



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

---

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**"Βιβλιογραφική μελέτη των σύγχρονων τάσεων στις κυψελίδες καυσίμου  
στερεού ηλεκτρολύτη"**

**Κοτρωνάκης Μανώλης**  
**9750024**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:**

***Ι. Γεντεκάκης***

**Χανιά 2004**

## **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ**

<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....</b>	<b>3</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ.....</b>	<b>5</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΑΛΛΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΟΥ ΑΠΟΣΚΟΠΟΥΝ ΣΤΗ ΜΕΙΩΣΗ ΤΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ .....</b>	<b>9</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ .....</b>	<b>12</b>
<b>3.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ ΚΑΙ ΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ</b>	<b>12</b>
<b>3.2 ΔΙΑΦΑΣΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ-ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΔΙΠΛΟΣΤΟΙΒΑΔΑ .....</b>	<b>12</b>
<b>3.3 ΗΜΙΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕΣΑ ΣΤΗ ΔΙΑΦΑΣΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ .....</b>	<b>14</b>
<b>3.4 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΑ ΚΕΛΙΑ.....</b>	<b>17</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ .....</b>	<b>18</b>
<b>4.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΚΕΛΙΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ .....</b>	<b>18</b>
<b>4.2 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΚΛΑΣΣΙΚΗ ΣΤΟΙΧΕΙΟΘΕΣΙΑ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ</b>	<b>20</b>
<b>4.3 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΣΤΑ ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ .....</b>	<b>21</b>
4.3.1 Σχέση ανάμεσα στο αντιστρεπτό δυναμικό και την ελεύθερη ενέργεια Gibbs – Απόδοση κελιού καυσίμου .....	21
4.3.2 Εξάρτηση της ΗΕΔ κελιού καυσίμου από τη θερμοκρασία .....	23
4.3.3 Εξάρτηση της ΗΕΔ κελιού καυσίμου από τις ενεργότητες των ουσιών .....	25
<b>4.4 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΠΟΥ ΕΠΙΤΕΛΟΥΝΤΑΙ ΣΤΑ ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ .....</b>	<b>27</b>
4.4.1 Στάδια των αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου και παράγοντες που τα επηρεάζουν.....	27
4.4.2 Διάγραμμα Τάσης-Έντασης.....	28
4.4.3 Σχέση έντασης ρεύματος-υπέρτασης.....	31
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΤΥΠΟΙ ΚΕΛΙΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ-ΕΠΙΠΕΔΟ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ.....</b>	<b>33</b>
<b>5.1 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΚΕΛΙΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ .....</b>	<b>33</b>
<b>5.2 ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC).....</b>	<b>34</b>
<b>5.3 ΑΛΚΑΛΙΚΑ ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ (AFC).....</b>	<b>35</b>
<b>5.4 ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΦΩΣΦΟΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (PAFC) .....</b>	<b>36</b>

<b>5.5 ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΤΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ (DMFC) .</b>	<b>37</b>
<b>5.6 ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΙΓΜΕΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ (MCFC) .....</b>	<b>40</b>
<b>5.7 ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΙΓΜΕΝΗΣ ΑΝΟΔΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ (FMA/SOFC) .....</b>	<b>41</b>
<b>5.8 ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ (SOFCs) .....</b>	<b>42</b>
5.8.1 Εισαγωγικά .....	42
5.8.2 Αρχή λειτουργίας του SOFC .....	43
5.8.3 Θερμοδυναμική κινητική ανάλυση των SOFCs .....	47
5.8.4 Η ανοδική τριφασική περιοχή επαφής (TPB) [2] .....	48
5.8.5 Τυπικές μορφές SOFCs.....	49
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΤΑΣΕΙΣ ΕΡΕΥΝΑΣ ΣΕ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ .....</b>	<b>52</b>
<b>6.1 ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΜΕ CO<sub>2</sub> ΣΕ SOFC .....</b>	<b>52</b>
6.1.1 Εισαγωγικά .....	52
6.1.2 Η εσωτερική αναμόρφωση κάτω από συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος .....	53
6.1.3 Η εσωτερική αναμόρφωση κάτω από συνθήκες κλειστού κυκλώματος .....	56
<b>6.2 ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΣΕ ΚΕΛΙ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ .....</b>	<b>60</b>
Καύσιμο .....	63
<b>6.3 ΕΝΔΙΑΜΕΣΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ (IT SOFC) .....</b>	<b>70</b>
6.3.1 Εισαγωγικά .....	70
6.3.2 Μείωση πάχους ηλεκτρολύτη YSZ .....	71
6.3.3 Παρασκευή εναλλακτικών υλικών .....	72
<b>6.4 ΕΝΟΣ ΔΙΑΜΕΡΙΣΜΑΤΟΣ ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ.....</b>	<b>81</b>
<b>6.5 ΧΑΜΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ (LTSOFC) .....</b>	<b>84</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΕΠΙΛΟΓΟΣ .....</b>	<b>90</b>
<b>BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ-ΑΝΑΦΟΡΕΣ .....</b>	<b>92</b>

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τους τελευταίους δύο αιώνες οι άνθρωποι παρασυρόμενοι από το σύνθημα «Βιομηχανική ανάπτυξη σημαίνει και οικονομική ανάπτυξη» παρέβλεψαν τα προβλήματα που σχετίζονταν άμεσα ή έμμεσα με την ρύπανση και γενικότερα με την υποβάθμιση του περιβάλλοντος, με αποτέλεσμα, παράλληλα με την ραγδαία αύξηση του πληθυσμού της γης, να πορευθεί και η εκμετάλλευση των φυσικών πόρων και ταυτόχρονα με γεωμετρική πρόοδο η μόλυνση του περιβάλλοντος με διάφορους ρυπαντές.

Οι συμβατικές τεχνολογίες μετατροπής ενέργειας που εντείνουν αυτό το πρόβλημα είναι οι μηχανές εσωτερικής καύσεως και οι τουρμπίνες. Αυτές είναι οι κύριες υπεύθυνες για την παραγωγή των κυριότερων ρυπαντών του αέρα όπως είναι το μονοξείδιο του άνθρακα, CO, τα οξείδια του αζώτου, NO<sub>x</sub>, οι υδρογονάνθρακες, HC, τα οξείδια του θείου, SO<sub>x</sub>, και τα αιωρούμενα στερεά (καπνά και στάχτη). Εξάλλου, η χρησιμοποίηση αυτών των τεχνολογιών μετατροπής ενέργειας παρέχει μικρό σχετικά ωφέλιμο ποσοστό της θερμότητας καύσεως των καυσίμων, εξαιτίας του 2<sup>ου</sup> θερμοδυναμικού αξιώματος, που προβλέπει μικρό σχετικά συντελεστή μετατροπής της θερμότητας σε μηχανική ενέργεια :

$$\eta = (T - T')/T = (Q - Q')/Q$$

Επιβάλλεται λοιπόν να στραφούμε όσο γίνεται πιο γρήγορα, παράλληλα με την εκμετάλλευση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (για μια αειφόρο ανάπτυξη), και στην αντικατάσταση των μηχανών εσωτερικής καύσεως με ηλεκτρικές μηχανές, που θα λειτουργούν με τα τελειοποιημένα συνεχώς κελιά καυσίμου, έτσι ώστε να μειωθεί η ρύπανση στο ελάχιστο.

Τα κελιά καυσίμου έχουν περιορισμένη ρυπογόνο απόδοση στην ατμόσφαιρα, γεγονός που περιορίζει και τα τεράστια έξοδα ελέγχου των εκπομπών. Εξάλλου, με την χρήση αυτών των κελιών καυσίμου, η καύση των καυσίμων θα διεξαγόταν κατά τρόπο θερμοδυναμικά αντιστρεπτό όπου θα λειτουργούσε βάση της ελαττώσεως της ελεύθερης ενέργειας κατά την ένωση του καυσίμου με το οξειδωτικό. Έτσι, θα κερδίζαμε μεγάλο ποσό μηχανικής ενέργειας, διότι θα παρακάμπαμε τον περιορισμό που βάζει το 2<sup>ο</sup> αξίωμα της θερμοδυναμικής. Με αυτό τον τρόπο εξοικονομούμε μεγάλες ποσότητες από καύσιμα που τείνουν να εξαντληθούν. Παράλληλα, οι μηχανές που θα λειτουργούν με αυτά τα κελιά θα είναι αθόρυβες, με αποτέλεσμα τη μείωση της

ηχορύπανσης και την εφαρμογή τους ακόμη και σε κατοικημένες περιοχές, κάτι που δεν είναι δυνατόν να γίνει με τις συμβατικές μεθόδους παραγωγής ενέργειας (π.χ. θερμοηλεκτρικοί σταθμοί). Έτσι θα μειωνόταν σημαντικά και το κόστος μεταφοράς ενέργειας καθώς και οι απώλειες, που δεν μπορούμε να αποφύγουμε, κατά την μεταφορά.

Σήμερα το μέλλον των κελιών καυσίμου είναι ευοίωνο. Οι προβλέψεις είναι πλέον αισιόδοξες: Μονάδες παραγωγής ενέργειας βασιζόμενες στην χρήση κελιών καυσίμου φωσφορικού οξέως (PAFC) βρίσκονται σε συνεχή παραγωγική διαδικασία, αλκαλικά κελιά καυσίμου εισέρχονται στην δεύτερη δεκαετία χρήσης τους ως συστήματα παραγωγής ενέργειας σε διαστημικές πτήσεις, κελιά καυσίμου μεμβρανών ανταλλαγής πρωτονίων υπόκεινται σε τεράστια ανάπτυξη για εφαρμογές στην μεταφορά και συγκοινωνία (αυτοκίνητα), ενώ κελιά καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων, αλλά κυρίως κελιά στερεών οξειδίων (SOFCs), που φιλοδοξούν να αποτελέσουν τον ρόλο μονάδων παραγωγής ηλεκτρισμού σε ευρεία κλίμακα, είναι πλέον στο στάδιο της επίδειξης.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ

Καθώς διανύουμε την πρώτη δεκαετία του 21<sup>ου</sup> αιώνα, έντονη ανησυχία έχει εκδηλωθεί για τις παγκόσμιες μεταβολές στη σύσταση της ατμόσφαιρας και κατ'επέκταση στο κλίμα της γης. Πιο νωρίς, ο 20<sup>ος</sup> αιώνας έχει χαρακτηριστεί από υπερβολική ανάπτυξη σε όλους τους τομείς της ζωής του ανθρώπου. Ανάπτυξη, όμως, δεν σημαίνει ταυτόχρονα και ευημερία. Ένα από τα πολλά προβλήματα που εμφανίζονται με την νέα τάξη πραγμάτων είναι και η μόλυνση του περιβάλλοντος.

Ο πίνακας 1.1 δείχνει την παγκόσμια χρήση ενέργειας στον 20<sup>ο</sup> αιώνα, περιλαμβάνοντας την κατανάλωση ενέργειας από διάφορες πηγές σε εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου (MTOE), τον πληθυσμό της γης και την κατανάλωση ενέργειας για κάθε καταναλωτή. Στον πίνακα αυτόν φαίνεται η δραματική αύξηση της κατανάλωσης ενέργειας από 911 MTOE το 1900 σε 9647 MTOE το 1997. Στο ίδιο χρονικό διάστημα ο πληθυσμός της γης αυξήθηκε από 1762 σε 5847 εκατομμύρια.

**Πίνακας 1.1**

**Παγκόσμια χρήση ενέργειας σε εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου (MTOE), πληθυσμός γης και κατανάλωση ενέργειας για κάθε καταναλωτή [1].**

Energy source	1900		1997	
	MTOE	%	MTOE	%
Petroleum	18	2	2940	30
Natural gas	9	1	2173	23
Coal	501	55	2122	22
Nuclear	0	0	579	6
Renewable	383	42	1833	19
Total	911	100	9647	100
Population (million)	1762		5847	
Per capita energy use (TOE)	0.517		1.649	
Global CO <sub>2</sub> emission (MMTC) <sup>a</sup>	534		6601	
Per capita CO <sub>2</sub> emission (MTC)	0.30		1.13	
Atmospheric CO <sub>2</sub> (ppmv) <sup>b</sup>	295		364	
Life expectancy (years) <sup>c</sup>	47		76	

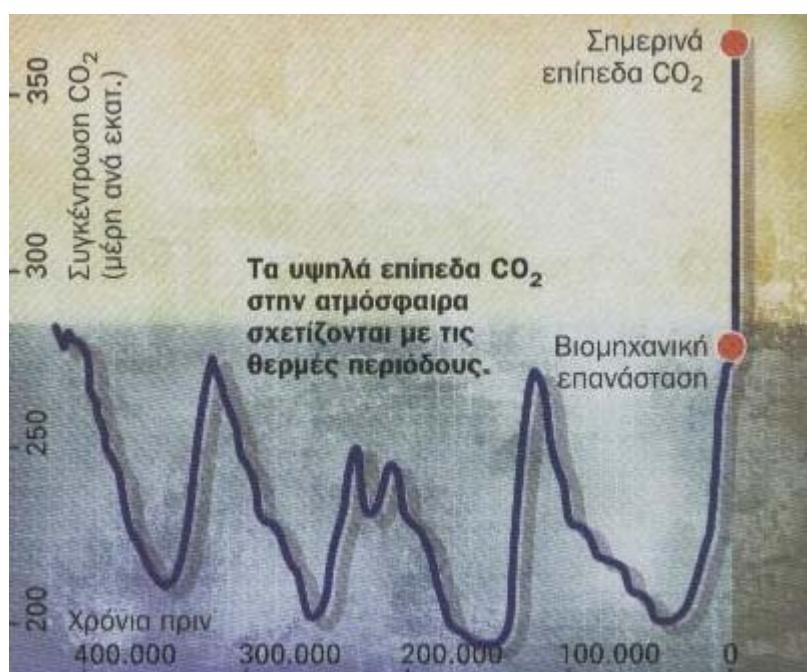
<sup>a</sup> Global CO<sub>2</sub> emissions from fossil fuel burning, cement manufacture, and gas flaring; expressed in million metric tonnes of carbon (MMTC).

<sup>b</sup> Global atmospheric CO<sub>2</sub> concentrations expressed in parts per million by volume (ppmv).

<sup>c</sup> Life expectancy is based on the statistical record in the US

Στον παραπάνω πίνακα φαίνεται, επίσης, η ραγδαία αύξηση των εκπομπών CO<sub>2</sub>, όπου το 1900 ήταν περίπου 534 εκατομμύρια μετρήσιμοι τόνοι άνθρακα (MMTC), ενώ το 1997 δεκαπλασιάστηκε σε 6001 MMTC. Το 1997 οι εκπομπές CO<sub>2</sub> για κάθε καταναλωτή ήταν 1,13 εκατομμύρια τόνοι C, ενώ στην Ελλάδα ο κάθε κάτοικός της <<προσθέτει>> ετησίως 2,5 εκατομμύρια τόνους C, το μισό περίπου από το μέσο Αμερικανό [H].

Το διοξείδιο του άνθρακα, οι υδρατμοί, το μεθάνιο και άλλα αέρια απορροφούν την ανακλώμενη υπέρυθη ακτινοβολία ώστε η μέση θερμοκρασία του πλανήτη να διατηρείται στους 14°C. Όμως η αύξηση των συγκεντρώσεων CO<sub>2</sub> κατά 30% μετά τη βιομηχανική επανάσταση (σχήμα 1.1) έχει οδηγήσει στην άνοδο της θερμοκρασίας παγκοσμίως κατά 0,6°C τον τελευταίο αιώνα, με επιπτώσεις στο κλίμα [H]. Το φαινόμενο αυτό που είναι γνωστό ως φαινόμενο θερμοκηπίου, αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα της ανθρωπότητας και για την αντιμετώπισή του οι επιστήμονες προτείνουν την κατάργηση των συμβατικών καυσίμων και εφαρμογή ανανεώσιμων πηγών ενέργειας ή κυψελίδων υδρογόνου [H]. Επίσης, με την γενικότερη λειτουργία κελιών καυσίμων, θα μπορούσαν τα αέρια αυτά να χρησιμοποιηθούν και ως καύσιμη ύλη για τις ανάγκες των κελιών αυτών.



Σχήμα 1.1: Σχηματική απεικόνιση της επίδρασης της πρωτοφανούς χρήσης ορυκτών καυσίμων στη σύγχρονη εποχή στις συγκεντρώσεις του CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα [H].

Με τις συμβατικές τεχνολογίες παραγωγής ενέργειας και τους συμβατικούς κινητήρες αυτοκινήτων, οι εκπομπές αερίων ρυπαντών δεν περιορίζονται μόνο στο διοξείδιο του άνθρακα αλλά και σε άλλα αέρια συστατικά όπως αιωρούμενα σωματίδια, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO και H/C (πίνακας 1.2).

**Πίνακας 1.2**

**Εκπεμπόμενοι ρύποι κατά την καύση σε μονάδες ατμοπαραγωγής (mg/MJ εισαγόμενης θερμότητας καυσίμου) [Α].**

καύσιμο	Σωματιδιακοί ρύποι	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub>	CO	H/C
Κάρβουνο	1,092	387	450	13	2
Μαζούτ	96	170	1,400	14	3
Ντίζελ	6	100	220	16	3
Φ.Α.	4	100	0.3	7	1

Το μονοξείδιο του άνθρακα σχηματίζεται κατά την ατελή καύση του άνθρακα και των υδρογονανθράκων [Β].

Τα οξείδια του αζώτου προκύπτουν από την ένωση του N<sub>2</sub> και του O<sub>2</sub> του αέρα μέσα στις μηχανές εσωτερικής καύσεως (κυρίως λόγω της λειτουργίας των <<μπουζιών>>) και στις εστίες καύσεως για την παραγωγή ενέργειας στις πόλεις και στις βιομηχανικές περιοχές. Οι συγκεντρώσεις των NO<sub>x</sub> στις πόλεις είναι 10 μέχρι και 100 φορές μεγαλύτερες από τις συγκεντρώσεις αυτών στην ύπαιθρο [Β].

Οι υδρογονάνθρακες είναι κυρίως ακόρεστοι και προκύπτουν και αυτοί από την ατελή καύση ή την πυρολυτική διάσπαση των υδρογονανθράκων των βενζινών και γενικά των πετρελαιοειδών [Β].

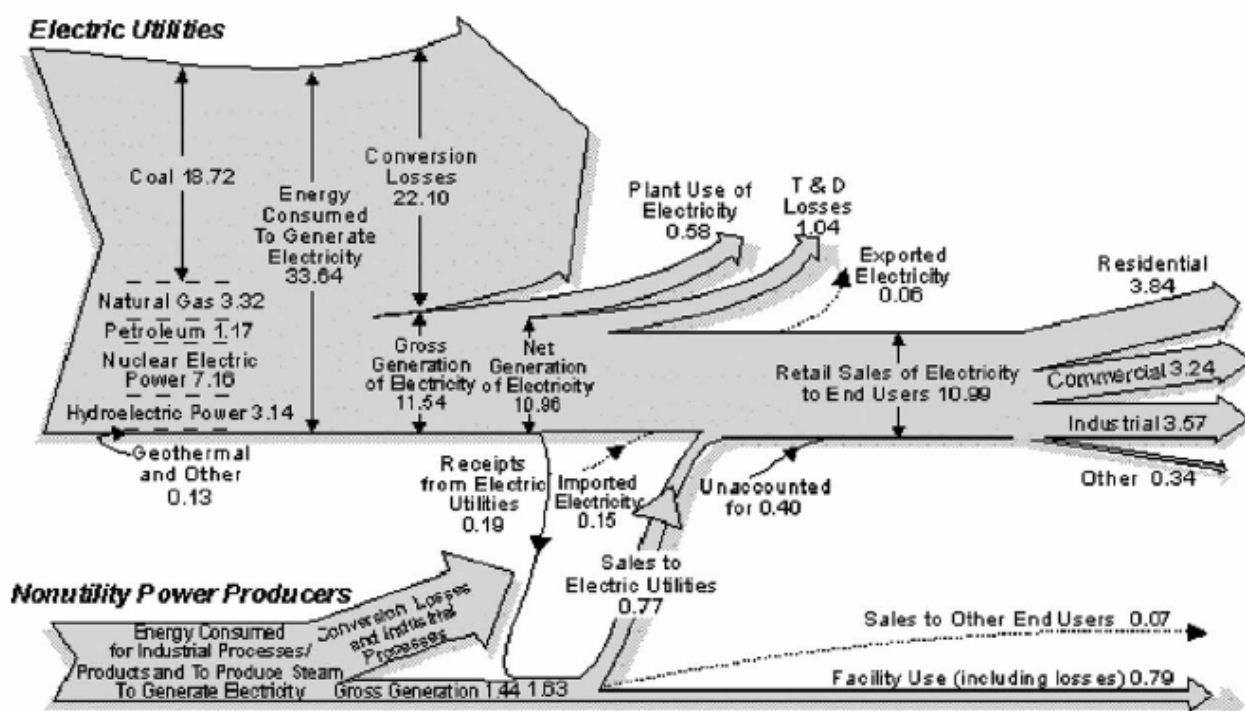
Τα οξείδια του θείου σχηματίζονται κατά τις καύσεις καυσίμων που περιέχουν θείο, καθώς επίσης και κατά τις πυρομεταλλουργικές διεργασίες [Β].

Τα αιωρούμενα στερεά σωματίδια είναι κατεξοχήν λεπτός διαμερισμός καπνιάς και στάχτης, που προέρχονται από τις καύσεις των καυσίμων, και αποτελούν δυστυχώς άριστα προσροφητικά συστήματα τοξικών ουσιών, πολύ επικίνδυνων για την υγεία του ανθρώπου [Β].



Οι παραπάνω ρυπαντές είναι υπεύθυνοι για το φωτοχημικό νέφος που δημιουργείται σε μεγάλα αστικά κέντρα και την πρόκληση σοβαρών επιπτώσεων στην υγεία των κατοίκων των κέντρων αυτών. Με την χρήση όμως κελιών καυσίμων οι εκπομπές αυτές μειώνονται στο ελάχιστο. Μάλιστα, οι εκπομπές CO θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως υψηλής αξίας καύσιμα σε κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [Α].

Τέλος, πρέπει να αναφέρουμε τις σημαντικές απώλειες που έχουμε με τη χρησιμοποίηση συμβατικών τεχνολογιών για την καύση των καυσίμων, όπου η απόδοση καύσης δεν ξεπερνάει το 30% (σχήμα 1.2), λόγω των περιορισμών του 2<sup>ου</sup> θερμοδυναμικού νόμου. Έτσι, χρησιμοποιώντας τις αναπτυσσόμενες κυψελίδες καυσίμων θα μπορούσαν να επιτευχθούν αποδόσεις της τάξης του 70% που συνεπάγεται και αύξηση του χρόνου ζωής των αποθεμάτων φυσικού αερίου και άλλων ορυκτών πόρων.

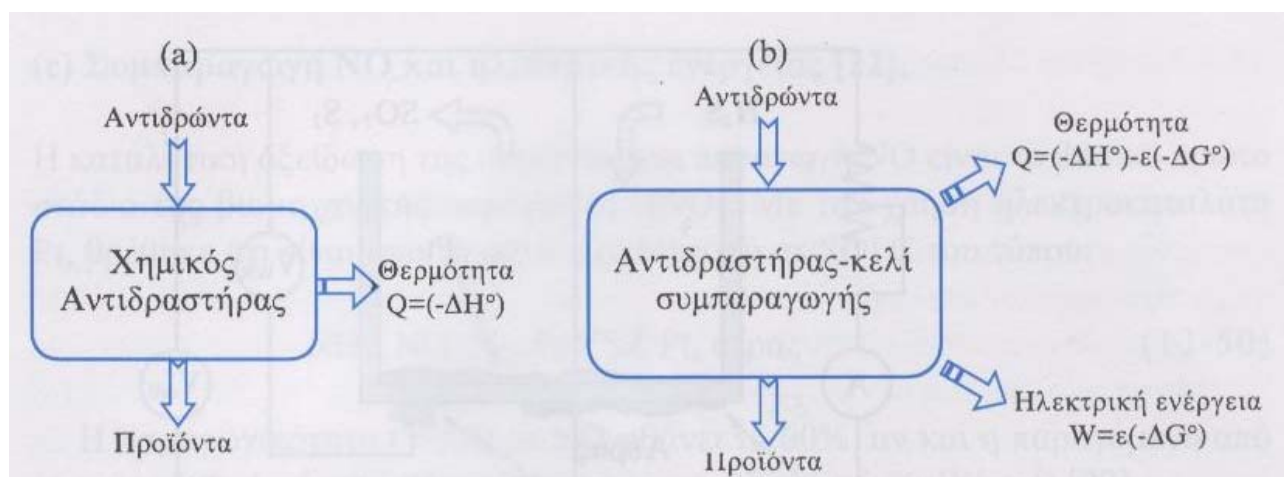


Σχήμα 1.2: Ροή ηλεκτρισμού στην Αμερική το 1998 [1].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΑΛΛΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΟΥ ΑΠΟΣΚΟΠΟΥΝ ΣΤΗ ΜΕΙΩΣΗ ΤΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Για να περιοριστεί ακόμη περισσότερο η ρύπανση του περιβάλλοντος επιβάλλεται επίσης να αντικατασταθούν πολλές χημικές διεργασίες στη βιομηχανία με καθαρώς ηλεκτροχημικές διεργασίες, όπως είναι η ηλεκτρολυτική παραγωγή μετάλλων (και όχι με φρύξη των σουλφιδίων τους), η παραγωγή σιδήρου με την αναγωγική δράση του υδρογόνου, οι ηλεκτροφορητικές μέθοδοι και ηλεκτροχημικές συνθέσεις και παρασκευές [B].

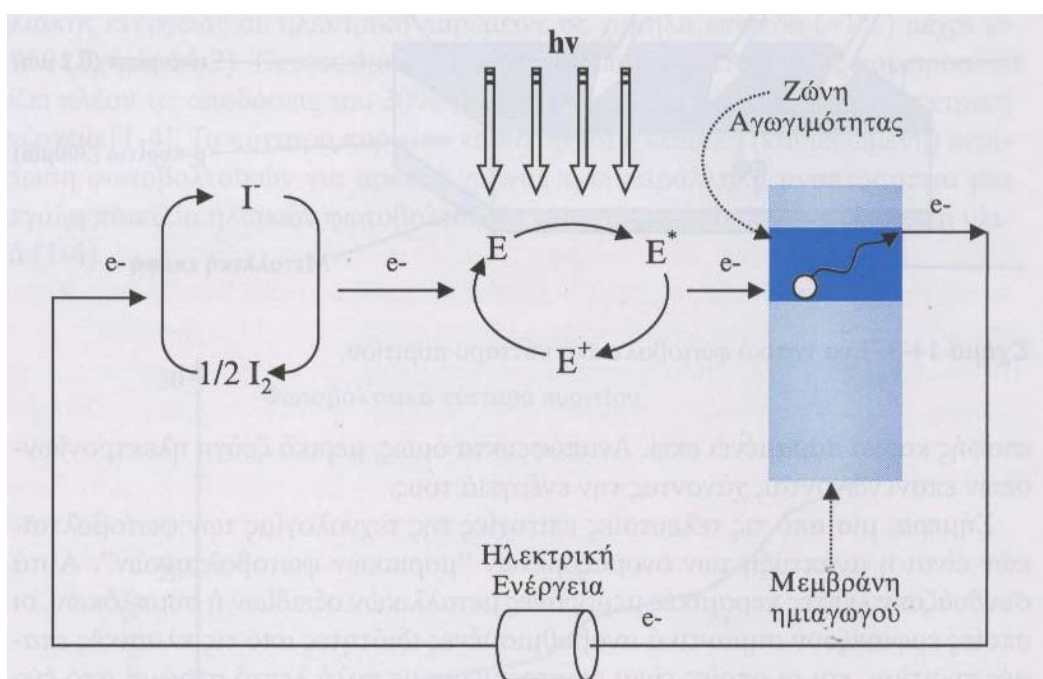
Μάλιστα, η παραγωγή χρήσιμων χημικών προϊόντων θα μπορούσε να επιτευχθεί σε κελιά καυσίμου υπό ταυτόχρονη μετατροπή της χημικής ενέργειας απευθείας σε ηλεκτρική. Μια τέτοια διαδικασία που αναπαρίσταται στο σχήμα 2.1 ονομάζεται Χημική Συμπααραγωγή (Chemical Cogeneration) [A].



Σχήμα 2.1: Ένας χημικός αντιδραστήρας (a), και ένας αντιδραστήρας-ηλεκτροχημικό κελί (b) για χημική συμπααραγωγή [A].

Έτσι, το τοξικό  $\text{H}_2\text{S}$  που παράγεται ως παραπροϊόν κατά την αποθείωση του πετρελαίου θα μπορούσε να μετατραπεί σε στοιχειακό θείο ή θειικό οξύ που είναι χρήσιμα χημικά προϊόντα με συμπααραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας [A]. Με τον ίδιο τρόπο από την αμμωνία μπορούμε να συμπαράγουμε  $\text{NO}$  και ηλεκτρική ενέργεια [A]. Παράλληλα, χρησιμοποιώντας κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη με εσωτερική αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό, μπορούμε να συμπαράγουμε το πολύτιμο αέριο σύνθεσης ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) και ηλεκτρική ενέργεια [A].

Στο σημείο αυτό πρέπει να γίνει ιδιαίτερη μνεία σε εκείνα τα ηλεκτροχημικά συστήματα που χρησιμοποιούν μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, τον ήλιο, και μπορούν να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια με μηδενικές εκπομπές ρύπων. Από αυτά τα φωτοβολταϊκά συστήματα, τα πιο ενδιαφέροντα εμφανίζονται να είναι τα μοριακά φωτοβολταϊκά, τα οποία αποτελούνται από ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο και μια μεμβράνη  $\text{TiO}_2$  (σχήμα 2.2), η οποία διεγείρεται από την προσπίπτουσα ακτινοβολία, όπου τα διεγερμένα ηλεκτρόνια οδεύουν, διαμέσου ενός εξωτερικού κυκλώματος, προς το βοηθητικό ηλεκτρόδιο, αφού βέβαια αποδώσουν ηλεκτρική ενέργεια στο εξωτερικό κύκλωμα. Μεταξύ του βοηθητικού ηλεκτροδίου και της μεμβράνης  $\text{TiO}_2$  παρεμβάλλεται ένας ηλεκτρολύτης ο οποίος φροντίζει για την μεταφορά των φορτίων μεταξύ των ηλεκτροδίων, και ο κύκλος μετατροπής της ηλιακής σε ηλεκτρική ενέργεια έχει έτσι ολοκληρωθεί [Α].



**Σχήμα 2.2:** Εικονική αναπαράσταση της λειτουργίας ενός μοριακού φωτοβολταϊκού κυττάρου [Α].

Τονίζεται τέλος ότι για να μελετηθεί γενικά η ρύπανση του περιβάλλοντος απαιτούνται ειδικές μέθοδοι ανιχνεύσεως και προσδιορισμού στοιχείων και ενώσεων, που πολλές φορές βρίσκονται στην ατμόσφαιρα ή και στο νερό σε ελάχιστες συγκεντρώσεις (καταπληκτικά μικρές), αλλά πολύ επικίνδυνες. Με την ανάπτυξη νέων ηλεκτροχημικών διεργασιών και μεθόδων, π.χ. με την επινόηση νέων εκλεκτικών ιονικών ηλεκτροδίων και με την εύρεση νέων ηλεκτροκαταλυτικών συστημάτων, ως και με την χρησιμοποίηση ειδικών ηλεκτροχημικών τεχνικών, έχει επιτευχθεί η πλήρης σχεδόν μελέτη του περιβάλλοντος και έτσι μπορούμε να εφαρμόζουμε νέες διεργασίες και μεθόδους για την περιστολή της ρυπάνσεώς του [Β].

