίνονται καταρχήν αναλυτικά στους Πίνακες II.2, II.3 και II.4 και παρουσιάζονται σε επιλεγμένα διαγράμματα, όπως: P_{CH_4} vs I (Σχήμα II.20), P_{CO} vs I (Σχήμα II.21) και τυπικά διαγράμματα Τάσης-Έντασης (Σχήμα II.22) και παραγόμενης Ισχύος-Έντασης (Σχήμα II.23). Συγκεκριμένα, στο Σχήμα II.20 μπορούμε να παρατηρήσουμε τη μεταβολή της μερικής πίεσης του CH_4 και στο Σχήμα II.21 τη μεταβολή της μερικής πίεσης του CO , καθώς μεταβάλλεται η ένταση του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα για τις τρεις διαφορετικές συστάσεις

τροφοδοτούμενου βιοαερίου. Επίσης, στο Σχήμα II.22 παρουσιάζεται η συμπεριφορά της τάσης του κελιού αυξανόμενης της έντασης του ρεύματος που το διαρρέει και στο Σχήμα II.23 εμφανίζεται η πυκνότητα της παραγόμενη ηλεκτρικής ισχύος του κελιού αυξανόμενης της έντασης του ρεύματος, στις εξεταζόμενες περιπτώσεις. Τέλος, στο Σχήμα II.24 παρουσιάζεται η εξάρτηση της παραγόμενης ισχύος από την σύσταση της τροφοδοσίας του βιοαερίου υπό συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και συγκεκριμένης τάσης του κελιού.

Πίνακας ΙΙ.2

*Αποτελέσματα της λειτουργίας της κυψελίδας βιοαερίου σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος υπό τροφοδοσία ισομοριακής σύστασης βιοαερίου ($CH_4^{in}/CO_2^{in}=1/1$).
 $F=60cm^3/min$, $T=875^\circ C$.*

A/A	$P_{CH_4}^{out}$ (%)	$P_{CO_2}^{out}$ (%)	P_{CO}^{out} (%)	I (mA/cm ²)	V (mV)	P (mW/cm ²)
1	12.68	14.00	45.12	222.222	70	15.556
2	12.62	14.20	45.24	200.000	175	35.000
3	12.68	14.04	44.60	161.111	306	49.300
4	13.16	13.75	42.30	113.889	453	51.592
5				77.778	595	46.278
6				66.667	641	42.733
7				37.333	773	28.859
8				22.278	858	19.114
9				15.944	901	14.366
10	14.89	13.90	41.73	10.222	941	9.619
11				7.500	965	7.238
12				6.000	983	5.898
13				5.389	990	5.335
14				3.722	1014	3.774
15				2.833	1027	2.909
16				1.889	1042	1.968
17				1.167	1055	1.230
18				0.500	1066	0.533
19				0.278	1070	0.297
20	16.20	14.05	44.50	0	1076	0

Πίνακας ΙΙ.3

Αποτελέσματα της λειτουργίας της κυψελίδας βιοαερίου σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος υπό τροφοδοσία αναγωγικού βιοαερίου ($CH_4^{in}/CO_2^{in}=1.7$ (~2/1)).

$$F=60\text{cm}^3/\text{min}, T=875^\circ\text{C}.$$

A/A	$P_{CH_4}^{out}$ (%)	$P_{CO_2}^{out}$ (%)	P_{CO}^{out} (%)	I (mA/cm ²)	V (mV)	P (mW/cm ²)
1	32.51	13.42	35.10	211.111	31.7	6.692
2				175.000	177	30.975
3	34.25	13.66	34.31	150.000	282	42.300
4				127.778	358	45.744
5				111.111	418	46.444
6	36.30	14.31	34.29	88.889	512	45.511
7				61.111	610	37.278
8				36.278	745	27.027
9				21.667	830	17.983
10	38.80	14.75	33.02	12.167	903	10.987
11				8.500	937	7.965
12				5.389	982	5.292
13				2.833	1028	2.913
14				1.444	1057	1.527
15				0.833	1072	0.893
16				0.556	1078	0.599
17				0.278	1085	0.302
18	38.40	14.35	34.06	0	1092	0

Πίνακας ΙΙ.4

Αποτελέσματα της λειτουργίας της κυψελίδας βιοαερίου σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος υπό τροφοδοσία οξειδωτικού βιοαερίου ($CH_4^{in}/CO_2^{in}=0.6$ (~1/2)).

$$F=60\text{cm}^3/\text{min}, T=875^\circ\text{C}.$$

A/A	$P_{CH_4}^{out}$ (%)	$P_{CO_2}^{out}$ (%)	P_{CO}^{out} (%)	I (mA/cm ²)	V (mV)	P (mW/cm ²)
1	11.60	29.04	40.76	200.00	22	4.400
2				158.333	165	26.125
3	11.62	27.80	41.82	133.333	245	32.667
4				98.889	360	35.600
5				75.000	450	33.750
6	11.42	27.10	43.09	63.333	540	34.200
7				39.444	640	25.244

8				18.333	750	13.750
9				7.778	760	5.911
10				4.556	825	3.758
11				2.611	907	2.368
12				1.278	949	1.213
13				0.500	975	0.488
14				0.222	985	0.219
15	11.23	26.00	43.05	0	993	0

Στο διάγραμμα του Σχήματος II.20 φαίνεται ότι το ρεύμα που διαρρέει την κυψελίδα δεν μεταβάλλεται ουσιαστικά με την μερική πίεση του CH₄ κατά την εσωτερική ξηρή αναμόρφωση του CH₄. Στις περιπτώσεις ισομοριακής και οξειδωτικής σύστασης βιοαερίου η μερική πίεση του CH₄ διατηρείται σταθερή κατά την μεταβολή της πυκνότητας του ρεύματος. Μια μικρή πτώση της μερικής πίεσης CH₄ σε μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας ρεύματος παρατηρείται στην περίπτωση της αναγωγικής σύστασης βιοαερίου. Μεγαλύτερες καταναλώσεις CH₄ εμφανίζονται στις τροφοδοσίες ισομοριακής και οξειδωτικής σύστασης βιοαερίου. Στο διάγραμμα του Σχήματος II.21 παρατηρείται ότι στις εξεταζόμενες συστάσεις αναγωγικού και οξειδωτικού βιοαερίου η μερική πίεση του παραγόμενου CO παραμένει σταθερή με το ρεύμα που διαρρέει το κελί. Στην περίπτωση ισομοριακής σύστασης βιοαερίου μπορεί να διακριθεί μια μικρή αύξηση της μερικής πίεσης του CO σε υψηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος. Είναι φανερό ότι παράγεται περισσότερο CO κατά την ξηρή αναμόρφωση του CH₄ υπό τροφοδοσία ισομοριακής σύστασης βιοαερίου του κελιού, ειδικά σε πυκνότητες ρεύματος μεγαλύτερες από 150mA/cm². Η μικρότερη παραγωγή CO εμφανίζεται κατά την τροφοδοσία αναγωγικού βιοαερίου.

Από τα διαγράμματα των Σχημάτων II.22 και II.23 προκύπτει καθαρά ότι η κυψελίδα καυσίμου υψηλών θερμοκρασιών που κατασκευάστηκε λειτουργεί ικανοποιητικά για όλες τις συστάσεις του βιοαερίου που χρησιμοποιήθηκαν. Εφόσον ένας από τους βασικούς περιορισμούς που αφορούν στο βιοαέριο είναι η ποιότητά του, δόθηκε μεγάλη προσοχή στην εξέταση της ικανότητας του παρόντος κελιού καυσίμου να λειτουργεί ικανοποιητικά ακόμα και υπό τροφοδοσία βιοαερίου φτωχής ποιότητας, δηλαδή σε χαμηλά ποσοστά μεθανίου, και όπως είναι φανερό από τα Σχήματα II.22-II.23 αυτό επιτυγχάνεται.

Επίσης, από τα διαγράμματα II.22 και II.23 είναι φανερό ότι η απόδοση της κυψελίδας σε πυκνότητα παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος και ρεύματος μεγιστοποιείται στην περίπτωση τροφοδοσίας ισομοριακής σύστασης CH₄/CO₂. Στην περίπτωση βιοαερίου πλούσιου σε μεθάνιο παρατηρείται μια μικρή μείωση της απόδοσης σε σχέση με το ισομοριακό βιοαέριο, ενώ σε περίπτωση φτωχού βιοαερίου σε μεθάνιο μια περαιτέρω αλλά πάλι μικρή μείωση της ισχύος, όπως απεικονίζεται καθαρά και στο Σχήμα II.24, το οποίο παρουσιάζει την εξάρτηση της ισχύος του κελιού ως προς τον λόγο P_{CH_4} / P_{CO_2} στην τροφοδοσία για λειτουργία υπό σταθερή

τάση ίση με V=450mV. Οι πυκνότητες, δηλαδή, του ρεύματος και της ηλεκτρικής ισχύος που επιτεύχθηκαν παρουσιάζουν πάντοτε την ακόλουθη σειρά μείωσης με βάση την σύσταση της τροφοδοσίας: ισομοριακό βιοαέριο>πλούσιας ποιότητας βιοαέριο>χαμηλής ποιότητας βιοαέριο. Οι μέγιστες τιμές της παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος που προέκυψαν είναι της τάξης των 51.6mW/cm^2 , 46.5mW/cm^2 και 35.6mW/cm^2 , για κάθε περίπτωση τροφοδοσίας αντίστοιχα. Βέβαια, η μεγιστοποίηση αυτή 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 των Κιούση και Γεντεκάκη [A], που παρουσιάστηκαν προηγουμένως. Αυτό μπορεί πιθανόν να εξηγηθεί από το γεγονός ότι το ανοδικό ηλεκτρόδιο βλέπει υψηλότερες συγκεντρώσεις CO και H₂ για να προχωρήσει με άνεση στις παρούσες συνθήκες κλειστού κυκλώματος στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, που είναι υπεύθυνες για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Εφόσον, όμως, υπάρχει η πιθανότητα η ηλεκτροχημική αντίδραση μεταφοράς φορτίου $C(s) + 2O^{2-} \rightarrow CO_2 + 4e^-$ να συνεισφέρει κατά κάποιο ποσοστό (μικρό ή μεγάλο συγκρινόμενο με τις αντιδράσεις II.2 και II.3), το παραπάνω επιχείρημα δεν είναι απόλυτο. Το θέμα αυτό θα συζητηθεί στην πορεία.

Επιπλέον, τα δεδομένα του Σχήματος II.22 φανερώνουν εμφανώς ότι η ωμική υπέρταση αποτελεί την κύρια πηγή υπέρτασης της κυψελίδας, αλλά όχι και την μοναδική. Οι κλίσεις των γραμμικών τμημάτων των καμπυλών τάσης-έντασης δίνουν σε μια πρώτη προσέγγιση την ωμική αντίσταση του κελιού, η οποία εμφανίζεται κυρίως εξαιτίας της αντίστασης που έχει ο σχετικά μεγάλου πάχους (1mm) στερεός ηλεκτρολύτης YSZ που χρησιμοποιήθηκε. Και οι τρεις εξεταζόμενες περιπτώσεις τροφοδοσίας υποδεικνύουν ποιοτικά παρόμοιες ωμικές αντιστάσεις (παράλληλα γραμμικά τμήματα των καμπυλών V-i). Αυτό υποδηλώνει ότι δεν υπάρχουν αλλαγές στην χημική φύση της επιφάνειας του κεραμομεταλλικού Ni ηλεκτροδίου εξαιτίας του φαινομένου της εναπόθεσης άνθρακα (σε πλούσια επίπεδα μεθανίου) ή οξείδωση του Ni σε NiO (σε χαμηλά επίπεδα μεθανίου) για τις συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν. Να εξηγήσουμε εδώ ότι η ωμική υπέρταση που παρουσιάζει ένα κελί οφείλεται στην συνολική του εσωτερική αντίσταση R_{int} , η οποία είναι το άθροισμα της αντίστασης του ηλεκτρολύτη (R_i) και των αντιστάσεων των δύο ηλεκτροδίων, ανόδου (R_{an}) και καθόδου (R_{cath}). Ήτοι:

$$R_{int} = R_i + R_{an} + R_{cath} \quad (\text{II.4}).$$

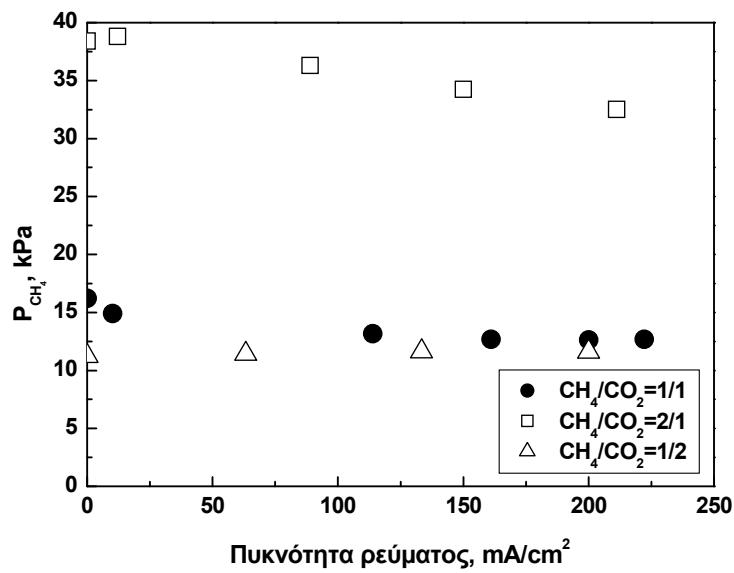
Όσον αφορά στην ωμική υπέρταση, θα πρέπει να επισημανθεί ότι σημαντικές βελτιώσεις στην παραγωγή ηλεκτρικής ισχύος μπορούν να επιτευχθούν με την μείωση του πάχους του χρησιμοποιούμενου στερεού ηλεκτρολύτη, χωρίς βέβαια να φθάσουμε στα επίπεδα επικινδυνότητας όσον αφορά στην μηχανική αντοχή τέτοιων λεπτών φιλμ ηλεκτρολύτη.

Η αρχική (σε περιπτώσεις μικρού I, Σχήμα II.22) καμπυλότητα που εμφανίζουν τα διαγράμματα τάσης-έντασης όλων των εξεταζόμενων περιπτώσεων,

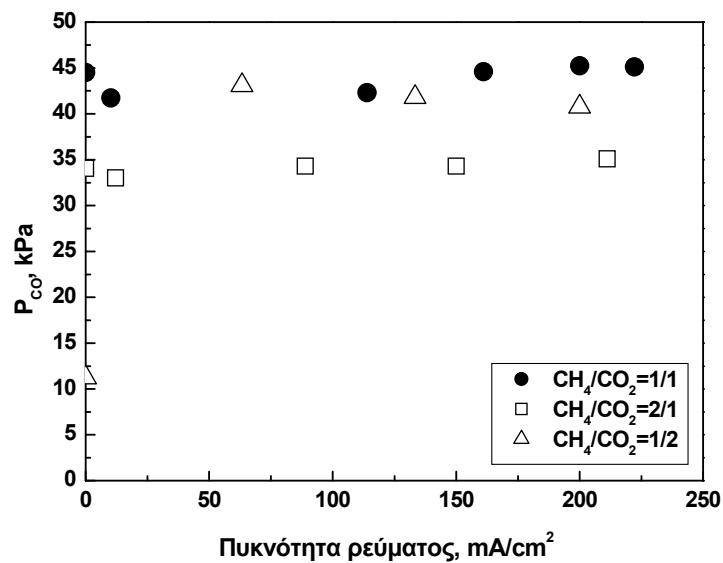
οφείλεται ως γνωστόν (όπως αναλύθηκε στο κεφάλαιο I.1.2, ΜΕΡΟΣ I) στην υπέρταση ενεργοποίησης των ανοδικών και/ή καθοδικών ηλεκτροδίων. Η εμφάνιση της υπέρτασης ενεργοποίησης είναι, όπως μπορεί να παρατηρηθεί, ελαφρώς μεγαλύτερη στην περίπτωση της τροφοδοσίας φτωχού βιοαερίου. Η υπέρταση ενεργοποίησης, όπως είναι γνωστό, υποδεικνύει μια κάποια δυσχέρεια των ηλεκτροδίων στις αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου που επιτελούνται στα ηλεκτρόδια της κυψελίδας, οδηγώντας έτσι στην υποβάθμιση της απόδοσής της. Αν και οι παρατηρούμενες υπερτάσεις ενεργοποίησης στο συγκεκριμένο κελί που μελετάται είναι σχετικά χαμηλές, η ύπαρξή τους δείχνει ότι η λειτουργία των ηλεκτροδίων που αναπτύξαμε θα μπορούσε να βελτιστοποιηθεί περαιτέρω για τις επιθυμητές αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου, παρεμβαίνοντας ίσως στην σύνθεση των ηλεκτροδίων (π.χ. χρήση προωθητών για την ενίσχυση των αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου).

Η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς της τάξης των $\sim 50 \text{mW/cm}^2$, που επιτεύχθηκε από την μελετώμενη κυψελίδα καυσίμου σε συνθήκες ισομοριακής τροφοδοσίας βιοαερίου στους 875°C , είναι πολύ ενθαρρυντική, αν ληφθεί υπόψη το σχετικά μεγάλο πάχος της τάξης των 1mm του τοιχώματος του στερεού ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιήθηκε. Αυτή η τιμή της απόδοσης σε ηλεκτρική ισχύ μπορεί να συγκριθεί ευνοϊκά με τιμές πυκνότητας ισχύος της τάξης των $\sim 60 \text{mW/cm}^2$ που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία από τους Staniforth et al. [32,33]. Οι Staniforth et al. μελέτησαν παρόμοια YSZ-SOFCs, χρησιμοποιώντας παρόμοιες ανόδους από Ni-cermet ανόδους, καθόδους LSM και αυλωτό στερεό ηλεκτρολύτη YSZ με πάχος, όμως, πέντε φορές μικρότερο από τον στερεό ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη κυψελίδα που παρουσιάζεται εδώ. Λειτουργώντας το κελί τους σε παρόμοια θερμοκρασία των 850°C επέδειξαν ηλεκτρική ισχύ μόλις $\sim 60 \text{mW/cm}^2$ [32,33], παρά το σημαντικά μικρότερο πάχος του στερεού ηλεκτρολύτη.

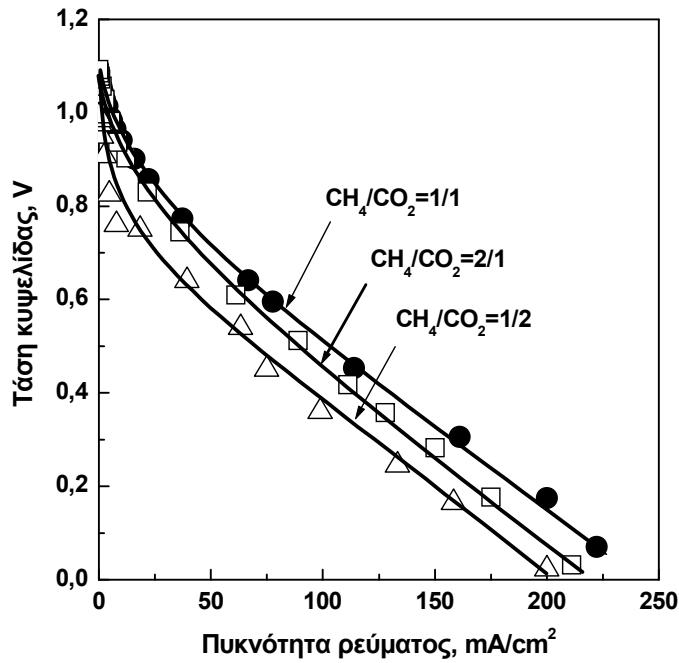
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει, επίσης, το γεγονός ότι τα αποτελέσματα που αποκομίσθηκαν από την λειτουργία του κελιού υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύχθηκε στην παρούσα εργασία και τροφοδοτήθηκε απευθείας με προσομοιωμένο βιοαέριο εμφανίζονται πολύ κοντά ή ακόμα και καλύτερα από τα αποτελέσματα που λήφθηκαν όταν τροφοδοτήθηκε το ίδιο κελί με H_2 (40% σε He) σε παρόμοιες συνθήκες λειτουργίας. Αυτό, εκτός των άλλων, ενισχύει την πιθανότητα εκτός από την αντίδραση II.2, να συνεισφέρουν και άλλες αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου στην απόδοση ισχύος του κελιού, όπως π.χ. η αντίδραση $C(s) + 2O^{2-} \rightarrow CO_2 + 4e^-$.



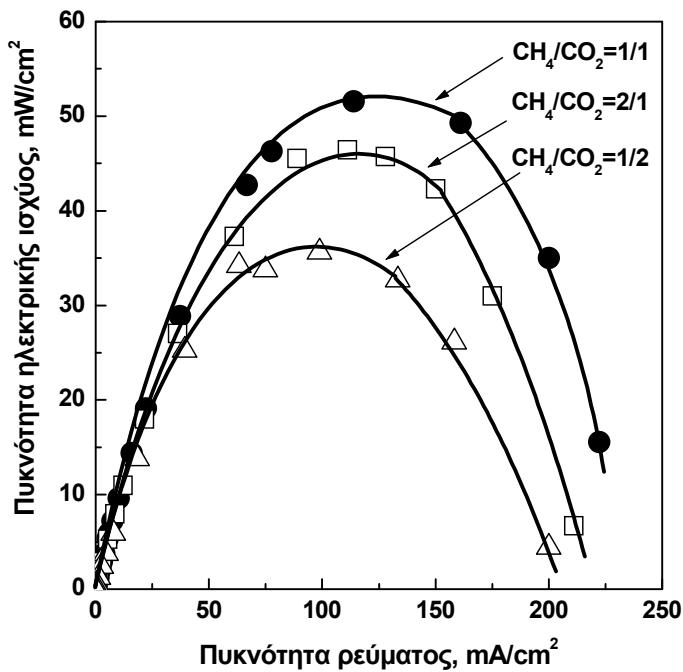
Σχήμα II.20: Μεταβολή της μερικής πίεσης του CH_4 καθώς μεταβάλλεται η ένταση των ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου υψηλής θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ζηρής αναμόρφωσης σε τρεις διαφορετικές συστάσεις βιοαερίου. Συνθήκες: $T=875^{\circ}C$, $F=60cm^3/min$.



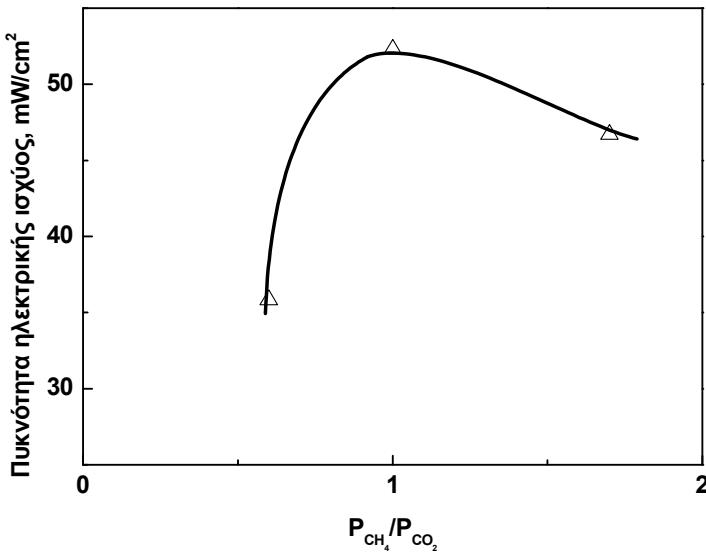
Σχήμα II.21: Μεταβολή της μερικής πίεσης του CO καθώς μεταβάλλεται η ένταση των ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου υψηλής θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ζηρής αναμόρφωσης σε τρεις διαφορετικές συστάσεις βιοαερίου. Συνθήκες: $T=875^{\circ}C$, $F=60cm^3/min$.



Σχήμα II.22: Συμπεριφορά Τάσης-Εντασης της κυψελίδας κανσίμου βιοαερίου υψηλής θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ζηρής αναμόρφωσης σε τρεις διαφορετικές συστάσεις βιοαερίου. Συνθήκες: $T=875^\circ\text{C}$, $F=60\text{cm}^3/\text{min}$.



Σχήμα II.23: Συμπεριφορά Ισχύος-Εντασης της κυψελίδας κανσίμου βιοαερίου υψηλής θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ζηρής αναμόρφωσης σε τρεις διαφορετικές συστάσεις βιοαερίου. Συνθήκες: $T=875^\circ\text{C}$, $F=60\text{cm}^3/\text{min}$.



Σχήμα II.24: Εξάρτηση της πυκνότητας ηλεκτρικής ισχύος της κυψελίδας καυσίμου βιοαερίου υψηλής θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης από την τροφοδοσία CH_4/CO_2 σε συγκεκριμένη σταθερή θερμοκρασία και τάση κελιού.
Συνθήκες: $T=875^\circ C$, $V=450mV$, $F=60cm^3/min$.

Βέβαια, ένα από τα κύρια προβλήματα που αντιμετωπίζονται κατά την διεργασία αναμόρφωσης του μεθανίου, είτε με CO_2 είτε με ατμό, με χρήση ηλεκτροκαταλυτών βασισμένων σε Ni είναι, όπως έχει ήδη αναπτυχθεί διεξοδικά και στο Μέρος I της παρούσας εργασίας, το φαινόμενο της εναπόθεσης γραφιτικού άνθρακα (βλέπε βιβλιογραφία Μέρους I). Παράλληλες ανεπιθύμητες αντιδράσεις της πυρόλυσης του μεθανίου και της αντίδρασης Boudouard μπορούν να συμβούν ταυτόχρονα με την επιθυμητή αντίδραση αναμόρφωσης πάνω στο ηλεκτρόδιο Ni/YSZ και να σχηματίσουν άνθρακα, οδηγώντας έτσι στην καταλυτική απενεργοποίηση της ανόδου. Οι μελέτες των Triantafyllopoulos et al. [34,35] πάνω σε καταλύτες βασισμένους σε Ni/YSZ έδειξαν ότι η καταλυτική απενεργοποίηση οφείλεται κυρίως στην εναπόθεση γραφιτικού άνθρακα, ενώ καρβιδικές ή 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 του κελιού υπό συνθήκες κλειστού κυκλώματος αναμένεται να αποτραπεί η εναπόθεση άνθρακα πάνω στην άνοδο, δια μέσω των ακόλουθων ηλεκτροχημικών αντιδράσεων:



οι οποίες μπορούν επιπλέον να συνεισφέρουν παράλληλα με τις αντιδράσεις (II.2) και (II.3) στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από την κυψελίδα. Πράγματι, πρόσφατες μελέτες της εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου των Moon et al. [36] και των Gunji et al. [37] έδειξαν ότι η πραγματοποίηση των παραπάνω ηλεκτροχημικών αντιδράσεων είναι πολύ πιθανή. Οι Moon et al. [36] μελέτησαν την εσωτερική ξηρή αναμόρφωση του CH₄ με χρήση ανοδικού καταλύτη NiO/MgO και οι Gunji et al. [37] με χρήση καταλύτη Ni/ScSZ, και παρατήρησαν ότι δεν παρουσιάστηκε εναπόθεση άνθρακα στις ανόδους όταν τα κελιά λειτουργούσαν υπό συνθήκες κλειστού κυκλώματος, ενώ αντίθετα μεγάλες ποσότητες άνθρακα μετρήθηκαν πάνω στην ανοδική επιφάνεια κατά την λειτουργία του κελιού σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος.

Για την εξέταση των φαινομένων αυτών που περιγράφηκαν, πραγματοποιήθηκαν και πειράματα σταθερότητας με τον χρόνο κάτω από πραγματικές συνθήκες αντίδρασης, ώστε να μελετηθεί η σταθερότητα λειτουργίας του κελιού υψηλών θερμοκρασιών που κατασκευάστηκε και η αντοχή του ανοδικού ηλεκτροδίου Ni/YSZ στο φαινόμενο εναπόθεσης άνθρακα. Έτσι, η κυψελίδα λειτούργησε στο μέγιστο της απόδοσης ισχύος και για τις τρεις διαφορετικές εξεταζόμενες συστάσεις βιοαερίου για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο των 3 ημερών. Η συμπεριφορά του κελιού διαπιστώθηκε να είναι πολύ σταθερή και για τις τρεις περιπτώσεις και αυτό υποδηλώνει ότι δεν παρουσιάστηκε προσθετική εναπόθεση γραφιτικού άνθρακα στην άνοδο κατά την διάρκεια λειτουργίας της κυψελίδας υπό συνθήκες κλειστού κυκλώματος, ακόμη και σε τροφοδοσίες CH₄/CO₂=2/1, όπου μια τέτοια εναπόθεση αναμένεται να ευνοείται. Επιπλέον, μετά την ολοκλήρωση του κάθε πειράματος σταθερότητας, δεν παρατηρήθηκε ούτε οπτικά κάποια ποσότητα άνθρακα πάνω στην άνοδο. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι δεν παρουσιάστηκε καθόλου εναπόθεση άνθρακα στο κελί όταν αυτό διαρρέεται από ρεύμα (συνθήκες κλειστού κυκλώματος), και ακόμα και αν αυτό συμβαίνει σε μικροκλίμακα, μπορεί να αποτραπεί από τα ηλεκτροχημικά αντλούμενα ιόντα O²⁻ προς την άνοδο που αντιδρούν με τον C μέσω των αντιδράσεων (II.5) και (II.6), προστατεύοντας την κυψελίδα και παράλληλα συμβάλλοντας στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Να τονίσουμε, όμως, εδώ ότι 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. Δυστυχώς σε ερευνητικά (πανεπιστημιακά κυρίως) εργαστήρια τέτοιοι χρόνοι είναι απαγορευτικοί για πολλούς λόγους. Ωστόσο, η σταθερότητα που επέδειξαν οι κυψελίδες που αναπτύξαμε έστω και για το μικρό σχετικά διάστημα των 3 ημερών (~60h) είναι ενθαρρυντική. Ιδιωτικοί φορείς θα μπορούσαν να αναπτύξουν παρόμοιες κυψελίδες σε pilot-plant κλίμακα και να τις μελετήσουν ως προς τον χρόνο ζωής τους για τα απαιτούμενα μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα.

II.5.4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την μελέτη του YSZ-SOFC με κεραμομεταλλική άνοδο Ni/YSZ που αναπτύχθηκε αποδεικνύουν ότι τέτοιου τύπου SOFCs υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας μπορούν επιτυχώς να χρησιμοποιηθούν ως συσκευές παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με απευθείας τροφοδοσία βιοαερίου ως καύσιμο. Ο ρυθμός της αντίδρασης της εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου με CO₂ και κατά συνέπεια και η απόδοση της κυψελίδας σε ηλεκτρική ισχύ μεγιστοποιούνται στην περίπτωση τροφοδοσίας προσομοιωμένου βιοαερίου ισομοριακής σύστασης CH₄/CO₂=1 και η παραγόμενη αυτή ισχύς είναι της τάξης των ~51mW/cm² υπό θερμοκρασία λειτουργίας του κελιού 875°C. Επίσης, η κυψελίδα υψηλών θερμοκρασιών εμφάνισε ικανοποιητική και σταθερή για αρκετό χρονικό διάστημα λειτουργία σε όλες τις ποιότητες βιοαερίου που εξετάστηκαν, συμπεριλαμβανομένης και της σύστασης με χαμηλή ποιότητα βιοαερίου. Κατά την λειτουργία του κελιού σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος δεν παρατηρήθηκε καθόλου εναπόθεση άνθρακα, τουλάχιστον δια γυμνού οφθαλμού, πάνω στην κεραμομεταλλική άνοδο Ni/YSZ και το κελί απέδειξε ότι μπορεί να λειτουργεί πολύ σταθερά για μια μακρά χρονική περίοδο. Συνολικά, τα αποτελέσματα που αποκομίσθηκαν από την πραγματοποίηση του συνόλου των πειραμάτων είναι πολύ ενθαρρυντικά για τα SOFCs υψηλών θερμοκρασιών. Βέβαια, εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι σημαντικές βελτιώσεις στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας είναι πιθανό να μπορέσουν να επιτευχθούν με χρήση λεπτότερου στερεού ηλεκτρολύτη YSZ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ.6:

ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΞΗΡΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ CH_4 – SOFC ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ ΕΝΔΙΑΜΕΣΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ ($T = 500 - 700^\circ\text{C}$)

Πειραματικά αποτελέσματα – Συζήτηση αποτελεσμάτων

ΙΙ.6.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια η σύγχρονη έρευνα επικεντρώνεται κυρίως στην προσπάθεια ανάπτυξης κυψελίδων καυσίμου ικανών να λειτουργούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ήτοι $500-700^\circ\text{C}$, από αυτές των SOFCs υψηλών θερμοκρασιών, ώστε να μειωθεί το κόστος κατασκευής τους και να αυξηθεί η διάρκεια ζωής αυτών των κελιών. Υπάρχει έντονο ενδιαφέρον για την εύρεση κατάλληλων ηλεκτρολυτικών υλικών που να έχουν μικρή αντίσταση (δηλαδή ικανοποιητική ιοντική αγωγιμότητα O^{2-}) και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, γιατί έτσι απλοποιούνται και οι απαιτήσεις των υλικών στα άλλα μέρη του SOFC, αφού υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας σημαίνει και αυξημένες απαιτήσεις θερμικής αντοχής των υλικών του κελιού. Κρίνεται δηλαδή αναγκαία η ανάπτυξη κυψελίδων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη ενδιάμεσων θερμοκρασιών (ITSOFC). Βέβαια, μια τέτοια μείωση στην θερμοκρασία μπορεί να προκαλέσει διάφορα προβλήματα στη λειτουργία του κελιού, όπως σημαντική αύξηση της ωμικής υπέρτασης του ηλεκτρολύτη ή/και δυσλειτουργία των ηλεκτροδίων σε αντιδράσεις μεταφοράς φορτίων, οδηγώντας ταυτόχρονα και στην μείωση της απόδοσής του. 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 [38-41].

Όσον αφορά στην αντίδραση εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου, αυτή ευνοείται θερμοδυναμικά (λόγω του ενδόθερμου χαρακτήρα της), όπως έχει ήδη ειπωθεί, σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ωστόσο, κυψελίδες ενδιάμεσων προς χαμηλές θερμοκρασίες συνοδεύονται συγκριτικά σε μια σειρά από πλεονεκτήματα σε σχέση με αυτές των υψηλών θερμοκρασιών, όπως:

- ✓ μεγαλύτερο χρονικό διάστημα ζωής, λόγω μικρότερης καταπόνησης των χρησιμοποιούμενων υλικών,
- ✓ λιγότερες απώλειες-δαπάνη ενέργειας για την διατήρηση της θερμοκρασίας σε υψηλό επίπεδο, και

- ✓ δυνατότητα επιλογής από μια μεγαλύτερη ποικιλία υλικών υποστήριξης της κατασκευής της κυψελίδας, τα οποία συμπεριφέρονται καλά σε αυτές τις θερμοκρασίες.

Επίσης, 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 ($500\text{-}700^{\circ}\text{C}$) θερμοκρασίες, αφού πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι η δημητρία ενισχυμένη με οξείδιο του γαδολινίου ή οξείδιο του σαμαρίου επιδεικνύει πολύ υψηλή O^{2-} αγωγιμότητα [π.χ., 42-47]. Πράγματι, η GDC ή η SDC εμφανίζει σημαντικά υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα από την YSZ, βελτιώνοντας έτσι σημαντικά εάν χρησιμοποιηθεί ως βάση για την κατασκευή SOFC την μεταφορά ιόντων οξυγόνου από τη κάθοδο στον ηλεκτρολύτη και από τον ηλεκτρολύτη στην άνοδο, ενώ παράλληλα, σε αναγωγικό περιβάλλον καυσίμου γίνεται ένας μικτός ιοντικός και ηλεκτρονιακός αγωγός, οδηγώντας και σε μια επέκταση της τριφασικής περιοχής [45]. 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 και από άποψη κινητικής των αντιδράσεων, καθόσον έχουν υψηλή καταλυτική ικανότητα για την αντίδραση οξείδωσης και αναμόρφωσης των H/Cs, ενώ παρουσιάζουν παράλληλα και ικανότητα μιας σχετικής αντίστασης στην εναπόθεση άνθρακα πάνω στην άνοδο [48,49]. Παράλληλα, έχει αποδειχθεί από κάποιες μελέτες ότι η προσθήκη κάποιας ποσότητας Au στα ανοδικά ηλεκτρόδια (κυρίως σε ανόδους βασισμένες σε Ni) των κελιών καυσίμου, μπορεί να συμβάλλει σημαντικά στην μείωση ή και στην πλήρη αποτροπή της εμφάνισης της εναπόθεσης άνθρακα στην άνοδο [34,50,51]. Ειδικά, οι Triantafyllopoulos et al. [34], μελετώντας ένα ανοδικό ηλεκτροδιακό υλικό τύπου Ni(Au)/YSZ, έδειξαν ότι η ενσωμάτωση του Au σε υλικά Ni-cermet συμβάλλει ώστε να ενισχύεται περισσότερο η δημιουργία των καρβιδικών ή ροφημένων ειδών άνθρακα παρά η δημιουργία του γραφιτικού άνθρακα. Οι καρβιδικές και ροφημένες μορφές άνθρακα μπορούν εύκολα να οξειδωθούν αντιδρώντας με O_{ads} ή O^{2-} , και να μην έχουν έτσι αρνητική επίδραση στην συμπεριφορά της κυψελίδας.

Στο παρόν κεφάλαιο μελετάται η αντίδραση της εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του CH_4 με CO_2 σε μια κατάλληλα κατασκευασμένη, ενδιάμεσων θερμοκρασιών ($T<750^{\circ}\text{C}$) κυψελίδα καυσίμου, σε μια προσπάθεια να διερευνηθεί η δυνατότητα και ικανότητα τέτοιων κυψελίδων να λειτουργούν αποτελεσματικά κάτω από τροφοδοσία βιοαερίου οποιαδήποτε ποιότητας. Με κύριο στόχο την μείωση ή και απάλειψη του φαινομένου εναπόθεσης άνθρακα, χρησιμοποιείται στην άνοδο ηλεκτρόδιο κεραμομεταλλικού τύπου Ni(Au)/GDC. Η χρήση της GDC ως βάση για το κεραμομεταλλικό τύπου ηλεκτρόδιο της ανόδου επιλέγεται τόσο για κινητικούς λόγους, όσο και για επίτευξη καλύτερης σύμφυσης με τον στερεό ηλεκτρολύτη που είναι ίδιο υλικό (GDC). Ο χρυσός ως πρόσμιξη επιλέγεται για τον περιορισμό της εναπόθεσης γραφιτικού άνθρακα.

II.6.2. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΚΥΨΕΛΙΔΑΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ ΕΝΔΙΑΜΕΣΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ (T<750°C)

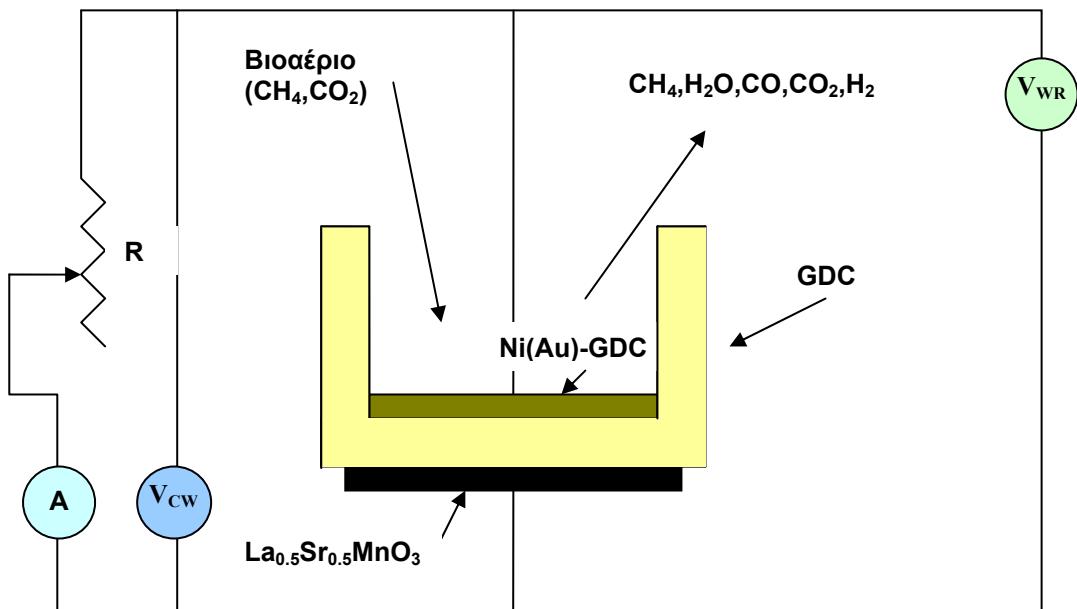
Η κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου ενδιάμεσων θερμοκρασιών που αναπτύχθηκε είναι ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο του τύπου:

Bιοαέριο (CH₄+CO₂), Ni(Au)-GDC cermet / GDC / La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃, Αέρας

και παρουσιάζεται εικονικά στο Σχήμα II.25. Χρησιμοποιήθηκε, δηλαδή, για την κατασκευή της άνοδος κεραμομεταλλικού τύπου Ni(Au)/GDC, με περιεκτικότητα σε Ni ίση με 65%wt και σε Au 0.43%wt (ή ατομική αναλογία Au/Ni = 0.002). Ο στερεός ηλεκτρολύτης ήταν τύπου σωλήνα, κλειστού του ενός άκρου, βασισμένος σε GDC και η κάθοδος LSM περοβισκίτης (La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃). Η παρασκευή των υλικών αυτών, η κατασκευή της κυψελίδας, καθώς και ο χαρακτηρισμός τους έχουν ήδη περιγραφεί σε προηγούμενα κεφάλαια. Επίσης, η συνολική πειραματική διάταξη και η συνδεσμολογία του αντιδραστήρα του κελιού έχουν ήδη περιγραφεί αναλυτικά. Σημειώνεται μόνο ότι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν και αφορούσαν στην κατανομή του χρόνου παραμονής του αντιδραστήρα (με χρήση φασματογράφου μάζας και CO₂ ως ιχνοστοιχείο) έδειξαν ότι το 6cm³ όγκου κελί που αναπτύξαμε, συμπεριφέρεται ως ένας αντιδραστήρας πλήρους ανάμειξης (CSTR) σε μια ευρεία περιοχή παροχών – ρυθμών ροής (10-300cm³/min), επιβεβαιώνοντας παλαιότερες σχετικές μελέτες [31].

Η κυψελίδα, που όπως αναφέραμε είναι κατασκευασμένη από στερεό ηλεκτρολύτη GDC, έχει διαστάσεις: 6.5cm μήκος, 1.2cm εσωτερική διάμετρος και 1.1mm πάχος πυθμένα και τοιχώματος. Η εναπόθεση της ανόδου (Ni(Au)/GDC) πραγματοποιήθηκε με θερμική επεξεργασία μέσω της επιτόπιας πυρανάφλεξης σε τελική θερμοκρασία 650 °C (για ~6h), ενώ η συνολική μάζα της ανόδου ήταν 30mg με γεωμετρική επιφάνεια ~1cm². Η εναπόθεση του καθοδικού ηλεκτροδίου (LSM) πραγματοποιήθηκε με επεξεργασία στους 1000°C (για 6h).

Το SOFC ενδιάμεσων θερμοκρασιών που αναπτύχθηκε, εξετάστηκε με απευθείας τροφοδοσία μιγμάτων προσομοιωμένου βιοαερίου (μίγμα CO₂ + CH₄). Στην κυψελίδα καυσίμου αυτή πραγματοποιήθηκαν καταρχήν καταλυτικές μελέτες, δηλαδή μετρήσεις καταλυτικής ενεργότητας σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, και κατόπιν ηλεκτροκαταλυτικές μελέτες, ήτοι πειράματα σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος, για την εξέταση της καταλυτικής και ηλεκτροκαταλυτικής συμπεριφοράς της αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η καταλυτική συμπεριφορά της ανόδου σε σχέση με την αντίδραση της εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του CH₄ ως προς την μεταβολή του λόγου CH₄/CO₂, ενώ η συμπεριφορά του κελιού εξετάστηκε υπό τροφοδοσία βιοαερίου ισομοριακής σύστασης σε δύο διαφορετικές ενδιάμεσες θερμοκρασίες. Θα πρέπει εδώ να σημειωθεί ότι πριν την μελέτη του κελιού υπό συνθήκες ανοιχτού ή κλειστού κυκλώματος, η κυψελίδα υπεβλήθη σε συνθήκες αναγωγής με ροή H₂ (10% H₂ αραιωμένο σε He) στους 650°C για 30min. Αυτού του είδους η επεξεργασία ενεργοποιεί το ανοδικό ηλεκτρόδιο για την καταλυτική ξηρή αναμόρφωση, ενώ επιπλέον το καθιστά ισχυρά αγώγιμο ηλεκτρικά.



Σχήμα II.25: Σχηματική απεικόνιση της κυψελίδας κανοίμου στερεού ηλεκτρολότη ενδιάμεσων θερμοκρασιών.

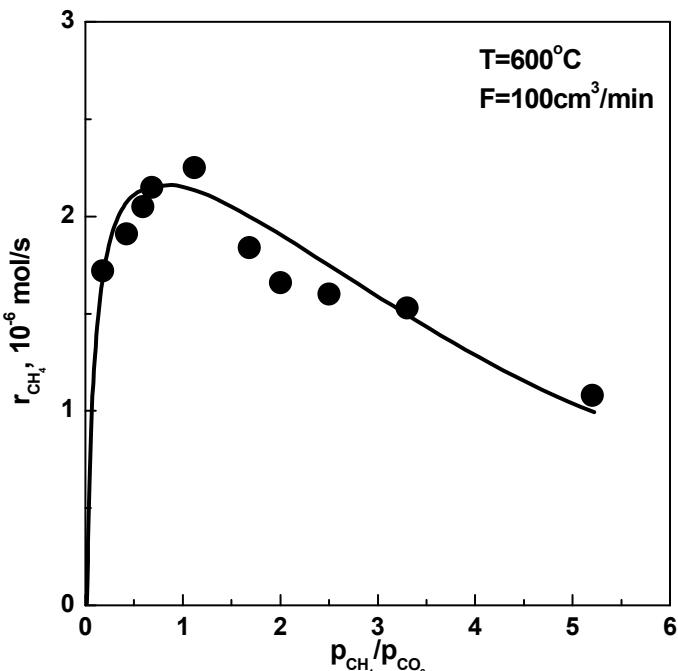
II.6.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

II.6.3.1. Κινητική μελέτη της έντρης (CO_2) αναμόρφωσης του CH_4 – Καταλυτική συμπεριφορά της κυψελίδας ενδιάμεσων Τ (συνθήκες ανοικτού κυκλώματος)

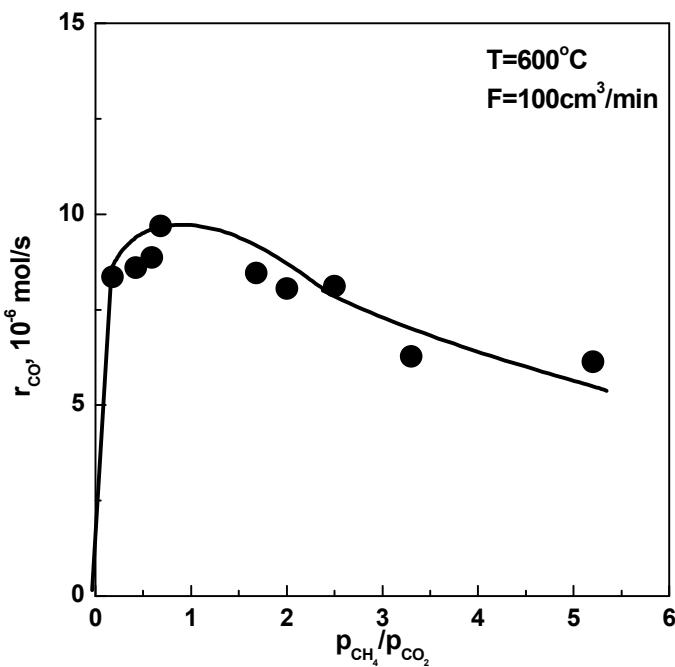
Μελετήθηκε αρχικά η καταλυτική συμπεριφορά (δηλ. σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος) του κεραμομεταλλικού (cermet) ανοδικού ηλεκτροκαταλύτη Ni(Au)/GDC σε τροφοδοσίες προσομοιωμένου βιαερίου διαφόρων συνθέσεων, δηλαδή σε ποικίλους λόγους CH_4/CO_2 . Στα Σχήματα II.26 και II.27 συνοψίζονται κάποια βασικά στοιχεία από τα κινητικά πειράματα της αναμόρφωσης του μεθανίου με CO_2 που προέκυψαν για την κυψελίδα που κατασκευάστηκε. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα II.26 παρουσιάζεται ο ρυθμός κατανάλωσης του CH_4 και στο Σχήμα II.27 ο ρυθμός παραγωγής του CO , καθώς μεταβάλλεται η σύσταση της τροφοδοσίας, δηλαδή ο λόγος CH_4/CO_2 . Όλα τα κινητικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν στην σταθερή θερμοκρασία των 600°C , ενώ η συνολική παροχή διατηρήθηκε σταθερή και ίση με $F=100\text{cm}^3/\text{min}$. Ας σημειωθεί εδώ ότι οι μερικές πιέσεις των CH_4 και CO_2 που χρησιμοποιήθηκαν ήταν υψηλές, της τάξης των 25-75%, ανάλογα με την τιμή του λόγου CH_4/CO_2 . Δηλαδή δεν χρησιμοποιήθηκε He για αραίωση. Οι μετατροπές των CH_4 και CO_2 κυμάνθηκαν κάτω από αυτές τις συνθήκες στα επίπεδα των ~8-20%. Τέτοιες συνθήκες πιθανόν να ευνοούν την εμφάνιση φαινομένων αντίστασης στην μεταφορά μάζας και ως εκ τούτου οι κινητικές μας μετρήσεις να μην αντιστοιχούν σε

απολύτως καθαρά αποτελέσματα εγγενούς καταλυτικού ρυθμού. Ωστόσο, η επιλογή έγινε σκόπιμα, καθόσον στην πράξη και υπό συνθήκες τροφοδοσίας πραγματικών βιοαερίων οι συνθήκες θα είναι παρόμοιες με αυτές που μελετήσαμε.

Από τα Σχήματα II.26 και II.27 είναι φανερό ότι ο ρυθμός κατανάλωσης του CH_4 και ο ρυθμός παραγωγής του CO περνάνε από μία μέγιστη τιμή, καθώς μεταβάλλεται ο λόγος των μερικών πιέσεων των CH_4 και CO_2 , και η θέση του μέγιστου αντιστοιχεί σε σχεδόν ισομοριακή σύσταση βιοαερίου και στις δύο περιπτώσεις. Τα αποτελέσματα, δηλαδή, της μελέτης του κελιού ενδιάμεσων θερμοκρασιών υπό συνθήκες ανοικτού κυκλώματος (Σχήματα II.26 και II.27) δείχνουν καθαρά ότι ο ρυθμός της αντίδρασης εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του CO_2 μεγιστοποιείται σε ισομοριακή αναλογία τροφοδοσίας CH_4/CO_2 , όπως ακριβώς παρατηρήθηκε και στην περίπτωση της κυψελίδας υψηλών θερμοκρασιών, με διαφορετική άνοδο από Ni/YSZ. Αυτή η παρατήρηση ουσιαστικά οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η αντίδραση εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου ακολουθεί και σε αυτή την περίπτωση μια τυπική συμπεριφορά Langmuir-Hinshelwood, αφού ο μηχανισμός της αντίδρασης αναμόρφωσης παραμένει ανεπηρέαστος από την αλλαγή του φορέα σε GDC και από την επιπλέον προσθήκη Au, παρά το γεγονός ότι πιθανόν η CeO_2 μπορεί να ενισχύει την καταλυόμενη από Ni ξηρή αναμόρφωση του μεθανίου [52-54], (ήτοι, μια τέτοια πιθανή ενίσχυση δεν επηρεάζει τον μηχανισμό της αντίδρασης, αλλά την δραστικότητα των ενεργών κέντρων του Ni).



Σχήμα II.26: Επίδραση του λόγου των μερικών πιέσεων του CH_4 και του CO_2 ($P_{\text{CH}_4}/P_{\text{CO}_2}$) στον ρυθμό κατανάλωσης του CH_4 κατά την αντίδραση της εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης με χρήση ηλεκτροκαταλύτη $\text{Ni(Au)}/\text{GDC}$. Συνθήκες: $T=600^\circ\text{C}$, $F=100\text{cm}^3/\text{min}$.



Σχήμα ΙΙ.27: Επίδραση του λόγου των μερικών πιέσεων του CH_4 και του CO_2 (P_{CH_4}/P_{CO_2}) στον ρυθμό παραγωγής του CO κατά την αντίδραση της εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης με χρήση ηλεκτροκαταλύτη $Ni(Au)/GDC$. Συνθήκες: $T=600^\circ C$, $F=100\text{cm}^3/\text{min}$.

Η μεγιστοποίηση του ρυθμού της αντίδρασης ξηρής αναμόρφωσης πάνω στην άνοδο σε τροφοδοσία βιοαερίου ισομοριακής σύστασης έχει ως αποτέλεσμα και την μεγιστοποίηση των συγκεντρώσεων των H_2 και CO στο ανοδικό τμήμα του κελιού, δηλαδή η αντίδραση της καταλυτικής αναμόρφωσης, η οποία λαμβάνει χώρα σε ολόκληρη την επιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου, παρέχει τις μέγιστες συγκεντρώσεις H_2 και CO στην άνοδο υπό αυτές τις συνθήκες. Εφόσον οι αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου (ΙΙ.2) και (ΙΙ.3), της ηλεκτρο-οξείδωσης των H_2 και CO από O^{2-} , οι οποίες λαμβάνουν χώρα στην τριφασική περιοχή επαφής, σχετίζονται με την ηλεκτρική ενέργεια που παράγεται στο κελί, υψηλές συγκεντρώσεις των προϊόντων H_2 και CO αναμένεται να έχουν επωφελείς επιδράσεις στους ρυθμούς αυτών των ηλεκτροχημικών βημάτων και κατ' επέκταση και στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Αλλά, ακόμη και αν θεωρήσουμε ότι η αντίδραση διέρχεται από έναν μηχανισμό κατά τον οποίον προηγείται ένα στοιχειώδες βήμα δημιουργίας ενεργού $C_{(ads)}$ στην επιφάνεια, μεγιστοποίηση του ρυθμού αναμόρφωσης σημαίνει μέγιστη ταχύτητα και στο εν λόγω βήμα. Εάν ακολούθως υπό συνθήκες κλειστού κυκλώματος (ήτοι παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας) θεωρήσουμε ότι συνεισφέρει στην ισχύ του κελιού και κάποια ηλεκτροχημική αντίδραση της μορφής:



ή



τότε και σε αυτή την περίπτωση αναμένεται μεγιστοποίηση της ισχύος του κελιού στο μέγιστο του ρυθμού της ετεροκαταλυτικής αντίδρασης αναμόρφωσης. Αυτό το γεγονός επεξηγεί και τον λόγο που επιλέχτηκε ισομοριακή αναλογία τροφοδοσίας CH₄/CO₂ για την μελέτη της λειτουργίας της κυψελίδας υπό συνθήκες παραγωγής ενέργειας, όπως φαίνεται ακριβώς παρακάτω.

II.6.3.2. Ηλεκτροκαταλυτική συμπεριφορά του SOFC ενδιάμεσων T (συνθήκες κλειστού κυκλώματος)

Τα ηλεκτροκαταλυτικά πειράματα που αφορούν στην συμπεριφορά της κυψελίδας ενδιάμεσων θερμοκρασιών τροφοδοτούμενης με προσομοιωμένο βιοαέριο σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή τροφοδοσία ισομοριακής αναλογίας CH₄/CO₂ (50%CH₄:50%CO₂) και σε δύο ενδιάμεσες θερμοκρασίες, στους 600°C και 640°C. Η συνολική παροχή και στις δύο μελετώμενες θερμοκρασίες διατηρήθηκε σταθερή και ίση με F=20cm³/min.

Τα αποτελέσματα που πρόεκυψαν από την λειτουργία της κυψελίδας σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος παραθέτονται καταρχήν στους Πίνακες II.5 και II.6 και παρουσιάζονται σε επιλεγμένα διαγράμματα, όπως: P_{CH₄} vs I (Σχήμα II.28), P_{CO} vs I (Σχήμα II.29) και τυπικά διαγράμματα Τάσης-Έντασης (Σχήμα II.30) και παραγόμενης Ισχύος-Έντασης (Σχήμα II.31). Στο Σχήμα II.28 μπορούμε να δούμε τη μεταβολή της μερικής πίεσης του CH₄ και στο Σχήμα II.29 τη μεταβολή της μερικής πίεσης του CO, καθώς μεταβάλλεται η ένταση του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα για τις δύο εξεταζόμενες θερμοκρασίες. Στο Σχήμα II.30 παρουσιάζεται η συμπεριφορά της τάσης του κελιού αυξανόμενης της έντασης του ρεύματος που το διαρρέει και στο Σχήμα II.31 εμφανίζεται η πυκνότητα της παραγόμενη ηλεκτρικής ισχύος του κελιού αυξανόμενης της έντασης του ρεύματος, στις εξεταζόμενες περιπτώσεις των δύο διαφορετικών θερμοκρασιών.

Πίνακας II.5

Αποτελέσματα της λειτουργίας της κυψελίδας βιοαερίου ενδιάμεσων θερμοκρασιών σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος υπό τροφοδοσία ισομοριακής σύστασης βιοαερίου (CH₄ⁱⁿ/CO₂ⁱⁿ=1/1), F=20cm³/min, T=600°C.

A/A	P _{CH₄} ^{out} (%)	P _{CO₂} ^{out} (%)	P _{CO} ^{out} (%)	I (mA/cm ²)	V (mV)	P (mW/cm ²)
1	35.356	39.072	15.905	126.00	176	22.176
2	36.024	38.625	17.870	93.60	375	29.427

3	35.274	37.987	18.501	66.50	502	33.383
4	35.742	37.799	18.601	51.00	577	35.100
5	36.872	37.624	17.223	32.80	695	22.796
6				24.00	747	17.928
7	36.114	37.282	18.114	18.90	778	14.704
8				15.60	799	12.464
9				13.30	813	10.813
10				10.30	831	8.5593
11				8.40	844	7.0896
12				4.30	867	3.7281
13				2.90	876	2.5404
14				1.40	884	1.2376
15				0.812	888	0.7211
16				0.427	890	0.3800
17				0.289	892	0.2578
18				0.176	892	0.1570
19				0.126	893	0.1125
20				0.089	893	0.0795
21				0.029	894	0.0259
22	36.703	37.464	19.076	0	895	0

Πίνακας ΙΙ.6

Αποτελέσματα της λειτουργίας της κυψελίδας βιοαερίου ενδιάμεσων θερμοκρασιών σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος υπό τροφοδοσία ισομοριακής σύστασης βιοαερίου ($CH_4^{in}/CO_2^{in}=1/1$). $F=20\text{cm}^3/\text{min}$, $T=640^\circ\text{C}$.