Πιο συγκεκριμένα, η συγκέντρωση του οξυγόνου στο νερό μπορεί να βρεθεί με μεγάλη ακρίβεια με την πολαρογραφική μέθοδο. Στη συνέχεια, γνωρίζοντας την τιμή του διαλυμένου οξυγόνου (DO) μπορούμε να βρούμε και την τιμή του BOD. Το όζον μπορεί να προσδιοριστεί έμμεσα με αμπερομετρική τιτλοδότηση, τα οξείδια του αζώτου έμμεσα ποτενσιομετρικώς, το διοξείδιο του θείου έμμεσα αγωγιμομετρικώς, ενώ το μονοξείδιο του άνθρακα μπορεί να προσδιοριστεί κυκλοβολταμετρικώς. Ωστόσο, μεγάλη εφαρμογή βρίσκουν τα εκλεκτικά ηλεκτρόδια, όπου μετρούνται συγκεντρώσεις με καταπληκτική ευαισθησία, που συχνά φτάνει την τάξη των μερών ανά δισεκατομμύριο (ppb), επιτρέποντας έτσι την άριστη χρησιμοποίησή τους στον έλεγχο της μολύνσεως του περιβάλλοντος και ακόμη στη σημερινή ωκεανογραφική έρευνα, που συνεχώς αποκτά μεγαλύτερο ενδιαφέρον [B].

Όσον αφορά τις μεθόδους καταστροφής των διάφορων ρυπαντών και συγκεκριμένα στα απόνερα και στα λύματα, η κύρια διαδικασία καθαρισμού είναι η οξείδωση, δηλ. η αποηλεκτρονίωση των συστατικών τους, ωστόσο ευρύτατα χρησιμοποιείται και η μέθοδος της ηλεκτροεπιπλύσεως, όπου η απομάκρυνση των κολλοειδών σωματιδίων επιτυγχάνεται με την παραγωγή αερίου υδρογόνου ηλεκτρολυτικά μέσα στην ίδια διάταξη της επιπλύσεως. Όσον αφορά τα στερεά σωματίδια, αυτά δεσμεύονται με χρήση ηλεκτροφορητικής μεθόδου και με ηλεκτροστατικά φίλτρα, ενώ τα μεταλλοϊόντα μπορούν να απομακρυνθούν με καθοδική αναγωγή [B].

Από όλα όσα περιληπτικά και αντιπροσωπευτικά αναφέρθηκαν μέχρι τώρα, συνάγεται το συμπέρασμα ότι πράγματι τα ηλεκτροχημικά συστήματα (κυψελίδες καυσίμου) και οι ηλεκτροχημικές διεργασίες θα μπορέσουν να μας οδηγήσουν σε ένα μέλλον με την κατά το δυνατό μικρότερη ρύπανση στο περιβάλλον που ζούμε. Στο επόμενο κεφάλαιο θα γίνει αναφορά στις βασικές αρχές της ηλεκτροχημείας και στη συνέχεια θα εξεταστούν τα κελιά καυσίμου με μεγαλύτερη έμφαση στα κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ

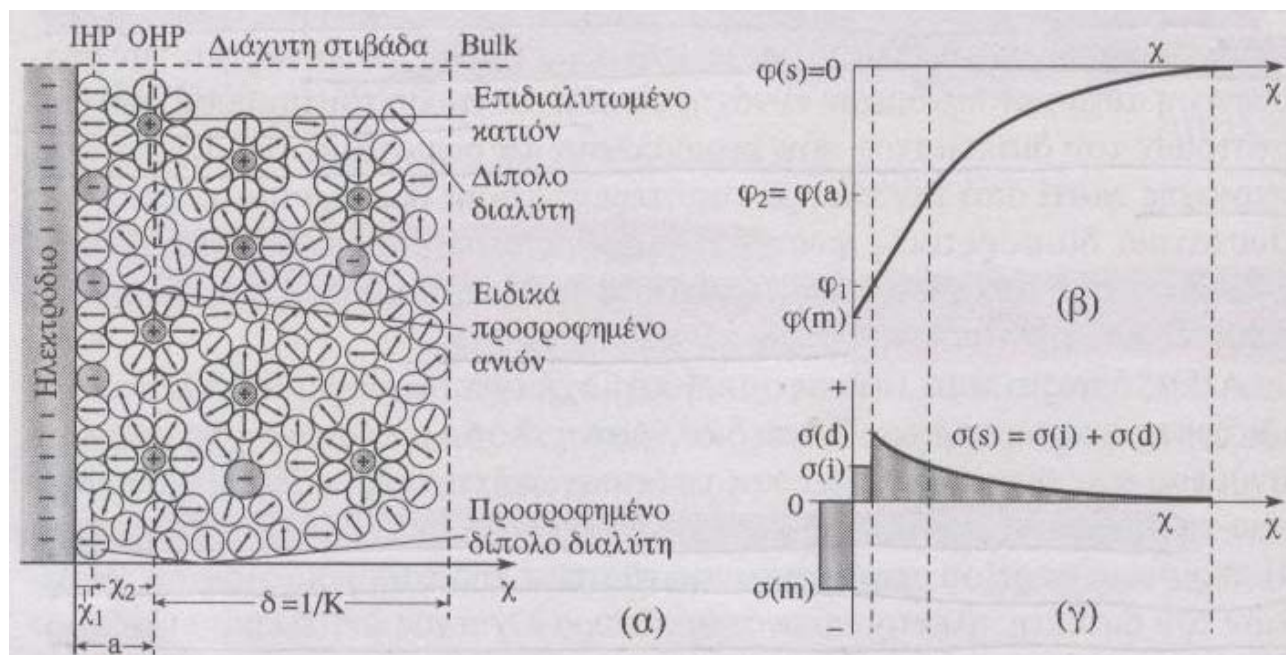
### 3.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ ΚΑΙ ΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Μια ουσία, της οποίας τα «μόρια» στο τήγμα της ή σε διαλύματά της είναι δυνατόν να διασπαστούν σε φορτισμένα σωματίδια, λέγεται **ηλεκτρολύτης** ή **ηλεκτρολυτική ουσία**. Τα φορτισμένα σωματίδια που προκύπτουν με τον τρόπο αυτόν λέγονται **ιόντα** και διακρίνονται σε **ανιόντα** (αυτά που φέρουν αρνητικό φορτίο) και **κατιόντα** (τα θετικά φορτισμένα) [Γ].

Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό των ηλεκτρολυτών είναι ότι έχουν την ιδιότητα να άγουν τα ιόντα, ενώ παράλληλα είναι κακοί ηλεκτρονιακοί αγωγοί. Οι ιδιότητες των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων διαφοροποιούνται, όταν αυτά βρίσκονται σε επαφή με άλλες φάσεις, στερεές, υγρές ή και αέριες. Αυτό επιβάλλει τη διάκριση της συμπεριφοράς των ηλεκτρολυτών στο λεγόμενο *εσωτερικό του διαλύματος* (bulk) από αυτή στις λεγόμενες *διεπιφάνειες* ή *διαφασικές περιοχές*. Έτσι μιλούμε για την ιονική συμπεριφορά των ηλεκτρολυτών σε **ομογενή ηλεκτροχημικά συστήματα** και την ηλεκτροδιακή συμπεριφορά των ηλεκτρολυτών σε **ετερογενή ηλεκτροχημικά συστήματα** [Γ].

### 3.2 ΔΙΑΦΑΣΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ-ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΔΙΠΛΟΣΤΟΙΒΑΔΑ

Όταν δύο διαφορετικές φάσεις (π.χ. μέταλλο και ηλεκτρολύτης) έλθουν σε επαφή, τότε ανάμεσά τους σχηματίζεται μία περιοχή που εκτείνεται προς την πλευρά και των δύο φάσεων και έχει ιδιάζουσες και χαρακτηριστικές ιδιότητες. Η περιοχή αυτή λέγεται **διαφασική περιοχή** ή απλά **διεπιφάνεια** και σ' αυτήν παρατηρείται ανακατανομή ηλεκτρικών φορτίων, όταν φορτισμένα σωματίδια διέρχονται από τη μία φάση στην άλλη- όπως λ.χ. ιόντα από το κρυσταλλικό πλέγμα ενός μετάλλου σ' ένα διάλυμα ή ηλεκτρόνια από ένα μέταλλο σε ένα άλλο. Αποτέλεσμα της ανακατανομής αυτής φορτισμένων σωματιδίων είναι να φορτιστούν οι δύο φάσεις και να εμφανισθεί η γνωστή *ηλεκτρική διπλοστοιβάδα* στη διαχωριστική τους διεπιφάνεια [Γ].



**Σχήμα 3.1:** Ηλεκτρική διπλοστιβάδα αρνητικά φορτισμένου –με σταθερό  $Q(m)$ - ηλεκτροδίου-ηλεκτρολυτικού διαλύματος και μεταβολές του δυναμικού και της επιφανειακής πυκνότητας φορτίου με την απόσταση από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια [Γ].

Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με σύγχρονες απόψεις, στην πλευρά της μιας φάσης (μεταλλικός αγωγός) συσσωρεύεται ομώνυμο ηλεκτρικό φορτίο, ενώ στην περιοχή της άλλης φάσης (διάλυμα) παρατηρείται μια κατανομή ηλεκτρικών φορτίων σε περισσότερα του ενός στρώματα. Όπως βλέπουμε και στο παραπάνω σχήμα, πλησιέστερα στο ηλεκτρόδιο βρίσκεται ένα μονομοριακό στρώμα από μόρια (δίπολα) του διαλύτη και από ειδικώς προσροφημένα συστατικά του διαλύματος. Το στρώμα αυτό καλείται *εσωτερικό επίπεδο Helmholtz*. Μετά από αυτό υπάρχει ένα στρώμα από επιδιαλυτωμένα ιόντα με αντίθετο κυρίως φορτίο από αυτό της άλλης φάσης και ονομάζεται *εξωτερικό επίπεδο Helmholtz* [Γ].

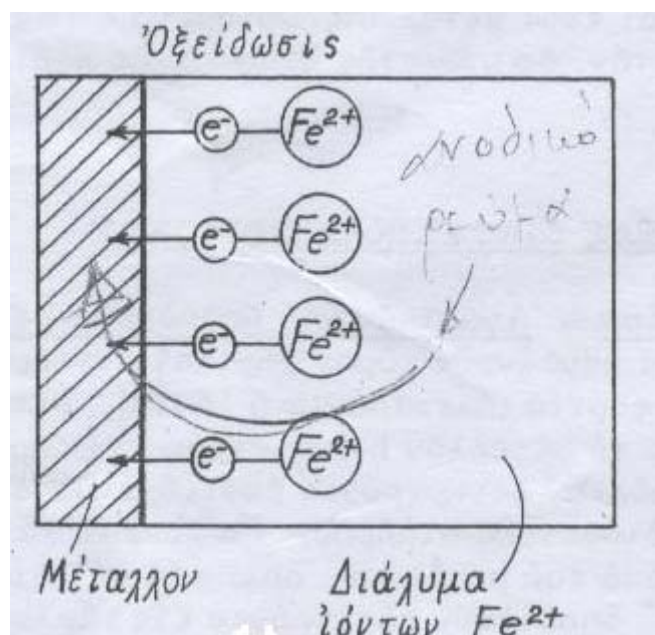
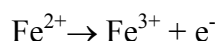
Το εσωτερικό και εξωτερικό επίπεδο Helmholtz αποτελούν τη λεγόμενη *σταθερή στιβάδα* ή *στιβάδα Helmholtz*. Πέρα από αυτή τη στιβάδα και προς την κατεύθυνση του bulk εκτείνεται μια περιοχή όπου γενικά επικρατούν σε ποσότητα τα ιόντα με αντίθετο φορτίο προς το φορτίο της άλλης φάσης. Η περιοχή αυτή αποκαλείται *διάχυτη στιβάδα* [Γ].

Στο ίδιο σχήμα (β) δίνεται και η πτώση του εσωτερικού δυναμικού με την απόσταση από την ηλεκτροδιακή επιφάνεια, που είναι γραμμική στην περιοχή της σταθερής και εκθετική στην περιοχή της διάχυτης στιβάδας [Γ].

### 3.3 ΗΜΙΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΜΕΣΑ ΣΤΗ ΔΙΑΦΑΣΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ

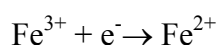
Όταν ένα ηλεκτροχημικό σύστημα αποτελείται από συνδυασμό δύο τουλάχιστον φάσεων, ανάμεσα στις οποίες μπορεί να λάβει χώρα μία δράση μεταφοράς φορτίου, λέμε ότι το σύστημα αποτελεί ένα **ημιστοιχείο ή ηλεκτρόδιο** και συμβολίζεται με τον τύπο  $M|M^{x+}$ . Στην απλή αυτή περίπτωση ημιστοιχείου η μία φάση πρέπει υποχρεωτικά να είναι ένας **αγωγός πρώτου είδους** (οι φορείς του ρεύματος είναι ηλεκτρόνια), ενώ η άλλη φάση πρέπει να είναι ένας αγωγός δεύτερου είδους (οι φορείς του ρεύματος είναι ιόντα) [Γ].

Ας θεωρήσουμε για παράδειγμα ότι βυθίζουμε σύρμα ή φύλλο λευκόχρυσου μέσα σε υδατικό διάλυμα ιόντων δισθενούς σιδήρου,  $Fe^{2+}$ . Στα όρια διαχωρισμού του διαλύματος από το μέταλλο, δηλ. στη διαφασική επιφάνεια, τα ιόντα  $Fe^{2+}$  αποδίδουν ηλεκτρόνια στο λευκόχρυσο, οπότε μετατρέπονται σε ιόντα τριθενούς σιδήρου,  $Fe^{3+}$ :

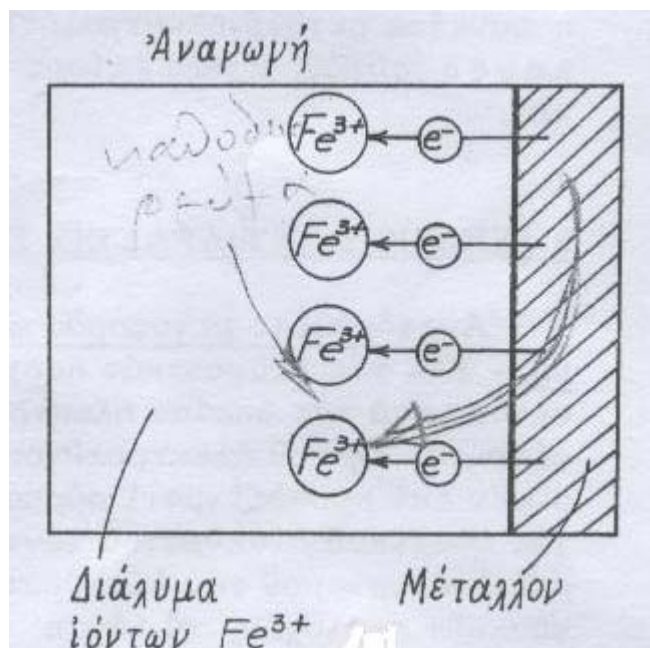


Σχήμα 3.2: Μεταφορά ηλεκτρονίων από το διάλυμα στο μέταλλο - οξείδωση [Δ].

Το σύστημα αυτό αποτελεί ένα ημιστοιχείο, ενώ η παραπάνω αντίδραση είναι η **οξείδωση**. Εάν ο λευκόχρυσος βυθιστεί σε διάλυμα ιόντων τριθενούς σιδήρου, τότε έχουμε μεταφορά ηλεκτρονίων από το μέταλλο στα ιόντα  $Fe^{3+}$  του διαλύματος :







Σχήμα 3.3: Μεταφορά ηλεκτρονίων από το μέταλλο στο διάλυμα - αναγωγή [Δ].

Στην περίπτωση αυτή η αντίδραση είναι η **αναγωγή**. Παρατηρούμε, λοιπόν, ότι στη διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ μετάλλου και ηλεκτρολύτη συμβαίνουν αντιδράσεις ηλεκτροχημικής φύσεως, οι οποίες καλούνται ειδικότερα **αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου** [Δ].

Οι αντιδράσεις αυτές έχουν ως συνέπεια τη διόδο στοιχειώδους ηλεκτρικού ρεύματος δια μέσου της διαχωριστικής επιφάνειας. Το ρεύμα αυτό καλείται **ανοδικό**, όταν ηλεκτρόνια κινούνται από τον ηλεκτρολύτη προς το μέταλλο και η επιτελούμενη οξείδωση καλείται **ανοδική αντίδραση**. Το ανοδικό ρεύμα λαμβάνεται κατά συμφωνία ως θετικό ( $I > 0$ ). Εάν τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται από το μέταλλο στον ηλεκτρολύτη το ρεύμα καλείται **καθοδικό** ( $I < 0$ ) και η επιτελούμενη αναγωγή καλείται **καθοδική αντίδραση** [Δ].

Στο σχήμα 1, λοιπόν, απεικονίσαμε μια ανοδική αντίδραση ( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ ), η ταχύτητα της οποίας μετρείται με την ανοδική πυκνότητα ρεύματος,  $i_+$ , σύμφωνα με τον τύπο

$$i = nAFu,$$

όπου  $F$  η σταθερά Faraday

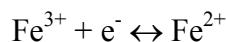
$A$  η (ενεργή) επιφάνεια του ηλεκτροδίου

$n$  ο αριθμός των εναλλασσόμενων ηλεκτρονίων και

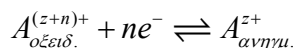
$u$  η ταχύτητα της αντίδρασης



Επίσης, στο σχήμα 2 σκιαγραφήσαμε μια καθοδική αντίδραση ( $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ), η ταχύτητα της οποίας μετρείται με την καθοδική πυκνότητα ρεύματος,  $i_-$ . Όμως, η πρώτη αντίδραση δεν είναι παρά το αντίστροφο της δεύτερης και επομένως και οι δυο αντιδράσεις γράφονται μαζί ως :



ή γενικώς

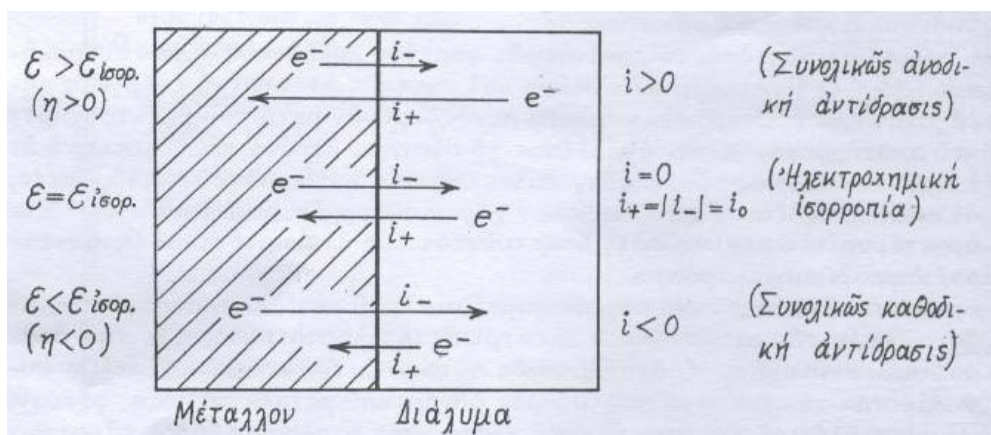


όπου  $A_{\text{οξειδ.}}^{(z+n)+}$  η οξειδωμένη και  $A_{\text{ανηγμ.}}^{z+}$  η ανηγμένη μορφή της ουσίας.

Γενικά, λοιπόν, θα λέγαμε ότι στη διαχωριστική επιφάνεια οποιουδήποτε ηλεκτροδίου λαμβάνουν χώρα δύο αντιθέτου φοράς αντιδράσεις, μία καθοδική και μία ανοδική αντίδραση. Η διερχόμενη (από την διαχωριστική επιφάνεια προς το εξωτερικό κύκλωμα) ολική πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής του ηλεκτροδίου,  $i$ , ισούται με το αλγεβρικό άθροισμα της ανοδικής και της καθοδικής πυκνότητας ρεύματος:

$$i = i_+ + i_-$$

Όταν  $i_+ < |i_-|$  και  $i < 0$  (συνολική καθοδική αντίδραση), τότε το δυναμικό του ηλεκτροδίου είναι μικρότερο του δυναμικού ισορροπίας. Η διαφορά  $\Phi_c = E - E_{\text{ισορ}}$  είναι αρνητική και καλείται καθοδική υπέρταση. Εάν αντιθέτως  $i_+ > |i_-|$ , οπότε και  $i > 0$  (συνολική ανοδική αντίδραση), τότε το δυναμικό του ηλεκτροδίου καθίσταται μεγαλύτερο του δυναμικού ισορροπίας, δηλ.  $E > E_{\text{ισορ}}$ . Σ' αυτήν την περίπτωση, η διαφορά  $\Phi_a = E - E_{\text{ισορ}}$  είναι θετική και καλείται ανοδική υπέρταση. Τέλος, όταν  $i_+ = |i_-| = i_0$ ,  $i = 0$  τότε το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας, δηλ.  $E = E_{\text{ισορ}}$  (σχήμα 3.4).

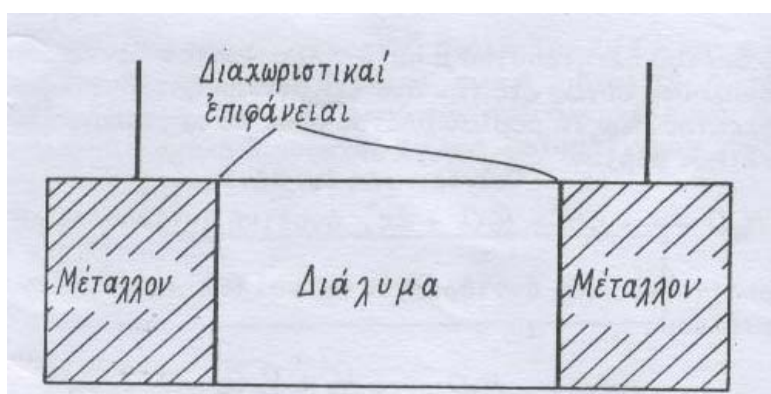


Σχήμα 3.4: Σχέση της πυκνότητας ρεύματος με την συνολική ανοδική και καθοδική αντίδραση και την ηλεκτροχημική ισορροπία [Δ].

### 3.4 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΑ ΚΕΛΙΑ

Από τα προαναφέροντα προκύπτει ότι η μεταξύ μετάλλου-ηλεκτρολύτη διαχωριστική επιφάνεια διαθέτει δύο σπουδαίες δυνατότητες: Την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος από την επιτέλεση χημικών αντιδράσεων και την επιτέλεση χημικών αντιδράσεων με τη δίοδο ηλεκτρικού ρεύματος.

Έτσι, αν στο σύστημα μέταλλο-ηλεκτρολύτη συνδέσουμε τον ηλεκτρολύτη με ένα ακόμη μέταλλο (το ίδιο ή διαφορετικό) και κλείσουμε το σύστημα με ένα εξωτερικό κύκλωμα (σχήμα 3.5), τότε θα έχουμε στην πράξη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με την επιτέλεση χημικών αντιδράσεων, οπότε μιλάμε για ένα **ηλεκτροχημικό (ή γαλβανικό) στοιχείο** ή θα έχουμε επιτέλεση αντιδράσεων και συνεπώς παραγωγή χημικών ουσιών με την παροχή ηλεκτρικής ενέργειας, οπότε μιλάμε για ένα **ηλεκτρολυτικό κελί**.



Σχήμα 3.5: Το σύστημα ηλεκτρονιακός αγωγός | ιοντικός αγωγός | ηλεκτρονιακός αγωγός [Δ].

Και τα δύο αυτά συστήματα, λοιπόν, αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια μεταξύ των οποίων παρεμβάλλεται ο ηλεκτρολύτης. Και στις δύο περιπτώσεις κάθοδος είναι το ηλεκτρόδιο στο οποίο γίνεται αναγωγή ( $i_+ < |i_-|$  και  $i < 0$ ), ενώ άνοδος είναι το ηλεκτρόδιο στο οποίο γίνεται οξείδωση ( $i_+ > |i_-|$  και  $i > 0$ ). Πιο συγκεκριμένα, στις καθοδικές αντιδράσεις ηλεκτρόνια από την κάθοδο οδεύουν (καθοδικό ρεύμα) σε κάποια ηλεκτροδραστική ουσία, η οποία ανάγεται. Στις ανοδικές αντιδράσεις οι ηλεκτρενεργές ουσίες αποβάλλουν ηλεκτρόνια πάνω στην οξειδωτική άνοδο και οξειδώνονται, ενώ ένα ανοδικό ρεύμα,  $i_a$ , διαρρέει τη διαφανική περιοχή. Στο γαλβανικό στοιχείο, όμως, η άνοδος αποτελεί τον αρνητικό πόλο, ενώ στο ηλεκτρολυτικό κελί η άνοδος αποτελεί τον θετικό πόλο. Πιο κάτω, τα γαλβανικά στοιχεία (ή πιο απλά κελιά καυσίμων) θα μελετηθούν αναλυτικότερα, γιατί αυτά είναι που μας ενδιαφέρουν στο αντικείμενο της εργασίας μας [Δ].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

### 4.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΚΕΛΙΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

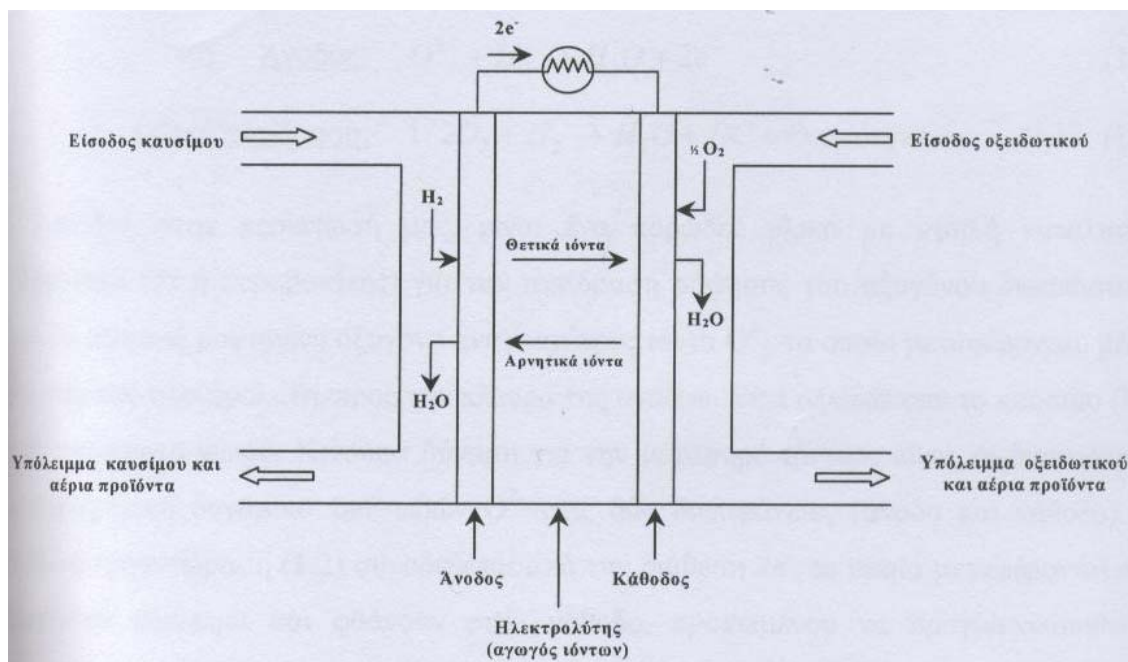
Κελιά καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις αποτελούμενες από δύο ηλεκτρόδια και ένα ηλεκτρολύτη, οι οποίες μπορούν να μετατρέψουν την χημική ενέργεια μιας αντίδρασης απευθείας σε ηλεκτρική και ένα μικρό ποσοστό της σε θερμότητα.

Το ένα ηλεκτρόδιο αποτελεί την άνοδο του συστήματος και τροφοδοτείται συνεχώς με αναγωγικό υλικό (καύσιμο), ενώ το άλλο ηλεκτρόδιο αποτελεί την κάθοδο όπου τροφοδοτείται συνεχώς με οξειδωτικό. Τα καύσιμα που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι αέρια ( $H_2$ ,  $CO$ , φυσικό αέριο), ενώ το πιο διαδεδομένο οξειδωτικό είναι το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα.

Ο ηλεκτρολύτης μπορεί να είναι ένα υγρό ή ένα στερεό και εκτός του ότι λειτουργεί ως μια ιοντική γέφυρα μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων από πρακτική άποψη διαδραματίζει και τον ρόλο του διαχωριστή των αντιδρώντων στα δύο μέρη του κελιού και μονώνει ηλεκτρονικά την άνοδο από την κάθοδο.

Τα ηλεκτρόδια μπορεί να είναι μέταλλα, οξείδια μετάλλων, με ή χωρίς ντοπάρισμα, έτσι ώστε να αποτελούν έναν άριστο καταλύτη για τις αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου. Θα πρέπει, επομένως, να είναι πολύ καλοί ιοντικοί και ηλεκτρονιακοί αγωγοί. Οι ηλεκτροκαταλύτες αυτοί πρέπει να παρέχουν τις απαραίτητες ενεργές-επιφανειακές θέσεις σε μικρό ολικό όγκο για την επιτέλεση των αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου σε μεγάλα ρεύματα. Γι αυτό το λόγο τα μεταλλικά ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται πρέπει να είναι πολύ πορώδη. Επίσης στα ηλεκτρόδια αυτά πρέπει να έχουμε μικρό σχετικά πάχος δ στις στοιβάδες διάχυσης για να έχουμε όσο το δυνατό μικρότερη αντίσταση. Τέλος, τα ηλεκτρόδια πρέπει να μονώνουν φυσικά τον ηλεκτρολύτη εμποδίζοντας το κύριο σώμα του ρεύματος τροφοδοσίας να έρθει σε άμεση επαφή μαζί του.

Ας θεωρήσουμε για παράδειγμα ένα κελί καυσίμου που λειτουργεί με υδρογόνο σαν καύσιμο, ατμοσφαιρικό οξυγόνο σαν οξειδωτικό και έναν αγωγό ιόντων οξυγόνου για ηλεκτρολύτη, όπου στην περίπτωση μας είναι ζιρκονία ( $ZrO_2$ ) σταθεροποιημένη με ίττρια ( $Y_2O_3$ ).



Σχήμα 4.1: Τυπική αναπαράσταση ενός κελιού καυσίμου (Fuel Cell) [Z].

Όπως βλέπουμε στο παραπάνω σχήμα η άνοδος έχει συνδεθεί με την κάθοδο με ένα εξωτερικό φορτίο αντίστασης, έτσι ώστε το κύκλωμα να είναι κλειστό και να έχουμε παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας επιτυγχάνεται με τις αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου που λαμβάνουν χώρα στο καθοδικό και ανοδικό μέρος του κελιού και έχουν την ακόλουθη μορφή:



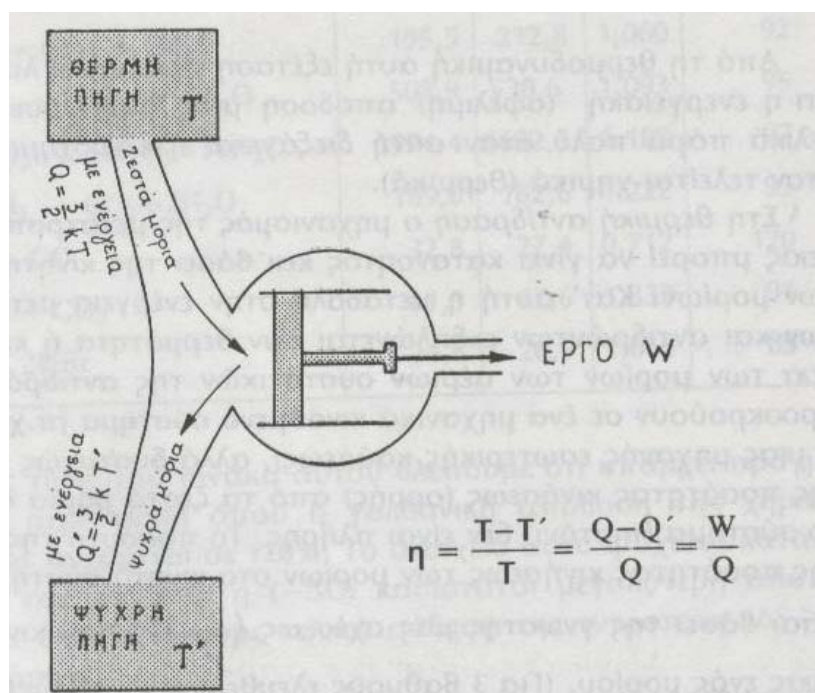
Η κάθοδος στην περίπτωσή μας, είναι ένα πορώδες υλικό με υψηλή καταλυτική ενεργότητα για την αντίδραση ρόφησης του οξυγόνου διασπαστικά. Εκεί το ατομικά ροφημένο οξυγόνο ανάγεται προς ιόντα  $\text{O}^{2-}$ , τα οποία μεταφέρονται αυθόρμητα, μέσω του στερεού ηλεκτρολύτη, στην άνοδο και οξειδώνουν το καύσιμο, με αποτέλεσμα την παραγωγή νερού. Κινούσα δύναμη για την μεταφορά των ιόντων  $\text{O}^{2-}$  είναι το διαφορετικό ηλεκτροχημικό δυναμικό του  $\text{O}^{2-}$  στις δύο διεπιφάνειες (καθοδική και ανοδική). Η ανοδική ημιαντίδραση συνοδεύεται από την διάθεση  $2\text{e}^-$ , τα οποία μεταφέρονται στο εξωτερικό κύκλωμα και φτάνουν στην κάθοδο, προκειμένου να πραγματοποιηθεί ο επόμενος κύκλος του ηλεκτρονιακού φορτίου.

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. Τέλος, επειδή το κελί δεν λειτουργεί κάτω από ιδανικές συνθήκες θα έχουμε και την παραγωγή ενός μικρού ποσού θερμότητας που οφείλεται σε θερμότητα Joule προερχόμενη από την εσωτερική αντίσταση του κελιού ( $R_i$ ).

## 4.2 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΚΛΑΣΣΙΚΗ ΣΤΟΙΧΕΙΟΘΕΣΙΑ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Όπως έχουν ειπωθεί και στα προηγούμενα κεφάλαια, τα κελιά καυσίμου είναι διατάξεις που μετατρέπουν την ενέργεια της αντίδρασης του καυσίμου και του οξειδωτικού απευθείας σε ηλεκτρική, χωρίς την ενδιάμεση παραγωγή θερμότητας. Αντίθετα στις συμβατικές τεχνολογίες μετατροπής ενέργειας (Δ-9) έχουμε αρχικά καύση του καυσίμου με  $O_2$ , η οποία θα αποδώσει την χημική ενέργεια υπό μορφή θερμότητας. Κατόπιν η ενέργεια αυτή μετατρέπεται σε μηχανική με την χρήση θερμικών μηχανών. Σημειωτέον, ότι μια τέτοια μετατροπή υπόκειται σε περιορισμούς απόδοσης τύπου Carnot που καθορίζονται από την διαφορά  $T_1-T_2$  μεταξύ της διαθέσιμης θερμής και ψυχρής δεξαμενής (σχήμα 4.2), σύμφωνα με την σχέση:

$$\varepsilon = (T_1 - T_2) / T_1, \quad \text{όπου } \varepsilon: \text{ απόδοση της θερμικής μηχανής}$$



Σχήμα 4.2: Παράσταση καθορισμού συντελεστή αποδόσεως θερμικής μηχανής [B].

Οι περιορισμοί αυτοί υποβαθμίζουν την απόδοση μετατροπής της θερμότητας σε μηχανικό έργο σε ένα επίπεδο του 20-40%. Εάν μάλιστα συνυπολογίσουμε και της απώλειες (10-20%) των γεννητριών για την μετατροπή της μηχανικής ενέργειας σε ηλεκτρική τότε μια κλασσική στοιχειοθεσία μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική θα περιορίζεται τελικώς σε αποδόσεις του 15-30% συνήθως. Τα κελιά καυσίμου δεν υπόκεινται σε περιορισμούς Carnot (δεν υπάρχουν κρούσεις μορίων, παρά μόνο μεταφορά ηλεκτρονίων) και μπορούν να λειτουργήσουν θεωρητικά σε επίπεδα αποδόσεων άνω του 70%.



Σχήμα 4.3: Σύγκριση κλασσικής στοιχειοθεσίας μετατροπής της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική με το κελί καυσίμου [E].

### 4.3 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΕΞΕΤΑΣΗ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΣΤΑ ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

#### 4.3.1 Σχέση ανάμεσα στο αντιστρεπτό δυναμικό και την ελεύθερη ενέργεια Gibbs – Απόδοση κελιού καυσίμου

Για να βρούμε την απόδοση μιας ηλεκτροχημικής μετατροπής της ενέργειας ορισμένης χημικής αντιδράσεως σε ηλεκτρική ενέργεια, ξεκινούμε από τη γνωστή θερμοδυναμική σχέση

$$-\Delta G = (W_{\text{rev}} - P\Delta V)$$

σύμφωνα με την οποία: η ελάττωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs σε μια αντίδραση είναι ίση με το αντιστρεπτά ολικό έργο μείον το έργο διαστολής του συστήματος [B].

Στην παραπάνω περίπτωση κελιού δεν υπάρχει έργο διαστολής, οπότε έχουμε:

$$-\Delta G = W_{\text{rev}}$$

όπου  $W_{\text{rev}}$  το συνολικό έργο που παράγεται από την επιτέλεση της αντίδρασης (3).



Εφόσον όμως η αντίδραση (3) επιτελείται μέσω των ημι-αντιδράσεων (1) και (2) που συνοδεύονται από μετακίνηση ηλεκτρικών φορτίων σε ένα πεδίο δυναμικού  $V_{rev}$  ( $V_{rev}$  είναι το αντιστρεπτό δυναμικό), θα έχουμε παραγωγή ηλεκτρικού έργου ίσου με:

$$-W_{el} = nFV_{rev}$$

όπου  $n$  το φορτίο του ιόντος (αριθμός μεταφερόμενων  $e^-$  ανά κύκλο) και  $F$  η σταθερά Faraday ( $F = 96500 \text{ Cb/mol}$ ).

Θεωρώντας ότι αυτό είναι το μοναδικό έργο που παράγεται από το κελί και ότι έχουμε συνθήκες αντιστρεπτότητας, τότε έχουμε:

$$W_{rev} = W_{el} \text{ και } -\Delta G = nFV_{rev} \quad [E] \text{ (μονάδα μέτρησης σε J)}$$

Από την παραπάνω σχέση προκύπτει ό,τι όταν  $V_{rev} > 0$  τότε  $\Delta G < 0$ , που σημαίνει ότι η συνολική αντίδραση (1) λαμβάνει χώρα αυθόρμητα όπως έχει γραφτεί από τα αριστερά προς τα δεξιά.  $[\Delta]$ .

Αν λοιπόν μπορούσαμε να διεξάγουμε τις αντιδράσεις κατά τρόπο απολύτως αντιστρεπτό, δηλαδή αν το δυναμικό του κελιού ήταν ακριβώς ίσο με το δυναμικό ισορροπίας (το μέγιστο δυναμικό που μπορεί να αναπτυχθεί μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων), τότε όλη η  $\Delta G$  της αντιδράσεως θα μετατρεπόταν σε ηλεκτρική ενέργεια και θα ήταν ίση με  $-nFV_{rev}$ . Σ'αυτήν την ιδανική λοιπόν περίπτωση το κελί καυσίμου θα είχε απόδοση 100%  $[E]$ .

Για ουσιώδη όμως σύγκριση με τις θερμικές μηχανές, το μέγεθος που χρησιμοποιείται αντί της  $\Delta G$  είναι η μεταβολή της ενθαλπίας  $\Delta H$  ( $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ )  $[A]$ .

Έτσι ένας πλεονεκτικότερος ορισμός της απόδοσης ενός κελιού καυσίμου, σε συνθήκες αντιστρεπτότητας, θα βασίζεται στο  $\Delta H$  και θα δίνεται από τη σχέση:

$$\varepsilon_{max} = \Delta G / \Delta H = -nFV_{rev} / \Delta H$$

Στην πράξη, όμως, η μέγιστη αυτή απόδοση δεν μπορεί να επιτευχθεί, διότι τα αντίστοιχα ηλεκτρικά στοιχεία δεν λειτουργούν κάτω από ιδανικά αντιστρεπτές συνθήκες. Το πραγματικό δυναμικό λειτουργίας ενός κελιού,  $V_{cell}$ , για λόγους που θα αναπτύξουμε, είναι συνήθως σημαντικά μικρότερο από το δυναμικό ισορροπίας,  $V_{rev}$ . Έτσι η πραγματική απόδοση του κελιού θα δίνεται από τη σχέση:

$$\varepsilon_o = -nFV_{cell} / \Delta H = (-nFV_{rev} / \Delta H)(V_{cell} / V_{rev}) = \varepsilon_{max}\varepsilon_p$$

όπου  $\varepsilon_p = V_{cell} / V_{rev}$  ονομάζεται απόδοση δυναμικού του κελιού  $[E]$ .

Για να πετύχουμε τη μεγιστοποίηση της αποδόσεως του κελιού, θα πρέπει το ρεύμα ανταλλαγής να γίνει όσο γίνεται πιο μεγάλο και η ηλεκτρική αντίσταση των ηλεκτρολυτικών υγρών όσο γίνεται πιο μικρή. Μεγάλη τιμή στην πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής  $i_0$  επιτυγχάνεται με την κατάλληλη εκλογή ηλεκτροκαταλυτικών ηλεκτροδίων. Μικρή τιμή ηλεκτρικής αντιστάσεως στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα επιτυγχάνεται με την αύξηση της ηλεκτρολυτικής αγωγιμότητας, αλλά και με την κατάλληλη τοποθέτηση των ηλεκτροδίων.

Για το ίδιο όμως στοιχείο, δηλ. για την ίδια αντίδραση ηλεκτροχημικής καύσεως και το ίδιο ηλεκτροδιακό υλικό, η απόδοση εξαρτάται από την ένταση του ρεύματος που παρέχει αυτό στο εξωτερικό κύκλωμα. Όσο πιο μεγάλη είναι η ένταση του ρεύματος που παρέχει η ηλεκτροχημική πηγή στο εξωτερικό κύκλωμα, τόσο μικρότερη καθίσταται η απόδοσή της. Μεγάλη ένταση σημαίνει γενικώς γρήγορη δράση και συνεπώς απομάκρυνση από τις συνθήκες θερμοδυναμικής αντιστρεπτότητας και ισορροπίας.

#### 4.3.2 Εξάρτηση της ΗΕΔ κελιού καυσίμου από τη θερμοκρασία

Οι γνωστές θερμοδυναμικές εξισώσεις Gibbs-Helmholtz βρίσκουν σημαντική εφαρμογή στα κελιά καυσίμου, επιτρέποντας να βγάλουμε συμπεράσματα για την επίδραση της θερμοκρασίας στην ΗΕΔ και στη λειτουργία τους γενικότερα.

$$\Delta H = \Delta G - T \left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p \quad (\text{εξίσωση Gibbs-Helmholtz})$$

Βάσει της σχέσεως αυτής και της  $-\Delta G = nFV_{\text{rev}}$  παίρνουμε την παρακάτω εξίσωση:

$$\Delta H = \Delta G + nFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad [V]$$

Το γινόμενο  $nF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$  δίνει φυσικά τη μεταβολή της εντροπίας,  $\Delta S$ , της αντιδράσεως (διότι  $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ ).

Το  $\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$  παρέχει το θερμικό συντελεστή του δυναμικού του αντίστοιχου ηλεκτρικού στοιχείου κατά τη λειτουργία αυτού υπό σταθερή πίεση.



Στην πράξη, στη συντριπτική πλειοψηφία των γαλβανικών στοιχείων έχουμε  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p < 0$ , δηλ. κατά

τη λειτουργία του στοιχείου καθώς πέφτει το  $V_{cell}$  ανεβαίνει η θερμοκρασία του. τότε θα είναι :

$$(-\Delta G) < (-\Delta H) \quad [B]$$

Το  $(-\Delta H)$  είναι εν γένει μεγαλύτερο του  $(-\Delta G)$  κατά 10-20% περίπου για τις περισσότερες αντιδράσεις που θα μπορούσαμε να επιτελέσουμε σε ένα κελί καυσίμου (πίνακας 4.1).

#### Πίνακας 4.1

Standard ελεύθερη ενέργεια, ενθαλπία και μέγιστος συντελεστής απόδοσης μερικών αντιδράσεων που πιθανόν να εφαρμόζονται σε κελιά καυσίμου [A].

α/α	Αντίδραση	$-\Delta G^\circ$ , kcal	$-\Delta H^\circ$ , kcal	$V_{rev}$ , V	$\epsilon_{max}$ , %
1	$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$	56.69	68.32	1.229	83
2	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	195.5	212.8	1.060	92
3	$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$	503.9	530.61	1.093	95
4	$CH_3OH + 3/2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	168.95	182.61	1.222	93
5	$C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$	32.81	26.24	0.712	124
6	$CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$	61.45	67.63	1.333	91
7	$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$	24.57	28.9	1.066	85

Επομένως, η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια στο στοιχείο (που μέτρο της είναι η  $-\Delta G$ ) είναι μικρότερη από την καταναλισκόμενη χημική ενέργεια (που μέτρο της είναι η  $-\Delta H$  της αντίδρασης του στοιχείου), της οποίας ένα ποσό, ίσο με  $nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ , αποδίδεται στο περιβάλλον με τη μορφή

θερμότητας. Άρα όσο μικρότερος κατ'απόλυτη τιμή είναι ο (αρνητικός) θερμικός συντελεστής της ΗΕΔ του στοιχείου, τόσο ωφελιμότερη η λειτουργία του σ'αυτήν την περίπτωση [Γ]. Σπάνια

περίπτωση είναι να έχουμε  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p > 0$  οπότε και  $(-\Delta G) > (-\Delta H)$ . Σ'αυτήν την περίπτωση η

παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια είναι μεγαλύτερη από την καταναλισκόμενη χημική ενέργεια. Η διαφορά, ίση με  $nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$  κερδίζεται με απορρόφηση θερμότητας από το περιβάλλον, εφόσον το στοιχείο λειτουργεί αντιστρεπτά [Γ].

Αν τέλος ο θερμικός συντελεστής της ΗΕΔ είναι μηδέν, η διεξαγωγή της αντιδράσεως γίνεται θεωρητικά κατ'αντιστρεπτό τρόπο. Άρα τότε θα ισχύει:

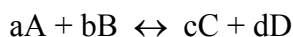
$$(-\Delta G) = (-\Delta H)$$

δηλαδή δεν υπεισέρχεται στη θερμοδυναμική εξίσωση ο εντροπικός όρος  $T\Delta S$  [B].

#### 4.3.3 Εξάρτηση της ΗΕΔ κελιού καυσίμου από τις ενεργότητες των ουσιών

Γενικώς τα δυναμικά ισορροπίας των ηλεκτροδίων, συνεπώς και των ηλεκτροχημικών στοιχείων, δεν εξαρτώνται μόνο από τη θερμοκρασία, όπως είδαμε στην προηγούμενη παράγραφο, αλλά και από τις συγκεντρώσεις ή καλύτερα τις ενεργότητες των ουσιών, οι οποίες λαμβάνουν μέρος στην ηλεκτροχημική αντίδραση.

Ας θεωρήσουμε ότι σ'ένα κελί καυσίμου γίνεται η ολική αντίδραση



Σε συνθήκες σταθερής πίεσης και θερμοκρασίας, η μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs της αντίδρασης θα ισούται, όπως γνωρίζουμε από την θερμοδυναμική, με το αλγεβρικό άθροισμα των χημικών δυναμικών των συστατικών που μετέχουν σ'αυτήν.

Έτσι, θα έχουμε

$$\Delta G = -nFE = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B)$$

και αν θέσουμε  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ , καταλήγουμε στην παρακάτω σχέση

$$E = -\frac{1}{nF} (c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$

Τέλος, αν στη παραπάνω σχέση θέσουμε,  $E^\circ = -\frac{1}{nF} (c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ)$

τότε παίρνουμε τη γνωστή εξίσωση των Peters-Nernst  $E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$

που δίνει την εξάρτηση του δυναμικού του στοιχείου από τις ενεργότητες των συστατικών της αντίδρασης που γίνεται σ' αυτό.

Η σταθερά  $E^{\circ}$  ονομάζεται **κανονικό δυναμικό του ημιστοιχείου ή ηλεκτροδίου** και ισούται με την ΗΕΔ του στοιχείου, όταν οι ενεργότητες των συστατικών A, B, C, D είναι ίσες με μονάδα. Έχει τιμή χαρακτηριστική για κάθε ηλεκτρόδιο και αποτελεί μέτρο της οξειδωτικής ή αναγωγικής ικανότητας του ηλεκτροδίου. Όσο θετικότερο είναι το κανονικό δυναμικό, τόσο ισχυρότερο οξειδωτικό μέσο είναι το ηλεκτρόδιο και όσο πιο αρνητικό είναι το κανονικό δυναμικό, τόσο ισχυρότερο αναγωγικό μέσο είναι το ηλεκτρόδιο. Έτσι, ο συνδυασμός ενός ισχυρού οξειδωτικού μέσου με ένα ισχυρό αναγωγικό μέσο οδηγεί σε γαλβανικό στοιχείο με αρνητικό πόλο (οξειδωτική άνοδο) το αναγωγικό ηλεκτρόδιο.

Αξίζει να σημειωθεί ακόμη, ότι η παράσταση μέσα στην παρένθεση της  $(c\mu_C^{\circ} + d\mu_D^{\circ} - a\mu_A^{\circ} - b\mu_B^{\circ})$  δίνει την κανονική μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ( $\Delta G^{\circ}$ ) της αντίδρασης του στοιχείου. Συνεπώς είναι

$$E^{\circ} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{nF} \quad \text{ή} \quad \Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

Αλλά η  $\Delta G^{\circ}$  συνδέεται με τη σταθερά χημικής ισορροπίας της αντίδρασης του στοιχείου με τη γνωστή θερμοδυναμική σχέση  $\Delta G^{\circ} = -RT \ln k$ , που αν συνδυαστεί με την  $\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$ , προκύπτει η σχέση

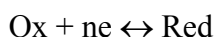
$$\ln k = \frac{nF}{RT} E^{\circ}$$

Από τη σχέση αυτή μπορούμε να υπολογίσουμε τη σταθερά χημικής ισορροπίας της αντίδρασης που γίνεται σε ένα κελί καυσίμου ποτενσιομετρικώς, με μέτρηση δηλαδή του  $E^{\circ}$  του στοιχείου αυτού.

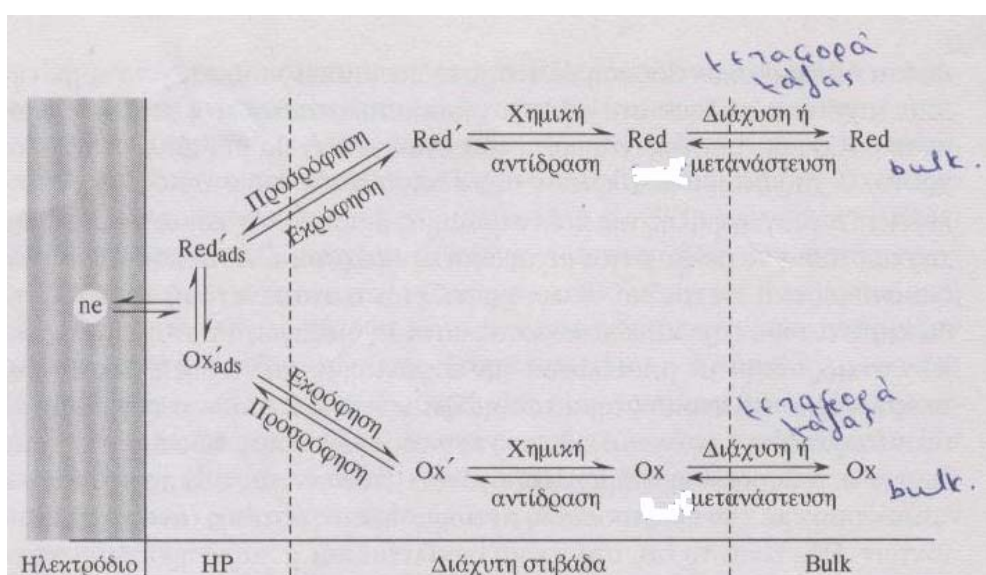
## 4.4 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΠΟΥ ΕΠΙΤΕΛΟΥΝΤΑΙ ΣΤΑ ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ

### 4.4.1 Στάδια των αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου και παράγοντες που τα επηρεάζουν

Τα κύρια στάδια της γενικής ηλεκτροχημικής αντίδρασης



μπορούν παραστατικά να αποδοθούν με το σχήμα 4.4:



Σχήμα 4.4: Παραστατική πορεία μιας γενικής ηλεκτροχημικής αντίδρασης [Γ].

Τα στάδια αυτά είναι [Γ]:

- η κύρια αντίδραση μεταφοράς φορτίου
  - η μεταφορά μάζας με διάχυση ή και με μετανάστευση από το bulk στη διαφανική περιοχή και αντίστροφα
  - διάφορες ομογενείς χημικές αντιδράσεις που γίνονται στη διάχυτη στρώδα πριν ή μετά την καθαυτό ηλεκτροδιακή δράση, όπως ισομεριώσεις, διμερισμοί, κ.α.
  - φυσικές ή φυσικοχημικές διεργασίες που γίνονται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και πάντως μέσα στη σταθερή στρώδα Helmholtz, όπως προσρόφηση και εκρόφηση αντιδρώντων και προϊόντων, ηλεκτροδιάλυση και ηλεκτροαπόθεση του ηλεκτροδιακού υλικού, κ.α.
- Η παρεμπόδιση ενός ή περισσότερων από τα στάδια αυτά έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση υπέρτασης, ενώ το παρεμποδιζόμενο αργό στάδιο είναι αυτό που καθορίζει την ταχύτητα της ολικής ηλεκτροχημικής αντίδρασης στο ηλεκτρόδιο.

Οι παράγοντες και τα φαινόμενα που επηρεάζουν την κινητική της καθαυτό αντίδρασης μεταφοράς φορτίου είναι [Γ]:

- α) Η επιφανειακή συγκέντρωση της ηλεκτρενεργής ουσίας, που καθορίζεται κυρίως από τη διάχυση και από φαινόμενα προσρόφησης της ίδιας της ηλεκτρενεργής ουσίας.
- β) Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου, που εξαρτάται από τη φύση και τις καταλυτικές ή προσροφητικές ιδιότητες του ηλεκτροδιακού υλικού και ακόμη από τη φύση των αντιδρώντων συστατικών.
- γ) Το δυναμικό του ηλεκτροδίου, που ελέγχει την ταχύτητα μεταφοράς φορτίου από και προς την ηλεκτροδιακή επιφάνεια.
- δ) Η διεξαγωγή ή όχι ομογενών χημικών αντιδράσεων στη διαφανική περιοχή.
- ε) Η προσρόφηση ενδιάμεσων ή τελικών προϊόντων της ηλεκτροδιακής αντίδρασης που μπορεί να παρακωλύουν ή να καταλύουν την κύρια αντίδραση μεταφοράς φορτίου, και τέλος
- στ) Η θερμοκρασία, με την αύξηση της οποίας ευνοείται η κινητική των αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να ειπωθεί ότι η αύξηση της θερμοκρασίας, συνεπάγεται και την αύξηση της αντοχής των ηλεκτροδίων από CO και CO<sub>2</sub>, αέρια που συχνά συνοδεύουν σε υψηλό ποσοστό, το συνηθισμένο για κελιά καυσίμου, καύσιμο H<sub>2</sub>, όταν μάλιστα αυτό προέρχεται από μια προ-εργασία αναμόρφωσης κάποιου υδρογονάνθρακα, κάτι που συνηθίζεται [Ε].

#### 4.4.2 Διάγραμμα Τάσης-Έντασης

Η λειτουργικότητα ενός κελιού καυσίμου συνηθίζεται να περιγράφεται στα διαγράμματα “Τάσης-Έντασης” (Σχήμα), τα οποία συνήθως συνοδεύονται και από ένα δεύτερο κατακόρυφο άξονα που δείχνει την ισχύ (P) του κελιού [Ε].

Το δυναμικό του κελιού (ΗΕΔ) δίνεται από τη σχέση

$$V_{\text{cell}} = E_{(+)} - E_{(-)}$$

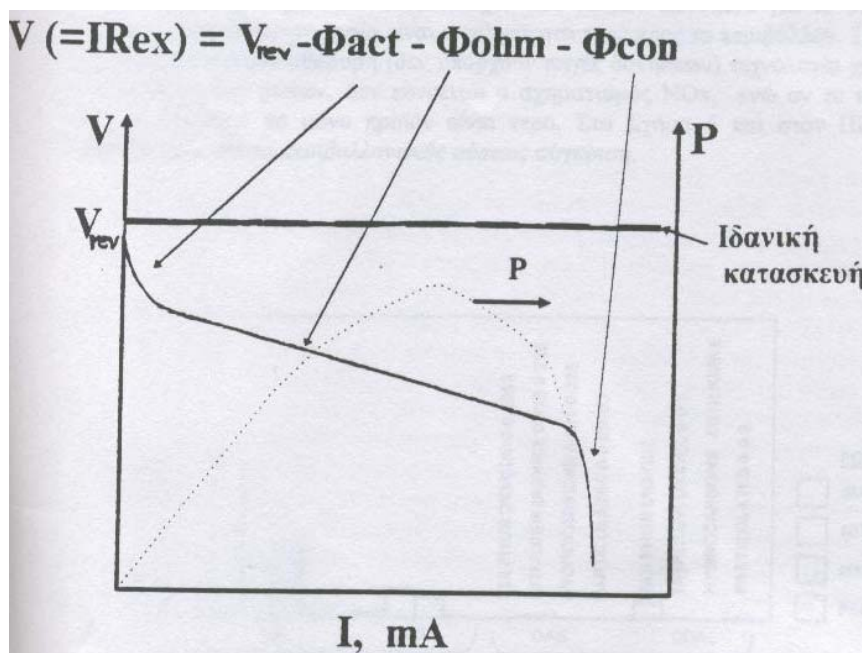
όπου E<sub>(+)</sub>, E<sub>(-)</sub> είναι τα δυναμικά της καθόδου και της ανόδου αντίστοιχα [Γ] καθένα από τα οποία ισούται με το άθροισμα των διαφορών δυναμικού όλων των διεπιφανειών που υπάρχουν στο ημιστοιχείο, το οποίο αποτελείται από 1,2,...,k φάσεις που η τελευταία είναι ιονικός αγωγός.

$$E = \Delta\phi = \sum_{ij} (\phi^{(j)} - \phi^{(i)}) = \phi^{(k)} - \phi^{(l)} \quad [\text{V}]$$

Η ισχύς του κελιού ισούται με το γινόμενο της τάσης του επί την ένταση του παραγόμενου ηλεκτρικού ρεύματος.

$$P = IV_{\text{cell}} = I^2 R_{\text{ex}}$$

όπου  $R_{\text{ex}}$  η εξωτερική αντίσταση που υπεισέρχεται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων.



Σχήμα 4.5: Τυπική συμπεριφορά λειτουργίας ενός κελιού καυσίμου. Διάγραμμα τάσης-έντασης [E].

Από το παραπάνω σχήμα παρατηρούμε ότι καθώς η ένταση του παραγόμενου ηλεκτρικού ρεύματος αυξάνεται, η τάση του κελιού βαίνει συνεχώς ελαττούμενη από τη μέγιστη τιμή της που αντιστοιχεί στο αντιστρεπτό δυναμικό του κελιού. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται σε τρεις κυρίως παράγοντες, καθένας από τους οποίους υπερισχύει των άλλων σε διαφορετικές περιοχές τιμών του ρεύματος [E]:

Έτσι, σε χαμηλά ρεύματα παρατηρείται μία εκθετική μείωση της τάσης. Συνδέεται με την ευχέρεια που έχουν τα ηλεκτρόδια να επιτελούν αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου. Οι αντιδράσεις αυτές λαμβάνουν χώρα σε περισσότερα του ενός στάδια. Εάν έστω και ένα από αυτά τα στάδια είναι πιο αργό, τότε η μετακίνηση των φορτίων δια μέσου της διαφασικής περιοχής καθυστερεί, με αποτέλεσμα την συσσώρευση αυτών σε μία πλευρά της διαχωριστικής επιφάνειας και την εμφάνιση της υπερτάσεως. Η περιοχή αυτή ονομάζεται περιοχή *Υπέρτασης Ενεργοποίησης* και η

πτώση τάσης του κελιού που οφείλεται σε τέτοιους παράγοντες ονομάζεται *Υπέρταση Ενεργοποίησης*,  $\Phi_{act}$ .

Σε ενδιάμεσα ρεύματα η μείωση της τάσης του κελιού παίρνει γραμμική μορφή και οφείλεται στην αντίσταση του ηλεκτρολύτη κατά τη διέλευση των ιόντων μέσα από αυτόν. Η περιοχή αυτή του δυναμικού ονομάζεται *περιοχή Ωμικής Υπέρταση* και από την κλίση της καμπύλης μπορούμε να προσδιορίσουμε την εσωτερική ωμική αντίσταση του κελιού ( $R_i$ ). Η αντίστοιχη πτώση τάσης του κελιού εδώ ονομάζεται *Ωμική Υπέρταση*,  $\Phi_{ohm}$ .

Τέλος, σε υπερβολικά υψηλά ρεύματα, ο ρυθμός μεταφοράς ιόντων είναι τόσο γρήγορος με αποτέλεσμα να μην δύναται η αέρια φάση να τροφοδοτήσει επαρκώς τα ηλεκτρόδια με αντιδρώντα. Έχουμε δηλαδή την εμφάνιση φαινομένων μεταφοράς μάζας που καθορίζουν τη λειτουργία του κελιού. Η υπέρταση λοιπόν που εμφανίζεται, οφείλεται στον αργό ρυθμό μεταβολής των συγκεντρώσεων των  $Ox$  και  $Red$  στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια. Η περιοχή αυτή ονομάζεται *περιοχή Υπέρτασης Συγκέντρωσης*,  $\Phi_{con}$  και η πτώση τάσης μπορεί να είναι τόσο μεγάλη μέχρι μηδενισμού της.

Έτσι, σύμφωνα με τα παραπάνω, το πραγματικό δυναμικό λειτουργίας του κελιού ( $V_{cell}$ ) αποκλίνει από το δυναμικό ισορροπίας,  $V_{rev}$ , βάση της σχέσης:

$$V_{cell} - V_{rev} = -\Phi_{act} - \Phi_{ohm} - \Phi_{con}$$

ενώ η απόκλιση αυτή ονομάζεται *συνολική υπέρταση*,  $\Phi$ .

Οι προσπάθειες της σύγχρονης τεχνολογίας των κελιών καυσίμου επικεντρώνονται στην ανάπτυξη κελιών που να μπορούν να λειτουργήσουν σε μεγάλα ρεύματα κρατώντας το δυναμικό τους κοντά στο δυναμικό ισορροπίας,  $V_{rev}$ , ελαχιστοποιώντας δηλαδή την ολική υπέρταση [E].