A/A	$P_{CH_4}^{out}$ (%)	$P_{CO_2}^{out}$ (%)	P_{CO}^{out} (%)	I (mA/cm ²)	V (mV)	P (mW/cm ²)
1	30.630	34.674	17.381	187.40	264	49.474
2	32.917	36.798	18.119	134.10	436	58.468
3	31.666	34.603	18.794	117.20	491	57.545
4	32.008	34.299	17.674	98.60	551	54.329
5	32.486	34.180	18.696	60.00	680	40.800
6	34.368	36.346	18.210	35.80	760	27.208
7				25.50	797	20.324
8	34.261	36.668	19.126	19.80	816	16.157
9				16.20	828	13.414
10				13.70	836	11.453
11				11.80	842	9.9356
12	33.668	34.966	19.360	10.40	847	8.8088

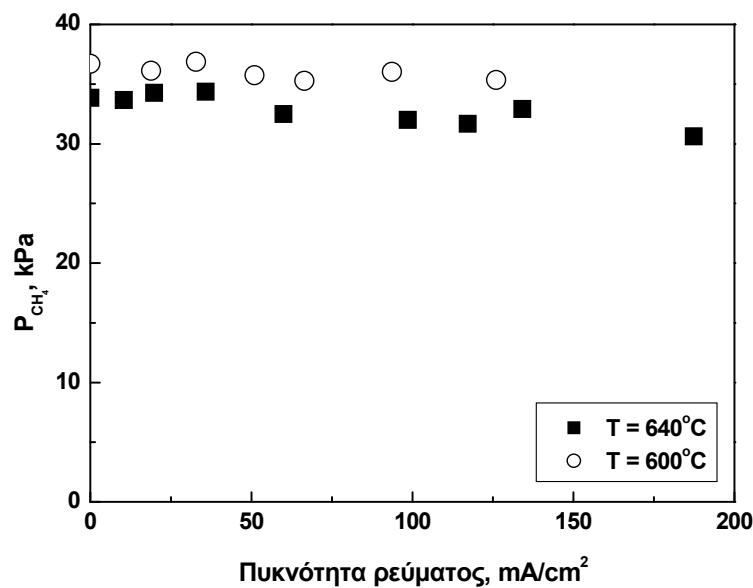
13				8.40	853	7.1652
14				4.30	867	3.7281
15				2.90	871	2.5259
16				2.10	873	1.8333
17				1.20	876	1.0512
18				0.40	878	0.3512
19				0.20	879	0.1758
20				0.09	880	0.0792
21				0.01	880	0.0088
22	33.843	34.676	19.306	0	880	0

Στο διάγραμμα του Σχήματος II.28 φαίνεται ότι η μερική πίεση του CH₄ διατηρείται ουσιαστικά σταθερή με το ρεύμα που διαρρέει την κυψελίδα στις δύο εξεταζόμενες θερμοκρασίες κατά την εσωτερική ξηρή αναμόρφωση του CH₄ υπό τροφοδοσία ισομοριακής σύστασης βιοαερίου. Βλέπουμε ότι μεγαλύτερες μερικές πιέσεις CH₄ εμφανίζονται στην περίπτωση που επιβάλλεται η θερμοκρασία των 600°C και άρα συμπεραίνεται ότι μεγαλύτερη κατανάλωση CH₄ πραγματοποιείται όταν η ξηρή αναμόρφωση λαμβάνει χώρα στους 640°C. Στο διάγραμμα του Σχήματος II.29 παρατηρείται ότι και η μερική πίεση του παραγόμενου CO παραμένει σταθερή καθώς μεταβάλλεται το ρεύμα που διαρρέει το κελί και στις δύο θερμοκρασίες και άρα δεν επηρεάζεται σημαντικά η κινητική της αντίδρασης. Μεγαλύτερες μερικές πιέσεις CO και άρα και μεγαλύτερη παραγωγή CO εμφανίζονται στην περίπτωση των 640°C, ειδικά σε τιμές πυκνότητας ρεύματος <50mA/cm² και >100mA/cm². Γενικά, η επίδραση της θερμοκρασίας στις μερικές πιέσεις των CH₄ και CO είναι φανερή και το κελί εμφανίζεται να λειτουργεί καλύτερα στην υψηλότερη θερμοκρασία των 640°C.

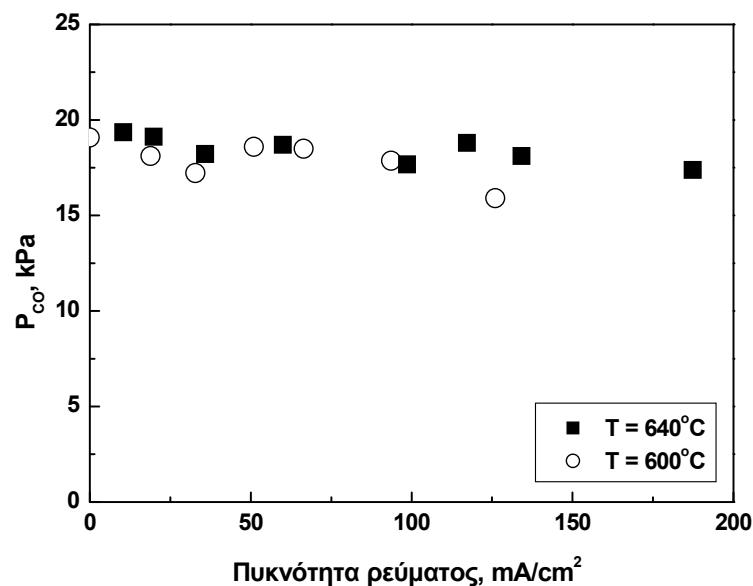
Στο Σχήμα II.30 φαίνεται χαρακτηριστικά ότι το δυναμικό του κελιού αλλάζει γραμμικά με την ένταση του ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα και αυτό υποδηλώνει ότι η μόνη πηγή υπέρτασης στο κελί είναι η ωμική υπέρταση. Οι κλίσεις των γραμμών τάσης-έντασης περικλείουν την εσωτερική ωμική αντίσταση του κελιού ($R_{int} = R_i + R_{an} + R_{cath}$, Σχέση II.4), σημαντικό τμήμα της οποίας οφείλεται κυρίως στην αντίσταση μεταφοράς O²⁻ που παρουσιάζει ο σχετικά μεγάλου πάχους (1.1mm) στερεός ηλεκτρολύτης GDC. Παράλληλα, η απουσία των φαινομένων υπέρτασης ενεργοποίησης και υπέρτασης συγκέντρωσης, που ως γνωστόν υποβαθμίζουν την τάση του κελιού και περιορίζουν τις δυνατότητές του, που παρατηρείται στην παρούσα απευθείας τροφοδοτούμενη με βιοαέριο κυψελίδα καυσίμου, καθιστά την αναπτυγμένη κυψελίδα πολλά υποσχόμενη. 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 χρησιμοποιήθηκαν στην κατασκευή του κελιού στο θερμοκρασιακό διάστημα που εξετάστηκε. 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 πυκνότητα παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά μέσω απλών διαδικασιών και συγκεκριμένα με μείωση του πάχους του στερεού ηλεκτρολύτη ή με κάποια περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας του κελιού. Και οι δυο αυτοί τρόποι βελτίωσης οδηγούν στην μείωση της ωμικής αντίστασης του κελιού.

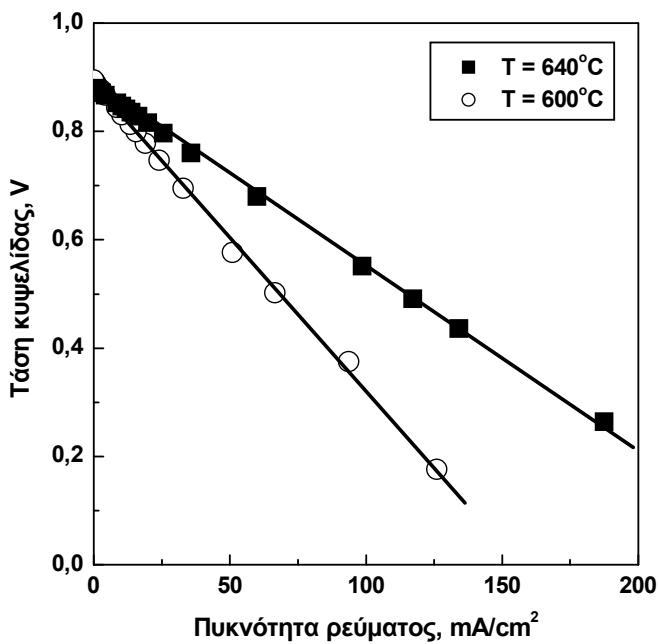
Από το διάγραμμα του Σχήματος II.31 φαίνεται (όπως είναι και αναμενόμενο) ότι η μέγιστη παραγόμενη πυκνότητα ηλεκτρικής ισχύος παρουσιάζεται στην περίπτωση λειτουργίας του κελιού στους 640°C . Στους 640°C επιτυγχάνεται παραγόμενη ισχύς της τάξης των $\sim 60\text{mW/cm}^2$ και στους 600°C της τάξης των $\sim 37\text{mW/cm}^2$. Αυτό ενισχύει και την παρατήρηση ότι η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να συμβάλλει σημαντικά στην βελτίωση της λειτουργίας και απόδοσης του συγκεκριμένου κελιού. Η παραγόμενη ισχύς των $\sim 60\text{mW/cm}^2$ που επιτυγχάνεται είναι πολύ ενθαρρυντική αν ληφθεί υπόψη το σχετικά μεγάλο πάχος (1.1mm) του τοιχώματος του στερεού ηλεκτρολύτη GDC. Αυτή η τιμή της απόδοσης της ηλεκτρικής ισχύος μπορεί να συγκριθεί ευνοϊκά με τιμές παραγόμενης ισχύος της τάξης των $\sim 90\text{mW/cm}^2$ ή και μεγαλύτερες που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία για κελιά υπό συνθήκες λειτουργίας σε παρόμοιες θερμοκρασίες με πολύ μικρότερο όμως πάχος στερεού ηλεκτρολύτη και σε τροφοδοσία H_2 . Συγκεκριμένα, οι Livermore et al. [43] μελέτησαν ένα κελί καυσίμου με στερεό ηλεκτρολύτη GDC, αρκετά μικρού πάχους της τάξης των $280\mu\text{m}$, με NiO/GDC cermet άνοδο και περοβισκίτη LSCF ως κάθοδο, σε θερμοκρασιακό διάστημα $500\text{-}650^{\circ}\text{C}$ και υπό τροφοδοσία $10\%\text{H}_2/\text{N}_2$ και παρατήρησαν μέγιστη πυκνότητα παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος ίσης με $\sim 90\text{mW/cm}^2$. Επίσης, οι Baron et al. [55] μελέτησαν ένα κελί στερεού ηλεκτρολύτη GDC πάχους της τάξης των $550\mu\text{m}$, με άνοδο Ni/GDC και κάθοδο LSCF/GDC σε θερμοκρασία 650°C και υπό τροφοδοσία $50\%\text{H}_2/\text{N}_2+2.3\%\text{H}_2\text{O}$ και επέτυχαν πυκνότητα παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος της τάξης των $\sim 99\text{mW/cm}^2$, ενώ ανέπτυξαν και ένα μοντέλο σύμφωνα με το οποίο προβλέπουν ότι αν το πάχος του ηλεκτρολύτη μειωθεί στα $20\mu\text{m}$ θα μπορέσει να επιτευχθεί παραγόμενη ισχύς της τάξης των $\sim 170\text{mW/cm}^2$.



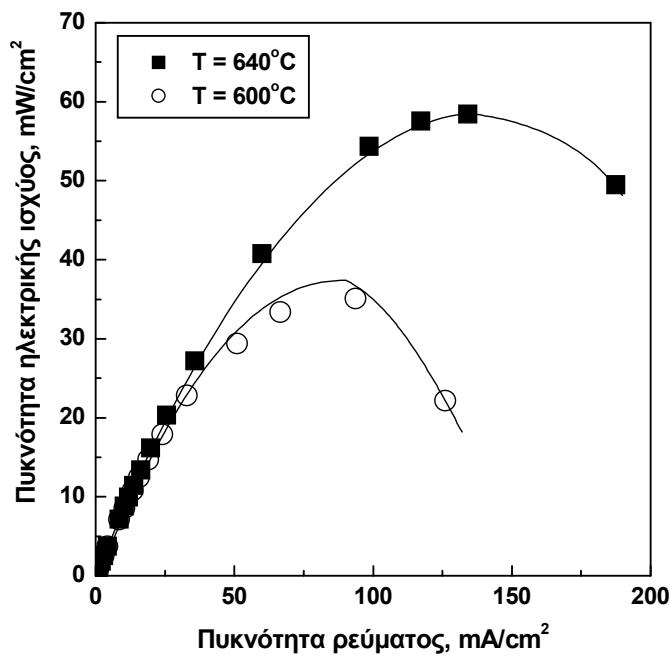
Σχήμα ΙΙ.28: Μεταβολή της μερικής πίεσης του CH_4 καθώς μεταβάλλεται η ένταση των ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες: $T=600^\circ\text{C}$ και $T=640^\circ\text{C}$. Συνθήκες: $CH_4/CO_2=1/1$, $F=20\text{cm}^3/\text{min}$.



Σχήμα ΙΙ.29: Μεταβολή της μερικής πίεσης του CO καθώς μεταβάλλεται η ένταση των ρεύματος που διαρρέει την κυψελίδα καυσίμου βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες: $T=600^\circ\text{C}$ και $T=640^\circ\text{C}$. Συνθήκες: $CH_4/CO_2=1/1$, $F=20\text{cm}^3/\text{min}$.



Σχήμα II.30: Συμπεριφορά Τάσης-Εντασης της κυψελίδας καυσίμου βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες: $T=600^{\circ}\text{C}$ και $T=640^{\circ}\text{C}$. Συνθήκες: $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1/1$, $F=20\text{cm}^3/\text{min}$.



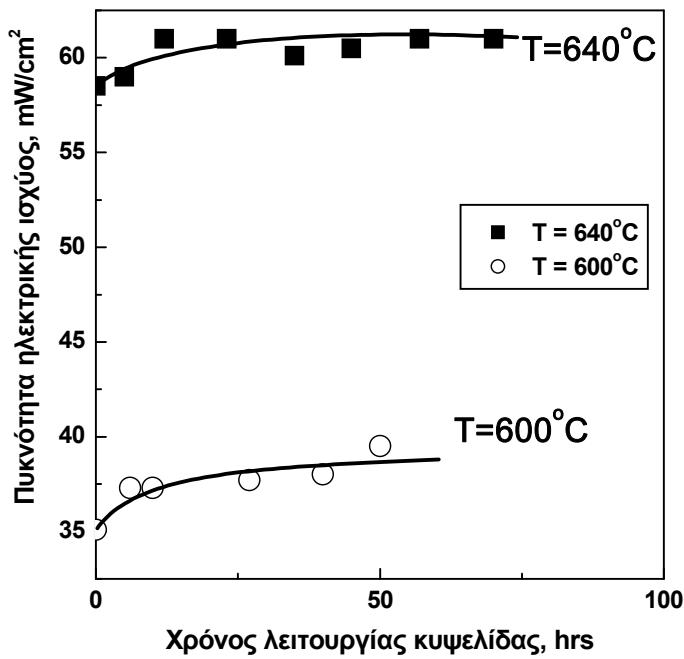
Σχήμα II.31: Συμπεριφορά Ισχύος-Εντασης της κυψελίδας καυσίμου βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες: $T=600^{\circ}\text{C}$ και $T=640^{\circ}\text{C}$. Συνθήκες: $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1/1$, $F=20\text{cm}^3/\text{min}$.

II.6.3.3. Μελέτη της σταθερότητας της κυψελίδας σε παρατεταμένη λειτουργία

Στην κυψελίδα καυσίμου ενδιάμεσων θερμοκρασιών πραγματοποιήθηκαν και πειράματα ‘χρόνου ζωής’ κάτω από συνθήκες αντίδρασης, ώστε να μελετηθεί η σταθερότητα λειτουργίας του κελιού και η αντοχή του ανοδικού ηλεκτροδίου Ni(Au)/GDC στο φαινόμενο εναπόθεσης άνθρακα. Έτσι, λειτουργήσαμε αδιάκοπα την κυψελίδα στο μέγιστο της απόδοσης ισχύος της και για τις δύο διαφορετικές εξεταζόμενες θερμοκρασίες για χρονικό διάστημα ~3 ημερών. Στο Σχήμα II.32 παρουσιάζεται η μεταβολή της πυκνότητας ισχύος ως προς τον χρόνο λειτουργίας της κυψελίδας στις δύο διαφορετικές θερμοκρασίες. Η σταθερότητα της απόδοσης της κυψελίδας σε ισχύ είναι φανερή (Σχήμα II.32), που υποδεικνύει ότι δεν υφίσταται συσσωρευτική εναπόθεση γραφιτικού άνθρακα ή αν υφίσταται αυτή είναι εξαιρετικά αργή διαδικασία. Δεν μπορεί βέβαια να αποκλειστεί η πιθανότητα εναπόθεσης άνθρακα άλλης μορφής (καρβιδικού ή ροφημένου), ο οποίος όμως δεν εμφανίζει συσσωρευτική τάση (αντιδρά).

Στην συγκεκριμένη κυψελίδα μετά την διακοπή της λειτουργίας της παρουσιάστηκε ένα ορατό με γυμνό οφθαλμό ‘μαυρισμα’ της ανόδου που πιθανόν οφειλόταν στην εναπόθεση άνθρακα στο ανοδικό ηλεκτρόδιο. Παρόλα αυτά η εναπόθεση αυτή δεν έδειξε να δυσχεραίνει την λειτουργία και την απόδοση του κελιού. Αν και δεν πραγματοποιήθηκε ανάλυση για τον άνθρακα που εναποτέθηκε στο ανοδικό ηλεκτρόδιο Ni(Au)/GDC ώστε να εξακριβωθεί το είδος του σχηματισμένου άνθρακα, τα πειράματα σταθερότητας δείχνουν καθαρά ότι αυτή η εναπόθεση άνθρακα δεν προκάλεσε καμία έκπτωση στην απόδοση της κυψελίδας για μακρύ χρονικό διάστημα (~3ημέρες) λειτουργίας. Αυτό ουσιαστικά υποδεικνύει ότι πιθανή εναπόθεση άνθρακα δεν αποτελεί σημαντικό παράγοντα στον καθορισμό της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς και απόδοσης ενός κελιού κάτω από συνθήκες κλειστού κυκλώματος. Θα πρέπει να παίζει σημαντικό ρόλο το είδος του άνθρακα που εναποτίθεται και η τάση του για προσθετική εναπόθεση (συσσώρευση). Στην συγκεκριμένη κυψελίδα φαίνεται να μην υπάρχει προσθετική εναπόθεση άνθρακα, αφού είναι πιθανό κάτω από συνθήκες κλειστού κυκλώματος να λαμβάνει χώρα στην άνοδο ηλεκτρο-οξείδωση του άνθρακα μέσω των αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου $C(s) + O^{2-} \rightarrow CO + 2e^-$ (II.5) και $C(s) + 2O^{2-} \rightarrow CO_2 + 4e^-$ (II.6) οι οποίες εμποδίζουν την συσσώρευσή του, συμβάλλοντας παράλληλα και στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε παραλληλία με τις αντιδράσεις II.2 και II.3. Παρατηρείται, δηλαδή, μια όμοια «αυτοπροστασία» της κυψελίδας, όπως αυτή που παρατηρήθηκε και στην περίπτωση της κυψελίδας υψηλών θερμοκρασιών.

Παρόλο που δεν εμφανίστηκε κανένα πρόβλημα στην λειτουργία του κελιού με την εμφάνιση μικρής ποσότητας άνθρακα, πρέπει να σημειωθεί ότι αυτή η εναπόθεση μπορεί να δημιουργήσει πρόβλημα στην αντοχή και συνοχή-συγκόλληση του ανοδικού ηλεκτροδίου με τον ηλεκτρολύτη σε μηχανικές καταπονήσεις. Πράγματι, επιπρόσθετα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με χρήση ηλεκτροδίων που είχαν προσβληθεί από άνθρακα έδειξαν ότι προσβάλλεται η σύμφυσή τους με τον στερεό ηλεκτρολύτη, καθόσον τα φιλμ αυτά μπορούσαν εύκολα να αποκολληθούν από το υπόστρωμα του GDC με απλό ξύσμα.



Σχήμα II.32: Μεταβολή της πυκνότητας ισχύος ως προς τον χρόνο λειτουργίας της κυψελίδας καυσίμου βιοαερίου ενδιάμεσης θερμοκρασίας κάτω από συνθήκες εσωτερικής ξηρής αναμόρφωσης σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες: $T=600^{\circ}\text{C}$ και $T=640^{\circ}\text{C}$. Συνθήκες: $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1/1$, $F=20\text{cm}^3/\text{min}$.

II.6.4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η κυψελίδα καυσίμου ενδιάμεσης θερμοκρασίας με στερεό ηλεκτρολύτη GDC και κεραμομεταλλική άνοδο Ni(Au)/GDC που αναπτύχθηκε επέδειξε ικανοποιητική συμπεριφορά η οποία υπόκειται σε περαιτέρω βελτιώσεις. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τέτοιου τύπου κελιά καυσίμου μπορούν επιτυχώς να κάνουν απευθείας χρήση βιοαερίου οποιασδήποτε ποιότητας και να οδηγήσουν στην απευθείας παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η τροφοδοσία ισομοριακής σύστασης CH_4/CO_2 εμφανίζεται να μεγιστοποιεί τον ρυθμό της αντιδρασης ξηρής αναμόρφωσης του μεθανίου, αλλά και τα χαρακτηριστικά της εξόδου του κελιού κάτω από συνθήκες λειτουργίας παραγωγής ενέργειας (ήτοι, παραγόμενη ηλεκτρική ισχύ). Επίσης, η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να συμβάλλει σημαντικά στην βελτίωση της λειτουργίας και απόδοσης του κελιού. Η τιμή της ηλεκτρικής ισχύος που επιτεύχθηκε, της τάξης των $\sim 60\text{mW/cm}^2$, είναι ικανοποιητική και βρίσκεται σε πολύ καλό επίπεδο συγκρινόμενη με άλλα βιβλιογραφικά αποτελέσματα. Επίσης, η κυψελίδα εμφάνισε ικανοποιητική και σταθερή, για εύλογο χρονικό διάστημα, λειτουργία και στις δύο εξεταζόμενες ενδιάμεσες θερμοκρασίες. Μια παρατηρούμενη με γυμνό οφθαλμό εναπόθεση άνθρακα πάνω στην άνοδο φαίνεται να μην υποβαθμίζει τα χαρακτηριστικά του κελιού, όταν αυτό λειτουργεί υπό συνθήκες

παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (κλειστού κυκλώματος). Ωστόσο, ένα πρόβλημα που σχετίζεται με τον σχηματισμό άνθρακα είναι η μείωση της αντοχής του ανοδικού ηλεκτροδίου σε πιθανές μηχανικές καταπονήσεις. Αυτό θα μπορούσε ίσως να αντιμετωπιστεί βελτιστοποιώντας το ανοδικό ηλεκτρόδιο, ώστε να εμποδίζεται πλήρως η εναπόθεση άνθρακα, είτε μέσω της ρύθμισης της προσθήκης Au, είτε βελτιστοποιώντας περαιτέρω τις διαδικασίες παρασκευής και προεπεξεργασίας της ανόδου. Επιπλέον, η συνολική παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια θα μπορούσε να αυξηθεί με χρήση ενός αρκετά λεπτότερου τοιχώματος στερεού ηλεκτρολύτη GDC, αρκεί μια τέτοια ενέργεια να μην είναι τέτοιου βαθμού ώστε να υποβαθμίσει σε επικίνδυνα σημεία την μηχανική αντοχή σε θραύση του στερεού ηλεκτρολύτη.

II.6.5. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΔΥΟ ΚΥΨΕΛΙΔΩΝ ΥΨΗΛΗΣ ΚΑΙ ΕΝΔΙΑΜΕΣΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Γενικά, τα αποτελέσματα που έχουν αποκομισθεί από τις πειραματικές σειρές που έχουν πραγματοποιηθεί κατά την μελέτη των δύο τύπων κυψελίδων καυσίμου είναι αρκετά σημαντικά και ενθαρρυντικά και μπορεί εύκολα να συμπεραθεί ότι είναι δυνατή η ανάπτυξη αυτών των καινοτόμων κελιών που να κάνουν αποτελεσματική την απευθείας χρήση του μίγματος CH_4+CO_2 για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Μελέτες της κυψελίδας καυσίμου ενδιάμεσης θερμοκρασίας, βασισμένη σε στερεό ηλεκτρολύτη GDC και άνοδο Ni(Au)/GDC καθώς και της κυψελίδας καυσίμου υψηλής θερμοκρασίας, βασισμένη σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ και άνοδο Ni/YSZ, έδειξαν ότι και οι δύο κυψελίδες μπορούν να λειτουργούν αποδοτικά σε απευθείας τροφοδότηση βιοαερίου ή και φυσικού αερίου εμπλουτισμένου με CO_2 παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια. Και οι δύο τύποι κυψελίδων λειτουργούν ικανοποιητικά και εμφανίζουν ελπιδοφόρα αποτελέσματα ακόμα και με χρήση τροφοδοσίας βιοαερίου χαμηλής ποιότητας (χαμηλή περιεκτικότητα σε μεθάνιο). Η λειτουργίας τους είναι σταθερή για μεγάλο χρονικό διάστημα, ενώ παρουσιάζει βέλτιστη συμπεριφορά στην περίπτωση τροφοδοσίας βιοαερίου ισομοριακής σύστασης. Η μέγιστη απόδοση σε ηλεκτρική ισχύ υπό τροφοδοσία $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1/1$ παρατηρήθηκε να είναι της τάξης των 60mW/cm^2 για το GDC-SOFC ενδιάμεσης θερμοκρασίας (640°C) και της τάξης των 52mW/cm^2 στο YSZ-SOFC υψηλής θερμοκρασίας (875°C). Θα ανέμενε κανείς στην υψηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας να επιτυγχάνεται και μεγαλύτερη απόδοση σε πυκνότητα παραγόμενης ηλεκτρικής ισχύος, αλλά αυτό δεν συμβαίνει στις μελετώμενες περιπτώσεις κυρίως λόγω της εμφάνισης μεγαλύτερης ωμικής αντίστασης και της υπέρτασης ενεργοποίησης στην υψηλής θερμοκρασίας κυψελίδα. Παράλληλα, όπως είναι γνωστό, η YSZ εμφανίζει χειρότερη ιονική αγωγμότητα σε σύγκριση με την GDC [44,56-59] και μπορεί και αυτό να συμβάλλει στην μεγαλύτερη ηλεκτρική ισχύ σε σημαντικά μικρότερες θερμοκρασίες.

Η GDC-κυψελίδα εμφανίζει κυρίως ωμική υπέρταση ως την μόνη αιτία απόκλισής της από την ιδανική τάση ανοικτού κυκλώματος. Αντίθετα, στην περίπτωση της YSZ-κυψελίδας υψηλής θερμοκρασίας η εμφανιζόμενη υπέρταση

είναι πιο σύνθετη και εμπεριέχει και υπέρταση ενεργοποίησης. Από αυτό μπορεί να προκύψει ότι εκ των πραγμάτων διαφορετικοί παράγοντες επηρεάζουν την ηλεκτροκινητική συμπεριφορά των χρησιμοποιημένων ηλεκτροδίων. Επιπλέον, το κελί υψηλής θερμοκρασίας μετά από παρατεταμένη λειτουργία δεν εμφάνισε καθόλου εναπόθεση άνθρακα και παρουσίασε μεγαλύτερη μηχανική αντοχή στο ανοδικό ηλεκτρόδιο από ότι το κελί ενδιάμεσης θερμοκρασίας, όπου ο σχηματισμός μικρής ποσότητας άνθρακα που παρατηρήθηκε μπορεί να μην επηρέασε τα λειτουργικά χαρακτηριστικά του, επηρέασε όμως την αντοχή και την σύμφυσή του με τον ηλεκτρολύτη.

Συγκρίνοντας τις δύο αναπτυγμένες κυψελίδες καυσίμου, δεν είναι πολύ εύκολο να καθοριστεί ποιά από τις δύο τελικά εμφανίζεται πιο αποτελεσματική κατά την αντίδραση της εσωτερικής αναμόρφωσης του βιοαερίου, αφού και οι δύο εμφανίζουν σχετικά καλή συμπεριφορά, ενώ τα προβλήματα-μειονεκτήματα που παρουσιάζονται θα μπορούσαν να ξεπεραστούν με σχετικά απλές και εύκολες διαδικασίες. Θα μπορούσε βέβαια κανείς να υποστηρίξει ότι θα έπρεπε να είναι καθαρή η προτίμηση στην κυψελίδα με ενδιάμεση θερμοκρασία λειτουργίας, αφού επιτυγχάνει υψηλότερη απόδοση ηλεκτρικής ισχύος και αφού υπάρχει γενικά μια τάση προτίμησης στα SOFCs χαμηλών θερμοκρασιών. Είναι γεγονός ότι όντως υπάρχουν πολλοί σημαντικοί λόγοι για την προτίμηση της ανάπτυξης και λειτουργίας κελιών καυσίμου σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες [40,42,46,47,59-62], αλλά δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι η αύξηση της μετατροπής του CH₄ στο αέριο σύνθεσης, H₂ και CO, ευνοείται περισσότερο σε σχετικά υψηλά θερμοκρασιακά διαστήματα, παρατήρηση που μπορεί να επιφέρει μια ισορροπία στην σύγκριση μεταξύ των δύο τύπων κυψελίδων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ.7:

Βιβλιογραφία Μέρους ΙΙ

Ελληνική Βιβλιογραφία

[Α] Κιούσης, Β., ‘Ανάπτυξη και ανάλυση πρωτότυπων κυψελίδων καυσίμου’, Ερευνητική εργασία για την απόκτηση μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης υπό την επίβλεψη του κ. Γεντεκάκη, Ι., Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2001.

Διεθνής Βιβλιογραφία

- [1] Yentekakis, I.V.; Neophytides, S.G.; Kaloyannis, A.C. and Vayenas, C.G., Proc. 3rd Int. Symp. on SOFCs, (S.C. Singhal and H. Iwahara, Eds.), Proc. Vol 93-94, The Electrochemical Soc., Inc., 1993, pp. 904-912.
- [2] Lamas, D.G.; Caneiro, A.; Niebieskikwiat, D.; Sanchez, R.D.; Garcia, D. and Alascio, B., ‘Transport and magnetic properties of nanocrystalline $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ powders synthesized by a nitrate–citrate gel-combustion process’, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 241, 2002, pp. 207-213.
- [3] Fraigi, L.; Lamas, D.G. and Walsoe de Reca, N.E., ‘Novel method to prepare nanocrystalline SnO_2 powders by a gel-combustion process’, NanoStructured Materials 11 No. 3, 1999, pp. 311-318.
- [4] Yuan, G.L.; Liu, J.-M.; Liu, Z.G.; Du, Y.W.; Chan, H.L.W. and Choy, C.L., ‘Preparation of nanosized $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ / $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ composites with enhanced low-field magnetoresistance’, Materials Chemistry and Physics 75, 2002, pp. 161-165.
- [5] Kameli, P.; Salamati, H.; Sudhakar Rao, G.V. and Ravazi, F.S., ‘The effect of La deficiency on structure and magnetic properties of $La_{0.9-x}Sr_{0.1}MnO_3$ ’, Journal of Magnetism and Materials 283, 2004, pp. 305-309.
- [6] Bell, R.J.; Millar, G.J. and Drennan, J., ‘Influence of synthesis route on the catalytic properties of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ’, Solid State Ionics 131, 2000, pp. 211-220.
- [7] Juarez, R.E.; Lamas, D.G.; Lascalea, G.E. and Walsoe de Reca, N.E., ‘Synthesis of nanocrystalline zirconia powders for TZP ceramics by a nitrate-citrate combustion route’, Journal of the European Ceramic Society 20, 2000, pp. 133-138.