Θα πρέπει επίσης να τονιστεί η σημαντικά διαφορετική συμπεριφορά της πυκνότητας ισχύος,  $p$ , και της απόδοσης,  $\epsilon_o$ . Όπως μπορούμε να δούμε στο σχήμα (4.5), αυξανόμενου του ρεύματος που διαρρέει το κελί, η καμπύλη ισχύος ακολουθεί αύξουσα συμπεριφορά, η οποία αναστρέφεται όταν το δυναμικό βαίνει μειούμενο προς το μηδέν. Αντίθετα, η αποδοτικότητα του κελιού είναι συνεχώς φθίνουσα, όπως είδαμε και σε προηγούμενη παράγραφο, εφόσον είναι γραμμική συνάρτηση της συνεχώς μειούμενης τάσης του κελιού  $V_{cell}$  [E].

#### 4.4.3 Σχέση έντασης ρεύματος-υπέρτασης

Η ποσοτική σχέση μεταξύ ρεύματος και υπέρτασης δίνεται από την παρακάτω σχέση

$$i = i_0 \{ \exp(-\alpha n F \Phi / RT) - \exp[(1-\alpha) n F \Phi / RT] \} \quad (4)$$

Η σχέση αυτή είναι γνωστή ως εξίσωση Butler-Volmer και ισχύει όταν η επιφανειακή συγκέντρωση των ηλεκτρενεργών συστατικών είναι περίπου ίση με την αντίστοιχη στο bulk. Η εξίσωση αυτή παρέχει τη συμμετοχή της καθοδικής και της ανοδικής συνιστώσας στο καθαρό ρεύμα μιας αντίδρασης μεταφοράς φορτίου.

Μεγάλο πρακτικό ενδιαφέρον όμως στην ηλεκτροκινητική μελέτη των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων παρουσιάζουν οι μορφές της εξίσωσης Butler-Volmer για οριακές τιμές υπέρτασης.

Έτσι, όταν οι τιμές υπέρτασης είναι πολύ μικρές (περιοχή ωμικής υπέρτασης,  $|\Phi| < 10 \text{ mV}$ ), τότε η πυκνότητα ρεύματος είναι γραμμική συνάρτηση της υπέρτασης σύμφωνα με την παρακάτω σχέση :

$$i = \Phi / R_{\text{Me}/\Delta\text{ιαλ.}} \quad (5)$$

όπου  $R_{\text{Me}/\Delta\text{ιαλ.}}$  είναι η αντίσταση της διαχωριστικής επιφάνειας.

Επίσης, επειδή η  $\Phi$  έχει πολύ μικρή τιμή, έπεται ότι  $\alpha n F \Phi / RT \ll 1$  και  $(1-\alpha) n F \Phi / RT \ll 1$ , οπότε οι εκθετικοί όροι της εξίσωσης (1) μπορούν κατά προσέγγιση να αποδοθούν με τους δύο πρώτους όρους των αντίστοιχων σειρών Taylor. Δηλαδή είναι

$$\exp(-\alpha n F \Phi / RT) = 1 - \alpha n F \Phi / RT$$

$$\exp[(1-\alpha) n F \Phi / RT] = (1-\alpha) n F \Phi / RT$$

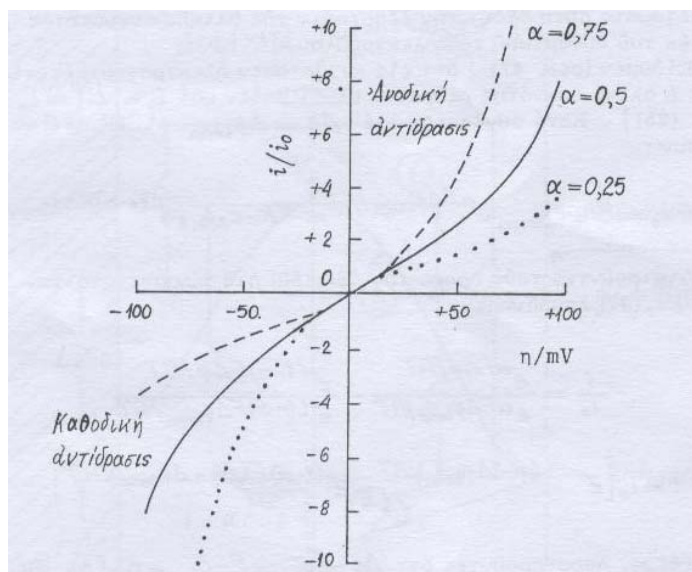
Έτσι ύστερα από υπολογισμούς καταλήγουμε στη σχέση

$$i \cong i_0 n F \Phi / RT \quad (6)$$

Από τις σχέσεις (5) και (6) παρατηρούμε ότι όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της  $i_0$ , τόσο μικρότερη είναι η αντίσταση  $R_{\text{Me}/\Delta\text{ιαλ.}}$  και τόσο μεγαλύτερο είναι το ρεύμα  $i$ . Επίσης, η μεγάλη τιμή στο  $i$  αντιστοιχεί σε μικρή τιμή της  $\Phi$ . Αυτό είναι χαρακτηριστικό των μη πολώσιμων επιφανειών. Αντίθετα, οι πολώσιμες επιφάνειες χαρακτηρίζονται από μικρή τιμή της  $i_0$ , δηλ. μεγάλη αντίσταση και μεγάλη υπέρταση.

Τέλος παρατηρούμε ακόμα ότι για μικρές τιμές της  $\Phi$  ο λόγος  $i/i_0$  δεν εξαρτάται από το  $\alpha$ . Γι αυτό το λόγο άλλωστε στο σχήμα 4.6 όλες οι καμπύλες συμπίπτουν στην περιοχή κοντά στο μηδέν.





Σχήμα 4.6: Εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος από την υπέρταση για διάφορες τιμές του  $\alpha$  στους  $25^\circ\text{C}$  [Δ].

Όταν οι τιμές υπέρτασης είναι πολύ μεγάλες (περιοχή υπέρτασης ενεργοποίησης,  $|\Phi| > 120 \text{ mV}$ ), τότε ο δεύτερος όρος (όταν η  $\Phi$  είναι θετική) ή ο πρώτος όρος (όταν η  $\Phi$  είναι αρνητική) του δεξιού μέλους της (1) καθίσταται αμελητέος συγκρινόμενος προς τον άλλον όρο και μπορεί να παραληφθεί. Έτσι έχουμε :

$$\text{Για } \Phi > 0 \text{ (Ανοδική αντίδραση)} \quad i = i_0 \exp(\alpha n F \Phi / RT)$$

$$\text{Για } \Phi < 0 \text{ (Καθοδική αντίδραση)} \quad i = -i_0 \exp[-(1-\alpha)nF\Phi/RT]$$

Οι παραπάνω εξισώσεις μπορούν να αναχθούν στις γνωστές εξισώσεις Tafel με την παρακάτω μορφή :

$$\Phi = (RT/\alpha n F) \ln(i/i_0), \quad \Phi > 0$$

$$\Phi = (RT/(1-\alpha)nF) \ln(i/i_0), \quad \Phi < 0$$

Και σ' αυτήν την περίπτωση, όσο πιο μεγάλη πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής έχουμε, τόσο πιο μικρή η υπέρταση γίνεται. Ο συντελεστής μεταφοράς φορτίου  $\alpha$  βρίσκεται από την κλίση των ευθειών Tafel, ενώ η πυκνότητα του ρεύματος ανταλλαγής βρίσκεται από την τετμημένη επί την αρχή.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΤΥΠΟΙ ΚΕΛΙΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ-ΕΠΙΠΕΔΟ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ

### 5.1 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΚΕΛΙΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

Καθοριστικοί παράγοντες για την ταξινόμηση των κελιών καυσίμου είναι κυρίως η θερμοκρασία λειτουργία τους και ο τύπος του ηλεκτρολύτη που αυτά χρησιμοποιούν. Οι δύο αυτοί παράγοντες καθορίζουν κατά ένα μεγάλο ποσοστό τόσο την καταλληλότητα ενός κελιού για μια συγκεκριμένη εφαρμογή καθώς και το κόστος κατασκευής του, στο οποίο ο ηλεκτρολύτης συνεισφέρει σημαντικά.

Γενικώς, τα κελιά καυσίμου που λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες έχουν το πλεονέκτημα της εύκολης διακοπής και επανεκκίνησης λειτουργία τους (π.χ. για εφαρμογές στα αυτοκίνητα), ενώ αυτά των υψηλών θερμοκρασιών προτιμούνται στις περιπτώσεις μόνιμης μακρόχρονης λειτουργίας (π.χ. στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας).

Παρακάτω αναλύουμε διεξοδικά τους διάφορους τύπους κελιών καυσίμου που έχουν αναπτυχθεί στις μέρες μας.

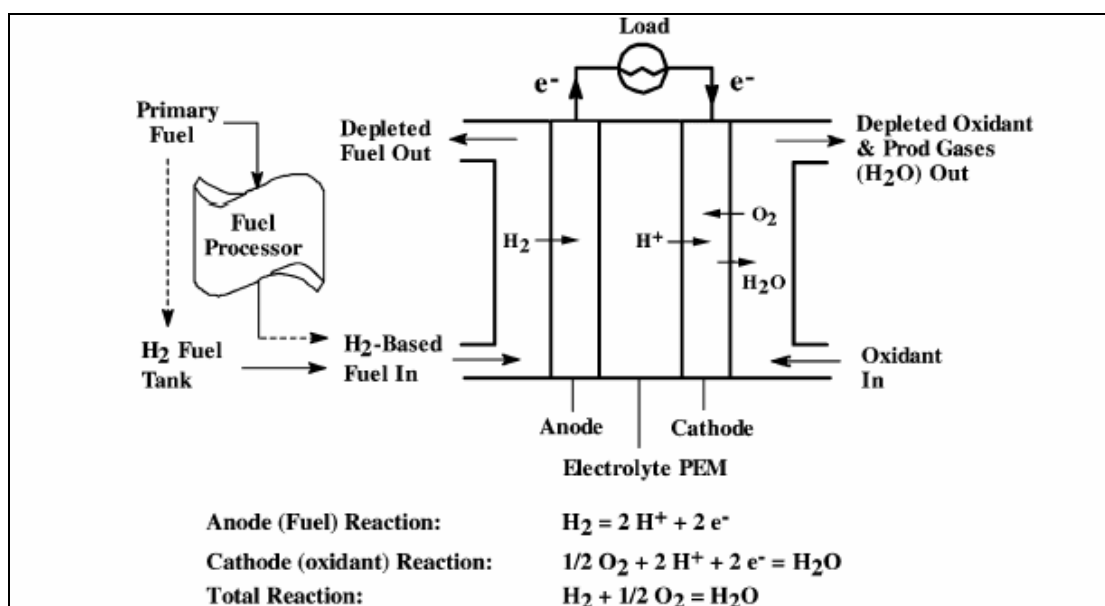
**Πίνακας 5.1**

**Κυριότεροι τύποι κελιών καυσίμου και τα χαρακτηριστικά τους [1].**

Features	Fuel cell type			
Name	Polymer electrolyte	Phosphoric acid	Molten carbonate	Solid oxide
Electrolyte	Ion exchange membrane	Phosphoric acid	Alkali carbonates mixture	Yttria-stabilized zirconia
Operating temperature (°C)	70–90	180–220	650–700	800–1000
Charge carrier	H <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	O <sup>2-</sup>
Electrolyte state	Solid	Immobilized liquid	Immobilized liquid	Solid
Cell hardware	Carbon- or metal-based	Graphite-based	Stainless steel	Ceramic
Catalyst, anode	Platinum (Pt)	Platinum (Pt)	Nickel (Ni)	Nickel (Ni)
Fuels for cell	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Reformate or CO/H <sub>2</sub>	Reformate or CO/H <sub>2</sub> or CH <sub>4</sub>
Reforming	External or direct MeOH	External	External or internal	External or internal, or direct CH <sub>4</sub>
Feed for fuel processor	MeOH, natural gas, LPG, gasoline, diesel, jet fuel	Natural gas, MeOH, gasoline, diesel, jet fuel	Gas from coal or biomass, natural gas, gasoline, diesel, jet fuel	Gas from coal or biomass, natural gas, gasoline, diesel, jet fuel
Oxidant for cell	O <sub>2</sub> /air	O <sub>2</sub> /air	CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /air	O <sub>2</sub> /air
Co-generation heat	None	Low quality	High	High
Cell efficiency (% LHV)	40–50	40–50	50–60	50–60

## 5.2 ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΜΕΜΒΡΑΝΗΣ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΠΡΩΤΟΝΙΩΝ (PEMFC)

Ο ηλεκτρολύτης σ' αυτά τα κελιά είναι μια πολυμερή μεμβράνη που είναι ένας έξοχος αγωγός ιόντων πρωτονίου ( $H^+$ ). Το μόνο παραπροϊόν, που υπεισέρχεται της διαδικασίας παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, είναι το νερό, κυρίως με την υγρή του μορφή, γι αυτό το λόγο προβλήματα που σχετίζονται με φαινόμενα διάβρωσης των επιμέρους τμημάτων είναι αμελητέα. Το σημείο-κλειδί για την λειτουργία των κυψελίδων, είναι η απορρόφηση μεγάλων ποσοτήτων νερού, από την μεμβράνη, μέσω της οποίας εξασφαλίζεται η ικανότητά της να άγει τα πρωτόνια. Με άλλα λόγια η μεμβράνη δεν είναι ένας “καθαρός” αγωγός στερεάς κατάστασης. Γι αυτό το λόγο, είναι απαραίτητη η ελεγχόμενη διαχείριση του νερού που παράγεται, ώστε να εξασφαλίζεται η ενυδάτωση της μεμβράνης [Z].



Σχήμα 5.1: Τυπική αναπαράσταση κελιού καυσίμου στερεού πολυμερούς (PEMFC ή SPFC) [1].

Η θερμοκρασία λειτουργίας αυτών των κυψελίδων περιορίζεται από την ίδια την φύση του ηλεκτρολύτη (πολυμερούς) σε τιμές κάτω από  $120^\circ C$  και η απουσία άλλων υγρών ελαχιστοποιούν τα προβλήματα διάβρωσης των υλικών (ηλεκτροδίων, κτλ.). Ωστόσο, μεγάλη προσοχή πρέπει να δοθεί στην καθαρότητα του καυσίμου ( $H_2$ ), ώστε να μην περιέχει ανεπιθύμητες προσμίξεις και ιδιαίτερα  $CO$ , το οποίο είναι δηλητήριο, ακόμη και σε συγκεντρώσεις 10 ppm, για τον καταλύτη σε χαμηλές θερμοκρασίες [Z].

Τα τελευταία χρόνια υπήρξε μια σημαντική ανάπτυξη των κυψελίδων καυσίμου τύπου PEM. Τα κελιά αυτά βρίσκονται στο στάδιο της επίδειξης / εμπορευματοποίησης. Ζητήματα κλειδιά στην

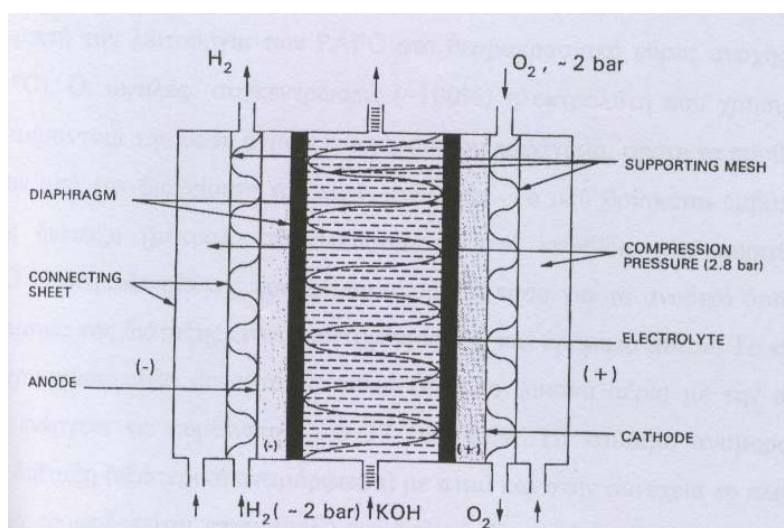
υπόθεση των PEM είναι (i) το κόστος της μεμβράνης και των ηλεκτροδίων / καταλυτών (τα ηλεκτρόδιά τους αποτελούνται από υψηλά διεσπαρμένα ευγενή μέταλλα – κυρίως Pt), (ii) η ευπάθεια από μικροποσότητες CO και CO<sub>2</sub> που αναπόφευκτα θα περιέχονται στο καύσιμο H<sub>2</sub> που προέρχεται από αναμόρφωση υδρογονανθράκων, και (iii) η διαχείριση του νερού και της θερμότητας [E].

Το κόστος κατασκευής των PEM έχει μειωθεί σημαντικά στις μέρες μας, μετά την αποτελεσματική ελάττωση του φορτίου ευγενούς μετάλλου στα ηλεκτρόδια και τις πολύ λεπτές μεμβράνες που αναπτύχθηκαν από τον W.L. Gore. Τα κελιά PEM επιτυγχάνουν πυκνότητες ισχύος της τάξης των 500-600 mW/cm<sup>2</sup> σε δυναμικά 0,6-0,7 Volt [E].

### 5.3 ΑΛΚΑΛΙΚΑ ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ (AFC)

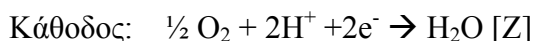
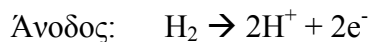
Ο ηλεκτρολύτης στο αλκαλικό κελί καυσίμου είναι πυκνό καυστικό κάλιο. Τα AFCs χρησιμοποιούν ως καύσιμο το H<sub>2</sub> και οξειδωτικό το O<sub>2</sub> κάτω από υψηλή πίεση. Πρέπει να σημειώσουμε ότι η αναγωγή του O<sub>2</sub> ευνοείται σε αλκαλικά μέσα παρά σε οξέα. Έχουν τη δυνατότητα χρήσης μη-ευγενών μετάλλων ως ηλεκτροκαταλυτών, γεγονός που ρίχνει σημαντικά το κόστος κατασκευής. Από την άλλη μεριά, όμως, η μη-δυνατότητα απόρριψης του CO<sub>2</sub> από τα κελιά αυτά έχει ως αποτέλεσμα να απαιτείται καθαρισμός του καυσίμου αλλά και του οξειδωτικού από προσμίξεις CO<sub>2</sub>, γεγονός που ανεβάζει σημαντικά το κόστος λειτουργικότητας [E].

Στο σχήμα 5.2 μπορούμε να δούμε την αρχή λειτουργίας ενός AFC.



Σχήμα 5.2: Αρχή λειτουργίας ενός AFC [Z].

Οι αντιδράσεις μεταφοράς σε αυτά τα κελιά έχουν ως εξής:



Τα AFCs χρησιμοποιούνται ευρέως σε διαστημικές αποστολές εξαιτίας της υψηλής ειδικής πυκνότητας ισχύος και ενέργειας, η οποία επιτυγχάνεται από αυτά, και της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας τους (80°C). Παρόλο που για αυτές τις εξειδικευμένες εφαρμογές τα κελιά αυτά φαίνονται πολύ κατάλληλα, για άλλες χρήσεις δεν πρέπει να παραβλέπεται η ενέργεια που απαιτείται και που έχει προ-διατεθεί για την συμπίεση των αντιδρώντων και τον καθαρισμό τους από CO<sub>2</sub> [E].

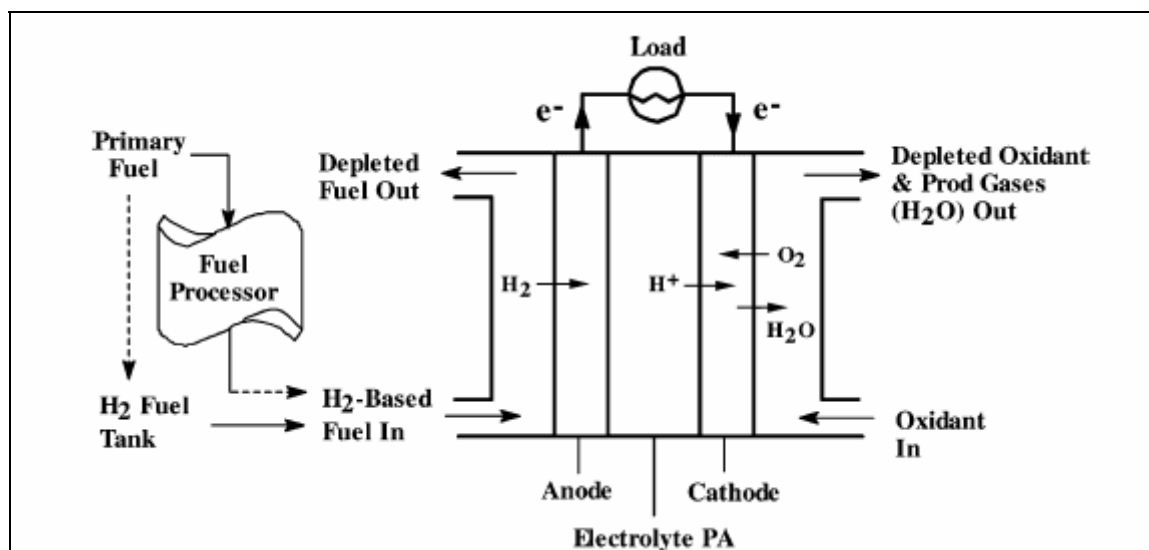
#### 5.4 ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΦΩΣΦΟΡΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ (PAFC)

Ο ηλεκτρολύτης στα κελιά καυσίμου φωσφορικού οξέος είναι πυκνό φωσφορικό οξύ και η θερμοκρασία λειτουργίας τους είναι μεταξύ 150 και 200°C. Οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο κελί είναι ίδιες με αυτές των αλκαλικών καλίων καυσίμου. Στα πιο σύγχρονα σχέδια τα ηλεκτρόδια είναι ενσωματωμένα σε Teflon. Τα ηλεκτρόδια / καταλύτες είναι λευκόχρυσος και κράματα λευκόχρυσου υποστηριγμένα σε κατάλληλα επεξεργασμένο άνθρακα. Αυτή η διασπορά του καταλύτη πάνω στον άνθρακα επιτυγχάνει υψηλό εμβαδόν καταλυτικά ενεργής επιφάνειας με ελάχιστο φορτίου ευγενούς μετάλλου. Αποτέλεσμα η σημαντική μείωση του κόστους κατασκευής του κελιού. Τυπικά φορτία ευγενούς μετάλλου (Pt) σε αυτά του υποστηριγμένου τύπου ηλεκτρόδια είναι της τάξης του 1mg Pt/cm<sup>2</sup> [E].

Παρότι τα γραφитικά υλικά εμφανίζονται θερμοδυναμικά ασταθή σε περιβάλλον κελιού καυσίμου, η κινητική οξειδωσής τους είναι τόσο αργή σε αυτές τις συνθήκες, ώστε το ζήτημα να μην μας απασχολεί [E].

Η σχετικά αναβαθμισμένη θερμοκρασία λειτουργίας των 200 °C έχει σαν αποτέλεσμα την λήψη του παραγόμενου H<sub>2</sub>O υπό μορφή ατμού. Παρότι η προσρόφηση φωσφορικών ιόντων στην κάθοδο αυξάνουν την πολωσιμότητά τους – που οδηγεί σε αύξηση της υπέρτασης ενεργοποίησης – με την απουσία υγρού νερού το κελί μπορεί να λειτουργεί σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης με υψηλή δυνατότητα κατανάλωσης οξυγόνου (>50%) του αέρα, χωρίς την ανάγκη ανακύκλωσης. Αυτό δεν έχει ακόμα επιτευχθεί στα καλιά PEM παρά τις προσπάθειες [E].

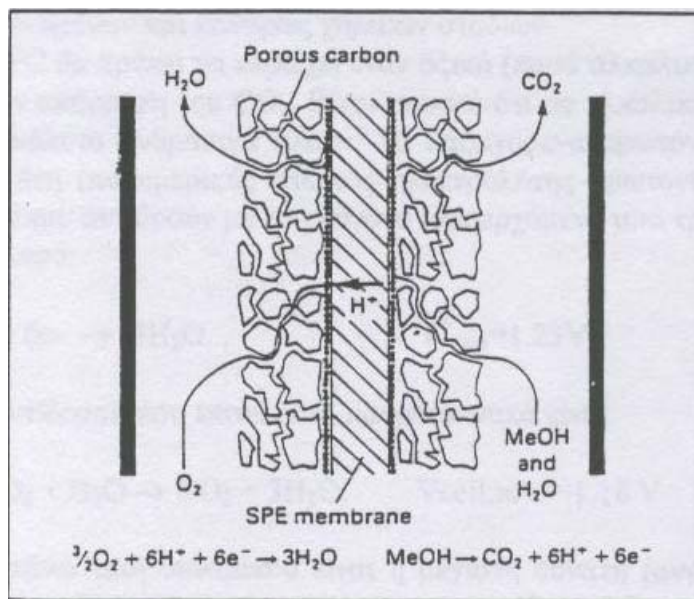
Οι αναβαθμισμένες θερμοκρασίες που προαναφέραμε υποβοηθούν στην ανεκτικότητα των ηλεκτροδίων στην αναπόφευκτη παρουσία CO στα καύσιμα που προέρχονται από αναμόρφωση. Στους 200 °C, τα PAFC λειτουργούν χωρίς ουσιαστικό πρόβλημα σε περιεκτικότητες CO έως και 1,5% στο ρεύμα του καυσίμου (άνοδος) [E].



Σχήμα 5.3: Τυπική αναπαράσταση κελιού καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFC) [1].

## 5.5 ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΤΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ (DMFC)

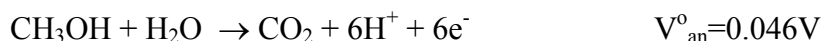
Η κατασκευή ενός κελιού που θα μπορούσε να αναμορφώνει στην άνοδο ένα υδρογονάνθρακα για την παραγωγή  $H_2$  και CO, αέρια τα οποία θα αποτελούσαν αυτομάτως και τα απαραίτητα καύσιμα για την λειτουργία του κελιού, θα ήταν η ιδανικότερη λύση. Η ένωση που θα μπορούσε να αντιπροσωπεύει το καύσιμο για μια τέτοια προοπτική φαίνεται να είναι η μεθανόλη. Υπό το πρίσμα αυτής της ιδέας αναπτύχθηκε η τάση για την κατασκευή κελιών καυσίμου που θα τροφοδοτούνται απευθείας με μεθανόλη: τα κελιά καυσίμου απευθείας μετατροπής της μεθανόλης (DMFC). Αυτά θα παράγουν ηλεκτρική ενέργεια με την απευθείας αναμόρφωση της μεθανόλης στην άνοδο [E].



Σχημα 5.4: Τυπική αναπαράσταση κελιού καυσίμου απευθείας μετατροπής της μεθανόλης (DMFC) [E].

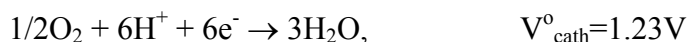
#### Αρχή λειτουργίας του DMFC [E]

Στο παραπάνω σχήμα αναπαρίσταται ένα DMFC. Η άνοδος τροφοδοτείται απευθείας με μεθανόλη και νερό, τα οποία αντιδρούν ηλεκτροχημικά στην άνοδο, παράγοντας CO<sub>2</sub>, πρωτόνια και ηλεκτρόνια:

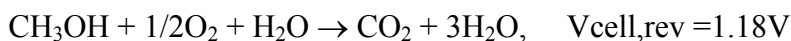


Σημειώστε ότι η παραπάνω αντίδραση συμβαίνει σε περισσότερα του ενός στάδια συμπεριλαμβανομένων και καθαρώς χημικών σταδίων.

Το DMFC θα πρέπει να περιέχει έναν οξικό (παρά αλκαλικό) ηλεκτρολύτη που θα βοηθά στην απόρριψη του CO<sub>2</sub> γιατί σε αλκαλικά διαλύματα το CO<sub>2</sub> σχηματίζει αδιάλυτα ανθρακικά άλατα.. Τα παραγόμενα πρωτόνια διέρχονται μέσω του ηλεκτρολύτη (πολυμερικός στερεός ηλεκτρολύτης πρωτονίων) κατευθυνόμενα στην κάθοδο όπου αντιδρούν με το οξυγόνο (προερχόμενο από τροφοδοσία αέρα) για να παράγουν νερό:



Η συνολική αντίδραση που επιτελείται μακροσκοπικά είναι:



Η παραπάνω τιμή δυναμικού είναι η μέγιστη δυνατή (αντιστρεπτό δυναμικό) που θα οδηγούσε στην μέγιστη απόδοση από το κελί. Η τιμή, όμως, αυτή δεν είναι εφικτή σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας του κελιού.

Το κυριότερο πλεονέκτημα των DMFC, συγκρινόμενα με τα κελιά καυσίμου που τροφοδοτούνται με  $H_2$ , είναι η μη-ύπαρξη μιας εξωτερικής μονάδας αναμόρφωσης, που θα σήμαινε ανάγκη σημαντικού χώρου, βάρους και μείωση της τελικής απόδοσης του κελιού. Έτσι, τα DMFC θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στις μεταφορές, καθόσον δεν θα είναι πλέον απαραίτητη η παραγωγή  $H_2$  σε ένα ξεχωριστό αναμορφωτή, αλλά και η μεταφορά της υγρής μεθανόλης είναι ασφαλέστερη και ευκολότερη από την μεταφορά και την αποθήκευση του  $H_2$ .

Παρά τα τεράστια πλεονεκτήματα που διαφαίνονται, η εμπορευματοποίηση των DMFCs έχει καθυστερήσει εξαιτίας της φτώχης τους μέχρι τώρα απόδοσής τους συγκρινόμενα με τα κλασσικά κελιά υδρογόνου. Οι κύριοι περιορισμοί στην λειτουργικότητά τους προέρχονται από την δυσχέρεια της ανόδου στην επιτέλεση της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου της οποίας η κινητική είναι σημαντικά αργή. Δεν έχουν ακόμα επιλυθεί τα προβλήματα της ανόδου που σχετίζονται με την αποτελεσματική κατάλυση της ανοδικής αντίδρασης. Αν και η έρευνα αναζήτησης τέτοιων καταλυτών είναι έντονη, φαίνεται ότι το μόνο φως προέρχεται από την χρήση ηλεκτροκαταλυτών βασισμένων στο λευκόχρυσο. Ο λευκόχρυσος επιδεικνύει μια ανεκτή καταλυτική ενεργότητα αλλά και την αναγκαία σταθερότητα κάτω από τις συνθήκες που επικρατούν στο κελί.

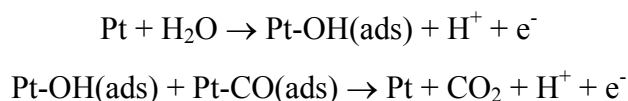
Η πρόσφατη ανάπτυξη των μεμβρανών ανταλλαγής πρωτονίων ως ηλεκτρολύτες, έδωσε την δυνατότητα επαύξησης της θερμοκρασίας λειτουργίας των κελιών, το οποίο οδήγησε σε σημαντική αναβάθμιση της λειτουργικότητας των κελιών που χρησιμοποιούν την μεθανόλη απευθείας ως καύσιμο.

Ο μηχανισμός ηλεκτρο-οξείδωσης της μεθανόλης που προτείνεται από τους Persons και Vandernoot [R. Persons and T. Vandernoot, J. Electroanalytical Chemistry, 257 (1998) 9] έχει ως ακολούθως [E]:

α) Ρόφηση της μεθανόλης επί του ηλεκτροδίου λευκόχρυσου που οδηγεί στον σχηματισμό πολλών ενδιάμεσων. Κάθε βήμα σ' αυτή τη διεργασία διασπαστικής ρόφησης της μεθανόλης συνοδεύεται και από την ελευθέρωση ενός πρωτονίου και ενός ηλεκτρονίου, μέχρι της τελικής δημιουργίας του γραμμικά συνδεδεμένου με την επιφάνεια μονοξειδίου του άνθρακα ( $Pt-C\equiv O$ ).