- [8] Zhang, H.M.; Teraoka, Y. and Yamazoe, N., ‘Preparation of supported $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ catalysts by the citrate process’, *Applied Catalysis* 41, 1998, pp. 137-146.
- [9] Kharton, V.V.; Figueiredo, F.M.; Navarro, L.; Naumovich, E.N.; Kovalevsky, A.V.; Yaremchenko, A.; Viskup, A.P.; Carneiro, A.; Marques, F.M.B. and Frade, J.R., ‘Ceria-based materials for solid oxide fuel cells’, *Journal of Materials Science* 36, 2001, pp. 1105-1117.
- [10] Kharton, V.V.; Marques, F.M.B. and Atkinson, A., ‘Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review’, *Solid State Ionics* 174, 2004, pp. 135-149.
- [11] Fergus, J.W., ‘Electrolytes for solid oxide fuel cells’, *Journal of Power Sources* 162, 2006, pp. 30-40.
- [12] Ainsley, C. and Gong, H., ‘Precision sintering of slip cast components’, *Journal of Materials Processing Technology* 95, 1999, pp. 201-209.
- [13] Hotta, Y., ‘Microstructural changes in sintered Al_2O_3 by acid treatment of compacts produced by slip casting in gypsum molds’, *Ceramics International* 28, 2002, pp. 593-599.
- [14] He, T.; Lu, Z.; Pei, L.; Huang, X.; Liu, Z. and Su, W., ‘Electrical properties of thin-walled 8 mol% yttria-stabilized zirconia electrolyte tubes prepared by an improved slip casting method’, *Journal of Alloys and Compounds* 333, 2002, pp. 231-236.
- [15] Garcia dos Santos, I.M.; Longo, E.; Varela, J.A. and Leite, E.R., ‘Sintering of tin oxide processed by slip casting’, *Journal of the European Ceramic Society* 20, 2000, pp. 2407-2413.
- [16] Li, X. and Li, Q., ‘YAG ceramic processed by slip casting via aqueous slurries’, *Ceramics International*, article in press, 2006.
- [17] Lindqvist, K.M. and Carlstrom, E., ‘Indirect solid freeform fabrication by binder assisted slip casting’, *Journal of the European Ceramic Society* 25, 2005, pp. 3539-3545.
- [18] Garcia dos Santos, I.M.; Moreira, R.C.M.; Leite, E.R.; Longo, E. and Varela, J.A., ‘Sintering of zirconia composites obtained by slip casting’, *Ceramics International* 27, 2001, pp. 283-289.
- [19] Moore, J.J. and Feng, H.J., ‘Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters’, *Progress in Materials Science* 39, 1995, pp. 243-273.
- [20] Moore, J.J. and Feng, H.J., ‘Combustion synthesis of advanced materials: Part II. Classification, applications and modelling’, *Progress in Materials Science* 39, 1995, pp. 275-316.
- [21] Ringuende, A.; Labrincha, J.A. and Frade, J.R., ‘A combustion synthesis method to obtain alternative cermet materials for SOFC anodes’, *Solid State Ionics* 141-142, 2001, pp. 549-557.
- [22] Epifani, M.; Melissano, E.; Pace, G. and Schioppa, M., ‘Precursors for the combustion synthesis of metal oxides from the sol-gel processing of metal complexes’, *Journal of the European Ceramic Society* 27, 2007, pp. 115-123.

- [23] Marinsek, M.; Zupan, K. and Maeek, J., ‘Ni–YSZ cermet anodes prepared by citrate/nitrate combustion synthesis’, *Journal of Power Sources* 106, 2002, pp. 178-188.
- [24] Hwang, C.C.; Huang, T.H.; Tsai, J.S.; Lin, C.S. and Peng, C.H., ‘Combustion synthesis of nanocrystalline ceria (CeO_2) powders by a dry route’, *Materials Science and Engineering B* 132, 2006, pp. 229-238.
- [25] Ringuede, A.; Bronine, D. and Fraude, J.R., ‘Assessment of Ni/YSZ anodes prepared by combustion synthesis’, *Solid State Ionics* 146, 2002, pp. 219-224.
- [26] Segadaes, A.M.; Morelli, M.R. and Kiminami, R.G.A., ‘Combustion Synthesis of Aluminium Titanate’, *Journal of the European Ceramic Society* 18, 1998, pp. 771-781.
- [27] Aruna, S.T.; Muthuraman, M. and Patil, K.C., ‘Synthesis and properties of Ni-YSZ cermet: anode material for solid oxide fuel cells’, *Solid State Ionics* 111, 1998, pp. 45-51.
- [28] Chung, D.Y. and Lee, E.H., ‘Microwave-induced combustion synthesis of $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$ powder and its characterization’, *Journal of Alloys and Compounds* 374, 2004, pp. 69-73.
- [29] Purohit, R.D.; Sharma, B.P.; Pillai, K.T. and Tyagi, A.K., ‘Ultrafine ceria powders via glycine-nitrate combustion’, *Materials Research Bulletin* 36, 2001, pp. 2711-2721.
- [30] Fu, Y.P. and Lin, C.H., ‘Preparation of Y_2O_3 -doped CeO_2 nanopowders by microwave-induced combustion process’, *Journal of Alloys and Compounds* 389, 2005, pp. 165-168.
- [31] Vayenas, C.G.; Bebelis, S.; Yentekakis, I.V. and Lintz, H.G., ‘Non-faradaic electrochemical modification of catalytic activity: A status report’, *Catalysis Today* 11, 1992, pp. 303-442.
- [32] Staniforth, J. and Kendall, K., ‘Biogas powering a small tubular solid oxide fuel cell’, *Journal of Power Sources* 71, 1998, pp. 275-277.
- [33] Staniforth, J. and Kendall, K., ‘Cannock landfill gas powering a small tubular solid oxide fuel cell - a case study’, *Journal of Power Sources* 86, 2000, pp. 401–403.
- [34] Triantafyllopoulos, N.C. and Neophytides, S.G., ‘Dissociative adsorption of CH_4 on NiAu/YSZ: The nature of adsorbed carbonaceous species and the inhibition of graphitic C formation’, *Journal of Catalysis* 239, 2006, pp. 187-199.
- [35] Triantafyllopoulos, N.C. and Neophytides, S.G., ‘The nature and binding strength of carbon adspecies formed during the equilibrium dissociative adsorption of CH_4 on Ni-YSZ cermet catalysts’, *Journal of Catalysis* 217, 2003, pp. 324-333.
- [36] Moon, D.J. and Ryu, J.W., ‘Electrocatalytic reforming of carbon dioxide by methane in SOFC system’, *Catalysis Today* 87, 2003, pp. 255-264.
- [37] Gunji, A.; Wen, C.; Otomo, J.; Kobayashi, T.; Ukai, K.; Mizutani, Y. and Takahashi, H., ‘Carbon deposition behaviour on Ni–SeSZ anodes for internal reforming solid oxide fuel cells’, *Journal of Power Sources* 131, 2004, pp. 285-288.
- [38] Charpentier, P; Fragnaud, P; Schleich, D.M.; Gehain E., ‘Preparation of thin film SOFCs working at reduced temperature’, *Solid State Ionics*, 135, 2000, 373-380.

- [39] Kim, W.H.; Song, H.S.; Moon, J. and Lee, H.W., ‘Intermediate temperature solid oxide fuel cell using (La,Sr)(Co,Fe)O₃-based cathodes’, Solid State Ionics 177, 2006, pp. 3211-3216.
- [40] Peng, R.; Xia, C.; Liu, X.; Peng, D. and Meng, G., ‘Intermediate-temperature SOFCs with thin Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9} films prepared by screen-printing’, Solid State Ionics 152-153, 2002, pp. 561-565.
- [41] Xia, C.; Rauch, W.; Chen, F. And Liu M., ‘Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ cathodes for low-temperature SOFCs’, Solid State Ionics 149, 2002, pp. 11-19.
- [42] Zhu, B.; Liu, X.; Zhou, P.; Yang, X.; Zhu, Z. and Zhu, W., ‘Innovative solid carbonate-ceria composite electrolyte fuel cells’, Electrochemistry Communications 3, 2001, pp. 566-571.
- [43] Livermore, S.J.A.; Cotton, J.W. and Ormerod, R.K., ‘Fuel reforming and electrical performance studies in intermediate temperature ceria-gadolinia-based SOFCs’, Journal of Power Sources 86, 2000, pp. 411-416.
- [44] Skinner, J. and Kilner, J.A., ‘Oxygen ion conductors’, Materials Today, Elsevier Science Ltd., 2003, pp. 30-37.
- [45] Murray, E.P.; Tsai T. and Barnett, S.A., ‘A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode’, Nature 400, 1999, pp. 649-651.
- [46] Steele, B.C.H., ‘Appraisal of Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2} electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C’, Solid State Ionics 129, 2000, pp. 95-110.
- [47] Reddy, K.R. and Karan, K., ‘Sinterability, mechanical, microstructural, and electrical properties of gadolinium-doped ceria electrolyte for low-temperature Solid Oxide Fuel Cells’, Journal of Electroceramics 15, 2005, pp. 45-56.
- [48] Hibino, T.; Hashimoto, A.; Yano, M.; Suzuki M. and Sano, M., ‘Ru-catalyzed anode materials for direct hydrocarbon SOFCs’, Electrochimica Acta 48, 2003, pp. 2531-2537.
- [49] Wang, S. and Lu, G.Q.M., ‘Role of CeO₂ in Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane’, Applied Catalysis B: Environmental 19, 1998, pp. 267-277.
- [50] Cameron, D.; Holliday, R. and Thompson, D., ‘Gold’s future role in fuel cell systems’, Journal of Power Sources 118, 2003, pp. 298-303.
- [51] Besenbacher, F.; Chorkendorff, I.; Clausen, B.S.; Hammer, B.; Molenbroek, A.M.; Norskov, J.K. and Stensgaard, I., ‘Design of a surface alloy catalyst for steam reforming’, Science 279, 1998, pp. 1913-1915.
- [52] Roh, H.S.; Potdar, H.S. and Jun, K.W., ‘Carbon dioxide reforming of methane over co-precipitated Ni-CeO₂, Ni-ZrO₂ and Ni-Ce-ZrO₂ catalysts’, Catalysis Today 93-95, 2004, pp. 39-44.
- [53] Wang, J.B.; Tai, Y.L.; Dow, W.P. and Huang, T.J., ‘Study of ceria-supported nickel catalyst and effect of yttria doping on carbon dioxide reforming of methane’, Applied Catalysis A: General 218, 2001, pp. 69-79.
- [54] Roh, H.S.; Potdar, H.S.; Jun, K.W.; Kim, J.W. and Oh, Y.S., ‘Carbon dioxide reforming of methane over Ni incorporated into Ce–ZrO₂ catalysts’, Applied Catalysis A: General 276, 2004, pp. 231-239.

- [55] Baron, S.; Brandon, N.; Atkinson, A.; Steele, B. and Rudkin, R., ‘The impact of wood-derived gasification gases on Ni-CGO anodes in intermediate temperature solid oxide fuel cells’, *Journal of Power Sources* 126, 2004, pp. 58-66.
- [56] Leah, R.T.; Brandon, N.P. and Aguiar, P., ‘Modelling of cells, stacks and systems based around metal-supported planar IT-SOFC cells with CGO electrolytes operating at 500–600°C’, *Journal of Power Sources* 145, 2005, pp. 336-352.
- [57] Kharton, V.V.; Marques, F.M.B. and Atkinson, A., ‘Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review’, *Solid State Ionics* 174, 2004, pp. 135-149.
- [58] Hui, S.R.; Roller, J.; Yick, S.; Zhang, X.; Deces-Petit, C.; Xie, Y.; Maric, R. and Ghosh, D., ‘A brief review of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes’, *Journal of Power Sources*, 2007, article in press.
- [59] Doshi, R.; Richards, V.L.; Carter, J.D; Wang, X. and Krumpelt, M., ‘Development of Solid-Oxide Fuel Cells That Operate at 500°C’, *Journal of The Electrochemical Society* 146 (4), 1999, pp. 1273-1278.
- [60] Wang, F.Y.; Chen, S.; Wang, Q.; Yu, S. and Cheng, S., ‘Study on Gd and Mg co-doped ceria electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells’, *Catalysis Today* 97, 2004, pp. 189-194.
- [61] Yoo, Y., ‘Fabrication and characterization of thin film electrolytes deposited by RF magnetron sputtering for low temperature solid oxide fuel cells’, *Journal of Power Sources* 160, 2006, 202-206.
- [62] Weber, A. and Ivers-Tiffée, E., ‘Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications’, *Journal of Power Sources* 127, 2004, pp. 273-283.

ΜΕΡΟΣ ΙΙΙ
ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΚΑΛΙΟΥ ΣΤΟ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ
ΣΥΣΤΗΜΑ Ir/C₃H₆+NO+O₂ –
ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΩΘΗΣΗ (ΝΕΜCA)

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ.1:

Πειραματική διάταξη – Διάταξη αντιδραστήρα – Πειραματική διαδικασία

ΙΙΙ.1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο παρόν κεφάλαιο θα πραγματοποιηθεί η περιγραφή της πειραματικής διάταξης η οποία χρησιμοποιείται για την μελέτη της αντιδρασης $C_3H_6+NO+O_2$ σε ένα πλατύ εύρος θερμοκρασιών ($250 - 400^{\circ}C$) και συγκεντρώσεων οξυγόνου (0 - 5% O_2) πάνω σε τροποποιημένες με κάλιο επιφάνειες ιριδίου. Επίσης, θα παρουσιαστεί η διάταξη της μονάδας του αντιδραστήρα τύπου δισκίου, καθώς και η συνδεσμολογία, η διάταξη των ηλεκτροδίων. Τέλος, θα αναφερθεί και η βασική πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε πριν την απόκτηση των αποτελεσμάτων.

ΙΙΙ.1.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ – ΤΡΟΦΟΛΟΣΙΑ – ΟΡΓΑΝΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση της επιθυμητής πειραματικής μελέτης ακολουθεί σε γενικές γραμμές τις ίδιες αρχές με αυτή που χρησιμοποιήθηκε και στην μελέτη των κυψελίδων καυσίμου και που ήδη παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο ΙΙ.4 του Μέρους ΙΙ (Σχήματα ΙΙ.13 και ΙΙ.14). Περιλαμβάνει, δηλαδή, και πάλι τη μονάδα τροφοδοσίας, τον αντιδραστήρα και την μονάδα ανάλυσης.

Η μονάδα της τροφοδοσίας αποτελείται από τις φιάλες των επιθυμητών αέριων υψηλής πίεσης (~200 bar). Τα αέρια αυτά είναι καθορισμένης σύστασης και έχουν προμηθευτεί και πιστοποιηθεί από τις εταιρείες Messer Hellas και Αεροσκόπιο Ελλάς Α.Ε.. Παράλληλα, στην μονάδα τροφοδοσίας εμπεριέχονται και ειδικά ρούμετρα μάζας (MKS-247), τα οποία κρίνονται απαραίτητα για την ρύθμιση των παροχών των αντιδρώντων, καθώς και την παρασκευή της επιθυμητής σύστασης του αντιδρώντος μίγματος το οποίο τροφοδοτεί τον μελετώμενο αντιδραστήρα. Τα κύρια αέρια αντιδραστήρια που απαιτούνται για τις συγκεκριμένες πειραματικές ανάγκες είναι τα ακόλουθα:

- προπυλένιο, C_3H_6 (10% αραιωμένο σε He),
- μονοξείδιο του αζώτου, NO (7.83% αραιωμένο σε He),
- οξυγόνο, O_2 (20.7% αραιωμένο σε He),
- υδρογόνο, H_2 (20% αραιωμένο σε He), και
- καθαρό ήλιο, He (99.99%) ως αραιωτικό.

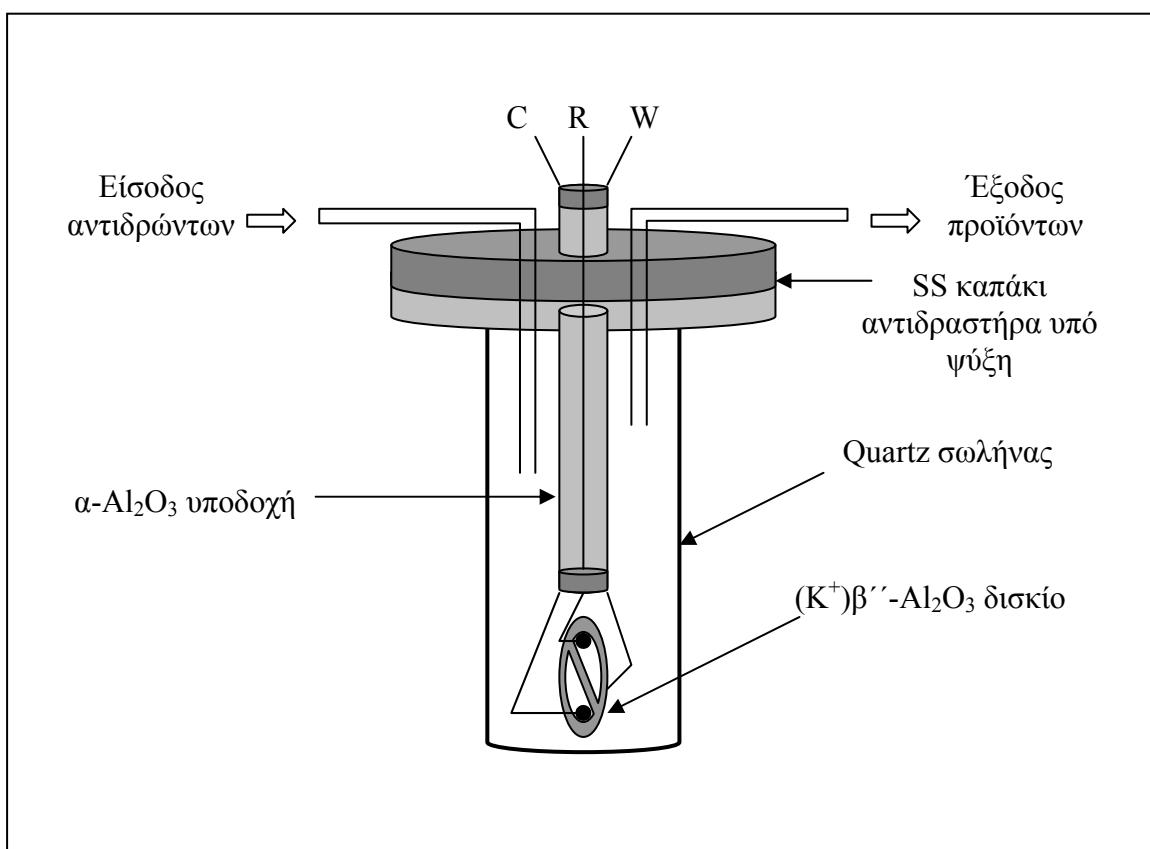
Η μονάδα της ανάλυσης που χρησιμοποιείται για την καταγραφή και ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων στην είσοδο και την έξοδο του αντιδραστήρα, αντίστοιχα, απαρτίζεται από έναν αναλυτή αερίων NOx (Thermo Environmental Instr., 42C) για την ανάλυση του NO και των $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$, και έναν αέριο χρωματογράφο (Shimadzu GC-14B) με χρήση ανιχνευτή TCD. Ο χρωματογραφικός διαχωρισμός των N_2 και O_2 εκπληρώθηκε σε μια στήλη Molecular Sieve 5A, ενώ τα CO_2 , N_2O και C_3H_6 αναλύθηκαν σε μια στήλη Porapak N. Και οι δύο στήλες λειτουργούσαν σε θερμοκρασία 80°C . Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε και ένας φασματογράφος μάζας (Pfeiffer-Vaccum, Omnistar Prisma) για την ταυτόχρονη και συνεχή καταγραφή των μαζών (amu): 28(N_2), 30(NO), 32(O_2), 42(C_3H_6), 44($\text{CO}_2 + \text{N}_2\text{O}$) και 46(NO_2). Επίσης, χρησιμοποιήθηκε ένας γαλβανοστάτης/ποτενσιοστάτης (G/P, AMEL μοντέλο 553) για την πραγματοποίηση των μετρήσεων του καταλυτικού ρυθμού κάτω από συνθήκες ποτενσιοστατικής (σταθερή κατάσταση) ή γαλβανοστατικής (δυναμικής απόκρισης) λειτουργίας. Ο γαλβανοστάτης/ποτενσιοστάτης επιτρέπει την εφαρμογή σταθερών ηλεκτρικών τάσεων ή ρευμάτων τα οποία οδηγούν στην μεταφορά ιόντων K^+ από ή προς την επιφάνεια του ιριδίου.

III.1.3. ΔΙΑΤΑΞΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

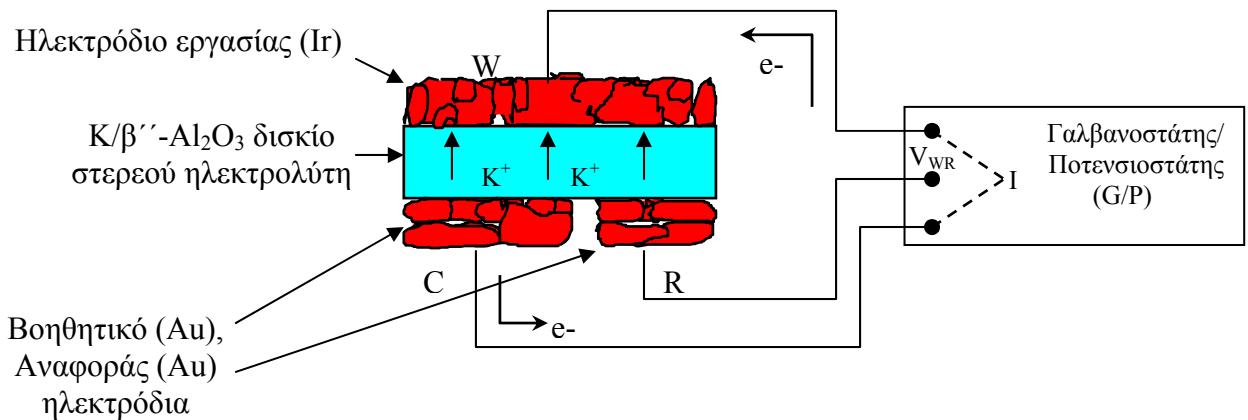
Για την συγκεκριμένη πειραματική μελέτη της αντίδρασης $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{NO} + \text{O}_2$ χρησιμοποιήθηκε η διάταξη του αντιδραστήρα ‘ενός δισκίου’ (single pellet), της οποίας η απεικόνιση παρουσιάζεται στο Σχήμα III.1. Ουσιαστικά το δισκίο του στερεού ηλεκτρολύτη, πάνω στο οποίο έχουν εναποτεθεί τα ηλεκτρόδια εργασίας, μέτρησης και αναφοράς, αιωρείται σε έναν σωληνωτό τύπου αντιδραστήρα από quartz, έτσι ώστε όλα τα ηλεκτρόδια να εκτίθενται στο αντιδρών αέριο μίγμα. Ο αντιδραστήρας αυτός παρουσιάζει όγκο ίσο με 25cm^3 και όλο το σύστημα συμπεριφέρεται σαν συνεχούς λειτουργίας πλήρης ανάμειξης (CSTR) αντιδραστήρας. Η ανοιχτή άκρη του σωλήνα quartz προσαρμόζεται σε ένα κατάλληλα κατασκευασμένο καπάκι από ανοξείδωτο χάλυβα που λειτουργεί ως κάλυμμα του αντιδραστήρα, ενώ μεγάλη προσοχή δίνεται στην αεροστεγή επαφή τους ώστε να μην παρατηρούνται διαρροές. Το καπάκι αυτό διαθέτει διατάξεις (οπές) για την εισαγωγή των αντιδρώντων και την απομάκρυνση των προϊόντων, ενώ επιτρέπει και την συνεχή ροή νερού ψύξης από μέσα του ώστε να μην αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες. Η θέρμανση του αντιδραστήρα πραγματοποιείται με χρήση κατάλληλου φούρνου, μέσα στον οποίο τοποθετείται όλο το σύστημα μέχρι το καπάκι του αντιδραστήρα, το οποίο παραμένει εκτός, και η ρύθμιση της θερμοκρασίας γίνεται με κατάλληλο ρυθμιστή. Ουσιαστικά, αυτή η διάταξη του αντιδραστήρα τύπου απλού δισκίου έχει εφαρμοστεί πολλάκις σε πολλές προηγούμενες μελέτες που αφορούν στην ηλεκτροχημική προώθηση [π.χ., 1-4].

Στην συγκεκριμένη εργασία για την μελέτη της αντίδρασης $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{NO} + \text{O}_2$ και για την εφαρμογή του σεναρίου της ελεγχόμενης απευθείας ηλεκτροχημικής προώθησης καταλυτών, χρησιμοποιείται στερεός ηλεκτρολύτης καλίου/ $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ σε

μορφή δισκίου, ο οποίος αποτελεί αγωγό ιόντων K^+ . Ο μελετώμενος καταλύτης είναι το Ir, ο οποίος αποτελεί και το ηλεκτρόδιο εργασίας και εναποτίθεται υπό μορφή πολυκρυσταλλικού λεπτού φίλμ στην μία πλευρά του δισκίου του ηλεκτρολύτη. Ως ηλεκτρόδια βοηθητικό και αναφοράς χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια από Au, τα οποία εναποτίθενται υπό μορφή λεπτού φίλμ στην αντίθετη πλευρά του δισκίου της β'' - Al_2O_3 από αυτήν που έχει τοποθετηθεί το καταλυτικό φίλμ του ιριδίου. Η εναπόθεση τόσο του καταλυτικού φίλμ Ir, όσο και των φίλμ των Au ηλεκτροδίων αναφοράς και μέτρησης πραγματοποιήθηκε με ψεκασμό με χρήση μαγνήτρου. Στο Σχήμα III.2 παρουσιάζεται η σχηματική απεικόνιση των ηλεκτροδίων και η συνδεσμολογία με το όργανο του γαλβανοστάτη-ποτενσιοστάτη.



Σχήμα III.1: Σχηματική απεικόνιση του καταλυτικού αντιδραστήρα απλού δισκίου.



Σχήμα III.2: Σχηματική απεικόνιση των ηλεκτροδίων πάνω στο δισκό του στερεού ηλεκτρολύτη και συνδεσμολογία με τον γαλβανοστάτη/ποτενσιοστάτη.

III.1.4. ΒΑΣΙΚΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΛΙΚΑΣΙΑ

Πριν την πραγματοποίηση των μετρήσεων, οι καταλύτες υποβλήθηκαν για μια μέρα σε λειτουργία υπό συνθήκες αέρα και για μια μέρα υπό τροφοδοσία ενός αντιδρώντος αέριου μίγματος, με σύσταση 2000ppmNO/2000ppmC₃H₆/5%O₂ στους 420°C, προκειμένου να εξασφαλιστεί μια σχετικά σταθερή λειτουργία, δηλαδή κρυσταλλική σταθεροποίηση του μετάλλου που προκύπτει από την αντίδραση ή την θερμική συμπύκνωση/σύντηξη. Μετά από αυτή την προεπεξεργασία, η πραγματική ενεργή επιφάνεια του φιλμ του ιριδίου προσδιορίστηκε με πειράματα θερμοπρογραμματιζόμενης αντίδρασης CO (TPR-temperature programming reaction) με την βοήθεια του φασματογράφου μάζας, μετά από ρόφηση του CO σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η επιφάνεια βρέθηκε ίση με 4.08×10^{-7} mole Ir ή ισοδύναμα με 186cm², και η τελευταία αυτή τιμή βασίστηκε σε μια επιφανειακή πυκνότητα των ατόμων Ir ίση με 1.3×10^{19} άτομα/m².

Για την μελέτη της αντίδρασης C₃H₆+NO+O₂ χρησιμοποιήθηκε στην τροφοδοσία η εξής σύσταση: 2000ppmNO/2000ppmC₃H₆/O₂ από 0-5%, μετά από επιπλέον αραιώσεις των αρχικών αερίων με ήλιο υψηλής καθαρότητας (99.999%). Το επιθυμητό αέριο μίγμα μεταφέρθηκε στον αντιδραστήρα με τα ροόμετρα μάζας υπό πίεση 1 bar και με συνολικό ρυθμό παροχής 140cm³/min.