β) Προσθήκη οξυγόνου (από το H<sub>2</sub>O) στο ροφημένο CO και στα άλλα ενδιάμεσα για παραγωγή CO<sub>2</sub>:



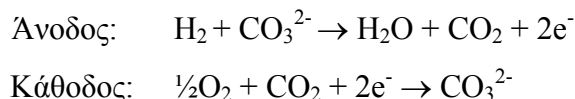
Σε δυναμικά μικρότερα των 450mV η επιφάνεια του Pt δηλητηριάζεται από ένα στρώμα ισχυρά ροφημένου CO, έτσι ώστε η περαιτέρω ρόφηση μεθανόλης να παρεμποδίζεται. Γίνονται επισταμένες προσπάθειες για ανεύρεση ανοδικών υλικών που θα επιτρέπουν την οξείδωση της μεθανόλης σε χαμηλά δυναμικά. Οι πλέον δραστικοί ηλεκτροκαταλύτες που έχουν εντοπιστεί είναι κράματα Pt-Ru [E].

Οι περισσότερες ερευνητικές ομάδες καταλήγουν σε μια θερμοκρασία λειτουργίας των DMFCs του επιπέδου των 130°C και χρησιμοποιούν υψηλές φορτίσεις ευγενών μετάλλων (μέχρι και 4mg/cm<sup>2</sup>) για να επιτύχουν ένα ικανοποιητικό ρυθμό. Οι φορτίσεις αυτές κρίνονται αντιοικονομικές για χρήση στις μεταφορές. Μια μείωση κατά τουλάχιστον 10 φορές (~0,5mg/cm<sup>2</sup>) είναι αναγκαία για την εμπορευματοποίηση αυτών των κελιών [E].

Τέλος, εκτιμάται ότι DMFCs με αποδόσεις πυκνότητας ισχύος της τάξης του 200-300mW/cm<sup>2</sup> ή και μικρότερες σε ένα δυναμικό κελιού περίπου 0,5V, μπορούν να ανταγωνιστούν σοβαρά τα κελιά καυσίμου που χρησιμοποιούν ως καύσιμο το H<sub>2</sub> [E].

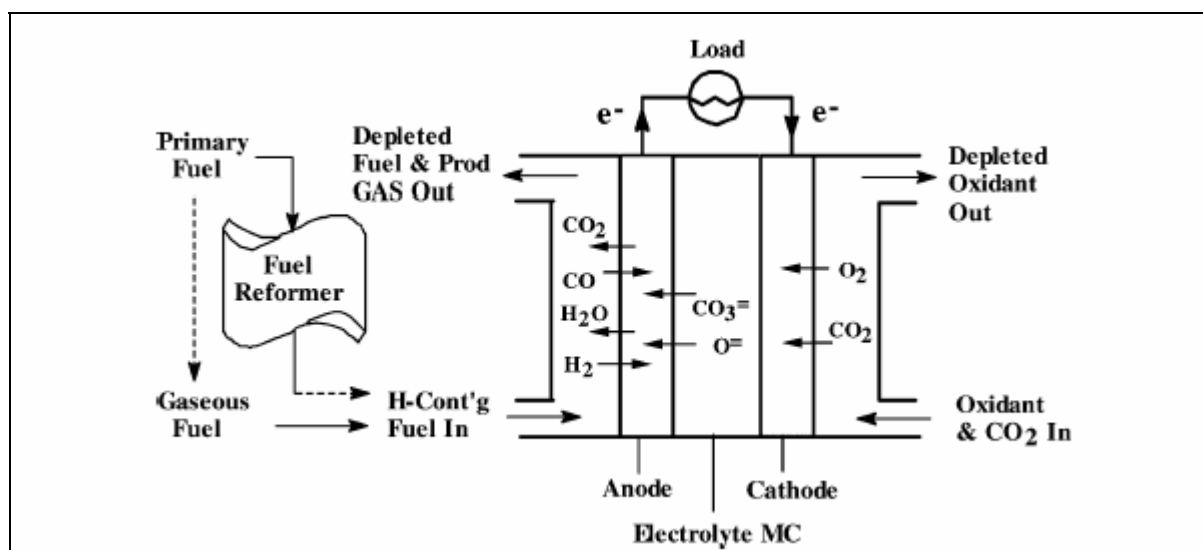
## 5.6 ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΙΓΜΕΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΙΚΩΝ ΑΛΑΤΩΝ (MCFC)

Ο ηλεκτρολύτης αυτών των κελιών είναι ένας συνδυασμός ανθρακικών αλάτων που τοποθετούνται σε μια μήτρα LiAlO<sub>2</sub> (σχημα 5.5). Το ρεύμα άγεται μέσω των ιόντων CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Οι ηλεκτροχημικές ημι-αντιδράσεις που συμβαίνουν σε αυτά είναι:



Συγχρόνως με την παραγωγή ενός μορίου H<sub>2</sub>O, έχουμε μια παράλληλη μεταφορά ενός μορίου CO<sub>2</sub> από την κάθοδο προς την άνοδο. Αυτό το CO<sub>2</sub> πρέπει να ανακυκλωθεί για να διατηρηθεί ο ηλεκτρολύτης.

Τα MCFCs λειτουργούν σε θερμοκρασίες της τάξης των 650°C. Αυτό επιτρέπει την χρήση φθηνών μετάλλων (και όχι ευγενών) ως ηλεκτροδιακά υλικά, ελαττώνοντας έτσι σημαντικά το κόστος κατασκευής. Τόσο η άνοδος όσο και η κάθοδος αυτών των κελιών βασίζεται στο Ni. Τέλος, το καύσιμο που χρησιμοποιούν τα MCFC είναι φυσικό αέριο όπου ο αναμορφωτής μεθανίου είναι εγκατεστημένος μέσα στην μονάδα [Ε].

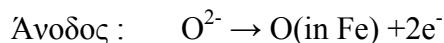
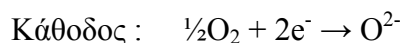


Σχήμα 5.5: Τυπική αναπαράσταση κελιού καυσίμου τιγμένων ανθρακικών αλάτων (MCFC) [1].

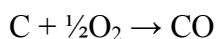
## 5.7 ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΗΓΜΕΝΗΣ ΑΝΟΔΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ (FMA/SOFC)

Ο άνθρακας είναι ένα υψηλά υποσχόμενο καύσιμο για κελιά καυσίμου. Από την άλλη πλευρά είναι μια από τις διαδεδομένες πρώτες ύλες στην φύση. Ωστόσο δεν έχει μέχρι πρόσφατα βρεθεί ένας ικανοποιητικός τρόπος χρήσης του σαν καύσιμο σε κελιά καυσίμου, λόγω της στερεάς μορφής του. Μια υψηλά υποσχόμενη λύση δόθηκε πρόσφατα [I.V. Yentekakis, P.G. Debenedetti B. Costa, Ind. and Eng. Chem. Research, 28 (1989) 1414]: Κελιά καυσίμου με άνοδο από τηγμένο μέταλλο (FMA/SOFC) μπορούν να ανταποκριθούν σε αυτή την ανάγκη. Ο άνθρακας θα διαλύεται στο τηγμένο μέταλλο της ανόδου (πχ Fe) ενώ το οξυγόνο του αέρα που θα τροφοδοτείται στην καθοδική πλευρά του κελιού θα διαπερνά (υπό μορφή ιόντων  $O^{2-}$ ) τον στερεό ηλεκτρολύτη YSZ

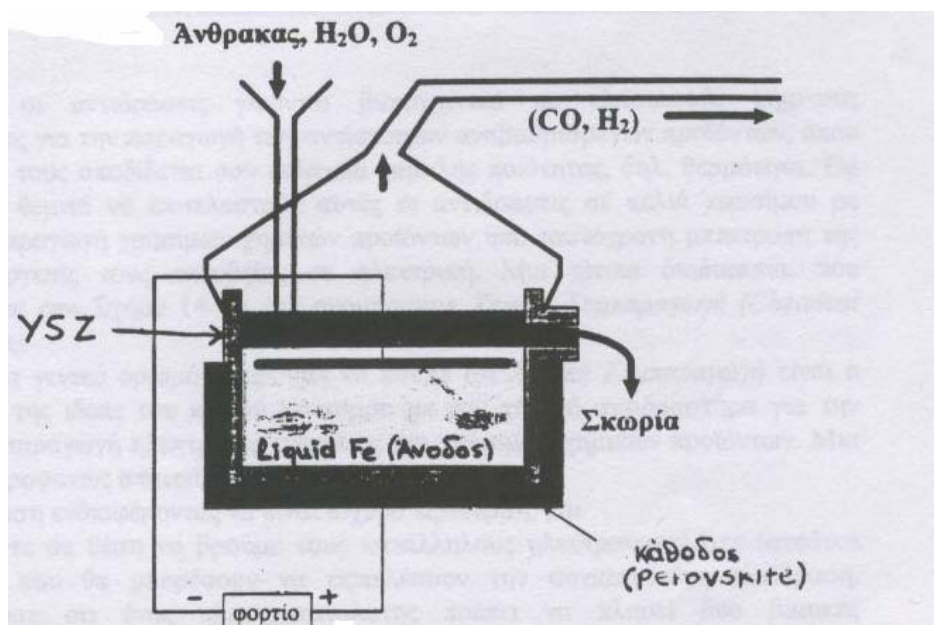
για να φθάσει στην άνοδο όπου θα μετατρέψει τον C σε CO (σχήμα 5.6). Οι αντιδράσεις που θα επιτελούνται (σε θερμοκρασίες λειτουργίας κοντά στους 650°C) έχουν ως εξής [E]:



Το αποτέλεσμα θα είναι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας δαπάνη της χημικής της συνολικής αντίδρασης



με την ταυτόχρονη αεριοποίηση του άνθρακα (μια διεργασία που απασχολεί βαριές βιομηχανικές μονάδες).



Σχήμα 5.6: Εικονική αναπαράσταση κελιού καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη με άνοδο από τηγμένο μέταλλο (FMA/SOFC) [E].

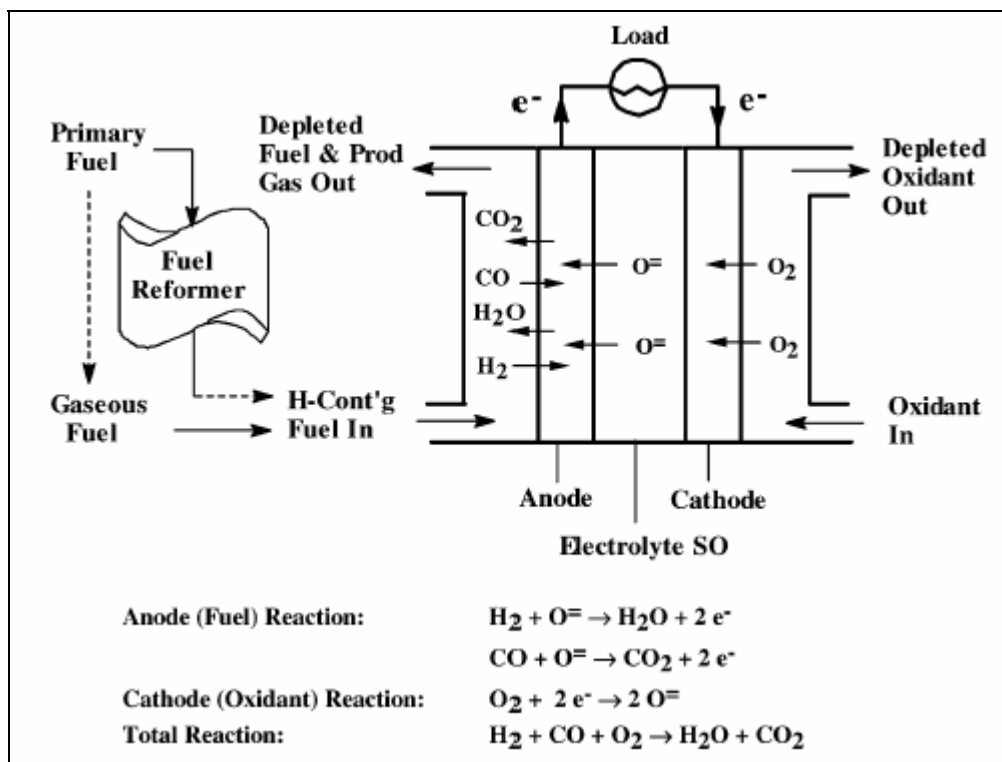
## 5.8 ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ (SOFCs)

### 5.8.1 Εισαγωγικά

Η κυριότερη χρήση των κελιών αυτών είναι η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε μεγάλη κλίμακα. Εκτός από τα γενικότερα πλεονεκτήματα των κελιών καυσίμου, όπως λειτουργία φιλική προς το περιβάλλον, τα SOFCs είναι ευέλικτα ως προς τη χρήση καυσίμων και μπορούν να λειτουργήσουν

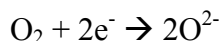
με πολλά αέρια ως καύσιμα, συμπεριλαμβανομένων και τους υδρογονάνθρακες (πχ φυσικό αέριο). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα SOFCs λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες παρόμοιες με αυτές των αναμορφωτών υδρογονανθράκων (συνήθως 800-1000°C). Έτσι, μπορούμε να αναμορφώσουμε τα φυσικά καύσιμα, εσωτερικά, μέσα στα κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη ή να τα οξειδώσουμε απευθείας στην άνοδο των SOFCs. 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. Αυτή η θερμική ενέργεια δεν είναι «χαμένη» υπόθεση. Είναι αυτή που θα διατηρήσει το κελί στην απαιτούμενη υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας, αλλά και αυτή που θα αποδώσει την απαιτούμενη ενέργεια στην επιτέλεση της αντίδρασης αναμόρφωσης του υδρογονάνθρακα, που είναι ως γνωστό μια ενδόθερμη αντίδραση, όταν φυσικά αναφερόμαστε στην διεργασία εσωτερικής αναμόρφωσης. Τέλος, εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας, δεν είναι απαραίτητη η χρησιμοποίηση πολύτιμων μετάλλων πάνω στα ηλεκτρόδια, αφού διάφορα οξείδια και βασικά μέταλλα επιτυγχάνουν ικανοποιητικές αγωγιμότητες κάτω από τέτοιες συνθήκες.

### 5.8.2 Αρχή λειτουργίας του SOFC



Σχήμα 5.7: Τυπική αναπαράσταση κελιού καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη [1].

Στο παραπάνω σχήμα αναπαρίσταται ένα SOFC. Ξεκινώντας από την κάθοδο, μοριακό O<sub>2</sub> αρχικά ανάγεται σε ανιόντα οξυγόνου, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόνια εξωτερικά από το κελί, σε μια ημι-αντίδραση που μπορεί να γραφτεί ως ακολούθως:



Προκειμένου η παραπάνω αντίδραση να διεξαχθεί ικανοποιητικά, η κάθοδος πρέπει να είναι ικανή να αποσυνδέσει εύκολα το μοριακό οξυγόνο, να έχει καλή ηλεκτρονιακή και ιοντική αγωγιμότητα, και να έχει συντελεστή θερμικής εκτόνωσης που να ταιριάζει με τον αντίστοιχο του ηλεκτρολύτη. Επίσης, πρέπει να εμφανίζει ικανοποιητικό πορώδες για να διευκολύνεται η διάχυση των αντιδρώντων. Τυπικά υλικά καθόδου είναι υλικά της ομάδας των περοβσκιτών (La-manganite), τα οποία εμφανίζουν πολύ καλή αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας των κελιών και είναι ταυτόχρονα άριστοι ιοντικοί και ηλεκτρονιακοί αγωγοί. Τυπικό παράδειγμα περοβσκίτη είναι ο ενισχυμένος με Sr La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>. Η έκταση του ντοπαρίσματος καθορίζει την ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα και το συντελεστή θερμικής διαστολής. Αλλαγή της μορφολογίας της καθόδου με το χρόνο (που προκαλεί μείωση της τριφασικής περιοχής επαφής και παρεμπόδιση της διάχυσης των αερίων) και η αντίδραση στη διεπιφάνεια μεταξύ καθόδου/ηλεκτρολύτη, κατά τη λειτουργία του κελιού, περιορίζουν τη διάρκεια ζωής του κελιού και χρήζουν άμεσης αντιμετώπισης.

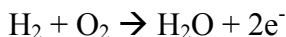
Το επόμενο κύριο συστατικό σε ένα SOFC είναι ο κεραμικός ηλεκτρολύτης. Ο στερεός ηλεκτρολύτης πρέπει να είναι πυκνός και να μην εμφανίζει πορώδες, έτσι ώστε να διαχωρίζει τα αέρια της ανόδου από τα αέρια της καθόδου, να έχει μεγάλη ιοντική αγωγιμότητα, έτσι ώστε να επιτρέπει εύκολη μετανάστευση των ανιόντων οξυγόνου, και να μονώνει ηλεκτρονιακά την άνοδο από την κάθοδο. Επιπλέον ο ηλεκτρολύτης πρέπει να διατηρεί αυτές τις ιδιότητες πάνω από ένα ευρύ φάσμα P(O<sub>2</sub>), αφού η μερική πίεση του οξυγόνου αλλάζει από ~1atm στην κάθοδο σε ~10<sup>-20</sup>atm ή και χαμηλότερα στην άνοδο. Τέλος, ο ηλεκτρολύτης πρέπει να έχει πολύ μικρό πάχος για να ελαχιστοποιούνται οι ωμικές απώλειες.

Οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας των SOFCs επιλέγονται κυρίως λόγω αργών ρυθμών μεταφοράς ιόντων οξυγόνου μέσα από τον ηλεκτρολύτη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αυτό όμως, έχει ως αποτέλεσμα την ταχεία φθορά, εξαιτίας των αντιδράσεων στη διεπιφάνεια και της σύντηξης (sintering) των ηλεκτροδίων. Επίσης η επιλογή των υλικών και των μεθόδων κατασκευής είναι περιορισμένη, ανεβάζοντας έτσι το κόστος των SOFCs. Έτσι, η σύγχρονη έρευνα

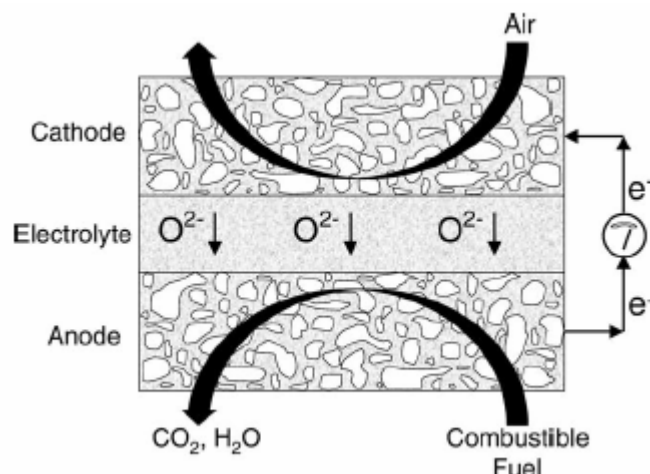
επικεντρώνεται κυρίως στην εύρεση κατάλληλων ηλεκτρολυτών που να έχουν μικρή αντίσταση και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, γιατί έτσι απλοποιούνται οι απαιτήσεις των υλικών στα άλλα μέρη του SOFC.

Ο στερεός ηλεκτρολύτης σε ένα SOFCs είναι εν γένει βασισμένος στο οξείδιο του ζirkονίου ( $\text{ZrO}_2$ ) το οποίο σταθεροποιημένο με 8%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (YSZ), εμφανίζει μεγάλη αγωγιμότητα ιόντων  $\text{O}^{2-}$  σε υψηλές θερμοκρασίες (σχήμα 5.8). Υπό μελέτη βρίσκονται και άλλα οξείδια, όπως η ντοπαρισμένη σίρια, επειδή έχουν υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα, ωστόσο, η YSZ συνεχίζει να είναι το υλικό επιλογής, επειδή παρουσιάζει σταθερότητα σε ένα ευρύ φάσμα  $\text{P}(\text{O}_2)$ , έχει λογική μηχανική δύναμη και είναι φθηνό υλικό. Παρόλο αυτά, όμως, η αγωγή ιόντων οξυγόνου μέσω της YSZ είναι μια υψηλά ενεργοποιημένη διαδικασία, με αποτέλεσμα μεγάλες απώλειες τάσης σε χαμηλές θερμοκρασίες.

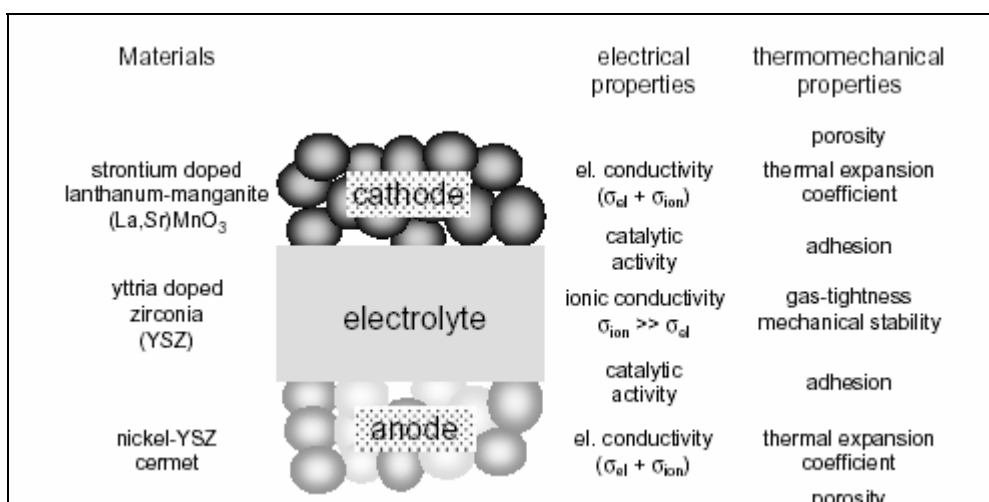
Το τρίτο κύριο συστατικό σε ένα SOFC είναι η άνοδος. Η άνοδος πρέπει να καταλύει την αντίδραση του καυσίμου (συνήθως φυσικό αέριο) με τα διερχόμενα από τον ηλεκτρολύτη  $\text{O}^{2-}$  και να άγει τα ηλεκτρόνια, που παράγονται από την αντίδραση αυτή, σε ένα εξωτερικό κύκλωμα. Αν έχουμε  $\text{H}_2$  για καύσιμο, η ημι-αντίδραση μπορεί να γραφθεί ως ακολούθως:



Στην άνοδο επικρατούν αναγωγικές συνθήκες και ως ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται μέταλλα (Ni, Co, Ru, Pt). Το Ni προτιμάται επειδή έχει χαμηλό κόστος, εξαιρετικά μηχανικά και ηλεκτρικά χαρακτηριστικά και είναι καλός καταλύτης για την αντίδραση αναμόρφωσης. Το Ru επιδεικνύει καλύτερη σταθερότητα από το Ni (το Ni έχει μικρή αντοχή στη σύντηξη), ωστόσο είναι πολύ ακριβό και τοξικό. Συνήθως, η άνοδος αποτελείται από μεταλλικό Ni σε ποσοστό 60-70% και ένα σκελετό YSZ (Ni-YSZ cermet), ο οποίος εμποδίζει τη σύντηξη των μεταλλικών σωματιδίων, παρέχει έναν συντελεστή θερμικής διαστολής παραπλήσιο με εκείνους των άλλων υλικών και αποδίδει υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα, ώστε να επεκταθεί η ζώνη αντίδρασης, καλούμενη ως τριφασική περιοχή επαφής. Τέλος, το πορώδες φτάνει το 20-40% για να διευκολύνεται η διάχυση των αντιδρώντων και των παραγόμενων αερίων.



Σχήμα 5.8: Σχηματική απεικόνιση των λειτουργικών αρχών σε ένα κελί καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη [2].



Σχήμα 5.9: Σχηματική απεικόνιση των υλικών και ηλεκτρικές απαιτήσεις και (θερμικές) μηχανικές ιδιότητες των κελιών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη [3].

Τέλος, πρέπει να γίνει αναφορά και σε ένα τέταρτο σημαντικό συστατικό των SOFC, που είναι οι σύνδεσμοι (interconnectors). Οι σύνδεσμοι δεν είναι τίποτε άλλο παρά το ηλεκτρικά αγωγίμο μέσο για την ένωση ξεχωριστών (μοναδιαίων) κελιών καυσίμου. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό πρέπει: (i) να έχουν υψηλή (σχεδόν 100%) και αμιγώς ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, (ii) χημική και μηχανική σταθερότητα τόσο στο καθοδικό όσο και στο ανοδικό περιβάλλον [Z].

Από την κατηγορία των μετάλλων ορισμένα κράματα νικελίου πληρούν μερικές από τις παραπάνω προϋποθέσεις. Το βασικό τους μειονέκτημα, προέρχεται από τον κατά πολύ μεγαλύτερο συντελεστή θερμικής διαστολής σε σχέση με τα υπόλοιπα τμήματα του κελιού. Μία εναλλακτική

λύση βασίζεται στους φθηνούς περοβσκίτες της μορφής ( $\text{ABO}_3$ ). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν αυτοί που βασίζονται στο  $\text{LaCrO}_3$  (Lanthanum Chromite). Με την υποκατάσταση ιόντων  $\text{La}^{3+}$  από ιόντα μικρότερου σθένους (Mn, Ca, Sr, Ba) η αγωγιμότητα αυτών των υλικών αυξάνεται σημαντικά. Το συγκεκριμένο οξείδιο με περιεκτικότητα 16 mol% Sr εμφανίζει την απαιτούμενη αγωγιμότητα, σε ευρεία περιοχή μερικής πίεσης  $\text{O}_2$  (1 έως  $10^{-18}$  atm), και έχει την απαιτούμενη χημική και μηχανική σταθερότητα στις υψηλές θερμοκρασίες των SOFC [Z].

### 5.8.3 Θερμοδυναμική κινητική ανάλυση των SOFCs

Όπως είδαμε και σε προηγούμενο κεφάλαιο (περιγραφή κελιών καυσίμου), κινούσα δύναμη για την μεταφορά των ιόντων  $\text{O}^{2-}$  μέσα από τον ηλεκτρολύτη, είναι το διαφορετικό ηλεκτροχημικό δυναμικό του  $\text{O}^{2-}$  στις δύο διεπιφάνειες (καθοδική και ανοδική). Σε συνθήκες ισορροπίας, το δυναμικό του κελιού δίνεται από την εξίσωση Nernst [2]:

$$E = RT/2F^* \ln \{ P(\text{O}_{2,\text{cath}})^{1/2} / P(\text{O}_{2,\text{an}})^{1/2} \}.$$

Στην εξίσωση αυτή, η μερική πίεση του οξυγόνου στην κάθοδο,  $P(\text{O}_{2,\text{cath}})$ , είναι η μερική πίεση του οξυγόνου στον αέρα, ενώ η  $P(\text{O}_{2,\text{an}})$  υπολογίζεται από την εξίσωση ισορροπίας της αντίδρασης οξείδωσης του καυσίμου. Για παράδειγμα, αν το καύσιμο είναι το υδρογόνο, τότε η εξίσωση του Nernst γίνεται [2]:

$$E = E_0 + RT/2F^* \ln \{ P(\text{O}_{2,\text{cath}})^{1/2} * P(\text{H}_{2,\text{an}}) / P(\text{H}_2\text{O}_{,\text{an}})^{1/2} \}$$

Κάτω από συνθήκες φόρτισης, το δυναμικό του κελιού είναι λιγότερο από την θεωρητική τιμή του δυναμικού ισορροπίας στην παραπάνω εξίσωση, εξαιτίας πολλών απωλειών, όπως η πτώση IR ανάμεσα στον ηλεκτρολύτη. Πιο συγκεκριμένα, η πραγματική τάση ενός SOFCs δίνεται από τη σχέση:

$$E = E_r - IR - \eta$$

όπου  $\eta$ : η υπέρταση που εμφανίζουν οι διεπιφάνειες ηλεκτροδίων/ηλεκτρολύτη.

Η εξάρτηση της τάσης ενός SOFC από διάφορες παραμέτρους δίνεται στον παρακάτω πίνακα:



**Πίνακας 5.2**  
**Επίδραση παραμέτρων στη συμπεριφορά ( $\Delta V$ ) των SOFCs [ΣΤ]**

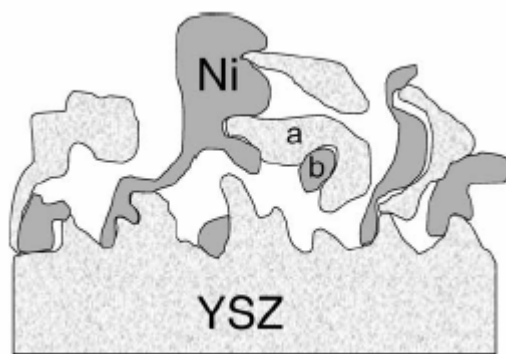
Παράμετροι	Εξίσωση	Σχόλια
Πίεση	$\Delta V_p(\text{mV}) = 59 \log(P_2/P_1)$	$1 \text{ atm} \leq P \leq 10 \text{ atm}$
Θερμοκρασία	$\Delta V_T(\text{mV}) = 0.008(T_2 - T_1)(^\circ\text{C}) \cdot J$	$900^\circ\text{C} \leq T \leq 1050^\circ\text{C}$
	$\Delta V_T(\text{mV}) = 0.04(T_2 - T_1)(^\circ\text{C}) \cdot J$	$800^\circ\text{C} \leq T \leq 900^\circ\text{C}$
Οξειδωτικό	$\Delta V_{\text{cathode}}(\text{mV}) = 92 \log \left( \frac{\bar{P}_{\text{O}_2}}{\bar{P}_{\text{O}_2}} \right)_2$	$0.16 \leq \left( \frac{\bar{P}_{\text{O}_2}}{\bar{P}_{\text{tot}}} \right) \leq 0.20$
Καύσιμο	$\Delta V_{\text{anode}}(\text{mV}) = \log \frac{(\bar{P}_{\text{H}_2} / \bar{P}_{\text{H}_2\text{O}})_2}{(\bar{P}_{\text{H}_2} / \bar{P}_{\text{H}_2\text{O}})_1}$	$0.9 \leq \bar{P}_{\text{H}_2} / \bar{P}_{\text{H}_2\text{O}} \leq 6.9$ $T = 1000^\circ\text{C}$ with air
Πυκνότητα ρεύματος	$\Delta V_j(\text{mV}) = 0.73 \Delta J$	$50 < J < 400 \text{ mA/cm}^2$ $P = 1 \text{ atm}, T = 1000^\circ\text{C}$

Τέλος, η απόδοση καυσίμου/ενέργειας σε ένα SOFC προσδιορίζεται από την ηλεκτρική απόδοση και την απόδοση καυσίμου ( $\phi_F$ ,  $\phi_E$ ). Η απόδοση ενέργειας ορίζεται ως ο λόγος  $\phi_E = E/E_r$ , ενώ η απόδοση καυσίμου ( $\phi_F$ ) ορίζεται ως ο λόγος  $\Delta G/\Delta H$  της αντίδρασης οξείδωσης στο κελί. Για το  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  και  $\text{CH}_4$  ανέρχεται στα 69%, 61% και 100% αντίστοιχα σε θερμοκρασία  $980^\circ\text{C}$  [ΣΤ].