Επίσης, μελετήθηκε υπό συνθήκες γαλβανοστατικής λειτουργίας το δυναμικό V_{WR} του καταλύτη με χρήση γαλβανοστάτη-ποτενσιοστάτη, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για να βαθμονομηθεί η κλίμακα της κάλυψης του καλίου για ένα εύρος συνθηκών. Ωστόσο τα περισσότερα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες σταθερής κατάστασης ποτενσιοστατικής λειτουργίας, ακολουθώντας την

επίδραση του εφαρμοζόμενου δυναμικού μεταξύ του καταλύτη και του ηλεκτροδίου αναφοράς (V_{WR}) στον ρυθμό της αντίδρασης. Τα αποτελέσματα που αποκομίσθηκαν και παρουσιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο, εκφράζονται υπό όρους συχνότητας αναστροφής (TOFi : μόρια του αντιδρώντος i που καταναλώθηκε ή του προϊόντος i που παράχθηκε ανά ενεργή θέση επιφάνειας Ir ανά δευτερόλεπτο.)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ.2:

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΚΑΛΙΟΥ ΣΤΟ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ Ir/C₃H₆+NO+O₂

Πειραματικά αποτελέσματα – Συζήτηση αποτελεσμάτων

ΙΙΙ.2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο έλεγχος των ρύπων NO_x, CO και υδρογονανθράκων που παράγονται κυρίως από τα οχήματα, αλλά και από σταθερές πηγές, είναι μεγάλου επιστημονικού και περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος. Οι μηχανές που λειτουργούν υπό συνθήκες περίσσειας οξυγόνου (lean-burn), δηλαδή που λειτουργούν καθαρά σε οξειδωτικές συνθήκες (~5%O₂), θεωρούνται πολλά υποσχόμενες συγκρινόμενες με τις μηχανές που λειτουργούν κοντά στις στοιχειομετρικές συνθήκες, κυρίως λόγω της σημαντικά χαμηλότερης κατανάλωσης καυσίμου που εμφανίζουν. Όμως, στην περίπτωση των προνομιακών lean-burn μηχανών και των μηχανών diesel δεν εμφανίζεται αποτελεσματική η χρήση των τριοδικών καταλυτικών μετατροπέων (TWCs) για τον έλεγχο των καυσαερίων NO_x, οι οποίοι βέβαια ελέγχουν με μεγάλη επιτυχία τα καυσαέρια των συμβατικών μηχανών οι οποίες λειτουργούν κοντά στο στοιχειομετρικό σημείο [5,6]. Είναι, λοιπόν, γεγονός ότι δεν έχει βρεθεί ακόμα αποτελεσματική λύση για τον έλεγχο των NO_x κάτω από συνθήκες περίσσειας οξυγόνου κατάλληλη για κινητές πηγές. Για την επίλυση αυτού του προβλήματος έχουν γίνει τελευταία πολλές σημαντικές προσπάθειες με στόχο την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των NO_x από υδρογονάνθρακες και μια ποικιλία καταλυτικών συστημάτων έχει δοκιμαστεί, συμπεριλαμβάνοντας αρχικά καταλύτες βασισμένους σε ζεόλιθους (αγωγούς ιόντων) [6,7] και υποστηριζόμενους μεταλλικούς καταλύτες της ομάδας του Pt [1,3,4,8-26].

Κάποιες πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι η ηλεκτροθετική προώθηση, από αλκάλια ή αλκαλικές γαίες, προκαλεί σημαντικές ενισχύσεις τόσο στην ενεργότητα όσο και στην εκλεκτικότητα της ομάδας μετάλλων του Pt για την αναγωγή του NO από προπυλένιο [1,14,17-22,24] ή CO [3,22-24] υπό απουσία [1,14,17,18,20,21] ή παρουσία οξυγόνου σε lean-burn συνθήκες [19] ή σε στοιχειομετρικές συνθήκες που προσομοιάζουν τους τριοδικούς καταλυτικούς μετατροπείς [3,22-24]. Μέχρι στιγμής έχουν μελετηθεί κυρίως τα τρία ευγενή μέταλλα Pt, Pd και Rh υπό συνθήκες ηλεκτροθετικής προώθησης. Μια σύγκριση μεταξύ των τριών αυτών μετάλλων έχει δείξει ότι η προώθηση εμφανίζεται πιο αποτελεσματική για τον Pt, αφού ο ρυθμός αντίδρασης/αναγωγής του NO αυξήθηκε κατά 2 τάξεις μεγέθους, συνοδευόμενος από ένα ποσοστό βελτίωσης στην εκλεκτικότητα ως προς άζωτο ίσο με περίπου 30-50%

[17,19,20-22]. Στην συνέχεια, ως προς την αποτελεσματικότητα στην προώθηση ακολουθεί το Pd, όπου ο ρυθμός αναγωγής του NO αυξήθηκε ως και 1 τάξη μεγέθους, συνοδευόμενος από ένα ποσοστό βελτίωσης στην εκλεκτικότητα ως προς άζωτο περίπου 20-30% [14,24], ενώ για το Rh η προώθηση ήταν λιγότερο αποτελεσματική και εμφανίστηκε μόνο απουσία οξυγόνου, καθώς παρουσία οξυγόνου οι ηλεκτροθετικοί προωθητές παρατηρήθηκαν να υποβαθμίζουν και να δηλητηριάζουν την ικανότητα αναγωγής του NO από το Rh [24]. Επιπλέον, εκτός από την αναγωγή του NO από προπυλένιο ή CO, βρέθηκε να προωθείται σημαντικά από ηλεκτροθετικά τροποποιημένα Pt, Pd και Rh ευγενή μέταλλα και η οξείδωση του CO και των υδρογονανθράκων [4,19,22,24-26].

Το ιρίδιο (Ir), τώρα, το οποίο χρησιμοποιείται ως καταλύτης στην συγκεκριμένη εργασία, αποτελεί ένα στοιχείο της οικογένειας των ευγενών μετάλλων και βρίσκεται κάτω από υψηλό ερευνητικό ενδιαφέρον για την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των NO_x [27-37]. Ωστόσο, μέχρι στιγμής υπάρχουν λίγες προκαταρκτικές μελέτες που αναφέρουν την επίδραση των ηλεκτροθετικών ή ηλεκτραρνητικών προωθητών στην χημεία μετατροπής των NO_x . Συγκεκριμένα, οι Vergnoux et al. [36] χρησιμοποίησαν την ηλεκτροχημική προώθηση, ή αλλιώς φαινόμενο NEMCA το οποίο προτάθηκε από τον Βαγενά και τους συνεργάτες του [38], για να δείξουν ότι καταλυόμενη με Ir εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των NO από προπυλένιο κάτω από στοιχειομετρικές (2000ppm C_3H_6 , 2000ppm NO, 1% O_2) και περίσσειας οξυγόνου (2000ppm C_3H_6 , 2000ppm NO, 5% O_2) συνθήκες, εμφανίζει σχετικά μέτρια προωθητικά αποτελέσματα με χρήση ηλεκτραρνητικών ειδών O^- τα οποία παρέχονται στον καταλύτη Ir μέσω ενός στερεού ηλεκτρολύτη YSZ ο οποίος βρίσκεται σε αλληλεπίδραση μαζί του. Επίσης, οι Wogerbauer et al. [37] μελέτησαν την μετατροπή των NO_x υπό περίσσεια οξυγόνου με χρήση ενός συγκεκριμένου προσομοιωμένου αέριου μίγματος, σύστασης 300ppm NO, 1800ppm C_3H_6 , 450ppm CO, 8% O_2 , 10% H_2O , 10.7% CO_2), πάνω σε ηλεκτροθετικά τροποποιημένους με νάτριο καταλύτες μαύρου Ir-black). Παρόλα αυτά, δεν υπάρχουν μέχρι σήμερα καθόλου αναφορές που να αφορούν στην επίδραση των ηλεκτροθετικών προωθητών (αλκαλίων) στους καταλύτες Ir-black για την αναγωγή του NO από υδρογονάνθρακες σε μια ποικιλία μεταβαλλόμενων συγκεντρώσεων οξυγόνου και/ή σε διάφορα φορτία ενισχυτή στον καταλύτη, ενώ όλα τα άλλα ευγενή μέταλλα που έχουν εξεταστεί (Pt, Pd και Rh) έχουν επιδείξει πολύ εντυπωσιακές αποκρίσεις/αντιδράσεις που εξαρτώνται ισχυρά από αυτούς τους δύο παράγοντες.

Στην συγκεκριμένη εργασία μελετάται, μέσω του φαινομένου της ηλεκτροχημικής προώθησης, η επίδραση του καλίου σε καταλύτη Ir-black για την αναγωγή του NO από προπυλένιο παρουσία οξυγόνου, σε ένα ευρύ φάσμα σύστασης οξυγόνου, συμπεριλαμβάνοντας μηδενική παρουσία του, συνθήκες κοντά στις στοιχειομετρικές και συνθήκες περίσσειας οξυγόνου, και στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από αυτή την μελέτη. Όπως ειπώθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, ο καταλύτης Ir εναποτέθηκε υπό μορφή λεπτού φιλμ πάνω σε δισκίο στερεού ηλεκτρολύτη $\text{K}/\beta''\text{Al}_2\text{O}_3$, ο οποίος αποτελεί αγωγό ιόντων K^+ . Με χρήση του αντιδραστήρα τύπου μονού δισκίου εφαρμόστηκε η

αρχή της ηλεκτροχημικής προώθησης (φαινόμενο NEMCA) προκειμένου να ερευνηθεί η απόδοση της αντίδρασης $C_3H_6+NO+O_2$ για διάφορες καλύψεις καλίου στην επιφάνεια του ιριδίου.

III.2.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

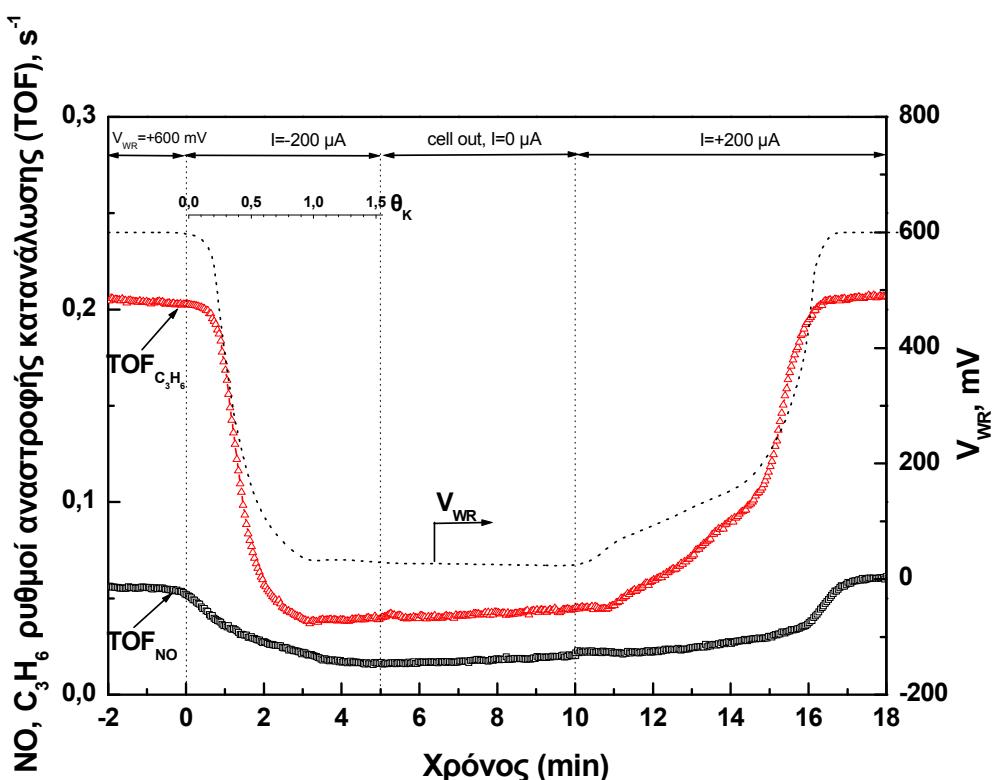
III.2.2.1. Τυπικό πείραμα ηλεκτροχημικής προώθησης – Γαλβανοστατική λειτουργία δυναμικής απόκρισης

Η αρχή της ηλεκτροχημικής προώθησης για την προώθηση των καταλυτών αποτελεί μια απλή μέθοδο για την άμεση συσχέτιση μεταξύ της κάλυψης του προωθητή στην επιφάνεια του καταλύτη και της τιμής του καταλυτικού δυναμικού V_{WR} (διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου του καταλύτη και του ηλεκτρόδιου αναφοράς). Η μέθοδος της γαλβανοστατικής λειτουργίας στην ηλεκτροχημική προώθηση παρέχει, επίσης, μια γρήγορη μέθοδο για την αποτίμηση της ανταπόκρισης του ρυθμού της αντίδρασης σε σχέση με την κάλυψη του προωθητή για ένα εύρος συνθηκών [π.χ., 3,25]. Τυπικά πειράματα ηλεκτροχημικής προώθησης κατά την επιβολή ενός σταθερού ρεύματος, δηλαδή πειράματα γαλβανοστατικής λειτουργίας σε θερμοκρασίες ίσες με $320^{\circ}C$ και $350^{\circ}C$ και κοντά στις στοιχειομετρικές συνθήκες $,S=1.22$ ($[NO]=2000\text{ppm}$, $[C_3H_6]=2000\text{ppm}$, $[O_2]=1\%$), απεικονίζονται στα Σχήματα III.3 και III.4 αντίστοιχα. Όσον αφορά στο Σχήμα III.3, αρχικά, η επιφάνεια καθαρίζεται ηλεκτροχημικά από το κάλιο, με την εφαρμογή ενός θετικού δυναμικού ($V_{WR}=+600\text{mV}$) μέχρι το ρεύμα ($I>0$) μεταξύ του καταλύτη και του ηλεκτροδίου μέτρησης εξαλειφθεί. Στην συνέχεια, χρησιμοποιείται ο γαλβανοστατικός τρόπος λειτουργίας του ποτενσιοστάτη/γαλβανοστάτη (P/G) για να επιβληθεί ένα σταθερό αρνητικό ρεύμα $I=-200\mu A$ σε χρόνο $t=0$. Αυτό αντιστοιχεί σε μια ροή του K προς την καταλυτική επιφάνεια με ρυθμό ίσο με $I/F=2.08\times 10^{-9}\text{mol K/sec}$. Η αντίστοιχη κάλυψη του καλίου πάνω στην επιφάνεια του ιριδίου (θ_K) μπορεί να υπολογιστεί από τον νόμο του Faraday ως εξής:

$$\frac{d\theta_K}{dt} = - \frac{I}{FN_o} \quad (\text{III.1}),$$

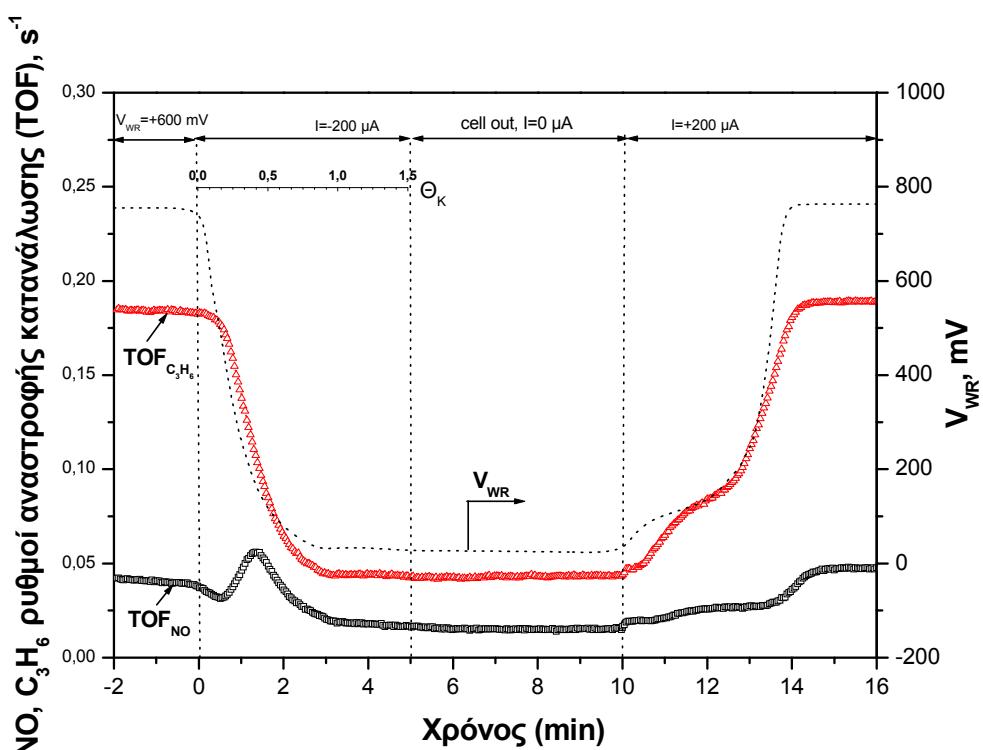
όπου $N_o=4.08\times 10^{-7}$ mol Ir και είναι ο αριθμός των ενεργών θέσεων του Ir (ενεργός καταλυτική επιφάνεια) που μετρήθηκαν με την ανάλυση της επιφάνειας όπως περιγράφτηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο (Κεφάλαιο III.1.4). Με αυτό τον τρόπο μπορεί να κατασκευαστεί ο ακριβής άξονας (τετμημένη) της κάλυψης θ_K του Σχήματος III.3. Όπως είναι φανερό από το σχήμα αυτό, κάτω από αυτές τις συνθήκες η αύξηση της θ_K στην επιφάνεια του ιριδίου προκαλεί μια μείωση στο καταλυτικό δυναμικό V_{WR} (και στο έργο εξόδου [38]) και μια προοδευτική υποβάθμιση στους καταλυτικούς ρυθμούς αναστροφής, $TOF_{C_3H_6}$ και TOF_{NO} , στην οξείδωση του προπυλενίου και στην αναγωγή του NO, αντίστοιχα. Για $\theta_K>\sim 0.9$ επιτυγχάνεται μια μείωση περίπου 80% και 65% στους ρυθμούς αναστροφής $TOF_{C_3H_6}$ και TOF_{NO} ,

αντίστοιχα, και μετά οι ρυθμοί παραμένουν ανεπηρέαστοι σε υψηλότερες καλύψεις καλίου. Είναι προφανές ότι το K δρα ως ένα ισχυρό δηλητήριο στην οξείδωση των υδρογονανθράκων και την απόδοση του καταλύτη Ir στην διάσπαση των NO_x . Εφαρμόζοντας μηδενικό ρεύμα $I=0\mu\text{A}$ σε χρόνο $t=5\text{min}$, το V_{WR} και οι ρυθμοί παραμένουν σταθεροί και ανεπηρέαστοι, δηλαδή η ποσότητα του καλίου που μεταφέρθηκε στην επιφάνεια παραμένει σταθερή επηρεάζοντας την απόδοση της. Εφαρμόζοντας τελικά το αντίθετο ρεύμα, ήτοι $I=+200\mu\text{A}$ σε χρόνο $t=10\text{min}$, ο καταλύτης ανακτά την αρχική μη προωθημένη ενεργότητά του μέσα σε μερικά λεπτά (Σχήμα III.3). Η περιγραφόμενη αυτή συμπεριφορά υπό συνθήκες γαλβανοστατικής λειτουργίας βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με την συμπεριφορά του καταλύτη υπό σταθερή μόνιμη κατάσταση που εξετάζεται κάτω από τις ίδιες ακριβώς συνθήκες.



Σχήμα III.3: Τυπικό πείραμα ηλεκτροχημικής προώθησης (γαλβανοστατικής λειτουργίας) που δείχνει τις αποκρίσεις των ρυθμών αναστροφής κατανάλωσης των C_3H_6 και NO και του καταλυτικού δυναμικού (V_{WR}) στις βηματικές αλλαγές του εφαρμοζόμενου ρεύματος. Συνθήκες: $T=320^\circ\text{C}$, $[\text{NO}]=2000\text{ppm}$, $[\text{C}_3\text{H}_6]=2000\text{ppm}$, $[\text{O}_2]=1.0\%$, $(S=1.22)$, $F=140\text{cm}^3/\text{min}$.

Οι ίδιες παρατηρήσεις που αφορούν στο Σχήμα III.3 προκύπτουν και από το πείραμα γαλβανοστατικής λειτουργίας σε θερμοκρασία με 350°C (Σχήμα III.4). Όπως είναι φανερό, η αύξηση της θ_{K} στην επιφάνεια του ιριδίου προκαλεί και πάλι μια μείωση στο καταλυτικό δυναμικό V_{WR} και μια προοδευτική υποβάθμιση στον καταλυτικό ρυθμό αναστροφής του C_3H_6 , $\text{TOF}_{\text{C}_3\text{H}_6}$, δηλαδή στην οξείδωση του προπυλενίου. Μια διαφορετική συμπεριφορά βλέπουμε όσον αφορά στον καταλυτικό ρυθμό αναστροφής του NO , TOF_{NO} , όπου εμφανίζεται αρχικά μια μικρή αύξηση αυτού του ρυθμού ενώ στην συνέχεια σε υψηλότερες καλύψεις καλίου αρχίζει να μειώνεται σταδιακά. Και οι δύο ρυθμοί, $\text{TOF}_{\text{C}_3\text{H}_6}$ και TOF_{NO} παραμένουν ανεπηρέαστοι σε υψηλότερες καλύψεις καλίου. Με την εφαρμογή μηδενικού ρεύματος $I=0\mu\text{A}$ σε χρόνο $t=5\text{min}$, το V_{WR} και οι ρυθμοί παραμένουν σταθεροί και ανεπηρέαστοι, δηλαδή η ποσότητα του καλίου που μεταφέρθηκε στην επιφάνεια παραμένει σταθερή. Εφαρμόζοντας τελικά το αντίθετο ρεύμα ($I=+200\mu\text{A}$ σε χρόνο $t=10\text{min}$), ο καταλύτης ανακτά την αρχική μη προωθημένη ενεργότητά του μέσα σε μερικά λεπτά.



Σχήμα III.4: Τυπικό πείραμα ηλεκτροχημικής προώθησης (γαλβανοστατικής λειτουργίας) που δείχνει τις αποκρίσεις των ρυθμών αναστροφής κατανάλωσης των C_3H_6 και NO και του καταλυτικού δυναμικού (V_{WR}) στις βηματικές αλλαγές του εφαρμοζόμενου ρεύματος. Συνθήκες: $T=350^{\circ}\text{C}$, $[\text{NO}]=2000\text{ppm}$, $[\text{C}_3\text{H}_6]=2000\text{ppm}$, $[\text{O}_2]=1.0\%$, $(S=1.22)$, $F=140\text{cm}^3/\text{min}$.

III.2.2.2. Σταθερή-Μόνιμη λειτουργία σε σταθερά επιβαλλόμενα καταλυτικά δυναμικά

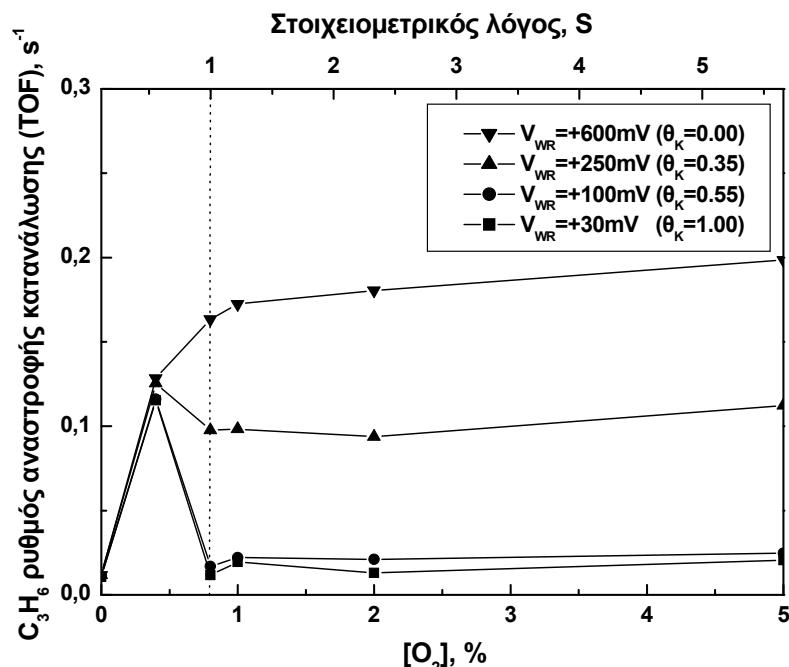
III.2.2.2.1. Επίδραση της συγκέντρωσης οξυγόνου

Στα Σχήματα III.5, III.6 και III.7 απεικονίζεται η επίδραση της συγκέντρωσης του οξυγόνου $[O_2]$ στους ρυθμούς αναστροφής κατανάλωσης του προπυλενίου (Σχήμα III.5) και του ολικού NO (Σχήμα III.6), καθώς και στην αντίστοιχη εκλεκτικότητα ως προς άζωτο (Σχήμα III.7), για διαφορετικά δυναμικά καταλύτη V_{WR} ή ισοδύναμα καλύψεις του καλίου θ_K , στους $320^\circ C$. Οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων αντιδρώντων διατηρήθηκαν σταθερές και ίσε με: $[NO]=2000\text{ppm}$, $[C_3H_6]=2000\text{ppm}$. Η καμπύλη του $\text{TOF}_{C_3H_6}$ στα $+600\text{mV}$ (Σχήμα III.5), η οποία αντιστοιχεί σε ηλεκτροχημικά καθαρό Ir (χωρίς κάλιο), εμφανίζει μια θετικής τάξης εξάρτηση από το οξυγόνο σε αναγωγικές συνθήκες ($S<1$), και στην συνέχεια για οξειδωτικές συνθήκες ($S>1$) γίνεται μηδενικής τάξης σε σχέση με την συγκέντρωση του οξυγόνου. Η εικόνα αυτή μεταβάλλεται έντονα στις τροποποιημένες με κάλιο επιφάνειες ιριδίου, όπου αυξάνονται την συγκέντρωση του οξυγόνου και για $S>1$, οι ρυθμοί γίνονται αρνητικής τάξης σε σχέση με το οξυγόνο και μειώνονται δραματικά μέχρι να σταθεροποιηθούν σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα. Παρατηρείται ότι όσο πιο μεγάλη είναι η κάλυψη του ιριδίου σε κάλιο, τόσο χαμηλότερο είναι το επίπεδο του ρυθμού. Από τα δεδομένα του διαγράμματος του Σχήματος III.5 είναι φανερό ότι το αλκαλιο προκαλεί ισχυρή δηλητηρίαση του ρυθμού κατανάλωσης του προπυλενίου, η οποία γίνεται εντονότερη σε υψηλές συγκεντρώσεις οξυγόνου (τυπικά για $S>1$). Αντή η δηλητηρίαση αυξάνεται προοδευτικά, καθώς αυξάνεται η κάλυψη θ_K . Ουσιαστικά, για την μέγιστη τιμή του $\theta_K>1$ που χρησιμοποιήθηκε, εμφανίστηκε μια μείωση της τάξης του 88% στον ρυθμό κατανάλωσης του προπυλενίου. Είναι ενδιαφέρον, ωστόσο, ότι για συγκεντρώσεις οξυγόνου μικρότερες του στοιχειομετρικού σημείου ($S<1$) και ειδικά στην περίπτωση ολικής απουσίας οξυγόνου ($[O_2]=0\%$), η επίδραση του καλίου στον $\text{TOF}_{C_3H_6}$ είναι αμελητέα.

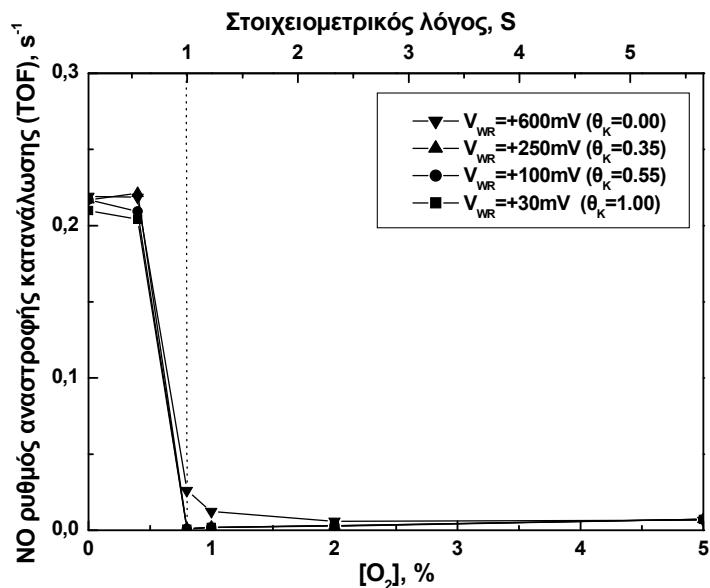
Από την άλλη πλευρά, προσέχοντας τα δεδομένα του Σχήματος III.6 (εξάρτηση του ρυθμού αναστροφής κατανάλωσης του NO σε συνάρτηση με το οξυγόνο) παρατηρείται μια απότομη μείωση στον TOF_{NO} για όλες τις περιπτώσεις (καθαρό ιρίδιο και τροποποιημένο με κάλιο ιρίδιο) στο όριο από τις καθαρά αναγωγικές στις καθαρά οξειδωτικές συνθήκες ($S\sim 1$), εξαιτίας του ανταγωνισμού με το υπό περίσσεια οξυγόνο που παρουσιάζεται. Συγκρίνοντας την καμπύλη του TOF_{NO} που αντιστοιχεί σε καθαρό Ir με την καμπύλη που αναφέρεται σε προωθημένο με κάλιο Ir, παρατηρείται ξανά επίδραση δηλητηρίασης, που προκαλείται από το κάλιο, για όλο το διάστημα του λόγου S που ερευνήθηκε.

Όσον αφορά στην εκλεκτικότητα ως προς N_2 (Σχήμα III.7), μπορεί να παρατηρηθεί ότι, εκτός από την περίπτωση μηδενικής συγκέντρωσης οξυγόνου στην τροφοδοσία (δηλαδή, η αντίδραση C_3H_6+NO), όπου η εκλεκτικότητα του καθαρού ιριδίου είναι περίπου 90%, η παρουσία του οξυγόνου στο αέριο μίγμα κάνει το Ir αρκετά εκλεκτικό ως προς τον σχηματισμό του N_2 . Η εκλεκτικότητά του σταθεροποιήθηκε στο 100% για όλο το υπόλοιπο εύρος συγκεντρώσεων οξυγόνου.

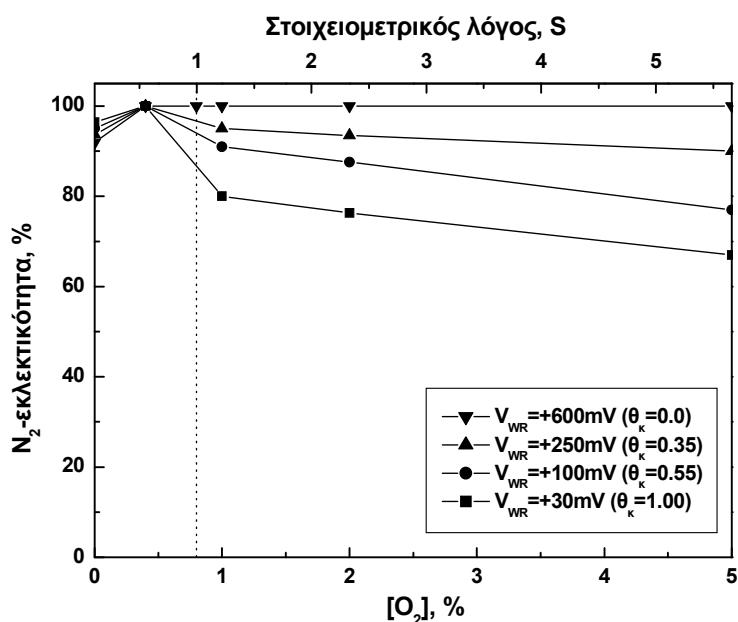
Επιπλέον, είναι αρκετά ενδιαφέρον ότι, εκτός από το σημείο μηδενικής συγκέντρωσης οξυγόνου, όπου παρατηρείται το κάλιο να ενισχύει την εκλεκτικότητα ως προς N_2 , στην περίπτωση παρουσίας οξυγόνου η προωθημένη με κάλιο επιφάνεια ιριδίου αποδίδει σημαντικά χαμηλότερες τιμές της N_2 -εκλεκτικότητας. Αυτό υποδηλώνει ότι η υψηλή ικανότητα της καθαρής επιφάνειας του Ir να προσροφά το NO με διασπαστικό τρόπο, ελαττώνεται στο προωθημένο μα κάλιο Ir όταν υπάρχει οξυγόνο. Ουσιαστικά, η προσθήκη K οδηγεί σε μια σημαντική υποβάθμιση της εκλεκτικότητας.



Σχήμα III.5: Η επίδραση της συγκέντρωσης του οξυγόνου που εμπεριέχεται στο αέριο ρεύμα της τροφοδοσίας στον ρυθμό αναστροφής κατανάλωσης του προπυλενίου σε τέσσερα διαφορετικά ρυθμιζόμενα δυναμικά του καταλύτη. Συνθήκες: $T=320^\circ\text{C}$, $[NO]=2000\text{ppm}$, $[C_3H_6]=2000\text{ppm}$, $F=140\text{cm}^3/\text{min}$. Ο επάνω οριζόντιος άξονας απεικονίζει τον στοιχειομετρικό λόγο S .



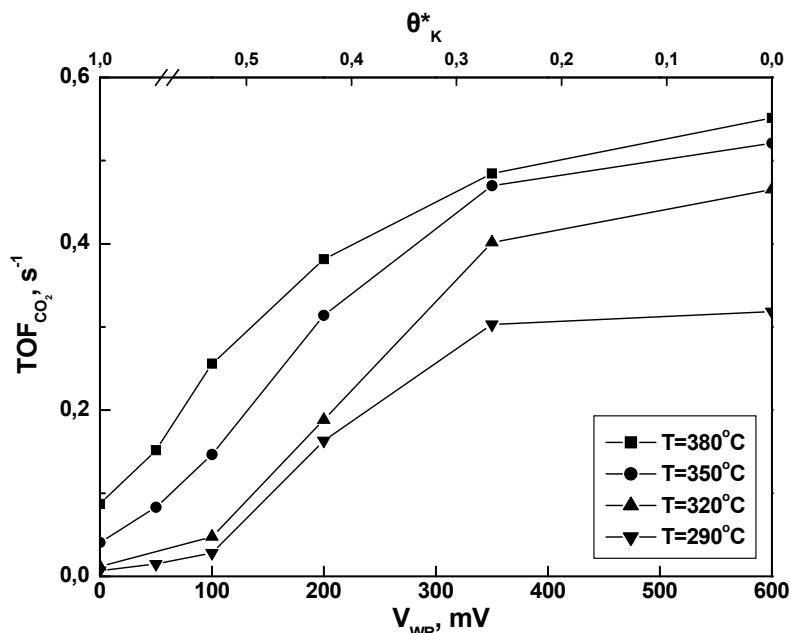
Σχήμα III.6: Η επίδραση της συγκέντρωσης του οξυγόνου που εμπεριέχεται στο αέριο ρεύμα της τροφοδοσίας στον ρυθμό αναστροφής κατανάλωσης του NO σε τέσσερα διαφορετικά ρυθμιζόμενα δυναμικά του καταλύτη. Συνθήκες: $T=320^{\circ}\text{C}$, $[NO]=2000\text{ppm}$, $[C_3H_6]=2000\text{ppm}$, $F=140\text{cm}^3/\text{min}$. Ο επάνω οριζόντιος άξονας απεικονίζει τον στοιχειομετρικό λόγο S .



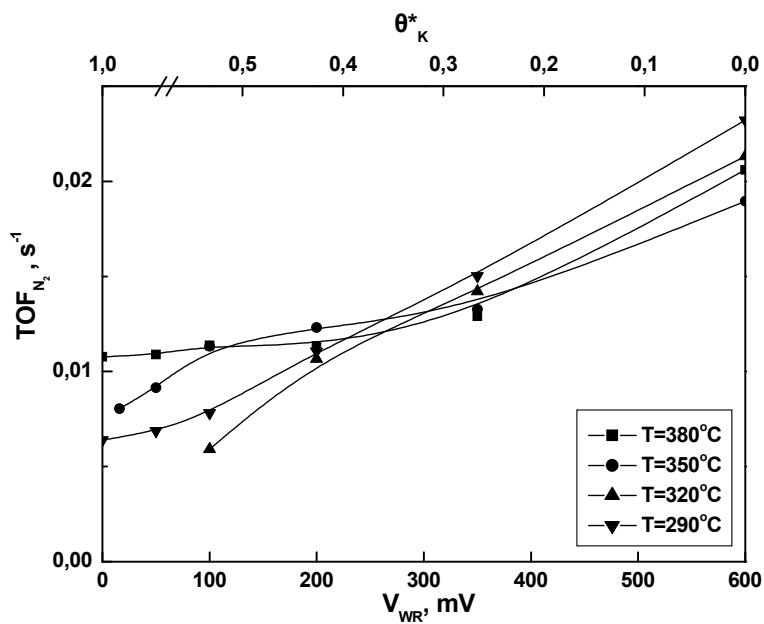
Σχήμα III.7: Η επίδραση της συγκέντρωσης του οξυγόνου που εμπεριέχεται στο αέριο ρεύμα της τροφοδοσίας στην αντίστοιχη εκλεκτικότητα ως προς N_2 σε τέσσερα διαφορετικά ρυθμιζόμενα δυναμικά του καταλύτη. Συνθήκες: $T=320^{\circ}\text{C}$, $[NO]=2000\text{ppm}$, $[C_3H_6]=2000\text{ppm}$, $F=140\text{cm}^3/\text{min}$. Ο επάνω οριζόντιος άξονας απεικονίζει τον στοιχειομετρικό λόγο S .

III.2.2.2. Επίδραση της θερμοκρασίας

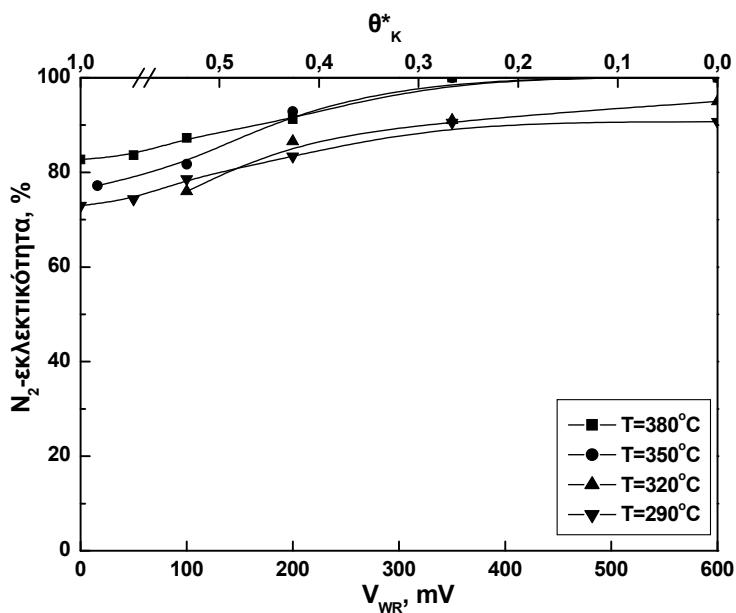
Στα Σχήματα III.8, III.9 και III.10 παρουσιάζεται η επίδραση του δυναμικού V_{WR} του καταλύτη στους ρυθμούς αναστροφής σχηματισμού του CO_2 (Σχήμα III.8) και του N_2 (Σχήμα III.9) και στην αντίστοιχη εκλεκτικότητα του N_2 (Σχήμα III.10) σε σταθερή σύνθεση τροφοδοσίας, ίση με $[NO] = 2000 \text{ ppm}$, $[C_3H_6] = 2000 \text{ ppm}$, $[O_2] = 1.0\%$; $S = 1.22$, για τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες του καταλύτη. Σε κάθε περίπτωση ο ρυθμός μειώνεται σημαντικά με την μείωση του δυναμικού του καταλύτη. Ο επάνω οριζόντιος άξονας παρουσιάζει κατά προσέγγιση την γραμμικής μορφής κλίμακα της κάλυψης του καλίου (θ_K^*) που προκύπτει από έναν ξεχωριστό πείραμα γαλβανοστατικής λειτουργίας, με τον καθορισμό του χρονικού διαστήματος που απαιτείται για ένα σταθερό ρεύμα ($I = -200 \mu A$) να αλλάξει το V_{WR} από την τιμή των +600mV της καθαρής επιφάνειας στην τιμή που ενδιαφέρει. Τα δεδομένα του σχημάτων αυτών δείχνουν φανερά την επίδραση της δηλητηρίασης που προκαλεί το K στην $Ir/C_3H_6+NO+O_2$ καταλυτική ενεργότητα σε όλες τις θερμοκρασίες που εξετάζονται.



Σχήμα III.8: Η επίδραση του δυναμικού του καταλύτη V_{WR} στον ρυθμό αναστροφής σχηματισμού του CO_2 σε τρεις διαφορετικές ρυθμιζόμενες θερμοκρασίες. Συνθήκες: $[NO] = 2000 \text{ ppm}$, $[C_3H_6] = 2000 \text{ ppm}$, $[O_2] = 1.0\%$, ($S = 1.22$), $F = 140 \text{ cm}^3/\text{min}$. Ο επάνω οριζόντιος άξονας απεικονίζει την κατά προσέγγιση γραμμικοποιημένη κάλυψη του καλίου (θ_K^*).

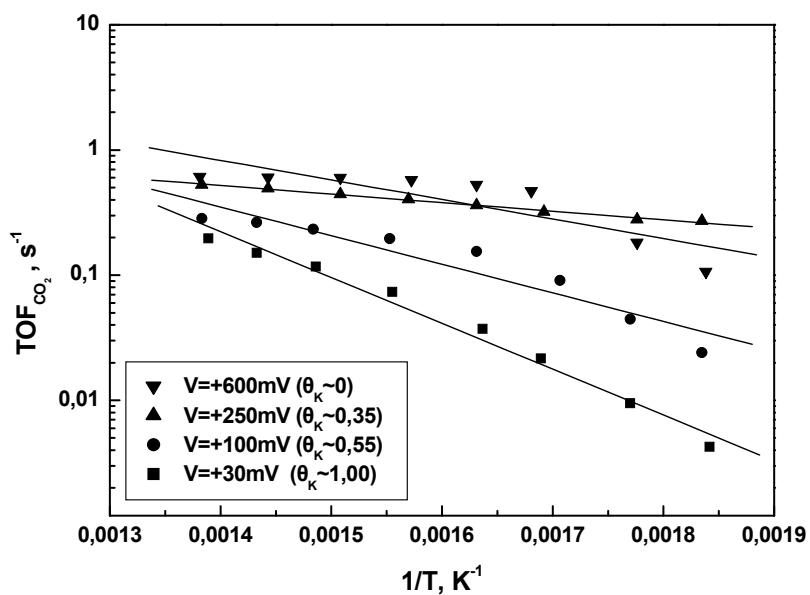


Σχήμα III.9: Η επίδραση του δυναμικού του καταλύτη V_{WR} στον ρυθμό αναστροφής σχηματισμού του N_2 σε τρεις διαφορετικές ρυθμιζόμενες θερμοκρασίες. Συνθήκες: $[NO]=2000\text{ppm}$, $[C_3H_6]=2000\text{ppm}$, $[O_2]=1.0\%$, ($S=1.22$), $F=140\text{cm}^3/\text{min}$. Ο επάνω οριζόντιος άξονας απεικονίζει την κατά προσέγγιση γραμμικοποιημένη κάλυψη του καλίου (θ_K^*).

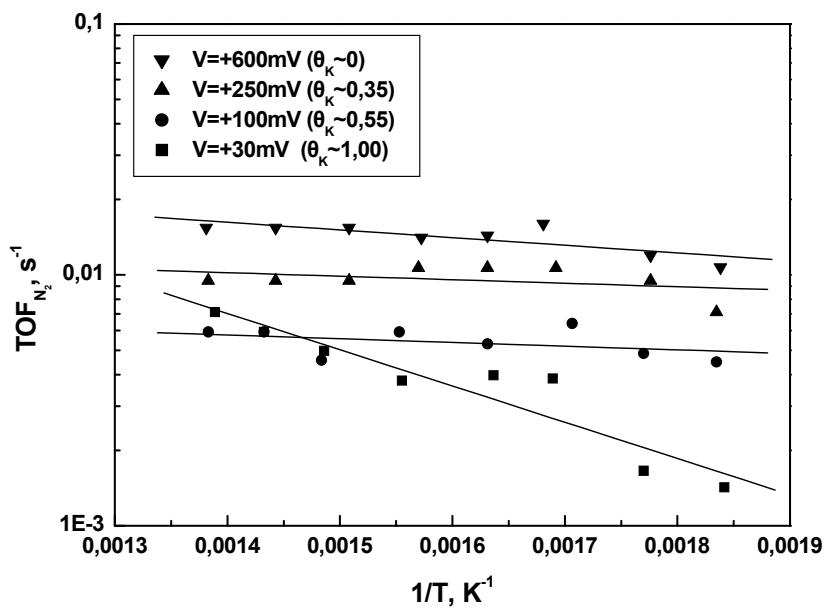


Σχήμα III.10: Η επίδραση του δυναμικού του καταλύτη V_{WR} στην αντίστοιχη εκλεκτικότητα ως προς N_2 σε τρεις διαφορετικές ρυθμιζόμενες θερμοκρασίες. Συνθήκες: $[NO]=2000\text{ppm}$, $[C_3H_6]=2000\text{ppm}$, $[O_2]=1.0\%$, ($S=1.22$), $F=140\text{cm}^3/\text{min}$. Ο επάνω οριζόντιος άξονας απεικονίζει την κατά προσέγγιση γραμμικοποιημένη κάλυψη του καλίου (θ_K^*).

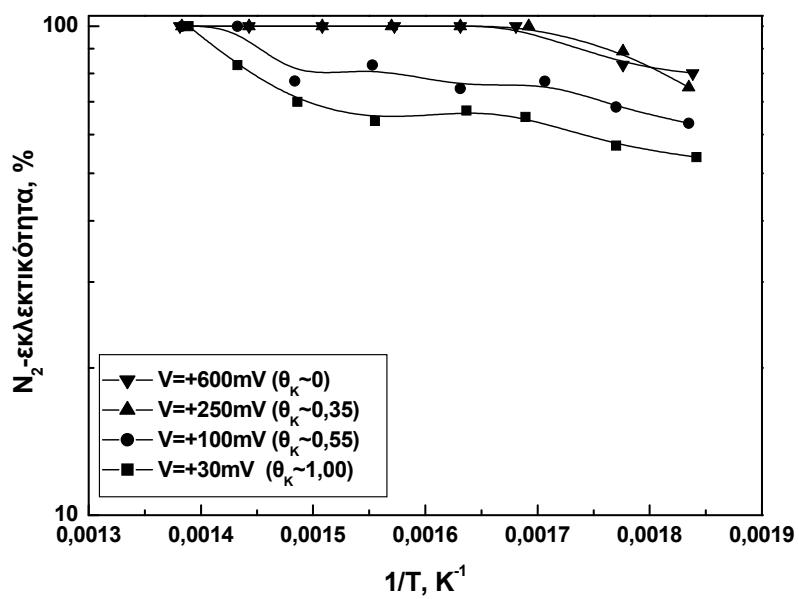
Παράλληλα, τα Σχήματα III.11 και III.12 απεικονίζουν τα διαγράμματα Arrhenius των ρυθμών αναστροφής σχηματισμού του CO₂ (Σχήμα III.10) και του N₂ (Σχήμα III.11) σε τέσσερις διαφορετικές τιμές του δυναμικού V_{WR} (ή θ_K) του καταλύτη στο θερμοκρασιακό διάστημα 250-450°C. Η αντίστοιχη συμπεριφορά της N₂-εκλεκτικότητας έναντι του 1/T εμφανίζεται στο Σχήμα III.13. Όλα τα δεδομένα αποκτήθηκαν σε μια σταθερή σύνθεση τροφοδοσίας που προσομοιώνει τις συνθήκες περίσσειας οξυγόνου (lean-burn) ([NO]=2000ppm, [C₃H₆]=2000ppm, [O₂]=5%). Ακόμη και σε αυτήν την σύσταση περίσσειας οξυγόνου η απόδοση του συστήματος με την προσθήκη K είναι γενικά παρόμοια με αυτήν που λαμβάνεται για τις στοιχειομετρικές συνθήκες οξυγόνου (π.χ., Σχήματα III.8-10). Η ισχυρή επίδραση της δηλητηρίασης από την προσθήκη καλίου στον ρυθμό αναστροφής σχηματισμού του CO₂ (δηλ., ρυθμός κατανάλωσης του προπενίου), καθώς επίσης και στον ρυθμό αναστροφής σχηματισμού του N₂ (ή ρυθμός κατανάλωσης NO) είναι προφανής σε όλο το μελετώμενο θερμοκρασιακό φάσμα (Σχήματα III.11 και III.12, αντίστοιχα). Η αντίστοιχη εκλεκτικότητα μειώνεται επίσης μονοτονικά με την αύξηση της θ_K (Σχήμα III.13), αν και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες όλες οι περιπτώσεις προσεγγίζουν τιμή εκλεκτικότητας ίση με 100%.



Σχήμα III.11: Η επίδραση της θερμοκρασίας (διαγράμματα Arrhenius) στον ρυθμό αναστροφής σχηματισμού του CO₂ σε διάφορα ρυθμιζόμενα δυναμικά του καταλύτη και σε διάφορες καλύψεις καλίου στην επιφάνεια του Ir. Συνθήκες: [NO]=2000ppm, [C₃H₆]=2000ppm, [O₂]=5.0%, (S=5.67), F=140cm³/min.



Σχήμα III.12: Η επίδραση της θερμοκρασίας (διαγράμματα Arrhenius) στον ρυθμό αναστροφής σχηματισμού του NO σε διάφορα ρυθμιζόμενα δυναμικά του καταλύτη και σε διάφορες καλύψεις καλίου στην επιφάνεια του Ir. Συνθήκες: $[NO]=2000\text{ppm}$, $[C_3H_6]=2000\text{ppm}$, $[O_2]=5.0\%$, $(S=5.67)$, $F=140\text{cm}^3/\text{min}$.



Σχήμα III.13: Η επίδραση της θερμοκρασίας (διαγράμματα Arrhenius) στην αντίστοιχη εκλεκτικότητα ως προς N_2 σε διάφορα ρυθμιζόμενα δυναμικά του καταλύτη και σε διάφορες καλύψεις καλίου στην επιφάνεια του Ir. Συνθήκες: $[NO]=2000\text{ppm}$, $[C_3H_6]=2000\text{ppm}$, $[O_2]=5.0\%$, $(S=5.67)$, $F=140\text{cm}^3/\text{min}$.

III.2.2.3. Συζήτηση αποτελεσμάτων

Οι ηλεκτροθετικοί προωθητές (αλκάλια και αλκαλικές γαίες), όπως έχει συζητηθεί και σε διάφορες προηγούμενες μελέτες [1,3,4,14,17,19-23,25], στις μεταλλικές επιφάνειες της ομάδας μετάλλων του Pt προκαλούν/επιφέρουν την ενίσχυση στους δεσμούς χημειορόφησης των προσροφημένων αποδεκτών ηλεκτρονίων (όπως CO, NO, O₂ και τα προϊόντα διάσπασή τους), προωθώντας την ρόφησή τους, και αποδυναμώνοντας τους δεσμούς χημειορόφησης των προσροφημένων δοτών ηλεκτρονίων (π.χ., αλκένια). Αυτές οι παρατηρήσεις οφείλονται στη δράση του ηλεκτροστατικού πεδίου του ηλεκτροθετικού τροποποιητή στα παρακείμενα/γειτονικά ροφημένα μόρια και έχει αναλυθεί λεπτομερώς θεωρητικά από τους Lang et al. [39]. Εκτός από τους θεωρητικούς υπολογισμούς των Lang et al., σαφείς πειραματικές αποδείξεις για αυτές τις δράσεις έχουν επίσης αναφερθεί από άλλους ερευνητές. Συγκεκριμένα, οι Koukiou et al. [40] σε μελέτες *in situ* DRIFTS (μελέτες υπέρυθρης φασματοσκοπίας) σχετικά με την αλληλεπίδραση του NO με ενισχυμένους με αλκάλια Pt(Na)/Al₂O₃ καταλύτες, έχουν παρατηρήσει ότι παρουσιάζονται έντονες και προοδευτικές φασματικές μετατοπίσεις της συχνότητας δόνησης του N–O που σχετίζονται με το μοριακό NO που προστροφάται στο Pt συστατικό του Na-τροποποιημένου υποστηριγμένου καταλύτη. Επίσης, TPD μελέτες της ρόφησης του NO σε μονοκρυσταλλικό Na-dosed Pt{1 1 1} των Harkness και Lambert [41] έχουν παρουσιάσει ενισχυμένη NO ρόφηση και εκτεταμένη διάσπαση του NO που προκλήθηκε από τα αλκάλια. Ακόμα, οι Vernoux et al. [42] ανέφεραν ενίσχυση του Pt–O που οφείλεται σε Na, όπως επιβεβαιώνεται και από O₂-TPD μελέτες σε τροποποιημένο με Na Pt/Al₂O₃, ενώ φασματικές μετατοπίσεις της συχνότητας δόνησης του CO που σχετίζονται με το CO που έχει προσροφηθεί σε τροποποιημένους με K καταλύτες Pd έχουν, επίσης, αναφερθεί από τους Liotta et al. [43].

Σύμφωνα με όσα περιγράφηκαν παραπάνω, στην περίπτωση του NO, για παράδειγμα, το ηλεκτροστατικό πεδίο του παρακείμενου ηλεκτροθετικού προωθητή χαμηλώνει την ενέργεια του NO p* αντιδεσμικού τροχιακού σύμφωνα με το επίπεδο Fermi. Αυτό συνεπάγεται προφανώς μία μείωση του έργου εξόδου του ευγενούς μετάλλου από τον ηλεκτροθετικό τροποποιητή. Προκαλεί, επίσης, την αυξανόμενη μεταφορά φορτίου από το μέταλλο στο NO p* τροχιακό, οδηγώντας σε ενισχυμένο δεσμό μετάλλου-NO και μειωμένη δύναμη δεσμού N–O του ροφημένου μορίου NO. Αυτό ενισχύει την ρόφηση του NO και προφανώς προωθεί την διάσπασή του.

Με βάση τις παραπάνω επιδράσεις των ηλεκτροθετικών προωθητών στις ιδιότητες χημειορόφησης των οξειδωτικών και αναγωγικών ροφημένων ουσιών στις επιφάνειες των ευγενών μετάλλων, οι σημαντικές δράσεις προώθησης που προκαλούνται από τα αλκάλια στην εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO από υδρογονάνθρακες πάνω σε Pt, Pd ή Rh έχουν ερμηνευθεί με συνέπεια [1,3,4,14,17-26]. Επομένως, για τους καταλύτες Pt ή Pd, όπου η προσρόφηση του προπυλενίου είναι πολύ ισχυρή [1,14,17] εμποδίζοντας την ρόφηση των οξειδωτικών (NO ή O), η προσθήκη των ηλεκτροθετικών προωθητών οδηγεί σε μια αποδυνάμωση του δεσμού μετάλλου-προπυλενίου και σε μια ενίσχυση του δεσμού μετάλλου-οξειδωτικών. Αυτή

η μείωση στην δηλητηρίαση, λόγω της ισχυρής ρόφησης του υδρογονάνθρακα, ενεργεί συνεργατικά με την ενίσχυση της ρόφησης των οξειδωτικών, που περιορίζονται προηγουμένως λόγω των πρώτων, επιτρέποντας όλες τις συμμετέχουσες αντιδράσεις (οξείδωση του υδρογονάνθρακα και του CO και αναγωγή του NO) να προχωρήσουν αποτελεσματικότερα. Αυτή η ενίσχυση του ρυθμού εμφανίζεται υψηλότερη με την αύξηση του φορτίου των προωθητή, φτάνοντας σε μια μέγιστη τιμή, και έπειτα ελαττώνεται/φθίνει στην περιοχή της ‘υπερβολικής’ προώθησης. Τα πλεονεκτήματα που αποκομίζονται λόγω της αυξημένης ρόφησης/διάσπασης του NO και της αποδυναμωμένης ρόφησης H/C σε αυτή την περίπτωση αντιστρέφονται λόγω της ισχυρότερης ρόφησης των προϊόντων διάσπασης του NO (N και O) και της επακόλουθης O-δηλητηρίασης. Αυτό εξηγεί και τα πειραματικά παρατηρούμενα μέγιστα κατά τη διάρκεια της ηλεκτροθετικής προώθησης των Pt και Pd συναρτήσει του φορτίου των προωθητών [1,14,17,20,21].

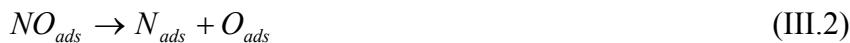
Από την άλλη πλευρά, στην περίπτωση του Rh, η προσρόφηση των ηλεκτροαρνητικών ειδών (NO, O₂ και CO) είναι σημαντικά ισχυρότερη από ότι στα Pt και Pd [44], ευνοώντας την ισορροπία των καλύψεων των ηλεκτροθετικών (π.χ., προπυλένιο) και ηλεκτροαρνητικών (NO, O) ροφημένων ειδών ως προς τα τελευταία. Ως εκ τούτου, επιδράσεις δηλητηρίασης, εξαιτίας της κυρίαρχης ρόφησης του προπυλενίου, που εμφανίζονται στην περίπτωση των Pt και Pd, δεν παρουσιάζονται στην μελέτη του καταλύτη Rh. Σύμφωνα με αυτό το σενάριο, οι Macleod et al. [24] έχουν εξηγήσει την αντίθετη συμπεριφορά του καταλύτη του Rh σε σύγκριση με την συμπεριφορά του Pd (ή Pt) κάτω από την προώθηση Na για την εκλεκτική καταλυτική αναγωγή του NO από προπυλένιο, κάτω από προσομοιωμένες συνθήκες τριοδικού καταλυτικού μετατροπέα (TWC). Αυτοί υποστηρίζουν ότι η παρατηρούμενη ισχυρή δηλητηρίαση της οξείδωσης του προπυλενίου πάνω σε καταλύτη Rh που επηρεάζεται από την προσθήκη Na στον καταλύτη απεικονίζει/αντανακλά απλά την περαιτέρω μετατόπιση της ισορροπίας των επιφανειακών ειδών προς τα οξειδωτικά, εις βάρος της ρόφησης του προπυλενίου (δηλ., NO και O δηλητηρίαση της επιφάνειας). Αυτή η εξήγηση είναι αποδεκτή και ανακαλώντας τις ομοιότητες των χαρακτηριστικών της de-NOx διαδικασίας του Rh και του Ir, σε αντίθεση με αυτά των Pd και Pt, είναι λογικό να προταθεί ότι παρόμοια φαινόμενα παρουσιάζονται στην συγκεκριμένη εργασία και οι επιρροές του αλκαλίου στην Ir de-NOx καταλυτική χημεία μπορούν να ερμηνευτούν με παρόμοιες εξηγήσεις.

Με βάση τα παραπάνω, τα χαρακτηριστικά της de-NOx καταλυτικής χημείας των τροποποιημένων με κάλιο επιφανειών Ir μπορούν να εξηγηθούν λογικά σύμφωνα με τους όρους που αναλύονται ακολούθως. Η προσθήκη του καλίου στην επιφάνεια του Ir ενισχύει την ρόφηση των NO και O εις βάρος του προπυλενίου. Συνεπώς, σε οξειδωτικές ατμόσφαιρες ($S>1$) η προσθήκη του K δηλητηριάζει έντονα την οξείδωση υδρογονανθράκων λόγω της ισχυρότερης ρόφησης των προσροφημένων οξειδωτικών ουσιών, η οποία ενισχύεται επιπρόσθετα από την ευνοημένη διανομή τους στην αέρια φάση. Αυτό οδηγεί σε μια εκτεταμένη μετατόπιση της ισορροπίας των επιφανειακών ειδών προς τα οξειδωτικά εις βάρος της ρόφησης του προπυλενίου

(δηλ., Ο-δηλητηρίαση της επιφάνειας), όπως πράγματι φανερώνεται από την αρνητικής τάξης εξάρτηση του ρυθμού κατανάλωσης του προπυλενίου με την αύξηση της $[O_2]$ πάνω στο προωθημένο με κάλιο Ir (Σχήμα III.5). Δεδομένου ότι η κάλυψη του Ο ενισχύεται εξαιτίας της αύξησης της κάλυψης του K, το μέταλλο Ir εμφανίζεται τελικά οξειδωμένο σε IrO_2 . Όσο ισχυρότερη είναι η δύναμη του δεσμού Ir–O, τόσο μεγαλύτερη είναι η αναλογία των IrO_2/Ir στην επιφάνεια του καταλύτη. Και τα δύο αυτά είδη βρίσκονται σε ισορροπία κάτω από τις συνθήκες της υπό εξέταση αντίδρασης και η αναλογία τους εξαρτάται έντονα από την κάλυψη του Ο και το μέγεθος του κρυσταλλίτη [31,34,37]. Αφού το IrO_2 είναι ουσιαστικά ανενεργό στην εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των NO_x από υδρογονάνθρακες [27-35,37], αυτό εξηγεί γιατί οι ρυθμοί αναστροφής κατανάλωσης του προπυλενίου και του NO σταθεροποιούνται σε σταδιακά/προοδευτικά χαμηλότερα επίπεδα τιμών επάνω στην αυξανόμενη K-κάλυψη της επιφάνειας (Σχήματα III.5 και III.6).