#### 5.8.4 Η ανοδική τριφασική περιοχή επαφής (TPB) [2]

Επειδή η καλή λειτουργία ενός SOFC εξαρτάται αυστηρώς από τη δομή της ανόδου και επειδή υπάρχουν μερικά σημεία όπου οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις διαφέρουν κατά πολύ από τις απλές ετερογενείς αντιδράσεις, είναι χρήσιμο να μελετήσουμε τη λειτουργία της ανόδου σε μια μικροσκοπική κλίμακα.

Η ηλεκτροχημική αντίδραση οξείδωσης του καυσίμου μπορεί να λάβει χώρα μόνο στην τριφασική περιοχή επαφής (TPB), η οποία ορίζεται ως η συλλογή των περιοχών όπου ο ηλεκτρολύτης, η αγωγίμη ηλεκτρονικά μεταλλική φάση και η αέρια φάση συναντιούνται όλες μαζί σε μια περιοχή. Ένα σχέδιο της περιοχής μεταξύ του ηλεκτρολύτη και της ανόδου, όπου βρίσκεται η TPB, παριστάνεται στο παρακάτω σχήμα:



**Σχήμα 5.10:** Σχηματισμός της τριφασικής περιοχής επαφής σε μια άνοδο ενός SOFC. (a) μόριο YSZ που δεν είναι ενεργό επειδή τα ιόντα του ηλεκτρολύτη δεν μπορούν να διαχυθούν σε αυτό. (b) μόριο Ni που δεν είναι ενεργό επειδή τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να μετακινηθούν [2]

Εάν δημιουργηθεί λάθος στην συνεκτικότητα σε μία τουλάχιστον από τις τρεις φάσεις, τότε η αντίδραση δεν μπορεί πραγματοποιηθεί. Πιο συγκεκριμένα, εάν ιόντα από τον ηλεκτρολύτη δεν μπορούν να φτάσουν στην TPB, εάν μοριακό αέριο καύσιμο δεν μπορεί να φτάσει στην TPB, ή εάν ηλεκτρόνια δεν μπορούν να μετακινηθούν από την TPB, τότε η τριφασική περιοχή επαφής δεν συμβάλλει στην καλή λειτουργία του κελιού. Η περιοχή αυτή δεν εκτείνεται περισσότερο από 10μm από τον ηλεκτρολύτη προς το ηλεκτρόδιο.

Εδώ θα πρέπει να τονιστεί η σημαντική συμβολή των οξειδίων που έχουν παράλληλα καλή ιοντική και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα και που συνήθως προστίθενται στην άνοδο (MEIC). Αυτά τα οξείδια μπορεί να μην έχουν επαρκή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα όπως έχουν τα μέταλλα, ωστόσο η προσθήκη των MEIC μπορεί να επεκτείνει την τριφασική περιοχή επαφής.

### 5.8.5 Τοπικές μορφές SOFCs

Αυτή τη στιγμή, τα πιο προωθημένα κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη είναι αυτά που βασίζονται σε YSZ ηλεκτρολύτες, με μία άνοδο Ni-YSZ και μία κάθοδο LSM. Εξαιτίας της ανάγκης να μειωθεί η αντίσταση του ηλεκτρολύτη, υπάρχει μια κατεύθυνση να χρησιμοποιούνται λεπτά ηλεκτρολυτικά φιλμ, ~5 έως 20 μm, υποστηριγμένα σε ένα από τα ηλεκτρόδια. Τα SOFCs υποστηριγμένα στην κάθοδο χρησιμοποιούνται σε σωληνωτές διατάξεις (σχήμα 5.11), όπως προωθήθηκαν από τη Siemens-Westinghouse. Η πορεία κατασκευής των κελιών αυτών ξεκινά με ένα πορώδες σωλήνα LSM, πάνω στον οποίο ο ηλεκτρολύτης και η άνοδος εναποτίθενται. Το βασικό πρόβλημα με αυτόν τον τύπο κελιού είναι η δυσκολία σχηματισμού πυκνής στρώσης YSZ

πάνω στον σωλήνα LSM. Τέλος, οι πυκνότητες ισχύος που έχουν αναφερθεί γι αυτά τα κελιά φαίνονται να είναι χαμηλές.

Ο άλλος κύριος τύπος SOFC βασίζεται σε μια επίπεδη διάταξη τμημάτων, πάνω στην οποία τα κελιά στοιβάχτηκαν το ένα πάνω στο άλλο. Σε αυτά τα επίπεδα συστήματα SOFC, υπάρχει μια τάση να χρησιμοποιούνται ηλεκτρολύτες υποστηριγμένοι στην άνοδο, όπου είναι σχετικά εύκολο να κατασκευαστούν χρησιμοποιώντας διάφορες μεθόδους (πχ tape casting). Σε σχέση με του σωληνωτού τύπου SOFC, τα κελιά αυτά απαιτούνε σφραγίδες για τον διαχωρισμό των διαμερισμάτων της ανόδου και της καθόδου, ωστόσο στις επίπεδες αυτές διατάξεις μπορούμε να εφαρμόσουμε διασταυρωτή ροή (σχήμα 5.12) και να πετύχουμε υψηλότερες πυκνότητες ισχύος.

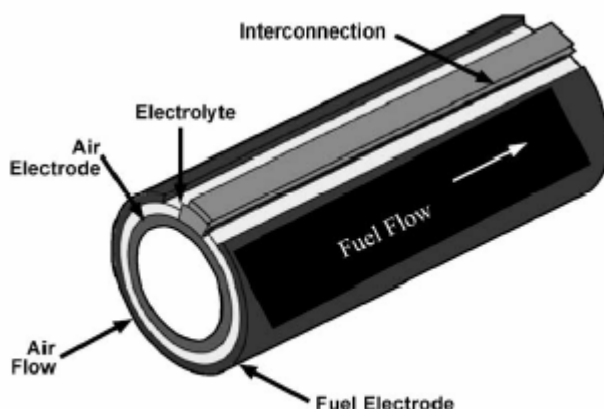
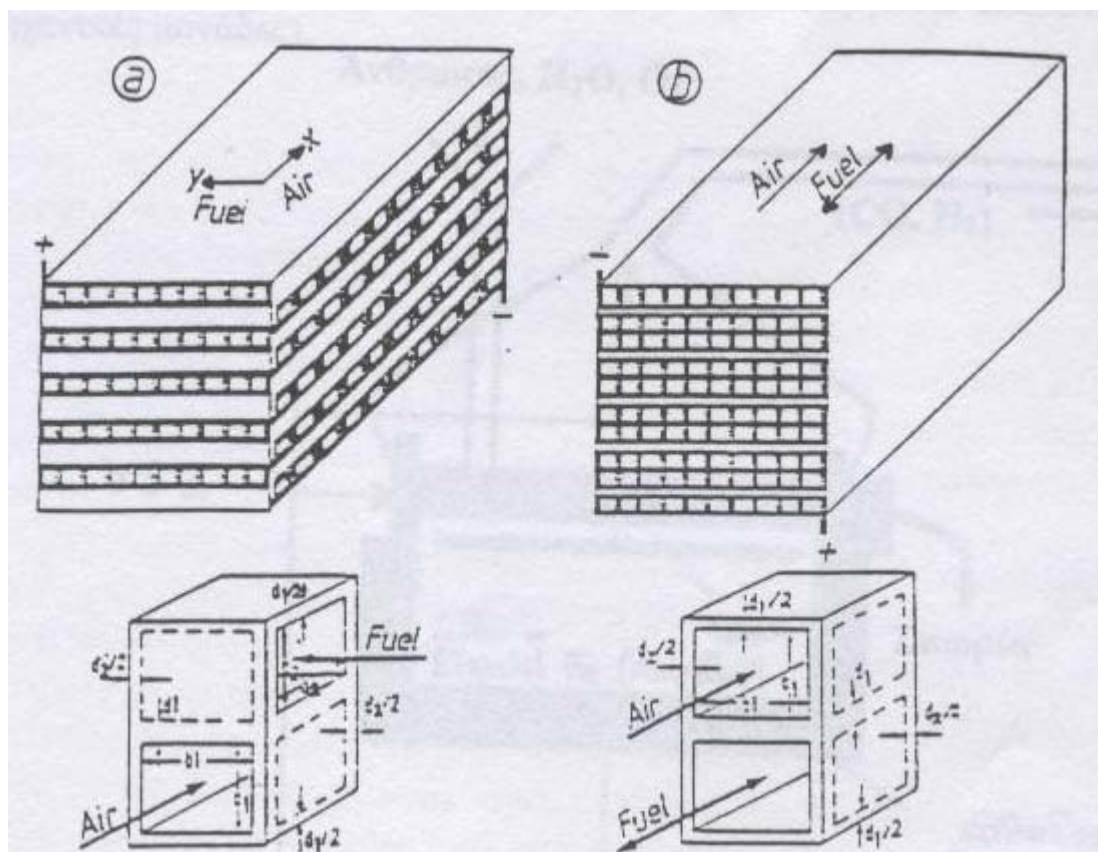


Fig. 1. Tubular solid oxide fuel cell design [1].

**Σχήμα 5.11:** Σωληνωτού τύπου κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη [4].



Σχήμα 5.12: Επίπεδου τύπου SOFC διασταυρωτής ροής, ομοροής και αντιρροής [Ε].

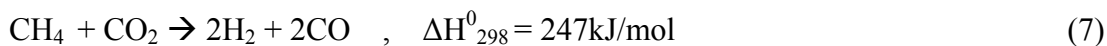
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΤΑΣΕΙΣ ΕΡΕΥΝΑΣ ΣΕ ΚΥΨΕΛΙΔΕΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ

### 6.1 ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΑΝΑΜΟΡΦΩΣΗ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΜΕ CO<sub>2</sub> ΣΕ SOFC

#### 6.1.1 Εισαγωγικά

Όπως αναφέρθηκε και στο πρώτο κεφάλαιο, το φαινόμενο του θερμοκηπίου είναι ένα από τα πιο σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα που απασχολούν ολόκληρη την ανθρωπότητα. Το κυριότερο αέριο που συμβάλλει στο φαινόμενο αυτό είναι το CO<sub>2</sub>. Τεχνολογίες που μπορούν να διαχειριστούν αυτό το αέριο, ώστε να μειωθούν οι εκπομπές του στην ατμόσφαιρα, παρουσιάζουν αυξημένο ενδιαφέρον.

Μια ενδιαφέρουσα προοπτική για το σκοπό αυτό αποτελεί η λεγόμενη εσωτερική αναμόρφωση του μεθανίου με CO<sub>2</sub> (dry reforming of methane). Αυτή η αντίδραση περιγράφεται από την παρακάτω χημική εξίσωση:



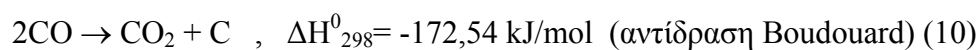
Η αντίδραση όμως της αναμόρφωσης είναι ισχυρά ενδόθερμη, που σημαίνει ότι οι ενεργειακές απαιτήσεις είναι υψηλές. Τα κελιά καυσίμου μπορούν να παρακάμψουν το παραπάνω πρόβλημα χρησιμοποιώντας την ενέργεια που παράγεται από τις εξώθερμες αντιδράσεις που επιτελούνται στην άνοδο:



Έτσι, χρησιμοποιώντας ένα αέριο θερμοκηπίου και ένα φθινό καύσιμο, όπως είναι το μεθάνιο, σαν τροφοδοτική πηγή σε ένα κελί στερεού ηλεκτρολύτη, μπορούμε να παράγουμε ηλεκτρική ενέργεια με ικανοποιητικές αποδόσεις. Παράλληλα, η διεργασία της αναμόρφωσης έχει δυνατές εφαρμογές σε ανάκτηση, αποθήκευση και μεταφορά ηλιακής και άλλων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, με χρήση του αντιστρεπτού χαρακτήρα του συστήματος και του ελέγχου κατεύθυνσης της αντίδρασης είτε προς τα δεξιά (αποθήκευση ενέργειας) είτε προς τα αριστερά (ανάκτηση).

Η διεργασία της αναμόρφωσης παρουσιάζει παράλληλα με περιβαλλοντικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον. Τα προϊόντα της αντίδρασης είναι CO και H<sub>2</sub>, μίγμα γνωστό και ως αέριο σύνθεσης. Το αέριο σύνθεσης (syngas) χρησιμοποιείται στην πετροχημική βιομηχανία (αντίδραση Fischer-Tropsch). Το σημαντικό πλεονέκτημα που παρουσιάζει αυτή η μέθοδος παραγωγής αερίου σύνθεσης είναι οι παραγόμενοι μικροί λόγοι CO/H<sub>2</sub> που προτιμούνται στην Fischer-Tropsch, καθώς ευνοούν την ανάπτυξη των ανθρακικών αλυσίδων κατά την αντίδραση.

Στο κελί καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη, με εσωτερική αναμόρφωση του μεθανίου από CO<sub>2</sub>, οι ανοδικοί καταλύτες βασίζονται σε φθηνά μέταλλα (κυρίως Ni), ενώ το βασικό πρόβλημα που παρουσιάζεται είναι η απενεργοποίηση του καταλύτη λόγω εναπόθεσης C μέσω κυρίως της αντίδρασης (10) αλλά και της (11), οι οποίες γίνονται παράλληλα με την (7).



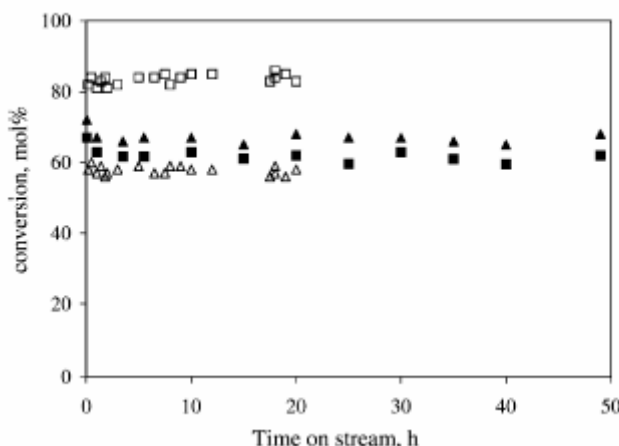
### 6.1.2 Η εσωτερική αναμόρφωση κάτω από συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος

Τα ευγενή μέταλλα παρουσιάζουν αυξημένη σταθερότητα, αλλά το υψηλό κόστος τους τα καθιστά οικονομικά ασύμφορα για βιομηχανικές εφαρμογές. Γι το λόγο αυτό οι έρευνες επικεντρώθηκαν σε ανάπτυξη καταλυτών Ni που θα εμφανίζουν αυξημένη ενεργότητα και παράλληλα καλή αντοχή στην εναπόθεση C.

Σχεδόν όλοι οι ερευνητές ασχολούνται με μελέτες καταλυτών Ni, Co υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος για να εξεταστεί καταρχήν η καταλυτική ενεργότητα και η σταθερότητά τους. Πιο συγκεκριμένα, το Ni έχει μελετηθεί σε διάφορους φορείς όπως: SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, α- και γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, YSZ, YDC, CaO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO και συνδυασμό αυτών (π.χ. CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), καθώς και με τροποποίησή του με Cr, MgO-CeO<sub>2</sub>, CaO, Mn. Τα συμπεράσματα των τελευταίων ετών έχουν ως εξής:

Οι καταλύτες Ni που είναι στηριγμένοι σε φορείς SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, YDC, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5,6,7,8] παρουσιάζουν προβλήματα απενεργοποίησής από εναπόθεση σημαντικών ποσοτήτων C. Μικρότερες ταχύτητες σχηματισμού C παρουσιάζουν οι καταλύτες Ni που στηρίζονται στους φορείς MnO, MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [8,9].

Οι καταλύτες τύπου Ni/CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> έχουν δείξει καλή ενεργότητα και υψηλή σταθερότητα σε στοιχειομετρικές αναλογίες CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> [10,11]. Μάλιστα, οι Lemonidou και Vasalos [11] παρατήρησαν ότι με προσθήκη νερού (παράλληλη εσωτερική αναμόρφωση με ατμό) πετυχαίνεται καλύτερη σταθερότητα στον παραπάνω καταλύτη (σχήμα 6.1).



Σχήμα 6.1: Μετρήσεις σταθερότητας σε στεγνό και υγρό περιβάλλον μεθανίου. Αναμόρφωση ξηρού μεθανίου (βάρος καταλύτη = 0.05g, συνολική ροή = 100 cm<sup>3</sup>/min, CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> = 1:1, T = 750 °C) : μετατροπή CH<sub>4</sub> (■), μετατροπή CO<sub>2</sub> (▲). Αναμόρφωση υγρού μεθανίου (βάρος καταλύτη = 0.05g, συνολική ροή = 135 cm<sup>3</sup>/min, CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O = 1:1:0.7, T = 800 °C) : μετατροπή CH<sub>4</sub> (□), μετατροπή CO<sub>2</sub> (△). [11]

Πολλοί επιστήμονες θεωρούν ότι το υλικό Ni<sub>0.03</sub>Mg<sub>0.97</sub>O θεωρείται ως ένας από τους πιο σταθερούς καταλύτες για την αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με CO<sub>2</sub>. Έτσι, οι Tomishige and Fujimoto [12,13] μελέτησαν το παραπάνω υλικό και την επίδραση που έχουν οι προσθήκες Sn, Ge, και Ca στο παραπάνω υλικό. Παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη Sn συνέβαλε στην μείωση των ποσοτήτων C που εναποτίθενται στον καταλύτη, κυρίως αυτών που προέρχονται από την αντίδραση αποικοδόμησης του μεθανίου. Παράλληλα, μια άλλη ερευνητική ομάδα [14] μελέτησε τρεις καταλύτες βασισμένους στο υλικό NiO-MgO. Οι καταλύτες NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO και NiO-CeO<sub>2</sub>-MgO παρουσίασαν υψηλότερη ενεργότητα από τους NiO-MgO, δείχνοντας έτσι ότι η προώθηση του υλικού NiO-MgO με La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ή CeO<sub>2</sub> βελτίωσε τις ιδιότητές του.

Τέλος, σε μια άλλη έρευνα που έγινε [8], παρατηρήθηκε ότι το υλικό 5wt%Ni/10wt%MnO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> έδειξε παρόμοια σταθερότητα και καλύτερη ενεργότητα από το υλικό Ni<sub>0.03</sub>Mg<sub>0.97</sub>O (πίνακας 6.1) στην αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με CO<sub>2</sub>. Πολύ καλή σταθερότητα επέδειξε και το υλικό 3wt% Mn/ICI, ωστόσο η ενεργότητά του ήταν χαμηλή. Τέλος, στην ίδια έρευνα

παρατηρήθηκε ότι το υλικό  $\text{Ni-MnO}_x/\text{MnAl}_2\text{O}_3$  ήταν πολύ πιο σταθερό συγκρινόμενο με το  $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$ , όπως φαίνεται και στο σχήμα 6.2.

#### Πίνακας 6.1

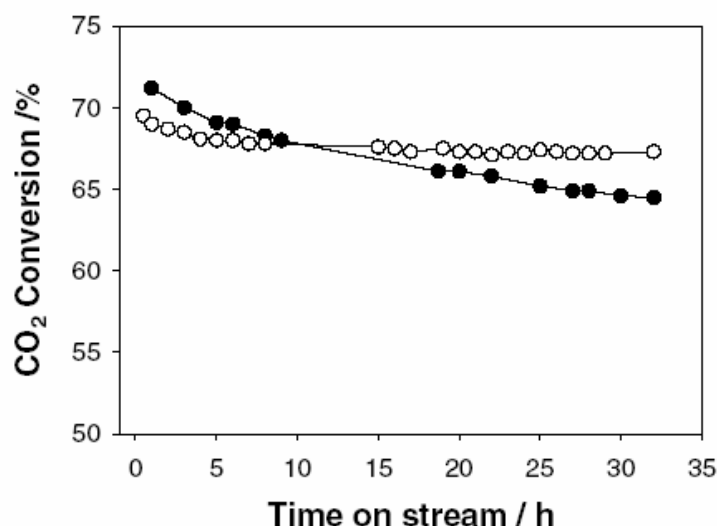
Χαρακτηριστικά και στοιχεία αντιδράσεων πάνω σε καταλύτες Ni μετά από αναμόρφωση μεθανίου με  $\text{CO}_2$  στους  $650^\circ\text{C}$  <sup>a</sup>[8]

Catalyst	Initial BET area (m <sup>2</sup> /g)	Coke <sup>b</sup> (g C/g <sub>catalyst</sub> )	Initial CO <sub>2</sub> conversion (%)	Stability <sup>c</sup>
17 wt% Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	130	0.731	72.0	Plugging
17 wt% Ni/ZrO <sub>2</sub>	25	0.607	70.9	Plugging
17 wt% Ni/CeO <sub>2</sub>	11	0.708	67.3	Plugging
17 wt% Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	0.122	61.7	0.78
17 wt% Ni/MnO	3	0.132	58.6	0.78
Ni-MnO <sub>x</sub> /MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	61	0.003	52.3	0.98
Ni <sub>0.03</sub> Mg <sub>0.97</sub> O	69	0.135	71.2	0.92
5 wt% Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	108	0.256	67.4	0.56
5 wt% Ni/10 wt% MnO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99	0.085	74.5	0.90
3 wt% Mn/ICI	24	0.003	46.9	0.92

<sup>a</sup> Catalyst, 200 mg; feed gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1, 81.7 μmol/s.

<sup>b</sup> After 25 h of reaction.

<sup>c</sup> The ratio between the CO<sub>2</sub> conversion at 25 h and that at 5 min on stream.



Σχήμα 6.2: Σύγκριση καταλυτικής σταθερότητας μεταξύ  $\text{Ni-MnO}_x/\text{MnAl}_2\text{O}_4$  —○ και  $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$  —● σε αναμόρφωση μεθανίου με  $\text{CO}_2$  στους  $650^\circ\text{C}$  και ατμοσφαιρική πίεση. Βάρος καταλύτη = 100 mg, αέριο τροφοδοσίας  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1.81$  [8].



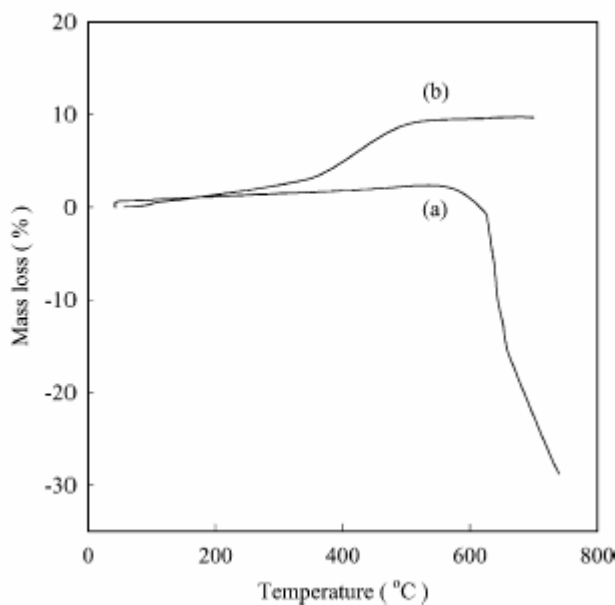
### 6.1.3 Η εσωτερική αναμόρφωση κάτω από συνθήκες κλειστού κυκλώματος

Όπως γνωρίζουμε από τη γενική ηλεκτροχημεία, η ηλεκτροκατάλυση είναι μια πολύπλοκη διαδικασία σε σχέση με την καθαρώς χημική κατάλυση. Έτσι, η αντίδραση του  $\text{CO}_2$  με το  $\text{CH}_4$  σε ένα κελί καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη θα πρέπει να μελετηθεί πιο διεξοδικά από τους επιστήμονες, ώστε να μελετηθεί σε αυτό το πεδίο της φυσικοχημείας ο μηχανισμός και η κινητική της ηλεκτροκαταλυτικής αναμόρφωσης του μεθανίου με  $\text{CO}_2$ , σε διάφορα υλικά ανόδου και καθόδου και σε διάφορους ηλεκτρολύτες.

Ερευνώντας, λοιπόν, οι Yentekakis and Kioussis [ ] τα υλικά ανόδου Ni/YSZ και Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, για εφαρμογή τους ως ανοδικά ηλεκτρόδια σε SOFC, διαπίστωσαν ότι το Ni/YSZ έχει καλύτερη εφαρμογή, παρόλο που το Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> εμφανίζει υψηλή ενεργότητα για την αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου με  $\text{CO}_2$  και αξιοσημείωτη σταθερότητα ως προς την εναπόθεση C. Αυτό συμβαίνει γιατί το Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> δεν παρουσίασε καμία ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα σε προκαταρκτική μελέτη που έγινε πριν το πείραμα.

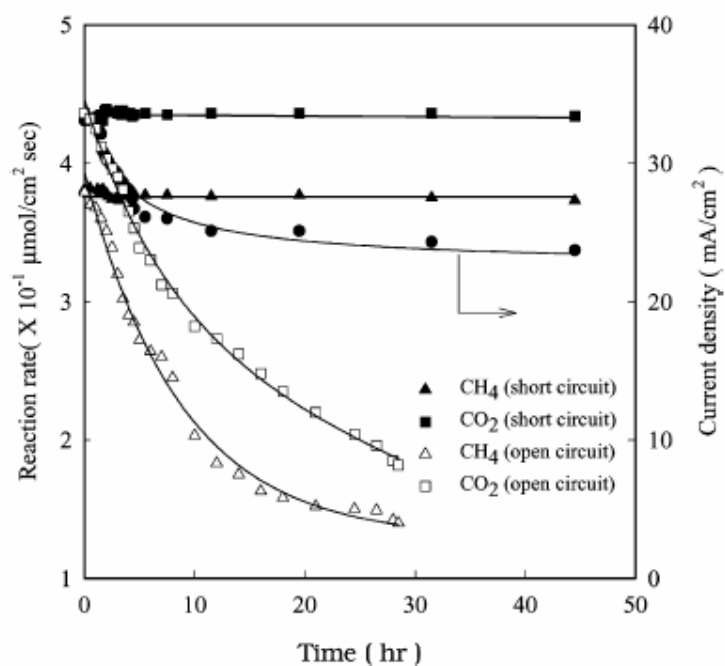
Ωστόσο, οι Kim, Moon and Hong [16] παρουσίασαν ένα βελτιωμένο κελί που χρησιμοποιεί Ni/YSZ-CeO<sub>2</sub> ως άνοδο, YSZ για ηλεκτρολύτη και La<sub>0.79</sub>Sr<sub>0.16</sub>Mn<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> (LSMC) ως κάθοδο σε θερμοκρασία 800°C και παροχή 20 ml/min. Σε αυτήν την έρευνα παρατηρήθηκε ότι ενώ το αντίστοιχο κελί που χρησιμοποιεί Ni/YSZ ως άνοδο απενεργοποιείται γρήγορα μέσα σε λίγες ώρες από την εναπόθεση σημαντικών ποσοτήτων άνθρακα, το Ni-YSZ-CeO<sub>2</sub>/YSZ/ LSMC παρουσιάζει μια πολύ καλή σταθερότητα σε διάστημα 50h. Σαν συμπέρασμα προκύπτει ότι η προσθήκη της CeO<sub>2</sub> στο ανοδικό ηλεκτρόδιο του Ni εμποδίζει σημαντικά το coking του ηλεκτροδίου. Η CeO<sub>2</sub> βελτιώνει επίσης σημαντικά την ηλεκτροχημική ενεργότητα του Ni.

Σε αυτή την έρευνα εξετάστηκε επίσης η επίδραση του ανοδικού ρεύματος στη λειτουργία του κελιού. Οι περιπτώσεις ήταν δύο: Συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος και συνθήκες κλειστού κυκλώματος. Κατά τη λειτουργία του κελιού υπό συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος παρατηρήθηκε γρήγορη απενεργοποίηση της ανόδου από εναπόθεση C. Αντίθετα, κατά τη λειτουργία με κλειστό κύκλωμα το ανοδικό ηλεκτρόδιο παρουσίασε εξαιρετική σταθερότητα όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα (σχήμα 6.3).



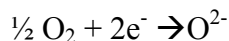
Σχήμα 6.3: TG αποτελέσματα του ηλεκτροδιακού καταλύτη μετά από αντιδράσεις σε ηλεκτροχημικό κελί στους 800 °C στη διάρκεια 50 ωρών κάτω από συνθήκες (a) ανοιχτού κυκλώματος και (b) κλειστού κυκλώματος [16].

Σαν συνέπεια, οι ρυθμοί μετατροπής των αντιδρώντων  $\text{CH}_4$  και  $\text{CO}_2$  παρέμεναν σταθεροί (σχήμα 6.4).

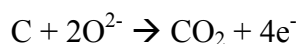
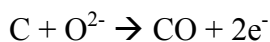


Σχήμα 6.4: Ταχύτητες αντιδράσεων των  $\text{CH}_4$  και  $\text{CO}_2$ , και πυκνότητα ρεύματος σε ηλεκτροχημικό κελί (Ni-YSZ-CeO<sub>2</sub>/YSZ/LSMC) κάτω από ανοιχτές και κλειστές συνθήκες στους 800 °C σε συνάρτηση με τον χρόνο.  $\text{CH}_4$  (5vol.%),  $\text{CO}_2$  (5vol%), συνολική ταχύτητα ροής = 100 ml STP/min [16].

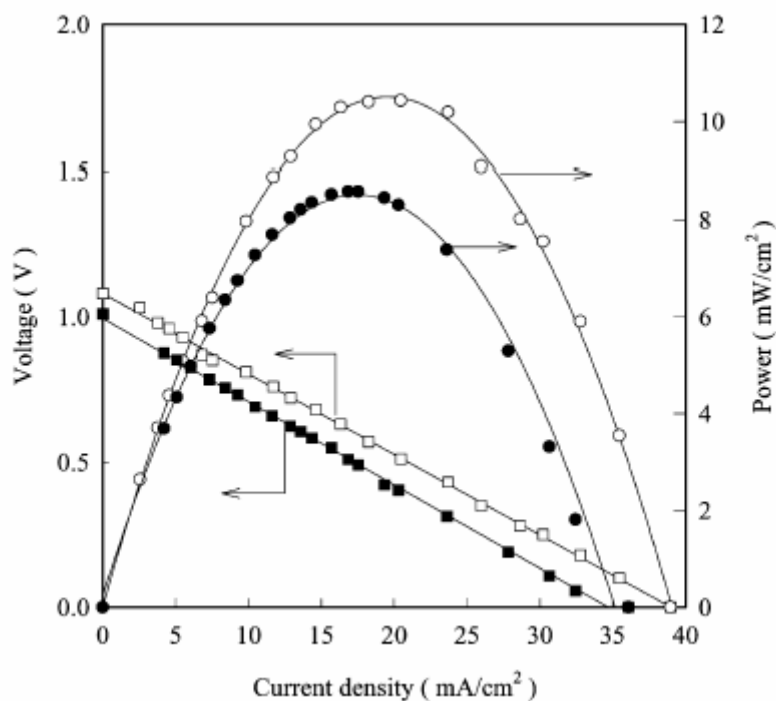
Σύμφωνα με τους Kim, Moon and Hong, η διαφορά στη συμπεριφορά της ανόδου που παρατηρείται μεταξύ ανοικτού και κλειστού κυκλώματος οφείλεται στο οξυγόνο που αντλείται ηλεκτροχημικά από την κάθοδο μέσω της αντίδρασης:



και διαχέεται στην άνοδο μέσω του ηλεκτρολύτη στην περίπτωση κλειστού κυκλώματος. Αυτά τα ιόντα οξυγόνου αντιδρούν με τον C που σχηματίζεται στην άνοδο προς σχηματισμό CO και CO<sub>2</sub> σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Όσον αφορά την παραγωγή ενέργειας στο κελί, οι καμπύλες τάσης-έντασης-παραγόμενης ισχύς παρατίθενται στο παρακάτω διάγραμμα.