Η ανεπάντεχη, εκ πρώτης όψεως, μείωση στην εκλεκτικότητα του N_2 σε συνάρτηση με την κάλυψη του καλίου (Σχήματα III.7, III.10 και III.13), που είναι, σε γενικές γραμμές, αντιφατική με αυτά που παρατηρούνται στις αλκαλικά τροποποιημένες επιφάνειες των Pt και Pd υπό παρόμοιες συνθήκες [1,3,14,17-24] και σε θεωρητικά [39] και πειραματικά [40,41] στοιχεία (αποδείξεις) που δείχνουν ότι το αλκαλιο προωθεί την διάσπαση του NO, χρίζει βεβαίως εξήγησης. Η σημαντικά ενισχυμένη εκλεκτικότητα του N_2 πάνω σε αλκαλικά τροποποιημένους καταλύτες Pt και Pd μπορεί να εξηγηθεί λογικά με βάση το πλαίσιο αντίδρασης που αναλύεται ακολούθως [1,3,14,17-24].

Η προσθήκη αλκαλίων ενισχύει την διασπαστική ρόφηση του NO σύμφωνα με το βήμα αντίδρασης:



Ενώ το O_{ads} σαρώνεται από τα ροφημένα υδρογονανθρακικά είδη για να παραχθεί CO_2 και H_2O , άζωτο και νιτρώδες οξείδιο παράγονται από τον ανασυνδυασμό του N_{ads} ή από την αντίδραση $N_{ads} + NO_{ads}$, αντίστοιχα:



Στην περίπτωση, λοιπόν, των Pt και Pd, οι αυξήσεις στην εκλεκτικότητα του N_2 ήταν ως εκ τούτου κατανοητές, ως ένα αποτέλεσμα της προωθημένης από αλκάλια διασπαστικής ρόφησης του NO υπό την παρουσία του ισχυρά ροφημένου προπυλενίου. Ουσιαστικά, παρατηρείται μείωση και αύξηση, αντίστοιχα, στις ποσότητες του μοριακά ροφημένου NO και των ατομικών N_{ads} στην επιφάνεια (βήμα III.2), ευνοώντας κατά συνέπεια το βήμα (III.3) και όχι το βήμα (III.4).

Κάποιος τώρα μπορεί να αναρωτηθεί ποια είναι η βασική διαφορά στην περίπτωση του Ir, που είναι υπεύθυνη για την αντιφατική συμπεριφορά του σε σχέση με τα Pt και Pd όσον αφορά στην N_2 -εκλεκτικότητα υπό παρόμοιες συνθήκες. Θα

ανακληθούν σε αυτό το σημείο κάποιες σημαντικές πειραματικές παρατηρήσεις των παρόντων αποτελεσμάτων. Στην περίπτωση απουσίας οξυγόνου και υπό καθαρές αναγωγικές συνθήκες, δηλ., για την αντίδραση $C_3H_6 + NO$ ($[O_2] = 0$ στο Σχήμα III.6), ο ρυθμός αναγωγής του NO είναι αρκετά μεγαλύτερος από ότι στην περίπτωση των καθαρά οξειδωτικών συνθηκών, και η προσθήκη του καλίου στο Ir πράγματι προκάλεσε μικρές αλλά σημαντικές βελτιώσεις στην εκλεκτικότητα του N_2 (Σχήμα III.7, για $[O_2] = 0$). Η προσθήκη του καλίου από την άλλη είναι καταστρεπτική στην εκλεκτικότητα του N_2 όταν το οξυγόνο είναι παρόν (Σχήματα III.7, III.10 και III.13). Όλες αυτές οι πειραματικές παρατηρήσεις υποδηλώνουν ότι η παρουσία οξυγόνου παίζει έναν βασικό ρόλο στην παρατηρούμενη απόδοση της εκλεκτικότητας πάνω σε τροποποιημένους με K καταλύτες Ir. Είναι ευρέως γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι οι υψηλές καλύψεις οξυγόνου σε μια επιφάνεια ευγενούς μετάλλου εμποδίζουν σημαντικά και αναστέλλουν την διάσπαση του NO [34,45]. Φανερώνεται επίσης, ότι η δηλητηρίαση του καταλύτη Ir στην αναγωγή του NO και η εκλεκτικότητά της ως προς το N_2 αρχίζει από χαμηλή κάλυψη O στην επιφάνεια Ir [34]. Σύμφωνα με αυτά, η προσθήκη του καλίου στο Ir φαίνεται να έχει δύο αντιφατικά αποτελέσματα όσον αφορά στην εκλεκτικότητα του N_2 . Αρχικά, παρατηρείται βελτίωση της διάσπασης του NO, που είναι, σε γενικές γραμμές, σημαντικά υψηλότερη σε σχέση με τους μη προωθημένους με κάλιο καταλύτες Ir, σε αμελητέες καλύψεις του O στην επιφάνεια του Ir, και επιπλέον, εμφανίζεται παρεμπόδιση της διάσπασης του NO εξαιτίας της O-δηλητηρίασης που εμφανίζεται σε καλύψεις O στην επιφάνεια. Κατά συνέπεια, η τιμή της εκλεκτικότητας εξαρτάται σημαντικά από την ισορρόπηση αυτών των δύο παραγόντων. Στις προωθημένες με K επιφάνειες του Ir, υπό μηδενικό οξυγόνο στην τροφοδοσία ο παράγοντας του αερίου ευνοείται και η εκλεκτικότητα αυξάνεται, ενώ υπό παρουσία οξυγόνου ο παράγοντας αερίου ευνοείται και η εκλεκτικότητα μειώνεται, σύμφωνα με τις παρούσες πειραματικές παρατηρήσεις.

Τα περισσότερα από τα χαρακτηριστικά της επιρροής του καλίου στην καταλυόμενη από Ir αναγωγή των NO_x από προπυλένιο που παρατηρούνται εδώ βρίσκονται σε συμφωνία με αυτά που παρατηρούνται από τους Baiker et al. [37], οι οποίοι μελετούν την επιρροή του νατρίου στην εκλεκτική καταλυτική αναγωγή των NO_x από υδρογονάνθρακες με χρήση καταλύτη Ir black και υπό συνθήκες προσομοίωσης ενός αέριου μίγματος καυσαερίων που εμπεριέχει: 300 ppm NO, 1800 ppm C_3H_6 , 450 ppm CO, 8 vol.% O_2 , 10 vol.% H_2O , 10.7 vol.% CO_2 . Σε συμφωνία με τα παρόντα αποτελέσματα, και αυτοί παρατήρησαν ότι πράγματι εμφανίζεται σημαντική παρεμπόδιση της οξειδωσης του προπυλενίου και της δραστικότητας του Ir στην αναγωγή του NO η οποία προκλήθηκε από την προσθήκη Na. Η μόνη αξιοσημείωτη διαφορά αφορά στην εκλεκτικότητα ως προς το N_2 . Σε αντίθεση με τα παρόντα αποτελέσματα, οι Baiker et al. [37] παρατήρησαν βελτιώσεις στην εκλεκτικότητα (σε $T > 300^\circ C$) λόγω της προσθήκης του Na. Αυτή η αντίφαση οφείλεται πιθανότατα στο ότι οι υπολογισμοί των Baiker et al. για την εκλεκτικότητα είναι βασισμένοι σε μια έκφραση που περιλαμβάνει NO_2 , το οποίο βρέθηκε να αποτελεί ένα σημαντικό υποπροϊόν, αγνοώντας το N_2O , το οποίο βρέθηκε να παράγεται μόνο σε ίχνη ποσοτήτων (σε πολύ μικρές ποσότητες), που μετά βίας

αγγίζουν το ανιχνεύσιμο όριο του προσδιορισμού της ποσότητας. Αντίθετα, στην περίπτωση της συγκεκριμένης πειραματικής μελέτης της παρούσας εργασίας, ανιχνεύθηκαν μόνο ίχνη ποσοτήτων NO_2 και μόνο σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, και για αυτόν τον λόγο και αγνοήθηκε στους υπολογισμούς εκλεκτικότητας, ενώ το N_2O ήταν σαφώς ανιχνεύσιμο.

Αυτές οι διαφορές μεταξύ των δύο μελετών στην κατανομή των προϊόντων που περιέχουν N είναι πιο πιθανό ότι οφείλονται στην πολύ διαφορετική τροφοδοσία αέριου μίγματος που χρησιμοποιήθηκε. Η ύπαρξη του CO, η ρόφηση του οποίου ενισχύεται έντονα από την προσθήκη αλκαλίων [19-21,39], στην σύσταση της τροφοδοσίας που χρησιμοποιείται στην εργασία των Baiker et al. [37] αποτελεί πιθανώς το βασικό σημείο στο οποίο οφείλεται αυτή η διαφορά μεταξύ στα αποτελέσματα των δύο μελετών, αν και, οι επιδράσεις λόγω της ύπαρξης περίσσειας H_2O και CO₂ θα μπορούσαν επίσης να εξεταστούν. Λόγω της πολυπλοκότητας των συστημάτων, η ακριβής επιρροή αυτών των μορίων είναι δύσκολο να υπολογιστεί.

II.2.3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην συγκεκριμένη πειραματική έρευνα μελετήθηκε η αντίδραση $\text{C}_3\text{H}_6+\text{NO}+\text{O}_2$ σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών (250-400°C) και συγκεντρώσεων οξυγόνου (0-5% O₂) σε τροποποιημένες με κάλιο καταλυτικές επιφάνειες ιριδίου, μέσω της ηλεκτροχημικής προώθησης, και παρατηρήθηκε ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις οξυγόνου (αναγωγικές συνθήκες) η επίδραση του καλίου στην ενεργότητα και στην εκλεκτικότητα του Ir είναι αμελητέα. Ωστόσο, σε υψηλές συγκεντρώσεις οξυγόνου (οξειδωτικές συνθήκες) το κάλιο προκάλεσε ισχυρή δηλητηρίαση στον ρυθμό αναστροφής κατανάλωσης τόσο του προπενίου όσο και του NO, σε ποσοστό 85% και 65%, αντίστοιχα. Επιπλέον, κάτω από αυτές τις συνθήκες παρατηρήθηκε σημαντική μείωση στην εκλεκτικότητα του συστήματος ως προς άζωτο, αφού από 100% που ήταν στην καθαρή επιφάνεια Ir έπεισε σε 70% στην τροποποιημένη με κάλιο επιφάνεια Ir. Η συμπεριφορά του Ir κάτω από συνθήκες ηλεκτροχημικής προώθησης με αλκάλια είναι έντονα διαφορετική από αυτή που έχει παρατηρηθεί για άλλα μέταλλα, όπως το Pt ή το Pd, κάτω από παρόμοιες συνθήκες όπου εμφανίζονται ισχυρά πρωθητικά φαινόμενα. Αυτή η διαφορετική συμπεριφορά μπορεί να γίνει κατανοητή μέσω της ηλεκτρονιακής επίδρασης του ριφημένου K στους δεσμούς χημορόφησης μεταξύ των γειτονικών αντιδρώντων ειδών στην επιφάνεια του Ir.

Ουσιαστικά, είναι φανερό ότι η προσθήκη του καλίου στην επιφάνεια του καταλύτη Ir κατά τη διάρκεια της αντίδρασης $\text{C}_3\text{H}_6+\text{NO}+\text{O}_2$ είναι επιβλαβής και για την οξείδωση του προπυλενίου και για την δραστικότητα της αναγωγής του NO και για την εκλεκτικότητα του καταλύτη ως προς το N_2 για ένα ευρύ φάσμα μελετώμενων συγκεντρώσεων οξυγόνου, μέχρι και υπό μεγάλη περίσσεια οξυγόνου. Η μόνη περίπτωση όπου το καταλυτικό σύστημα παρουσιάζεται σχεδόν απρόσβλητο από τη δηλητηρίαση καλίου είναι σε μηδενικές συγκεντρώσεις οξυγόνου, δηλ., σε καθαρές αναγωγικές συνθήκες όπου παρατηρήθηκε μια μικρή πρωθητική επίδραση στην

εκλεκτικότητα του N_2 , αλλά όχι στους ρυθμούς. Αυτά τα αποτελέσματα οφείλονται στην υπερβολική ενίσχυση της ρόφησης του οξυγόνου στην επιφάνεια του Ir εις βάρος της ρόφησης του υδρογονάνθρακα (Ο-δηλητηρίαση της επιφάνειας), δηλητηριάζεται, δηλαδή, η επιφάνεια του Ir από ισχυρά ροφημένο O_{ads} . Ο ίδιος παράγοντας, ήτοι έντονα ροφημένο οξυγόνο στην επιφάνεια, οφείλεται και για τις χειρότερες εκλεκτικότητες που παρατηρούνται στις προωθημένες με K επιφάνειες του Ir σε σύγκριση με το ελεύθερο από κάλιο Ir.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ.3:

Βιβλιογραφία Μέρους ΙΙΙ

- [1] Yentekakis, I.V.; Palermo, A.; Filkin, N.C.; Mintcho, S.; Tikhov, S, and Lambert, R.M., ‘In Situ Electrochemical Promotion by Sodium of the Platinum-Catalyzed Reduction of NO by Propene’, *Journal of Phys. Chem. B* 101, 1997, pp. 3759-3768.
- [2] Yentekakis, I.V. and Bebelis, S., ‘Study of the Nemca effect in a single-pellet catalytic reactor’, *Journal of Catalysis* 137, 1992, pp. 278-283.
- [3] Palermo, A.; Lambert, R.M.; Harkness, I.R.; Yentekakis, I.V.; Marina, O. and Vayenas, C.G., ‘Electrochemical Promotion by Na of the Platinum-Catalyzed Reaction between CO and NO’, *Journal of Catalysis* 161, 1996, pp. 471-479.
- [4] Harkness, I.R.; Hardacre, C.; Lambert, R.M.; Yentekakis, I.V. and Vayenas, C.G., ‘Ethylene Oxidation over Platinum: In situ electrochemically controlled promotion using Na- β -alumina and studies with a Pt(111)/Na model catalyst’, *Journal of Catalysis* 160, 1996, pp. 19-26.
- [5] Taylor, K.C., ‘Nitric oxide catalysis in automotive exhaust systems’, *Catalysis Reviews-Science Engineering* 35 (4), 1993, pp. 457-481.
- [6] Parvulescu, V.I.; Grange, P. and Delmon, B., ‘Catalytic removal of NO’, *Catalysis Today* 46, 1998, pp. 233-316.
- [7] Iwamoto, M. and Hamada, H., ‘Removal of nitrogen monoxide from exhaust gases through novel catalytic processes’, *Catalysis Today* 10, 1991, pp. 67-71.
- [8] Burch, R.; Millmgto, P.J. and Walker, A.P., ‘Mechanism of the selective reduction of nitrogen monoxide on platinum-based catalysts in the presence of excess oxygen’, *Applied Catalysis B: Environmental* 4, 1994, pp. 65-94.
- [9] Lee, J.H. and Kung, H.H., ‘Effect of Pt dispersion on the reduction of NO by propene over alumina-supported Pt catalysts under lean-burn conditions’, *Catalysis Letters* 51, 1998, pp. 1-4.
- [10] Roberts, K.L. and Amiridis, M.D., ‘Kinetic investigation of the selective catalytic reduction of nitric oxide by propylene over Pt/Al₂O₃’, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 1997, pp. 3528-3532.
- [11] Burch, R. and Watling, T.C., ‘The difference between alkanes and alkenes in the reduction of NO by hydrocarbons over Pt catalysts under lean-burn conditions’, *Catalysis Letters* 43, 1997, pp. 19-23.
- [12] Burch, R.; Sullivan, J.A. and Watling, T.C., ‘Mechanistic considerations for the reduction of NO_x over Pt/Al₂O₃ and Al₂O₃ catalysts under lean-burn conditions’, *Catalysis Today* 42, 1998, pp. 13-23.

- [13] Captain, D.K.; Roberts, K.L. and Amiridis, M.D., ‘The selective catalytic reduction of nitric oxide by propylene over Pt/SiO₂’, *Catalysis Today* 42, 1998, pp. 93-100.
- [14] Yentekakis, I.V.; Lambert, R.M.; Tikhov, M.S.; Konsolakis, M. and Kiousis, V., ‘Promotion by Sodium in Emission Control Catalysis: A Kinetic and Spectroscopic Study of the Pd-Catalyzed Reduction of NO by Propene’, *Journal of Catalysis* 176, 1998, pp. 82-92.
- [15] Burch, R. and Watling, T.C., ‘The effect of promoters on Pt/Al₂O₃ catalysts for the reduction of NO by C₃H₆ under lean-burn conditions’, *Applied Catalysis B: Environmental* 11, 1997, pp. 207-216.
- [16] Burch, R. and Watling, T.C., ‘The effect of sulphur on the reduction of NO by C₃H₆ and C₃H₈ over Pt/Al₂O₃ under lean-burn conditions’, *Applied Catalysis B: Environmental* 17, 1998, pp. 131-139.
- [17] Yentekakis, I.V.; Konsolakis, M.; Lambert, R.M.; Macleod, N. and Nalbantian, L., ‘Extraordinarily effective promotion by sodium in emission control catalysis: NO reduction by propene over Na-promoted Pt/g-Al₂O₃’, *Applied Catalysis B: Environmental* 22, 1999, pp. 123-133.
- [18] Macleod, N.; Isaac, J. and Lambert, R.M., ‘Sodium promotion of the NO+C₃H₆ reaction over Rh/ρ-Al₂O₃ catalysts’, *Journal of Catalysis* 193, 2000, pp. 115-122.
- [19] Yentekakis, I.V.; Tellou, V.; Botzolaki, G. and Rapakousios, I.A., ‘A comparative study of the C₃H₆+NO+O₂, C₃H₆+O₂ and NO+O₂ reactions in excess oxygen over Na-modified Pt/g-Al₂O₃ catalysts’, *Applied Catalysis B: Environmental* 56, 2005, pp. 229-239.
- [20] Konsolakis, M. and Yentekakis, I.V., ‘Strong promotional effects of Li, K, Rb and Cs on the Pt-catalysed reduction of NO by propene’, *Applied Catalysis B: Environmental* 29, 2001, pp. 103-113.
- [21] Konsolakis, M. and Yentekakis, I.V., ‘The reduction of NO by propene over Ba-promoted Pt/ρ-Al₂O₃ catalysts’, *Journal of Catalysis* 198, 2001, pp. 142-150.
- [22] Konsolakis, M.; Macleod, N.; Isaac, J.; Yentekakis, I.V. and Lambert, R.M., ‘Strong promotion by Na of Pt/π-Al₂O₃ catalysts operated under simulated exhaust conditions’, *Journal of Catalysis* 193, 2000, pp. 330-337.
- [23] Konsolakis, M.; Yentekakis, I.V.; Palermo, A. and Lambert, R.M., ‘Optimal promotion by rubidium of the CO + NO reaction over Pt/γ-Al₂O₃ catalysts’, *Applied Catalysis B: Environmental* 33, 2001, 293-302.
- [24] Macleod, N.; Isaac, J. and Lambert. R.M., ‘A comparison of sodium-modified Rh/γ-Al₂O₃ and Pd/γ-Al₂O₃ catalysts operated under simulated TWC conditions’, *Applied Catalysis B: Environmental* 33, 2001, pp. 335-343.
- [25] Yentekakis, I.V.; Moggridge, G.; Vayenas, C.G. and Lambert, R.M., ‘In situ controlled promotion of catalyst surfaces via NEMCA: The effect of Na on the Pt-catalyzed CO oxidation’, *Journal of Catalysis* 146, 1994, pp. 293-305.
- [26] Filkin, N.C.; Tikhov, M.S.; Palermo, A. and Lambert, R.M., ‘A kinetic and spectroscopic study of the in situ electrochemical promotion by sodium of the

- platinum-catalyzed combustion of propene', Journal of Physical Chemistry A 103, 1999, pp. 2680-2687.
- [27] Nawdali, M.; Iojoiu, E.; Gelin, P.; Praliaud, H. and Primet, M., 'Influence of the pre-treatment on the structure and reactivity of Ir/ γ -Al₂O₃ catalysts in the selective reduction of nitric oxide by propene', Applied Catalysis A: General 220, 2001, pp. 129-139.
- [28] Wogerbauer, C.; Maciejewski, M. and Baiker, A., 'Reduction of nitrogen oxides over unsupported iridium: effect of reducing agent', Applied Catalysis B: Environmental 34, 2001, 11-27.
- [29] Nakatsuji, T., 'Studies on the structural evolution of highly active Ir-based catalysts for the selective reduction of NO with reductants in oxidizing conditions', Applied Catalysis B: Environmental 25, 2000, pp. 163-179.
- [30] Burch, R. and Millington, P.J., 'Selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons under lean-burn conditions using supported platinum group metal catalysts', Catalysis Today 26, 1995, pp. 185-206.
- [31] Amiridis, M.D.; Mihut, C.; Maciejewski, M. and Baiker, A., 'The selective catalytic reduction of NO by hydrocarbons over Pt- and Ir-based catalysts', Topics in Catalysis 28 (1-4), 2004, pp. 141-150.
- [32] Obuchi, A.; Ohi, A.; Nakamura, M.; Ogata, A.; Mizuno, K. and Ohuch, H., 'Performance of platinum-group metal catalysts for the selective reduction of nitrogen oxides by hydrocarbons', Applied Catalysis B: Environmental 2, 1993, pp. 71-80.
- [33] Wogerbauer, C.; Maciejewski, M.; Baiker, A. And Gobel, U., 'Structural Properties and Catalytic Behaviour of Iridium Black in the Selective Reduction of NO by Hydrocarbons', Journal of Catalysis 201, 2001, pp. 113-127.
- [34] Liu, Z.P.; Jenkins, S.J. and King, D.A., 'Car exhaust catalysis from first principles: selective NO reduction under excess O₂ conditions on Ir', Journal of American Chemical Society 126, 2004, pp. 10746-10756.
- [35] Wogerbauer, C.; Maciejewski, M.; Baiker, A. and Gobel, U., 'Ir/H-ZSM-5 catalysts in the selective reduction of NO_x with hydrocarbons', Topics in Catalysis 16/17 (1-4), 2001, pp. 181-186.
- [36] Vernoux, P.; Gaillard, F.; Karoum, R. and Billard, A., 'Reduction of nitrogen oxides over Ir/YSZ electrochemical catalysts', Applied Catalysis B: Environmental 73, 2007, pp. 73-83.
- [37] Wogerbauer, C.; Maciejewski, M.; Schubert, M.M. and Baiker, A., Effect of sodium on the catalytic properties of iridium black in the selective reduction of NO_x by propene under lean-burn conditions', Catalysis Letters 74 (1-2), 2001, pp. 1-7.
- [38] Vayenas, C.G.; Bebelis, S.; Yentekakis, I.V. and Lintz, H.C., 'Non-faradaic electrochemical modification of catalytic activity: A status report', Catalysis Today 11, 1992, pp. 303-442.
- [39] Lang, N.D.; Holloway, S. and Norskov, J.K., 'Electrostatic adsorbate-adsorbate interactions: the poisoning and promotion of the molecular adsorption reaction', Surface Science 150, 1985, pp. 24-38.

- [40] Koukiou, S.; Konsolakis, M.; Lambert, R.M. and Yentekakis, I.V., ‘Spectroscopic evidence for the mode of action of alkali promoters in Pt-catalyzed de- NO_x chemistry’, Applied Catalysis B: Environmental 76, 2007, pp. 101-106.
- [41] Harkness, I.R. and Lambert, R.M., ‘Chemisorption and reactivity of nitric oxide on Na-dosed platinum{111}’, Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 93 (7), 1997, pp. 1425-1429.
- [42] Vernoux, P.; Leinekugel-Le-Cocq, A.Y. and Gaillard, F., ‘Effect of the addition of Na to Pt/ Al_2O_3 catalysts for the reduction of NO by C_3H_8 and C_3H_6 under lean-burn conditions’, Journal of Catalysis 219, 2003, pp. 247-257.
- [43] Liotta, L.F.; Martin, G.A. and Deganello, G., ‘The influence of alkali metal ions in the chemisorption of CO and CO_2 on supported palladium catalysts: A Fourier transform infrared spectroscopic study’, Journal of Catalysis 164, 1996, pp. 322-333.
- [44] Dulaurent, O.; Chandes, K.; Bouly, C. and Bianchi, D., ‘Heat of adsorption of carbon monoxide on a Pd/Rh three-way catalyst and on a Rh/ Al_2O_3 solid’, Journal of Catalysis 192, 2000, pp. 262-272.
- [45] Ramsier, R.D.; Gao, Q.; Waltenburg, H.N. and Yates, J.T., ‘Thermal dissociation of NO on Pd surfaces: The influence of step sites’, Journal of Chemical Physics 100, 1994, pp. 6837-6845.

ΜΕΡΟΣ IV

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV.1:

Συμπεράσματα

IV.1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ένα μέρος της παρούσας διατριβής ασχολείται με την ανάπτυξη και μελέτη καινοτόμων κυψελίδων καυσίμου βιαερίου, τόσο υψηλών όσο και ενδιάμεσων θερμοκρασιών, με στόχο την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω της αντίδρασης εσωτερικής αναμόρφωσης του μεθανίου από CO₂. Το άλλο μέρος της διατριβής αφορά στην μελέτη της ηλεκτροκαταλυτικής συμπεριφοράς του Ir σε ηλεκτροχημικά στοιχεία ενός διαμερίσματος του τύπου Ir/β''(K)Al₂O₃/Au και υπό συνθήκες ηλεκτροχημικής προώθησης (NEMCA) κατά την αναγωγή του NO από C₃H₆ κάτω από συνθήκες μεταβαλλόμενης σύστασης οξυγόνου.

Τα κύρια συμπεράσματα, λοιπόν, της παρούσας εργασίας αναπτύσσονται σε δύο κατευθύνσεις και παραθέτονται αναλυτικά παρακάτω.

IV.1.2. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΜΕΛΕΤΗΣ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗΣ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗΣ CH₄ ΑΠΟ CO (ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΒΙΟΑΕΡΙΟΥ)

Τα κυριότερα συμπεράσματα που απορρέουν από την μελέτη της εσωτερικής αναμόρφωσης του μεθανίου από CO₂ σε κυψελίδες καυσίμου βιοαερίου υψηλών και ενδιάμεσων θερμοκρασιών είναι τα ακόλουθα:

1. Και οι δύο τύποι κυψελίδων καυσίμου που αναπτύχθηκαν και μελετήθηκαν, ήτοι κυψελίδα ενδιάμεσης θερμοκρασίας βασισμένη σε στερεό ηλεκτρολύτη GDC και άνοδο Ni(Au)/GDC και κυψελίδα υψηλής θερμοκρασίας βασισμένη σε στερεό ηλεκτρολύτη YSZ και άνοδο Ni/YSZ, μπορούν να λειτουργούν αποδοτικά σε απευθείας τροφοδότηση βιοαερίου ή και φυσικού αερίου εμπλουτισμένου με CO₂ παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια. Και οι δύο κυψελίδες παρουσίασαν βέλτιστη συμπεριφορά στην περίπτωση τροφοδοσίας βιοαερίου ισομοριακής σύστασης, ενώ λειτούργησαν ικανοποιητικά ακόμα και στην περίπτωση τροφοδοσίας βιοαερίου χαμηλής ποιότητας.
2. Υπό τροφοδοσία βιοαερίου σύστασης CH₄/CO₂=1/1, η YSZ-κυψελίδα υψηλής θερμοκρασίας (875°C) παρουσίασε μέγιστη απόδοση σε ηλεκτρική ισχύ της τάξης των 52mW/cm², ενώ η GDC-κυψελίδα ενδιάμεσης θερμοκρασίας (640°C) της τάξης των 60mW/cm².

3. Η YSZ-κυψελίδα εμφάνισε τόσο ωμική υπέρταση, όσο και υπέρταση ενεργοποίησης, ενώ η GDC-κυψελίδα εμφάνισε κυρίως ωμική υπέρταση ως την μόνη αιτία απόκλισής της από την ιδανική τάση ανοικτού κυκλώματος. Και στους δύο τύπους κυψελίδων η παρουσία ωμικής υπέρτασης οφείλεται κυρίως στην αντίσταση μεταφοράς O^{2-} που παρουσιάζει ο σχετικά μεγάλου πάχους χρησιμοποιούμενος στερεός ηλεκτρολύτης, ενώ οι σχετικά χαμηλές αλλά υπαρκτές παρατηρούμενες υπερτάσεις ενεργοποίησης στο κελί υψηλών θερμοκρασιών υποδεικνύουν ότι η λειτουργία των ηλεκτροδίων θα μπορούσε να βελτιστοποιηθεί περαιτέρω για τις επιθυμητές αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου.
4. Η λειτουργία και των δύο τύπων κυψελίδων καυσίμου παρατηρήθηκε να είναι σταθερή για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα. Τα δύο κελιά λειτουργησαν στο μέγιστο της απόδοσης ισχύος για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο των 3 ημερών Το κελί υψηλής θερμοκρασίας μετά από παρατεταμένη λειτουργία δεν εμφάνισε καθόλου εναπόθεση άνθρακα, ενώ στο κελί ενδιάμεσης θερμοκρασίας διακρίναμε τον σχηματισμό μικρής ποσότητας άνθρακα, ο οποίος, όμως, δεν επηρέασε καθόλου τα λειτουργικά χαρακτηριστικά του κελιού όταν αυτό λειτουργεί υπό συνθήκες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Ωστόσο, ένα πρόβλημα που μπορεί να προκύψει από την εμφάνιση έστω και μικρής ποσότητας άνθρακα είναι η μειωμένη μηχανική αντοχή του ανοδικού ηλεκτροδίου.

IV.1.3. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΜΕΛΕΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ ΚΑΛΙΟΥ ΣΤΟ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ Ir/C₃H₆+NO+O₂ (ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΩΘΗΣΗ)

Τα κυριότερα συμπεράσματα που προκύπτουν από τις κινητικές μελέτες της αντίδρασης NO+C₃H₆+O₂ σε καταλύτη Ir ηλεκτροχημικά τροποποιημένου με K σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών (250 - 400°C) και συγκεντρώσεων οξυγόνου (0 - 5% O₂) για τον έλεγχο ρυπογόνων εκπομπών NOx μέσω της ηλεκτροχημικής προώθησης είναι τα εξής:

1. Η προσθήκη του καλίου στην επιφάνεια του καταλύτη Ir κατά τη διάρκεια της αντίδρασης C₃H₆+NO+O₂ είναι επιβλαβής και για την οξείδωση του προπυλενίου και για την δραστικότητα της αναγωγής του NO και για την εκλεκτικότητα του καταλύτη ως προς το N₂ για ένα ευρύ φάσμα μελετώμενων συγκεντρώσεων οξυγόνου. Η προσθήκη του καλίου ευνοεί την ρόφηση του NO και του O σε βάρος του προπενίου και σε οξειδωτικές συνθήκες (S>1) αυτή η προσθήκη προκαλεί ισχυρή δηλητηρίαση της οξείδωσης του υδρογονάνθρακα, λόγω της ισχυρής ρόφησης των οξειδωτικών ειδών στην καταλυτική επιφάνεια.
2. Η μόνη περίπτωση όπου το καταλυτικό σύστημα παρουσιάζεται σχεδόν απρόσβλητο από τη δηλητηρίαση καλίου είναι σε καθαρές αναγωγικές

συνθήκες όπου παρατηρήθηκε μια μικρή προωθητική επίδραση στην εκλεκτικότητα του N₂, αλλά όχι στους ρυθμούς.

3. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις οξυγόνου η επίδραση του καλίου στην ενεργότητα και στην εκλεκτικότητα του Ir είναι αμελητέα, ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις οξυγόνου το κάλιο προκάλεσε ισχυρή δηλητηρίαση στον ρυθμό αναστροφής κατανάλωσης τόσο του προπενίου όσο και του NO (σε ποσοστό 85% και 65%, αντίστοιχα). Σε όλες τις εξεταζόμενες θερμοκρασίες ήταν φανερή η επίδραση της δηλητηρίασης που προκαλεί το κάλιο στην Ir/C₃H₆+NO+O₂ καταλυτική ενεργότητα.
4. Η προσθήκη του καλίου οδήγησε σε μια σημαντική υποβάθμιση της εκλεκτικότητας του μελετώμενου συστήματος ως προς άζωτο (από 100% στην καθαρή επιφάνεια Ir σε 70% στις τροποποιημένες με κάλιο επιφάνειες Ir). Παρατηρήθηκαν πολύ χειρότερες εκλεκτικότητες στις προωθημένες με K επιφάνειες του Ir σε σύγκριση με το ελεύθερο από κάλιο Ir.
5. Η συμπεριφορά του Ir κάτω από συνθήκες ηλεκτροχημικής προώθησης με αλκάλια είναι έντονα διαφορετική από αυτή που έχει παρατηρηθεί για άλλα μέταλλα, όπως το Pt ή το Pd, κάτω από παρόμοιες συνθήκες. Αυτή η διαφορετική συμπεριφορά μπορεί να γίνει κατανοητή μέσω της ηλεκτρονιακής επίδρασης του ροφημένου K στους δεσμούς χημιορόφησης μεταξύ των γειτονικών αντιδρώντων ειδών στην επιφάνεια του Ir.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV.2:

Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

IV.2.1. ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΗ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΠΕΚΤΑΣΗ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Τα περιθώρια επέκτασης του συγκεκριμένου ερευνητικού πεδίου αφορούν κυρίως στην βελτίωση της ανάπτυξης και κατασκευής των καινοτόμων κυψελίδων καυσίμου βιοαερίου. Συγκεκριμένα, για την μελλοντική επέκταση της παρούσας έρευνας προτείνονται τα εξής:

- Σχεδιαστική βελτίωση των κυψελίδων καυσίμου μέσω της ανάπτυξης στερεών ηλεκτρολυτών με μικρότερο πάχος, καθώς και μέσω της ανάπτυξης νέων προηγμένων σχεδιασμών για την κατασκευή των κελιών. Η συμπεριφορά και απόδοση σε ηλεκτρική ισχύ των κυψελίδων καυσίμου βιοαερίου θα μπορούσαν να βελτιωθούν σημαντικά με χρήση στερεών ηλεκτρολυτών με αρκετά πιο λεπτό τοίχωμα από αυτό των ηλεκτρολυτών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Παράλληλα, η χρήση νέων προηγμένων σχεδιασμών για την κατασκευή των κυψελίδων, οι οποίοι αφορούν πολλαπλά στρώματα και κατάλληλες μήτρες βιοηθητικών υλικών με τις απαραίτητες μορφολογικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες, θα προσδίδει στα ηλεκτρόδια τις βέλτιστες επιθυμητές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, προτείνεται η εφαρμογή της μεθόδου “anode-supported fuel cells”, σύμφωνα με την οποία οι στερεοί ηλεκτρολύτες θα εναποτίθενται απευθείας πάνω στις ήδη κατασκευασμένες ανόδους υπό μορφή πολύ λεπτών ($\sim 10\mu\text{m}$) συμπαγών στρώσεων, ώστε να ελαχιστοποιούνται οι ωμικές υπερτάσεις του ηλεκτρολύτη. Η μέθοδος αυτή έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια και έχει βελτιώσει θεαματικά τις επιδόσεις των κυψελίδων καυσίμου.
- Βελτίωση των συνθέσεων των ηλεκτροδιακών υλικών, και κυρίως των ανοδικών ηλεκτροδίων, μέσω της χρήσης πρόσθετων συστατικών στην χημική σύνθεσή τους, τα οποία θα δρουν τόσο ως προωθητές (ενισχυτές) των χημικών και ηλεκτροχημικών ηλεκτροδιακών αντιδράσεων, όσο και ως υλικά που θα προσδίδουν στα ηλεκτρόδια υψηλή αντίσταση στις δηλητηριάσεις και κυρίως στην καταστρεπτική εναπόθεση γραφιτικού άνθρακα.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΓΡΑΜΜΑΤΙΚΗ ΓΟΥΛΑ

Προσωπικά Στοιχεία

Όνοματεπώνυμο : ΓΡΑΜΜΑΤΙΚΗ ΓΟΥΛΑ

Ημερ/νία Γέννησης : 18 Φεβρουαρίου 1979

Οικογενειακή Κατάσταση : Άγαμη

Διεύθυνση Κατοικίας : Οδός Φοινικούντας, Κουνουπιδιανά, Χανιά, Κρήτη

Τηλέφωνο : 28210-69710, 6977401498

e-mail : mgoula@science.tuc.gr, grammatici7@hotmail.com

Πανεπιστημιακές Σπουδές

- Υποψήφια Διδάκτωρ υπό την επίβλεψη του καθηγητή Ι. Γεντεκάκη στο Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Εκπόνηση Διδακτορικής Διατριβής με θέμα 'Κινητική, ηλεκτροκινητική συμπεριφορά και ηλεκτροδιακά φαινόμενα καινοτόμων ηλεκτροκαταλυτών σε κυψελίδες καυσίμου για αντιδράσεις που σχετίζονται με τον έλεγχο ρυπογόνων εκπομπών' (Από 1/4/2004 έως και σήμερα).
- Κάτοχος μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών στον κύκλο 'Επιχειρησιακή Έρευνα', του τμήματος Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης στο Πολυτεχνείο Κρήτης (2003 – 2006)
- Κάτοχος μεταπτυχιακού τίτλου του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών 'Έλεγχος Ποιότητας και Διαχείριση Περιβάλλοντος', του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος στο Πολυτεχνείο Κρήτης (2002 – 2003).
- Διπλωματούχος Χημικός Μηχανικός (Απόφοιτη του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, 1997 - 2002).

Ερευνητικά Προγράμματα

- Συμμετοχή σε ερευνητικό πρόγραμμα με τίτλο «Καινοτόμες κυψελίδες καυσίμου για απευθείας παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από βιοαέριο, βιοαλκοόλες και

ανώτερους υδρογονάνθρακες» (Σύμβαση ανάθεσης έργου, Πρόγραμμα Βασικής Έρευνας, Πολυτεχνείο Κρήτης, 1/4/2008 – 31/12/2009).

- Συμμετοχή σε ερευνητικό πρόγραμμα με τίτλο «Ανάπτυξη και εφαρμογή καινοτόμων διμεταλλικών ανοδικών ηλεκτροδίων σε κυψέλες καυσίμου υδρογονανθράκων τύπου SOFCs» (Σύμβαση ανάθεσης έργου, Πολυτεχνείο Κρήτης, 1/10/2007 – 31/3/2008).
- Συμμετοχή σε ερευνητικό πρόγραμμα και χορήγηση υποτροφίας στα πλαίσια του έργου ΕΠΕΑΕΚ II με τίτλο «Ηράκλειτος – Υποτροφίες Έρευνας στο Πολυτεχνείο Κρήτης – Περιβάλλον», με αντικείμενο την εκπόνηση της διδακτορικής διατριβής με τίτλο «Κινητική, ηλεκτροκινητική συμπεριφορά και ηλεκτροδιακά φαινόμενα καινοτόμων ηλεκτροκαταλυτών σε κυψελίδες καυσίμου για αντιδράσεις που σχετίζονται με τον έλεγχο ρυπογόνων εκπομπών» (Σύμβαση χορήγησης υποτροφίας στο πρόγραμμα Ηράκλειτος, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 1/4/2004 – 7/11/2005).
- Εργαστηριακή υποστήριξη – Συμμετοχή σε χρηματοδοτούμενο ερευνητικό πρόγραμμα με τίτλο «Επεξεργασία πολυνφαινολικών αποβλήτων ελαιοτριβείων με συνδυασμό υπερήχων και βιολογικών διεργασιών» (Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 1/5/2003 – 30/9/2003).

Διδακτική εμπειρία

- Διδακτικό εργαστηριακό έργο στο Πολυτεχνείο Κρήτης. Σύμβαση εργασίας (Π.Δ. 407/80) ιδιωτικού δικαίου ορισμένου χρόνου για την διεξαγωγή εργαστηριακού 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» (τμήμα ΜΗΠΕΡ), (1/3/2009 – 31/8/2009).
- Διδακτικό εργαστηριακό έργο στο Πολυτεχνείο Κρήτης. Σύμβαση εργασίας (Π.Δ. 407/80) ιδιωτικού δικαίου ορισμένου χρόνου 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» (Τμήμα ΜΗΧΟΠ), (1/9/2008-28/2/2009).
- Διδακτικό εργαστηριακό έργο στο Πολυτεχνείο Κρήτης. Σύμβαση εργασίας (Π.Δ. 407/80) ιδιωτικού δικαίου ορισμένου χρόνου για την διεξαγωγή εργαστηριακού διδακτικού και εξεταστικού έργου κατά το χειμερινό εξάμηνο του ακαδημαϊκού έτους 2007-2008 μέσω ΕΠΕΑΕΚ (ΠΠΣ έργο 2.2.2.α) και για τη διεξαγωγή των εργαστηριακών ασκήσεων του μαθήματος «Φυσικοχημεία» (3^ο εξάμηνο, τμήμα ΜΗΠΕΡ), (1/2/2008 – 31/8/2008).
- Διδακτικό εργαστηριακό έργο στο Πολυτεχνείο Κρήτης. Σύμβαση εργασίας (Π.Δ. 407/80) ιδιωτικού δικαίου ορισμένου χρόνου για την διεξαγωγή εργαστηριακού διδακτικού και εξεταστικού έργου κατά το χειμερινό εξάμηνο του ακαδημαϊκού έτους 2007-2008 στο Γενικό τμήμα και στο πλαίσιο της εργαστηριακής

υποστήριξης του μαθήματος «Φυσικοχημεία» (τμήμα ΜΗΧΟΠ), (1/9/2007 – 29/2/2008).

- Διδακτικό εργαστηριακό έργο στο Πολυτεχνείο Κρήτης. Σύμβαση εργασίας (Π.Δ. 407/80) ιδιωτικού δικαίου ορισμένου χρόνου για την διεξαγωγή εργαστηριακού διδακτικού και εξεταστικού έργου κατά το εαρινό εξάμηνο του ακαδημαϊκού έτους 2006-2007 στο Γενικό τμήμα και για τη διεξαγωγή των εργαστηρίων του μαθήματος «Φυσικοχημεία» (τμήμα ΜΗΠΕΡ), (1/3/2007 – 31/8/2007).
- Διδακτικό εργαστηριακό έργο στο Πολυτεχνείο Κρήτης. Σύμβαση εργασίας (Π.Δ. 407/80) ιδιωτικού δικαίου ορισμένου χρόνου για την διεξαγωγή εργαστηριακού διδακτικού και εξεταστικού έργου κατά το χειμερινό εξάμηνο του ακαδημαϊκού έτους 2006-2007 στο Γενικό τμήμα και στο πλαίσιο της εργαστηριακής υποστήριξης του μαθήματος «Φυσικοχημεία» (1/9/2006 – 28/2/2007).
- Διδασκαλία, οργάνωση και επίβλεψη των εργαστηριακών ασκήσεων για το προπτυχιακό μάθημα «Φυσικοχημεία», Πολυτεχνείο Κρήτης. Σύμβαση εξαρτημένης εργασίας ιδιωτικού δικαίου ορισμένου χρόνου με αντικείμενο απασχόλησης το επικουρικό διδακτικό έργο κατά το χειμερινό εξάμηνο του ακαδημαϊκού έτους 2004-2005 (1/9/2004 – 28/2/2005).
- Διδασκαλία και επίβλεψη των φροντιστηριακών ασκήσεων για το προπτυχιακό μάθημα «Θερμοδυναμική», Πολυτεχνείο Κρήτης. Σύμβαση εξαρτημένης εργασίας ιδιωτικού δικαίου ορισμένου χρόνου με αντικείμενο απασχόλησης το επικουρικό διδακτικό έργο κατά το εαρινό εξάμηνο του ακαδημαϊκού έτους 2004-2005 (1/3/2005 – 30/4/2005).

Επαγγελματική εμπειρία

- Τρίμηνη απασχόληση στην ασφαλιστική εταιρεία METROLIFE – ΕΜΠΟΡΙΚΗ στο τμήμα ‘ Προμηθειών και Δανείων ’ (Ν. Σμύρνη, Αθήνα, 1/6/2001 – 30/8/2001).
- Απασχόληση στα πλαίσια πραγματοποίησης πρακτικής άσκησης στη βιομηχανική μονάδα παραγωγής καλλυντικών και πρώτων υλών απορρυπαντικών, ΚΑΠΑΧΗΜ Α.Β.Ε.Ε. (Οινόφυτα Βοιωτίας, 10/7/2000 – 5/9/2000).

Δημοσιεύσεις

➤ Δημοσιεύσεις σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά (journals)

- I.V. Yentekakis, G. Goula, T. Papadam, « Electricity Production from Wastewater Treatment via a Novel Biogas-SOFC Aided Process», Solid State Ionics, Vol. 179, (2008), pp. 1521-1525.
- G. Goula, P. Katzourakis, N. Vakakis, T. Papadam, M. Konsolakis, M. Tikhov, I.V. Yentekakis, «The effect of potassium on the Ir/C₃H₆+NO+O₂ catalytic system», Catalysis Today, Vol. 127, Issues 1-4, (2007), pp.199-206.

- G. Goula, V. Kiouis, L. Nalbantian and I.V. Yentekakis, «Catalytic and electrocatalytic behaviour of Ni-based cermet anodes under internal dry reforming of CH₄+CO₂ mixtures in SOFCs», Solid State Ionics, Vol. 177, Issues 19-25, (2006), pp. 2119-2123.
- 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.
- E. Psillakis, G. Goula, D. Mantzavinos and N. Kalogerakis, «Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions by ultrasonic irradiation», ‘Journal of Hazardous Materials’, 108, (2004), pp. 95-102.

➤ Δημοσιεύσεις σε Ελληνικά περιοδικά

- Ι. Γεντεκάκης, Γ. Γούλα, Δ. Μαντζαβίνος, Ν. Καλογεράκης, «Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από αστικά και βιομηχανικά υγρά απόβλητα», Περιοδικό ‘Τεχνική Επιθεώρηση’, Τεύχος Νοεμβρίου, (2005), σελ. 52-56.

➤ Δημοσιεύσεις σε πρακτικά διεθνών και εθνικών συνεδρίων

- I.V. Yentekakis, G. Goula, T. Papadam, «Electricity Production from Wastewater Treatment via a Novel Biogas-SOFC Aided Process», Πρακτικά του Διεθνούς Συνεδρίου ‘16th International Conference on Solid State Ionics (SSI-16)’, (2007).
- 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 C₃H₆ κάτω από Συνθήκες Μεταβαλλόμενης Σύστασης Οξυγόνου», Πρακτικά του 6^{ου} Πανελλήνιου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, (2007).
- Γ. Γούλα, Θ. Παπαδάμ, Ι. Γεντεκάκης, «Μιά νέα τεχνολογία ενεργειακής εκμετάλλευσης του βιοαερίου», Πρακτικά Συνεδρίου ‘2^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Ενολλακτικών Καυσίμων και Βιοκαυσίμων’, (2007).
- I.V. Yentekakis, G. Goula, T. Papadam, «A Novel Biogas – Fueled – SOFC Aided Process for Direct Production of Electricity from Wastewater Treatment: Comparison of the Performance of High and Intermediate Temperature SOFCs», Πρακτικά του Διεθνούς Συνεδρίου ‘International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2006 (ICCMSE)’, (2006).
- G. Goula, I.V. Yentekakis, «A comparative study of the performances of high and intermediate temperature solid oxide fuel cells developed for the advanced exploitation of biogases», Πρακτικά του Διεθνούς Συνεδρίου ‘Protection and Restoration of the Environment VIII’, (2006).
- I.V. Yentekakis, G. Goula, T. Papadam, N. Kalogerakis, D. Mantzavinos and M. Ninolakis, «A novel process for direct production of electricity and H₂ from municipal and industrial wastewater treatment», Πρακτικά του Διεθνούς Συνεδρίου ‘Protection and Restoration of the Environment VIII’, (2006).

- Ι. Γεντεκάκης, Γ. Γούλα, Δ. Μαντζαβίνος, Ν. Καλογεράκης, «Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από αστικά και βιομηχανικά υγρά απόβλητα», Πρακτικά 2^{ου} Εθνικού Συνεδρίου Τεχνολογιών Υδρογόνου, (2005), σελ. 287-292 (CD).
- G. Goula, V. Kiousis, L. Nalbantian and I.V. Yentekakis, «Catalytic and electrocatalytic behaviour of Ni-based cermet anodes under internal dry reforming of CH₄+CO₂ mixtures in SOFCs», Πρακτικά του 'International Conference on Solid State Ionics (SSI-15)', (2005).
- Γ. Γούλα, Β. Κιούσης, Ι. Γεντεκάκης, «Ανάπτυξη και Πειραματικές Μελέτες Καινοτόμων Κυψελίδων Καυσίμου Βιοαερίου», Πρακτικά 5^{ου} Πανελλήνιου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, (2005), σελ. 589-592.
- Γ. Γούλα, Μ. Νινολάκης, Δ. Μαντζαβίνος, Ν. Καλογεράκης, Ι. Γεντεκάκης, «Νέα Διεργασία Παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ή/και H₂ από επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων ποικίλου COD», Πρακτικά 8^{ου} Πανελλήνιου Συμποσίου Κατάλυσης, (2004), σελ. 68-72.
- Σ. Λιοδάκης, Δ. Μπακιρτζής, Δ. Γάκης, Γ. Γούλα, Σ. Μαριδάκη, «Αξιολόγηση της επιβραδυντικής δράσης DAP [(NH₄)₂HPO₄], AS [(NH₄)₂SO₄], NaHCO₃, NH₄Br, σε PINUS BRUTIA», Πρακτικά 1^{ου} Πανελλήνιου Συνεδρίου Θερμικής Ανάλυσης, (2002).

Συνέδρια

- Συμμετοχή στο Διεθνές Συνέδριο 'International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2006 (ICCMSE)' (Χανιά, Κρήτη, Ελλάδα, 27/10/2006 – 1/11/2006).
- Συμμετοχή στο Διεθνές Συνέδριο 'Protection and Restoration of the Environment VIII', (Χανιά, Κρήτη, Ελλάδα, 3/7/2006 – 7/7/2006).
- Συμμετοχή στο 2^ο Εθνικό Συνέδριο Τεχνολογιών Υδρογόνου (Θεσσαλονίκη, Ελλάδα, 20/10/2005 – 22/10/2005).
- Συμμετοχή στο 'International Conference on Solid State Ionics (SSI-15)' (Baden-Baden, Γερμανία, 17/7/2005 – 22/5/2005).
- Συμμετοχή στο 5^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής (Θεσσαλονίκη, Ελλάδα, 26/5/2005 – 28/5/2005).
- Συμμετοχή στο 8^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυση, 'Κατάλυση και Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας – Προκλήσεις και Προοπτικές' (Αγία Νάπα, Κύπρος, 30/10/2004 – 1/11/2004).
- Συμμετοχή και βοήθεια στην οργάνωση και διεξαγωγή του 'Second European Bioremediation Conference' (Χανιά, Κρήτη, Ελλάδα, 30/6/2003 – 4/7/2003).
- Συμμετοχή στις εργασίες του 3^{ου} Ειδικού Συνεδρίου της Ελληνικής Εταιρείας Επιχειρησιακών Ερευνών (Ε.Ε.Ε.Ε.), με θέμα '1^η Συνάντηση Πολυκριτήριας Ανάλυσης Αποφάσεων' (Χανιά, Κρήτη, Ελλάδα, 30 – 31/10/2003).
- Συμμετοχή στο 1^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Θερμικής Ανάλυσης (Θεσσαλονίκη, Ελλάδα, Σεπτέμβριος 2002).

- Συμμετοχή στο 3^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής (Αθήνα, Ελλάδα, Μάιος 2001, διάρκειας τριών ημερών στο Ίδρυμα Δημόκριτος).

Υποτροφίες

- Από το Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα “Ελεγχος Ποιότητας και Διαχείριση Περιβάλλοντος”, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, (2003).

Σεμινάρια

- 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).

Ξένες γλώσσες

- Αγγλικά: Κάτοχος του πτυχίου Proficiency, University of Cambridge (Certificate of Proficiency in English).
- Γαλλικά: Κάτοχος των πτυχίων ‘Certificat de Langue Francaise’ και του DELF (Unite A1, A2, A3, A4).
- Ιταλικά: Τριετής εκμάθηση.

Γνώσεις Υπολογιστών

- Γνώση και χρήση των εξής λογισμικών πακέτων: Windows, MS Office, ASPEN.
- Γνώση της γλώσσας προγραμματισμού FORTRAN 77 και MATLAB.

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΠΟΥ ΑΦΟΡΟΥΝ ΣΤΗ ΣΥΓΚΕΚΡΙΜΕΝΗ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

➤ Δημοσιεύσεις σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά

1. G. Goula, V. Kiousis, L. Nalbantian and I.V. Yentekakis, «Catalytic and electrocatalytic behaviour of Ni-based cermet anodes under internal dry reforming of CH₄+CO₂ mixtures in SOFCs», Solid State Ionics, Vol. 177, Issues 19-25, (2006), pp. 2119-2123.

Σύνολο αναφορών: 8

- Xuan, J., Leung, M.K.H., Leung, D.Y.C., Ni, M., ‘A review of biomass-derived fuel processors for fuel cell systems’, Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (6-7), (2009), pp. 1301-1313.
- Cheekatamarla, P.K., Finnerty, C.M., Du, Y., Jiang, J., Dong, J., Dewald, P.G., Robinson, C.R., ‘Advanced tubular solid oxide fuel cells with high efficiency for internal reforming of hydrocarbon fuels’, Journal of Power Sources 188 (2), (2009), pp. 521-526.
- Corthals, S., Van Nederkassel, J., Geboers, J., De Winne, H., Van Noyen, J., Moens, B., Sels, B., Jacobs, P., ‘Influence of composition of MgAl₂O₄ supported NiCeO₂ZrO₂ catalysts on coke formation and catalyst stability for dry reforming of methane’, Catalysis Today 138 (1-2), (2008), pp. 28-32.
- Shiratori, Y., Sasaki, K., ‘NiO-ScSZ and Ni_{0.9}Mg_{0.10}-ScSZ-based anodes under internal dry reforming of simulated biogas mixtures’, Journal of Power Sources 180 (2), (2008), pp. 738-741.
- Cheekatamarla, P.K., Finnerty, C.M., Cai, J., ‘Internal reforming of hydrocarbon fuels in tubular solid oxide fuel cells’, International Journal of Hydrogen Energy 33 (7), (2008), pp. 1853-1858.
- Yentekakis, I.V., Papadam, T., Goula, G., ‘Electricity production from wastewater treatment via a novel biogas-SOFC aided process’, Solid State Ionics 179 (27-32), (2008), pp. 1521-1525.
- Shiratori, Y., Sasaki, K., ‘Microstructure and electrochemical properties of Ni_{1-x}Mg_xO-ScSZ cermet anodes for biogas fueled SOFCs’, ECS Transactions 7 (Part 2), (2007), pp. 1701-1710.
- Topalidis, A., Petrakis, D.E., Ladavos, A., Loukatzikou, L., Pomonis, P.J., ‘A kinetic study of methane and carbon dioxide interconversion over 0.5%Pt/SrTiO₃ catalysts’, Catalysis Today 127 (1-4), (2007), pp. 238-245.

2. I.V. Yentekakis, G. Goula, T. Papadam, «A Novel Biogas – Fueled – SOFC Aided Process for 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.
3. I.V. Yentekakis, T. Papadam, G. Goula, «Electricity Production from Wastewater Treatment via a Novel Biogas-SOFC Aided Process», Solid State Ionics, Vol. 179, (2008), pp. 1521-1525.
4. G. Goula, P. Katzourakis, N. Vakakis, T. Papadam, M. Konsolakis, M. Tikhov, I.V. Yentekakis, «The effect of potassium on the Ir/C₃H₆+NO+O₂ catalytic system», Catalysis Today, Vol. 127, Issues 1-4, (2007), pp.199-206.

Σύνολο αναφορών: 5

- De Lucas-Consuegra, A., Dorado, F., Jiménez-Borja, C., Valverde, J.L., ‘Electrochemical promotion of Pt impregnated catalyst for the treatment of automotive exhaust emissions’, Journal of Applied Electrochemistry 38 (8), (2008), pp. 1151-1157.
- Souentie, S., Hammad, A., Brosda, S., Foti, G., Vayenas, C.G., ‘Electrochemical promotion of NO reduction by C₂H₄ in 10% O₂ using a monolithic electropromoted reactor with Rh/YSZ/Pt elements’, Journal of Applied Electrochemistry 38 (8), (2008), pp. 1159-1170.
- Li, G., Wang, X., Jia, C., Liu, Z., ‘An in situ Fourier transform infrared study on the mechanism of NO reduction by acetylene over mordenite-based catalysts’, Journal of Catalysis 257 (2), (2008), pp. 291-296.
- De Lucas-Consuegra, A., Dorado, F., Jiménez-Borja, C. & Valverde, J.L., ‘Influence of the reaction conditions on the electrochemical promotion by potassium for the selective catalytic reduction of N₂O by C₃H₆ on platinum’, Applied Catalysis B: Environmental 78 (3-4), (2008), pp. 222-231.
- Lintanf, A., Djurado, E. & Vernoux, P., ‘Pt/YSZ electrochemical catalysts prepared by electrostatic spray deposition for selective catalytic reduction of NO by C₃H₆’, Solid State Ionics 178 (39-40), (2008), pp. 1998-2008.

➤ Δημοσιεύσεις σε Ελληνικά περιοδικά

1. I. Γεντεκάκης, Γ. Γούλα, Δ. Μαντζαβίνος, Ν. Καλογεράκης, «Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από αστικά και βιομηχανικά υγρά απόβλητα», Περιοδικό ‘Τεχνική Επιθεώρηση’, Τεύχος Νοεμβρίου, (2005), σελ. 52-56.

➤ Δημοσιεύσεις σε πρακτικά διεθνών και εθνικών συνεδρίων

1. I.V. Yentekakis, G. Goula, T. Papadam, «Electricity Production from Wastewater Treatment via a Novel Biogas-SOFC Aided Process», Πρακτικά του Διεθνούς Συνεδρίου ‘16th International Conference on Solid State Ionics (SSI-16)’, (2007).

2. Γ. Γούλα, Θ. Παπαδάμ, Ι. Γεντεκάκης, «Μιά νέα τεχνολογία ενεργειακής εκμετάλλευσης του βιοαερίου», Πρακτικά Συνεδρίου ‘2^ο Πανελλήνιο Συνέδριο Εναλλακτικών Καυσίμων και Βιοκαυσίμων’, (2007).
3. I.V. Yentekakis, G. Goula, T. Papadam, «A Novel Biogas – Fueled – SOFC Aided Process for Direct Production of Electricity from Wastewater Treatment: Comparison of the Performance of High and Intermediate Temperature SOFCs», Πρακτικά του Διεθνούς Συνεδρίου ‘International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2006 (ICCMSE)’, (2006).
4. G. Goula, I.V. Yentekakis, «A comparative study of the performances of high and intermediate temperature solid oxide fuel cells developed for the advanced exploitation of biogases», Πρακτικά του Διεθνούς Συνεδρίου ‘Protection and Restoration of the Environment VIII’, (2006).
5. I.V. Yentekakis, G. Goula, T. Papadam, N. Kalogerakis, D. Mantzavinos and M. Ninolakis, «A novel process for direct production of electricity and H₂ from municipal and industrial wastewater treatment», Πρακτικά του Διεθνούς Συνεδρίου ‘Protection and Restoration of the Environment VIII’, (2006).
6. I. Γεντεκάκης, Γ. Γούλα, Δ. Μαντζαβίνος, Ν. Καλογεράκης, «Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από αστικά και βιομηχανικά υγρά απόβλητα», Πρακτικά 2^{ου} Εθνικού Συνεδρίου Τεχνολογιών Υδρογόνου, (2005), σελ. 287-292 (CD).
7. G. Goula, V. Kiousis, L. Nalbantian and I.V. Yentekakis, «Catalytic and electrocatalytic behaviour of Ni-based cermet anodes under internal dry reforming of CH₄+CO₂ mixtures in SOFCs», Πρακτικά του ‘International Conference on Solid State Ionics (SSI-15)’, (2005).
8. Γ. Γούλα, Β. Κιούσης, Ι. Γεντεκάκης, «Ανάπτυξη και Πειραματικές Μελέτες Κανοτόμων Κυψελίδων Καυσίμου Βιοαερίου», Πρακτικά 5^{ου} Πανελλήνιου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, (2005), σελ. 589-592.
9. Γ. Γούλα, Μ. Νινολάκης, Δ. Μαντζαβίνος, Ν. Καλογεράκης, Ι. Γεντεκάκης, «Νέα Διεργασία Παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ή/και H₂ από επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων ποικίλου COD», Πρακτικά 8^ο Πανελλήνιου Συμποσίου Κατάλυσης, (2004), σελ. 68-72.
10. 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 C₃H₆ κάτω από Συνθήκες Μεταβαλλόμενης Σύστασης Οξυγόνου», Πρακτικά του 6^{ου} Πανελλήνιου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, (2007).