**Σχήμα 6.5:** Καμπύλες I-V και I-P σε ηλεκτροχημικό κελί (Ni-YSZ-CeO<sub>2</sub> (4wt.%)/YSZ/LSMC) με H<sub>2</sub> (40%), H<sub>2</sub>O (3%), CH<sub>4</sub> (5%) και CO<sub>2</sub> (5%) ως αντιδρώντα στους 800 °C (λευκά σύμβολα: H<sub>2</sub>, μαύρα σύμβολα: CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>) [16].

Η επίδραση του ανοδικού ρεύματος στη διαδικασία της εσωτερικής αναμόρφωση σε ένα SOFC ερευνήθηκε και από τους Moon and Ryu [17], οι οποίοι χρησιμοποίησαν NiO-MgO ως ανοδικό ηλεκτρόδιο, YSZ ως ηλεκτρολύτη και (La,Sr)MnO<sub>3</sub> ως κάθοδο σε θερμοκρασία 800°C και παροχή

20 ml/min. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος οι ρυθμοί αντίδρασης του CH<sub>4</sub> και CO<sub>2</sub> ήταν μεγαλύτεροι λόγω σταθερότητας της ανόδου στην εναπόθεση C (Πίνακας 6.2).

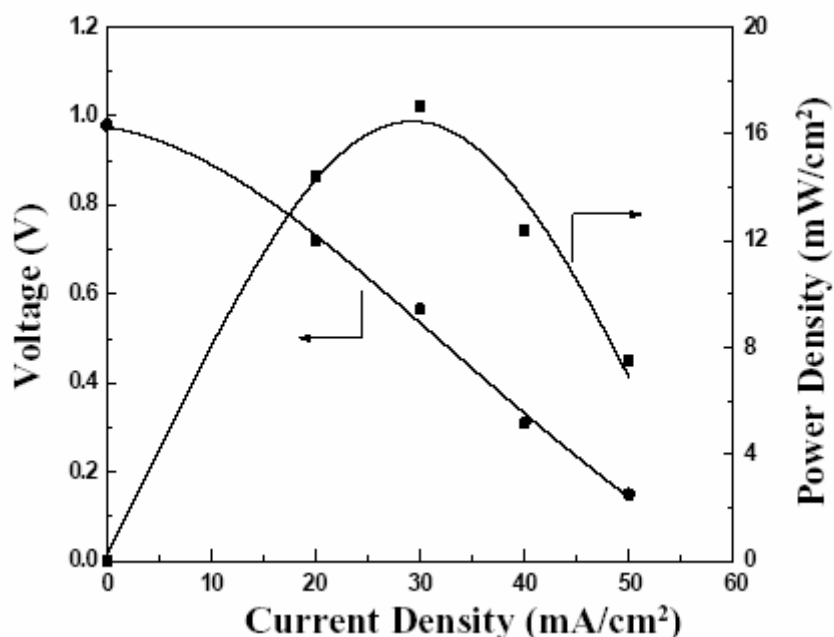
**Πίνακας 6.2**

**Κατανομή προϊόντων για την ηλεκτροκαταλυτική αντίδραση του CO<sub>2</sub> με το CH<sub>4</sub> και ποσότητα σχηματισμού κοκ στους 800 °C για 5 ώρες σε ηλεκτροχημικό κελί (NiMgO | YSZ | (La,Sr)MnO<sub>3</sub>) system<sup>a</sup> [17]**

Reaction mode	Product distribution (mol%)				Coke formation (mg C/g <sub>anlyst</sub> )
	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	
Open-circuit	18.59	51.07	15.51	14.83	120
Closed-circuit	13.12	28.69	29.32	28.87	–

<sup>a</sup> Total flow rate of fuel = 20 ml/min: CH<sub>4</sub> (12.5 vol.%), CO<sub>2</sub> (12.5 vol.%), flow rate of air = 20 ml/min.

Η παραγωγή ενέργειας στο κελί και οι καμπύλες τάσης-έντασης φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα



**Σχήμα 6.6:** Καμπύλες δυναμικού ρεύματος και πυκνότητας ισχύος σε συνάρτηση με την πυκνότητα ρεύματος σε ηλεκτροχημικό κελί (NiMgO | YSZ | (La,Sr)MnO<sub>3</sub>) στους 800°C όταν CH<sub>4</sub> και CO<sub>2</sub> χρησιμοποιούνται ως αντιδρώντα. Οι ταχύτητες ροής για αντιδρώντα και αέρα είναι 20 ml/min, αντίστοιχα [17].

Τέλος, στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται μια σύγκριση ενεργότητας και σταθερότητας ως προς την εναπόθεση C διαφόρων καταλυτών, στην αντίδραση αναμόρφωσης του CH<sub>4</sub> με CO<sub>2</sub>, σε σύστημα ανοιχτού κυκλώματος και σε ηλεκτροχημικό κελί.

**Πίνακας 6.3**

**Σύγκριση ενεργότητας και σταθερότητας ως προς την εναπόθεση C διαφόρων καταλυτών, στην αντίδραση αναμόρφωσης του CH<sub>4</sub> με CO<sub>2</sub> σε σύστημα ανοιχτού κυκλώματος και σε ηλεκτροχημικό κελί.**

α/α	Αναφο- ρές	Καταλύτης	Ανοιχτό κύκλωμα		Ηλεκτρο- χημικό κελί
			Ενεργότητα	Σταθερότητα	Σταθερότητα
1	[5]	Ni/SiO <sub>2</sub>	καλή	χαμηλή	
2	[5]	Ni/MgO	μέτρια	πολύ καλή	
3	[5]	Ni/TiO <sub>2</sub>	καλή	πολύ καλή	
4	[8]	Ni/ZrO <sub>2</sub>	καλή	χαμηλή	
5	[8]	Ni/CeO <sub>2</sub>	καλή	χαμηλή	
6	[6]	Ni/YDC	καλή	χαμηλή	
7	[7]	Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	χαμηλή	χαμηλή	
8	[8]	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	καλή	χαμηλή	
9	[15]	Ni/CaO-γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	καλή	καλή	
10	[9]	Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	πολύ καλή	καλή	
11	[8]	Ni/MnO	καλή	καλή	
12	[11]	Ni/CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	καλή	πολύ καλή	
13	[8]	Ni <sub>0.03</sub> Mg <sub>0.97</sub> O	μέτρια	πολύ καλή	
14	[13]	Sn- Ni <sub>0.03</sub> Mg <sub>0.97</sub> O	αρκετά καλή	πολύ καλή	
15	[14]	NiO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	αρκετά καλή	πολύ καλή	
16	[14]	NiO-CeO <sub>2</sub> -MgO	αρκετά καλή	πολύ καλή	
17	[8]	Ni/MnO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	καλή	πολύ καλή	
18	[8]	Mn/ICl	χαμηλή	πολύ καλή	
19	[8]	NiMnO <sub>x</sub> /MnAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	μέτρια	πολύ καλή	
20	[16]	Ni-YSZ			χαμηλή
21	[16]	Ni-CeO <sub>2</sub> -YSZ		χαμηλή	πολύ καλή
22	[17]	NiO-MgO		χαμηλή	καλή

## 6.2 ΑΠΕΥΘΕΙΑΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΣΕ ΚΕΛΙ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ

Το πιο συνηθισμένο καύσιμο που χρησιμοποιείται σε κελί καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη είναι όπως έχουμε αναφέρει το υδρογόνο. Αυτό συμβαίνει γιατί η τιμή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs που εμφανίζει η αντίδραση οξείδωσης του H<sub>2</sub> είναι μεγαλύτερη από όλες τις αντίστοιχες τιμές των αντιδράσεων οξείδωσης των υδρογονανθράκων, που περιέχονται στα φυσικά καύσιμα.

Ωστόσο, το μεγαλύτερο ποσοστό  $H_2$  παράγεται από φυσικά καύσιμα, όπου συναντάται σημαντική μείωση της ολικής απόδοσης εξαιτίας των βημάτων αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων [2]. Έτσι, πολλοί ερευνητές ασχολούνται με τη μελέτη λειτουργίας των SOFC, όπου οι υδρογονάνθρακες θα καίγονται απευθείας στην άνοδο. Στην περίπτωση του μεθανίου, η ανοδική αντίδραση έχει ως εξής:

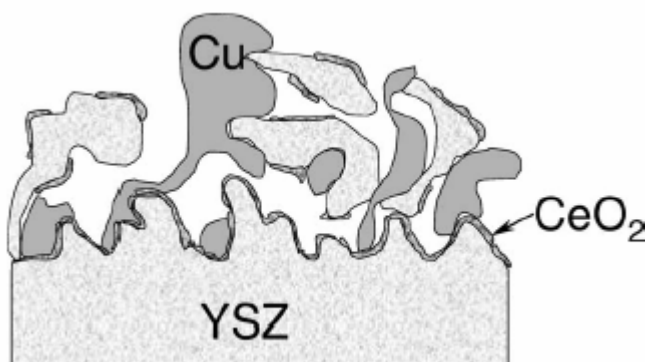


Το κυριότερο πρόβλημα που συναντάται κατά την απευθείας οξείδωση των υδρογονανθράκων είναι η γρήγορη απενεργοποίηση του κελιού εξαιτίας της εναπόθεσης C πάνω στην άνοδο. Η άνοδος σε συμβατικές διατάξεις αποτελείται από μια σύνθεση Ni και YSZ, όπου αυτή η σύνθεση αποτελεί ένα ηλεκτρονιακό αγωγό (λόγω του Ni) και παράλληλα ένα ιοντικό αγωγό (εξαιτίας της YSZ). Το Ni όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο, εκτός από το γεγονός ότι αποτελεί ένα εξαιρετικό καταλύτη για την αντίδραση αναμόρφωσης, είναι παράλληλα ένας εξαιρετικός καταλύτης για τον σχηματισμό C.

Τα SOFCs με απευθείας οξείδωση μπορούν να λειτουργήσουν μόνο όταν η άνοδος είναι αδρανής στην αντίδραση σχηματισμού C. Για παράδειγμα, πολλά οξείδια δεν καταλύουν το σχηματισμό C με τον ίδιο τρόπο που το Ni κάνει και διάφοροι μελετητές παρουσίασαν SOFCs απευθείας οξείδωσης μεθανίου με ηλεκτρονιακά αγωγίμα οξείδια για ανόδους [2]. Δυστυχώς, οι πυκνότητες ισχύος για αυτά τα κελιά ήταν πολύ μικρές. Αυτό πιθανώς οφειλόταν στο γεγονός ότι αυτά τα οξείδια είχαν ανεπαρκή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Έτσι, οι Park, Vohs and Gorte [18] επέλεξαν να εξετάσουν υλικά Cu για ανόδους επειδή ο Cu είναι ένας εξαιρετικός ηλεκτρονιακός αγωγός και ένας φτωχός καταλύτης για τον σχηματισμό δεσμού C-C, μια αντίδραση η οποία μοιάζει με τον σχηματισμό κοκ. Τα πειράματα έδειξαν ότι ενώ στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε Ni στην άνοδο, κατά την έκθεση H/C σε υψηλές θερμοκρασίες παρατηρήθηκε γρήγορη εναπόθεση σημαντικών ποσοτήτων C, στην περίπτωση του Cu παρατηρήθηκαν μόνο μικρές ποσότητες εναποτιθέμενου C. Παράλληλα, οι ερευνητές αυτοί διαπίστωσαν ότι υπάρχει μια σημαντική διαφορά στο μηχανισμό σχηματισμού C σε άνοδο με Cu και σε άνοδο Ni, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η φυσική ζημιά που προκαλείται από την εναπόθεση C στο Ni δεν φαίνεται να είναι πρόβλημα για τον Cu.

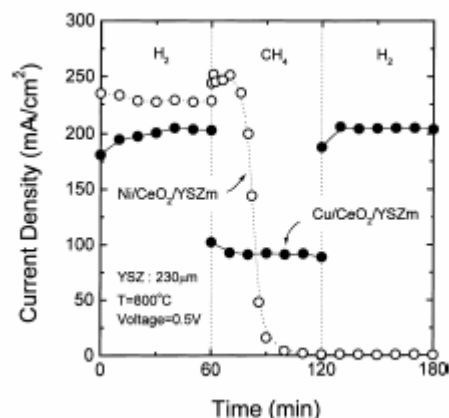
Ενώ λοιπόν, ο Cu φαίνεται να είναι ένα πολύ υποσχόμενο υλικό για εφαρμογή στην απευθείας οξείδωση SOFCs, ο Cu έχει ένα σημαντικό μειονέκτημα: Αποτελεί ένα πολύ φτωχό καταλύτη για την ενεργοποίηση των υδρογονανθράκων. Γι αυτό το λόγο απαιτείται η προσθήκη ενός καταλύτη οξείδωσης στο υλικό Cu/YSZ που δεν θα προωθεί παράλληλα τον σχηματισμό C. Μάλιστα, αν ο καταλύτης αυτός έχει ταυτόχρονα καλή ηλεκτρονιακή και ιοντική αγωγιμότητα, τότε η τριφασική περιοχή επαφής (TPB) θα μεγαλώσει.

Με εξαίρεση τους μεταλλικούς καταλύτες, η  $\text{CeO}_2$  είναι ένας από τους καλύτερους καταλύτες οξείδωσης. Μαζί με τις καταλυτικές της ιδιότητες, η σίρια είναι ταυτόχρονα ιοντικός και ηλεκτρονιακός αγωγός κάτω από αναγωγικές συνθήκες, όπου θα βοηθούσε την μεταφορά φορτίου στην TPB. Εξάλλου η ικανότητά της να πετυχαίνει σταθερή λειτουργία σε περιβάλλον μεθανίου πάνω σε καταλύτες και σε ηλεκτρόδια έχει αναφερθεί [19]. Ο ρόλος της περιγράφεται από τον παρακάτω μηχανισμό: Η σίρια οξειδώνεται από τα  $\text{O}^{2-}$  που φθάνουν στην TPB διαμέσου του ηλεκτρολύτη και μετέπειτα ανάγεται από το καύσιμο. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 6.7, η σχετική θέση του Cu και της σίρια παίζουν σημαντικό ρόλο, αφού η σίρια πρέπει να παραλάβει τα ιόντα οξυγόνου από τον ηλεκτρολύτη.

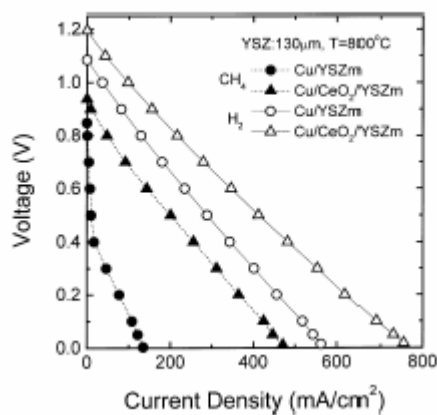


**Σχήμα 6.7:** Σχηματισμός της τριφασικής περιοχής επαφής σε μια άνοδο ενός SOFC που δείχνει την θέση της ceria πάνω στην TPB [2].

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων που εκτέλεσαν οι Park, Vohs and Gorte [18] σε ένα κελί καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη με απευθείας οξείδωση σε διάφορες ανόδους, YSZ (8%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) για ηλεκτρολύτη και 50%YSZ+50%Sr-LaMnO<sub>3</sub> για κάθοδο, με δυναμικό κελιού 0.5V και σε διάφορες θερμοκρασίες και πάχος ηλεκτρολύτη, παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα και συνοψίζονται στους παρακάτω πίνακες:



Σχήμα 6.8: Επίδραση της αλλαγής του καυσίμου από  $H_2$  σε  $CH_4$  στην πυκνότητα ρεύματος για SOFC με Cu/YSZm (ο) Cu/CeO<sub>2</sub>/YSZm (•) ανόδους [18].



Σχήμα 6.9: Δυναμικό σε συνάρτηση με την πυκνότητα ρεύματος για SOFC με Cu/YSZm και Cu/CeO<sub>2</sub>/YSZm ανόδους [18].

#### Πίνακας 6.4

Συγκριτικά αποτελέσματα των επιδόσεων των ανόδων Ni/YSZm και Ni/CeO<sub>2</sub>/YSZm με την χρήση καυσίμου  $H_2$  ή  $CH_4$ . Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 800°C και το πάχος του ηλεκτρολύτη YSZ ήταν 230μm.

	Ni/YSZm			Ni/CeO <sub>2</sub> /YSZm		
Κάυσιμο	max C.D.	max P.D.	C.D. at 0.5V	max C.D.	max P.D.	C.D. at 0.5V
$H_2$	210 mA/cm <sup>2</sup>	50 mW/cm <sup>2</sup>		520 mA/cm <sup>2</sup>	150 mW/cm <sup>2</sup>	~230 mA/cm <sup>2</sup>
$CH_4$	Απενεργοποίηση κελιού					



**Πίνακας 6.5**

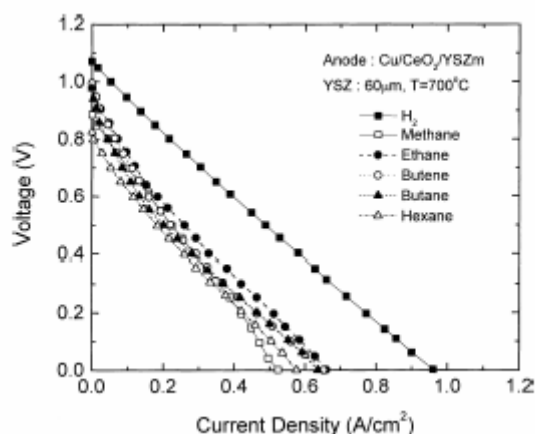
**Συγκριτικά αποτελέσματα των επιδόσεων των ανόδων Cu/YSZm και Cu/CeO<sub>2</sub>/YSZm με την χρήση καυσίμου H<sub>2</sub> ή CH<sub>4</sub> σε διάφορες θερμοκρασίες και πάχος ηλεκτρολύτη YSZ (a: T=800°C, dense=130μm, b: T=800°C, dense=230μm, c: T=700°C, dense=60μm)**

Καύσιμο		Cu/YSZm		Cu/CeO <sub>2</sub> /YSZm	
		max C.D.	C.D. at 0.5V	max C.D.	C.D. at 0.5V
H <sub>2</sub>	a	570 mA/cm <sup>2</sup>	300 mA/cm <sup>2</sup>	770 mA/cm <sup>2</sup>	440 mA/cm <sup>2</sup>
	b				200 mA/cm <sup>2</sup>
	c			970 mA/cm <sup>2</sup>	480 mA/cm <sup>2</sup>
CH <sub>4</sub>	a	120 mA/cm <sup>2</sup>	30 mA/cm <sup>2</sup>	480 mA/cm <sup>2</sup>	220 mA/cm <sup>2</sup>
	b				90 mA/cm <sup>2</sup>
	c			510 mA/cm <sup>2</sup>	200 mA/cm <sup>2</sup>

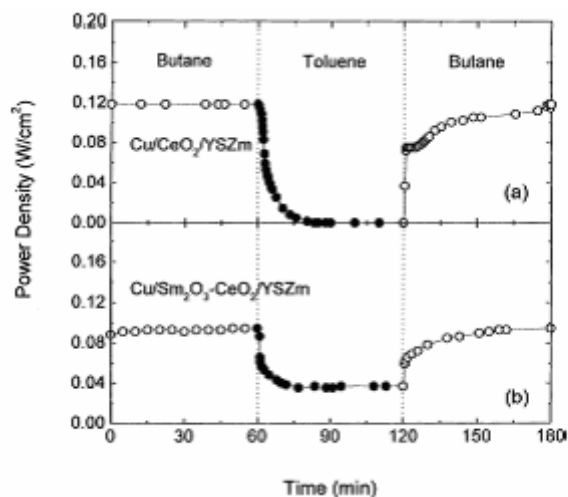
Από τα παραπάνω αποτελέσματα εξάγονται [18] τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- (i) Η αντικατάσταση του Ni με το Cu οδήγησε σε σταθερή λειτουργία του κελιού καυσίμου, στην περίπτωση που είχαμε CH<sub>4</sub> για καύσιμο.
- (ii) Η προσθήκη της CeO<sub>2</sub> αύξησε σημαντικά την πυκνότητα ρεύματος, ειδικότερα στην περίπτωση όπου το καύσιμό μας ήταν το μεθάνιο. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει ότι η CeO<sub>2</sub> είναι ο κύριος καταλύτης της οξείδωσης του μεθανίου.

Στην ίδια μελέτη αποδείχτηκε ότι οι άνοδοι που αποτελούνται από Cu/CeO<sub>2</sub>/YSZm είναι ενεργοί για την απευθείας οξείδωση των αλκανίων και αλκενίων (σχήμα 6.10), ενώ οι άνοδοι αποτελούμενοι από την σύνθεση Cu/Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>/YSZm είναι ενεργοί για την απευθείας οξείδωση σε ένα ευρύ φάσμα υδρογονανθράκων περικλείοντας και τους αρωματικούς (σχήμα 6.11).



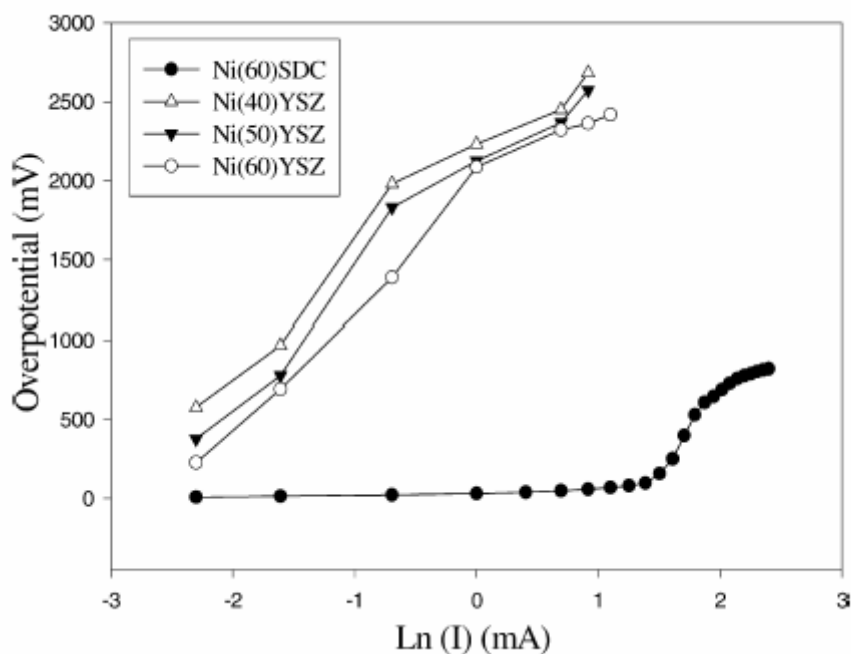
Σχήμα 6.10: Δυναμικό σε συνάρτηση με την πυκνότητα ρεύματος για SOFC με Cu/CeO<sub>2</sub>/YSZm άνοδο και διάφορα καύσιμα υδρογονανθράκων [18].



Σχήμα 6.11: Πυκνότητα ισχύος σε συνάρτηση με τον χρόνο για SOFC με (a) Cu/CeO<sub>2</sub>/YSZm και (b) Cu/Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>/YSZm άνοδο [18].

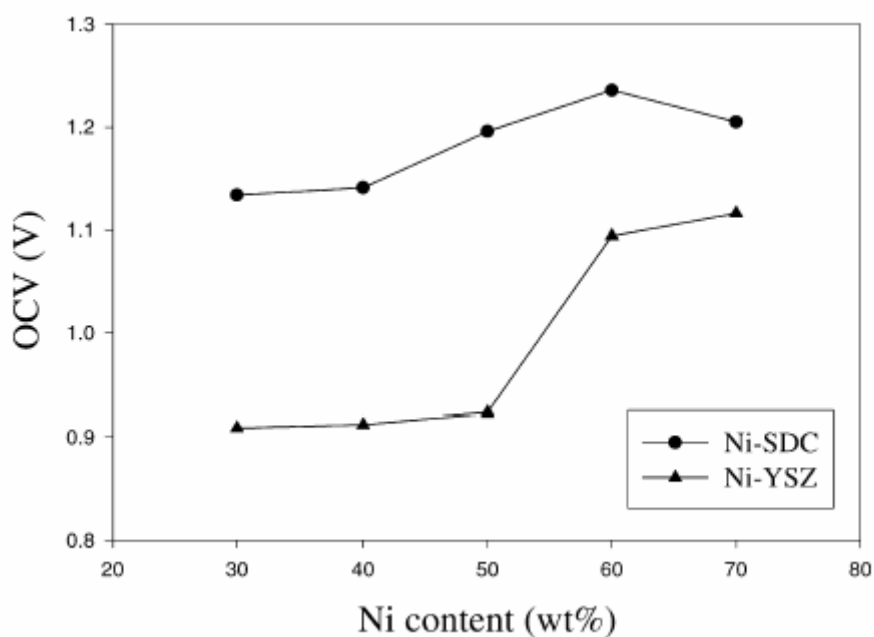
Η προσθήκη, λοιπόν, της Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στη CeO<sub>2</sub> οδήγησε σε μια σταθερή λειτουργία της ανόδου ακόμα και στην περίπτωση που είχαμε ως καύσιμο τους επικίνδυνους για την ανθρώπινη υγεία αρωματικούς Η/Κ. Από παλιά, οι Etsell και Flengas είχαν αναφέρει ότι η σαμάρια είναι από τους καλύτερους πιθανούς τροποποιητές ώστε να μεταβληθούν η δομή και οι χημικές ιδιότητες της σίρια, εξαιτίας της ομοιότητας στην ιοντική ακτίνα και στην ηλεκτραρνητικότητα. Ανάμεσα στα διαθέσιμα cation-doped ceria, η samaria-doped ceria (SDC) πετυχαίνει την υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα [30]. Έτσι λοιπόν οι Wang, Jang and Huang [19] εξέτασαν τις ανόδους Ni/YSZ και Ni/SDC σε λειτουργία ανοιχτού κυκλώματος και διαπίστωσαν ότι η SDC είναι καλύτερο υλικό υποστήριξης για ανοδικούς ηλεκτροκαταλύτες από ότι η YSZ (σχήμα 6.12), επειδή το υλικό YSZ

είναι ένας καθαρά ιοντικός αγωγός ενώ το υλικό SDC είναι ικανό να άγει αμφότερα ιόντα και ηλεκτρόνια.

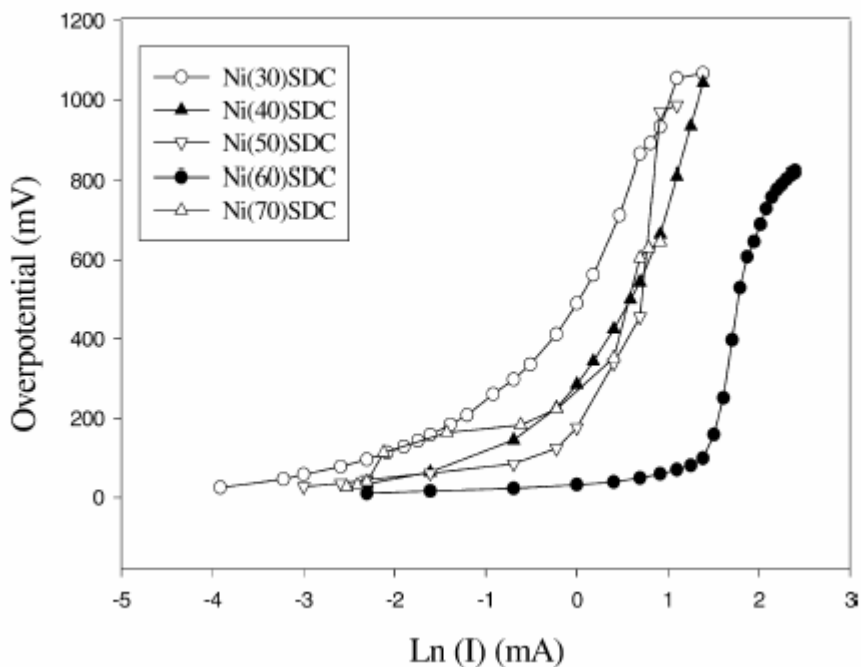


Σχήμα 6.12: Σύγκριση της πόλωσης των Ni(60)SDC και Ni-YSZ ανόδους με 40-60κ.β.% σε συνάρτηση με το ρεύμα [19].

Πιο συγκεκριμένα η άνοδος Ni/SDC εξετάστηκε για διάφορες περιεκτικότητες Ni και διαπιστώθηκε ότι σε περιεκτικότητα 60% Ni παρουσιάζει υψηλότερο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, χαμηλότερο υπερπληθυσμό πόλωσης και πιο μεγάλη ηλεκτροδιακή σταθερότητα (σχήματα 6.13 και 6.14).



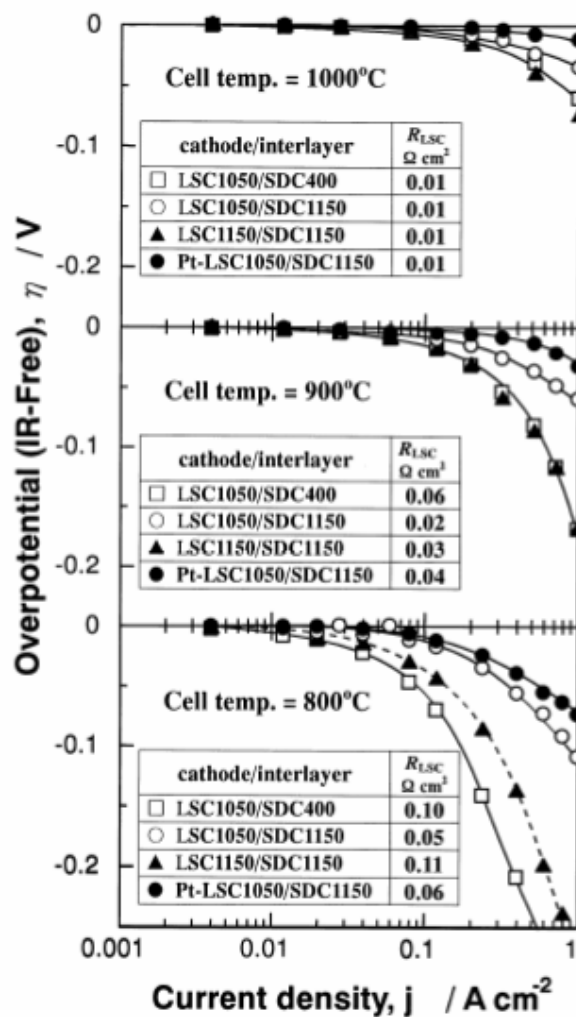
Σχήμα 6.13: Μεταβολή του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος (OCV) σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα του Ni στις Ni-SDC και Ni-YSZ ανόδους. Λειτουργικές συνθήκες : 600°C, 1 atm, σύσταση τροφοδοσίας: CH<sub>4</sub>:Ar = 10:90, ολική ταχύτητα ροής 100ml min<sup>-1</sup> [19].



Σχήμα 6.14: Καμπύλες της πόλωσης σε συνάρτηση με το ρεύμα σε Ni-SDC ανόδους για διαφορετικές περιεκτικότητες του Ni στην άνοδο [19].

Σε αυτό το σημείο θα αναφέρουμε το επίπεδο ανάπτυξης των καθοδικών υλικών που χρησιμοποιούνται σε SOFCs με απευθείας οξείδωση. Το πιο συνηθισμένο υλικό καθόδου που εφαρμόζεται στα κελιά καυσίμου είναι το LSM. Είναι επίσης γνωστό ότι το υλικό  $\text{La}(\text{Sr})\text{CoO}_3$  (LSC) πετυχαίνει υψηλότερες επιδόσεις από το LSM [20]. Ωστόσο, το LSC έχει την τάση να αντιδρά αμέσως με τον ηλεκτρολύτη YSZ σε υψηλές θερμοκρασίες [20], όπου τα παραγόμενα μείγματα  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ή  $\text{SrZrO}_3$  προσδίδουν υψηλές ωμικές αντιστάσεις. Επίσης, παρόλο που η κάθοδος LSC δουλεύει καλά σε SOFCs που χρησιμοποιούν ηλεκτρολύτη βασισμένο στη σίρια [20], παρατηρείται παράλληλα μια ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα σε αυτούς τους ηλεκτρολύτες που είναι δύσκολο να εμποδιστεί.

Οι Uchida, Arisaca and Watanabe [20] παρουσίασαν μια κάθοδο βασισμένη στο LSC, στο οποίο προστέθηκε ένα λεπτό και συμπαγές μεσόστρωμα SDC. Με την προσθήκη αυτή παρεμποδίζονται οι αντιδράσεις μεταξύ της καθόδου LSC και του ηλεκτρολύτη YSZ και πετυχαίνεται ικανοποιητική λειτουργία του κελιού σε υψηλές θερμοκρασίες (800-1000°C). Παράλληλα, υψηλά διεσπαρμένοι (σε μέγεθος nm) ηλεκτροκαταλύτες λευκόχρυσου πάνω στο καθοδικό υλικό LSC/SDC αύξησαν την επίδοση της καθόδου καθιστώντας την μια υποσχόμενη κάθοδο για υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας των SOFC (σχήμα 6.15).



Σχήμα 6.15: Καμπύλες πόλωσης και αντιστάσεις αλληλεπίδρασης για διάφορες LSC καθόδους και SDC ηλεκτρολύτες [20].

### 6.3 ΕΝΔΙΑΜΕΣΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ (IT SOFC)

#### 6.3.1 Εισαγωγικά

Τα κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες έχουν συνήθως υψηλή ολική απόδοση, μεγάλη ρευστότητα καυσίμου και δεν χρειάζονται να χρησιμοποιούν ακριβούς καταλύτες, όπως ο λευκόχρυσος. Γενικώς, τα συστήματα αυτά πρέπει να λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες μεταξύ 900-1000°C, επειδή η YSZ που χρησιμοποιείται σαν συνηθισμένο υλικό ηλεκτρολύτη έχει μικρή ιοντική αγωγιμότητα σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 800°C. Ωστόσο, τόσο υψηλές θερμοκρασίες οδηγούν ενίοτε σε προβλήματα φυσικής ή χημικής αποσύνθεσης των υλικών που συνθέτουν το κελί, με αποτέλεσμα τον μικρότερο χρόνο ζωής τους από τον επιδιωκόμενο. Ως εκ τούτου οι προσπάθειες μείωσης της θερμοκρασίας λειτουργίας των SOFCs κάτω από τους 800°C, είναι αυτονόητη.

Μια τέτοια μείωση, όμως, μπορεί να προκαλέσει με τη σειρά της διάφορα άλλα προβλήματα στη λειτουργία του κελιού, όπως σημαντική αύξηση της ωμικής υπέρτασης του ηλεκτρολύτη ή/και δυσλειτουργία των ηλεκτροδίων σε αντιδράσεις μεταφοράς φορτίων. Για να ξεπεραστούν τα προβλήματα αυτά, έχουν αναπτυχθεί στις μέρες μας δύο τάσεις έρευνας: Η πρώτη αφορά την κατασκευή συμβατικών υλικών SOFC με μειωμένο πάχος στον ηλεκτρολύτη, βελτιστοποίηση των ηλεκτροδίων και βελτίωση των διεπιφανειών όπου λαμβάνει χώρα η ανταλλαγή των ηλεκτρονίων προς δημιουργία ιόντων. Η δεύτερη αφορά την παρασκευή νέων εναλλακτικών υλικών κατάλληλων για τη λειτουργία των SOFC σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες, χρησιμοποιώντας παράλληλα τεχνολογίες ώστε το πάχος των ηλεκτρολυτών να κυμαίνεται σε λίγες δεκάδες μικρόμετρα [34].

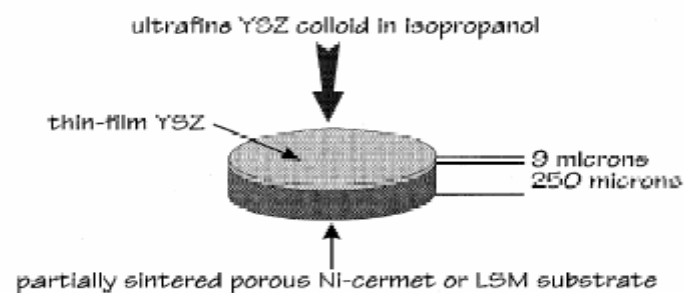
Στο παρακάτω σχήμα (σχήμα 6.16) παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των κελιών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη σε διάφορες περιοχές θερμοκρασιών :

800 °C			600 °C		
high temperature			medium temperature		
+	materials available		o	materials available	
+	technology existent		o	technology existent	
+	cell performance		o	cell performance	
+	fuel processing		o	fuel processing	
o	long term stability		o	long term stability*	
-	dynamic operation		o	dynamic operation*	
-	system costs		o	system costs*	
*estimated			low temperature		
-	materials available		-	materials available	
-	technology existent		-	technology existent	
-	cell performance		-	cell performance	
-	fuel processing		-	fuel processing	
+	long term stability*		+	long term stability*	
+	dynamic operation*		+	dynamic operation*	
+	system costs*		+	system costs*	

Σχήμα 6.16: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των κελιών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη σε διάφορες περιοχές θερμοκρασιών [3].

### 6.3.2 Μείωση πάχους ηλεκτρολύτη YSZ

Μια σημαντική μείωση του πάχους του ηλεκτρολύτη YSZ επιτεύχθηκε στο εθνικό εργαστήριο του Berkeley, όπου οι de Souza, Lutgard and de Jongle [21] κατασκεύασαν ένα επίπεδο λεπτό-φίλμ SOFC με μια φθηνή και κλιμακωτή τεχνική, περιλαμβάνοντας κolloειδή εναπόθεση της YSZ σε πορώδη NiO-YSZ υπόστρωμα (σχήμα 6.17). Το πάχος του κελιού βρέθηκε να είναι περίπου 10μm μετά από sintering κελιών Ni-YSZ/YSZ/LSM. Στα κελιά αυτά χρησιμοποιήθηκε υδρογόνο με λίγο νερό (περίπου 3%) ως καύσιμο και εξετάστηκαν για μεγάλες περιόδους (πάνω από 700 ώρες) σε θερμοκρασίες 600-800°C, όπου διαπιστώθηκε εξαιρετική σταθερότητα στη λειτουργία καθ'όλη τη διάρκεια του πειράματος. Η μέγιστη πυκνότητα ισχύος παρατηρήθηκε να είναι 1935mW/cm<sup>2</sup> στους 800°C.



Σχήμα 6.17: Σχηματική αναπαράσταση της κolloειδούς εναπόθεσης του YSZ στο υπόστρωμα NiO-YSZ [21].



Παρόμοια πειράματα εκτέλεσαν και οι Liu and Barnett [22], όπου χρησιμοποίησαν πάχος ηλεκτρολύτη 25μm YSZ με καύσιμα H<sub>2</sub> (3%H<sub>2</sub>O), CH<sub>4</sub> (3%H<sub>2</sub>O) και φυσικό αέριο (3%H<sub>2</sub>O). Τα κελιά καυσίμου του πειράματος που είχαν για ανόδους το συμβατικό υλικό Ni-YSZ, λειτούργησαν σε θερμοκρασίες 600-800°C με εξαιρετικές αποδόσεις (πίνακας 6.6), όπου παρουσίασαν τις υψηλότερες πυκνότητες ισχύος που έχουν αναφερθεί ποτέ για SOFC με λεπτό ηλεκτρολύτη YSZ, καύσιμο CH<sub>4</sub> και T≤800°C. Όσον αφορά τη σταθερότητα της ανόδου, παρατηρήθηκε πολύ μικρή εναπόθεση C κατά τη λειτουργία του κελιού με μεθάνιο ή φυσικό αέριο για περισσότερο από 70 ώρες στους 700°C και 0.6 V, όπου το κελί παρουσίασε σταθερή πυκνότητα ισχύος γύρω στα 350 mW/cm<sup>2</sup>.

**Πίνακας 6.6**

**Πυκνότητα ισχύος σε δυναμικό 0.7V για SOFCs με LSM-YSZ και LSCF-GDC καθόδους με καύσιμα υδρογόνο, μεθάνιο και φυσικό αέριο σε θερμοκρασίες από 600 έως 800°C [22].**

T (°C)	LSM-YSZ			LSCF-GDC	
	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Natural gas	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
600	0.12	0.10	0.09	0.12	0.08
650	0.30	0.15	0.15	0.21	0.15
700	0.45	0.29	0.29	0.33	0.28
750	0.62	0.55	0.52	0.53	0.47
800	0.86	0.89	0.89	0.75	0.73

### 6.3.3 Παρασκευή εναλλακτικών υλικών

Οι μελέτες για την εύρεση εναλλακτικών υλικών επικεντρώνονται σήμερα κυρίως σε καινούργιους ηλεκτρολύτες και κατ' επέκταση σε νέα ηλεκτροδιακά υλικά ανόδου και καθόδου.

Όπως είδαμε και παραπάνω η χρησιμοποίηση του ηλεκτρολύτη YSZ σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 800°C είναι προβληματική γιατί η YSZ έχει μικρή ιοντική αγωγιμότητα σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες. Επιπλέον, το συνηθισμένο υλικό ανόδου νικέλιο, έχει μεγαλύτερο συντελεστή θερμικής εκτόνωσης από τον ηλεκτρολύτη YSZ, με αποτέλεσμα πολλές φορές να προκαλούνται μεγάλες θερμικές τάσεις, που οδηγούν σε σπάσιμο των φιλμ της ανόδου κατά τη διάρκεια της κατασκευής ή/και της λειτουργίας του κελιού [23]. Γι αυτούς τους λόγους πολλοί επιστήμονες αναζητούν νέα υλικά που θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν την YSZ. Οι ηλεκτρολύτες που

ερευνώνται είναι οι  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Zr(Sc)O}_2$  (SSZ), doped  $\text{LaGaO}_3$ , και εκείνοι που βασίζονται στη  $\text{CeO}_2$  (π.χ. YDC, SDC, GDC) [24].

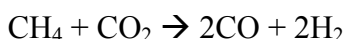
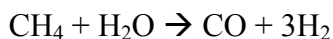
Η σίρια όπως έχει αναφερθεί και στο προηγούμενο κεφάλαιο έχει υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα από την YSZ, βελτιώνοντας έτσι την μεταφορά ιόντων οξυγόνου από τη κάθοδο στον ηλεκτρολύτη και από τον ηλεκτρολύτη στην άνοδο. Παράλληλα, σε αναγωγικό περιβάλλον καυσίμου γίνεται ένας μικτός ιοντικός και ηλεκτρονιακός αγωγός που συνεπάγεται μια επέκταση της τριφασικής περιοχής επαφής [25].

Ειδικότερα, όταν το καύσιμο που χρησιμοποιεί το κελί είναι μεθάνιο ή άλλος υδρογονάνθρακας, τότε οι ηλεκτρολύτες που βασίζονται στη σίρια πλεονεκτούν γιατί έχουν υψηλή καταλυτική ικανότητα για την αντίδραση οξείδωσης και αναμόρφωσης των  $\text{H/Cs}$ , ενώ παρουσιάζουν παράλληλα ισχυρή αντίσταση στην εναπόθεση C πάνω στην άνοδο [26]. Η παρατήρηση αυτή μαζί με το γεγονός ότι η βέλτιστη θερμοκρασιακή κλίμακα για λειτουργία των SOFC με απευθείας οξείδωση του  $\text{CH}_4$  είναι  $\sim 500\text{-}700^\circ\text{C}$  [25], συντελούν στην ευοίωνη πρόβλεψη ότι η απευθείας οξείδωση του μεθανίου σε ITSOFC που κατασκευάζονται με υλικά βασισμένα στη σίρια θα μπορέσει να οδηγήσει την εμπορευματοποίηση των SOFC που θα χρησιμοποιούν το φυσικό αέριο ως καύσιμο.

Έτσι οι Hibino et al.[26] προκειμένου να εξηγήσουν τη χρησιμότητα της σίρια περιέγραψαν το μηχανισμό οξείδωσης του μεθανίου. Η αντίδραση οξείδωσης περιγράφεται ως εξής:



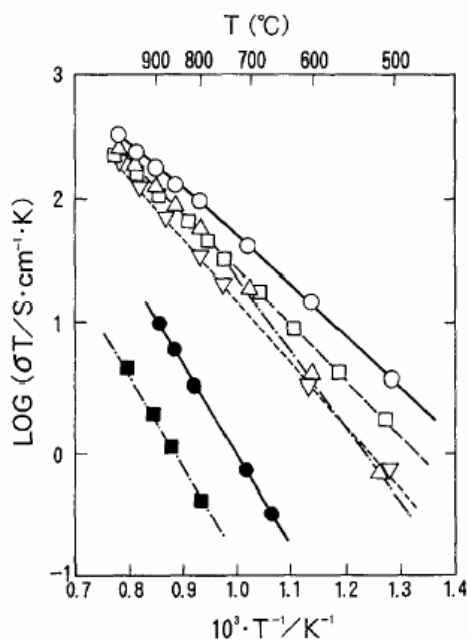
Μια μεγάλη ποσότητα παραγόμενου  $\text{CO}_2$  και  $\text{H}_2\text{O}$  διαλύει το καύσιμο και περιορίζει την είσοδό του στην διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη. Γι αυτό το λόγο τα SOFCs πρέπει γρήγορα να απομακρύνουν τον παραγόμενο ατμό και διοξείδιο του άνθρακα από την ανοδική επιφάνεια, χρησιμοποιώντας τα αέρια αυτά για την αντίδραση αναμόρφωσης του μεθανίου που δεν έχει αντιδράσει.



Η χρήση λοιπόν ιοντικών αγωγών βασισμένων στη σίρια σε ανόδους και ηλεκτρολύτες θα βοηθούσε αποτελεσματικά για μια τέτοια μετακίνηση λόγω των ιδιοτήτων που έχει και

αναφέρθηκαν παραπάνω. Μια πιο αποτελεσματική μετακίνηση μπορεί να επιτευχθεί αν προστεθεί στην άνοδο και ένα ευγενές μέταλλο. Το καταλληλότερο μέταλλο θεωρείται το Ru [26,27,28] γιατί εμφανίζει πολύ υψηλή καταλυτική ικανότητα αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων με CO<sub>2</sub> και ατμό. Έτσι λοιπόν η παραπάνω ομάδα ερευνητών [26] λειτούργησε το κελί (dry CH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>w.t%Ru-Ni-Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub>(GDC)/GDC(≈25-40μm)/Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> (O<sub>2</sub>) σε T=600°C και παρατήρησαν μεγάλες αποδόσεις (maxP.D.=750mW/cm<sup>2</sup>) και εξαιρετική σταθερή λειτουργία (μηδενική εναπόθεση C).

Όπως βλέπουμε στην παραπάνω μελέτη, η χρησιμοποίηση της CeO<sub>2</sub> ντοπαρισμένη Gd ως ηλεκτρολύτη και ως υλικό ανόδου, οδήγησε σε σημαντικές επιδόσεις της ανόδου. Οι επιδόσεις της ανόδου Ni-GDC φαίνεται από τη βιβλιογραφία [29] ότι είναι παρόμοιες με αυτές που εμφανίζουν οι άνοδοι Ni- Sm<sup>3+</sup> doped-ceria (SDC), ενώ ο ηλεκτρολύτης SDC έχει καλύτερη ιοντική αγωγιμότητα από τον GDC και την καλύτερη από όλα τα υλικά που βασίζονται στη CeO<sub>2</sub> (σχήμα 6.18) [30,31]. Μια νέα τεχνική κατασκευής που παρουσιάστηκε εφέτος [58], έδειξε ότι μπορεί να επιτευχθεί μείωση της αντίστασης αλληλεπίδρασης της ανόδου Ni-GDC με τον ηλεκτρολύτη SDC από 1.61 Ω/cm<sup>2</sup> σε 0.06 Ω/cm<sup>2</sup> στους 600°C (r=0,25Ω/cm<sup>2</sup> για : Ni-GDC άνοδο, GDC ηλεκτρολύτη, T=600°C [32]).



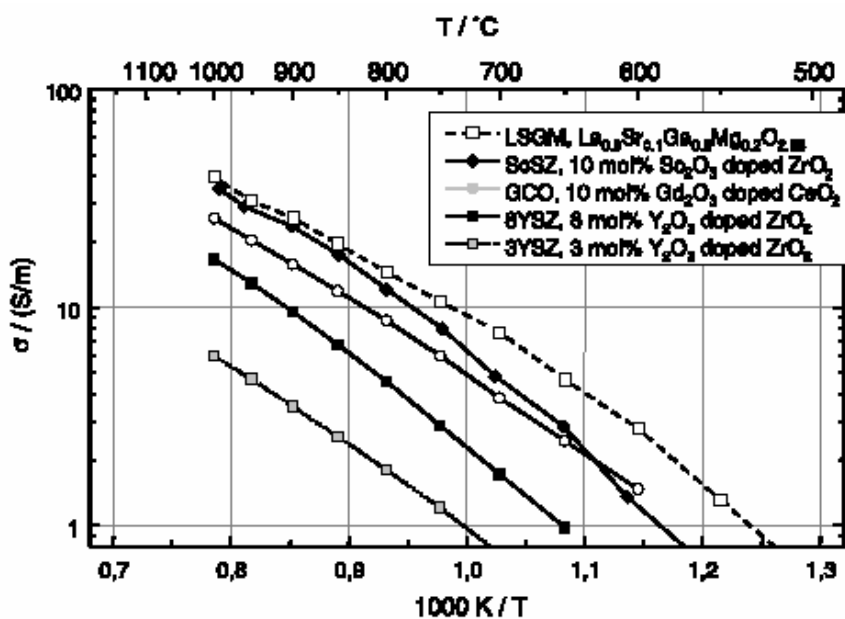
Σχήμα 6.18: Διαγράμματα Arrhenius ιοντικής αγωγιμότητας των (O) (CeO<sub>2</sub>)<sub>0.8</sub>(SmO<sub>1.5</sub>)<sub>0.2</sub>, (Δ) (CeO<sub>2</sub>)<sub>0.8</sub>(GdO<sub>1.5</sub>)<sub>0.2</sub>, (▽) (CeO<sub>2</sub>)<sub>0.8</sub>(YO<sub>1.5</sub>)<sub>0.2</sub>, (□) (CeO<sub>2</sub>)<sub>0.8</sub>(CaO<sub>0.2</sub>), (■) (CeO<sub>2</sub>)<sub>0.8</sub>, (●) (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.85</sub>(YO<sub>1.5</sub>)<sub>0.15</sub> [30].

Παράλληλα με τις έρευνες για ηλεκτρολύτες βασισμένους στη σίρια, γίνονται έρευνες και σε άλλα υψηλά αγώγιμα υλικά όπως ο περοβσκίτης  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}$  ο οποίος εμφανίζει ιοντική αγωγιμότητα μεγαλύτερη από 0.15 S/cm στους 800°C (5 φορές μεγαλύτερη της YSZ [33]). Όπως φαίνεται παρακάτω στον πίνακα 6.6 και στο σχήμα 6.19, ο LSGM έχει υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα από τους ηλεκτρολύτες YSZ, SSZ και GDC [3,32] (συγκρινόμενα σε ίδια T).

**Πίνακας 6.6**  
**Υποψήφιοι ηλεκτρολύτες ( $\Omega \text{ cm}^{-2}$ ) [32]**

	550 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
100 $\mu\text{m}$ YSZ	–	2.2	0.77	0.31	0.15
100 $\mu\text{m}$ SSZ	–	0.90	0.26	0.099	0.046
100 $\mu\text{m}$ CGO	–	(0.59)	0.26	0.13	0.071
100 $\mu\text{m}$ LSGM	0.71	0.37	0.15	0.074	–

YSZ:  $\text{Zr}(\text{Y})\text{O}_2$ , SSZ:  $\text{Zr}(\text{Sc})\text{O}_2$ , LSGM:  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}$  [10], CGO:  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$  [9], (0.59);  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$  [9], CRO:  $\text{Ce}(\text{rare earth})\text{O}_2$ .



**Σχήμα 6.19:** Ιοντική αγωγιμότητα οξειδίων με διαφορετικά ηλεκτρολυτικά υλικά [3]

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα διάφορων υποψήφιων ηλεκτρολυτών για τα SOFC.

**Πίνακας 6.7**

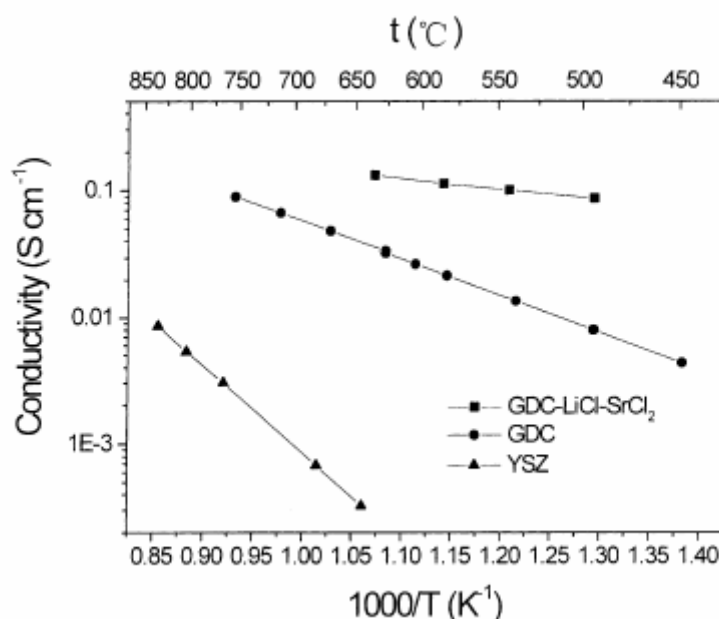
**Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα πιθανών υποψήφιων ηλεκτρολυτών για SOFC [3]**

YSZ	GCO	LSGM	ScSZ
Excellent stability in oxidizing and reducing environment excellent mechanical stability (3YSZ) >40,000 h of fuel cell operation possible high quality raw materials available	Good compatibility with cathode materials mixed electronic-ionic conductor at low $pO_2$ (application in anode cermets)	Good compatibility with cathode materials	Excellent stability in oxidizing and reducing environment better long-term stability than 8YSZ?
Low ionic conductivity (especially 3YSZ) incompatible with some cathode materials	Electronic conduction at low $pO_2$ → low OCV mechanical stability availability and price of Gd	Phase stability, Ga-evaporation at low $pO_2$ incompatible with NiO mechanical stability availability and price of Ga	Availability and price of Sc

Σε SOFC που λειτουργούν με ηλεκτρολύτη LSGM τα πιο συνηθισμένα ανοδικά υλικά που χρησιμοποιούνται είναι αυτά που βασίζονται στο νικέλιο, όπως Ni-GDC [29], Ni-SDC[35,38] και NiO-SDC[25]. Τις καλύτερες επιδόσεις τις έχει παρουσιάσει η άνοδος NiO-SDC, ωστόσο όμως οι αντιδράσεις μεταξύ NiO και LSGM κατά την κατασκευή και λειτουργία του κελιού σε υψηλή πυκνότητα ρεύματος οδηγούν σε σημαντικές απώλειες στην επίδοση της ανόδου [33]. Έτσι, οι Zhang et al.[36] έρευνησαν τα οξειδία  $Fe_2O_3$ ,  $Co_2O_3$  και NiO ως πιθανά υλικά ανόδου σε SOFC με ηλεκτρολύτη LSGM και διαπίστωσαν ότι η άνοδος  $Fe_2O_3$ -LSGM παρουσίασε την καλύτερη επίδοση σε σχέση με τις ανόδους  $Co_2O_3$ -LSGM και NiO- LSGM.

Στις μελέτες που γίνονται στον ηλεκτρολύτη LSGM διαπιστώθηκε επίσης, ότι η προσθήκη του Co στον LSGM βελτιώνει την ιοντική του αγωγιμότητα, με αποτέλεσμα ο  $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2-x}Co_xO_{3-\delta}$  (LSGMC) να εμφανίζει ιοντική αγωγιμότητα 0.21S/cm στους 800°C [37]. Στους 650°C η ιοντική αγωγιμότητα του LSGMC είναι συγκρίσιμη με αυτή της YSZ στους 1000°C [39].

Στις αντίστοιχες μελέτες που γίνονται στους ηλεκτρολύτες που βασίζονται στη  $CeO_2$ , διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη αλάτων στη ντοπαρισμένη σίρια αυξάνει σημαντικά την ιοντική της αγωγιμότητα [40]. Παράλληλα τα νέα αυτά υλικά εμφανίζονται να είναι λειτουργικά γιατί έχουν καλή σταθερότητα σε ισχυρές αναγωγικές συνθήκες [41]. Οι ηλεκτρολύτες αυτοί βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή κυρίως σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ωστόσο όμως η χρησιμοποίησή τους σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες είναι επίσης ευεργετική. Για παράδειγμα, η ιοντική αγωγιμότητα του GDC-LiCl-SrCl<sub>2</sub> φτάνει την τιμή 0.13 S/cm στους 650°C, συγκρινόμενη με τις τιμές 0.033 S/cm για καθαρό ηλεκτρολύτη GDC και 0.00032 S/cm για τον YSZ στην ίδια θερμοκρασία (σχήμα 6.20) [42].



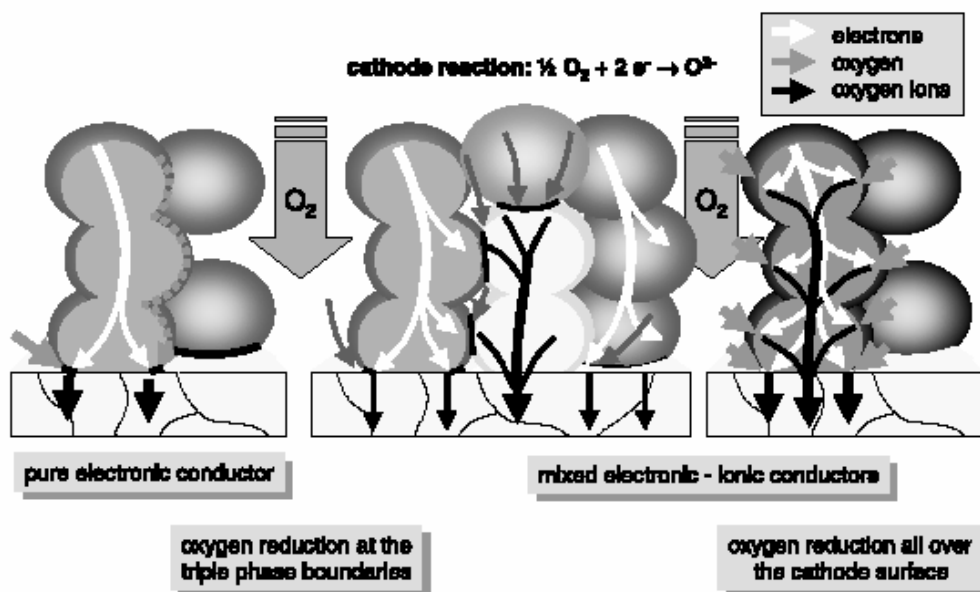
Σχήμα 6.20: Ιοντική αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών GDC-LiCl-SrCl<sub>2</sub>, GDC και YSZ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία [42].

Εκτός από τους ηλεκτρολύτες, ερευνώνται παράλληλα και τα εναλλακτικά υλικά καθόδου σε ITSOFC. Οι ιδιότητες που απαιτούνται να έχουν αυτά τα υλικά είναι [43]:

- (i) υψηλή ηλεκτρονιακή και ιοντική αγωγιμότητα
- (ii) υψηλή καταλυτική ικανότητα για την αναγωγή του οξυγόνου
- (iii) να είναι πορώδη για να διευκολύνεται η μεταφορά του οξυγόνου
- (iv) χημική και θερμική συμβατότητα με τον ηλεκτρολύτη
- (v) χημική σταθερότητα σε οξειδωτικές ατμόσφαιρες

Οι τρεις πρώτες ιδιότητες σχετίζονται με τις επιδόσεις του ηλεκτροδίου, ενώ οι δύο τελευταίες με την σταθερότητα και αντοχή στον χρόνο και στις θερμοκρασίες λειτουργίας του κελιού [43].

Η πρώτη ιδιότητα αναφέρει ότι τα υλικά καθόδου πρέπει να έχουν υψηλή ηλεκτρονιακή και ιοντική αγωγιμότητα. Η απαίτηση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι όταν τα υλικά αυτά έχουν μικτή αγωγιμότητα, τότε η αναγωγή του οξυγόνου πραγματοποιείται σε όλη την έκταση της διαθέσιμης καθοδικής επιφάνειας, ενώ όταν η κάθοδος είναι ένας καθαρά ηλεκτρονιακός αγωγός, τότε η αναγωγή του οξυγόνου γίνεται μόνο στην τριφασική περιοχή (σχήμα 6.21) [43,3].



Σχήμα 6.21: Η αναγωγή του οξυγόνου σε ένα καθαρά ηλεκτρονιακό συστατικό καθόδου και σε μια μικτά αγώγιμη κάθοδο [3].

Ο συμβατικός περοβσκίτης LSM είναι ένα από τα πιο υποσχόμενα καθοδικά υλικά για SOFCs που λειτουργούν σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 800°C, εξαιτίας της υψηλής θερμικής και χημικής του σταθερότητας [44]. Ωστόσο, όμως, οι επιδόσεις του μειώνονται σημαντικά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες λόγω του γεγονότος ότι έχει χαμηλή ιοντική αγωγιμότητα. Έτσι, εναλλακτικά υλικά όπως  $\text{La}(\text{Sr})\text{CoO}_3$  (LSC),  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  (LSCF) και  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  (SSC) χρησιμοποιούνται συνήθως στην κάθοδο σε SOFC των ενδιάμεσων θερμοκρασιών.

Το πιο υποσχόμενο υλικό για την κάθοδο φαίνεται να είναι το SSC, αφού εμφανίζει ~50% χαμηλότερη πόλωση από το LSC κάτω από τις ίδιες συνθήκες [44]. Εξάλλου, το SSC δείχνει καλή φυσική και χημική συμβατότητα με τους ηλεκτρολύτες βασισμένους στη σίρια σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 700°C [44]. Έτσι, οι Sasaki, Tamura and Dokiya μελετώντας το παραπάνω υλικό ως υποψήφιο για την κάθοδο, παρατήρησαν ότι η προσθήκη Pt-Ag στο SSC αυξάνει την αγωγιμότητα αλληλεπίδρασης σε 12 S/cm<sup>2</sup> στους 700°C [46]. Παράλληλα, οι Xia et al. [44] παρατήρησαν ότι η προσθήκη μιας κατάλληλης ποσότητας SDC στην κάθοδο SSC βελτίωσε σημαντικά τις καταλυτικές της ιδιότητες, ελαττώνοντας ταυτόχρονα την αντίσταση αλληλεπίδρασης της καθόδου με τον ηλεκτρολύτη SDC κατά ένα μεγάλο ποσοστό.

Παρόμοιες μελέτες γίνονται και στα άλλα υλικά (LSC, LSCF), όπου η προσθήκη σε αυτά της ντοπαρισμένης σίριας βελτιώνει σημαντικά τις επιδόσεις της καθόδου. Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 6.8) παρατίθενται οι εσωφασικές (interfacial) αντιστάσεις νέων βελτιωμένων ηλεκτροδίων με διάφορους ηλεκτρολύτες σε θερμοκρασίες 800, 700 και 600°C.

**Πίνακας 6.8**

**Εσωφασική αντίσταση μεταξύ νέων ηλεκτροδίων με ηλεκτρολύτες σε ανοιχτό κύκλωμα ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )**

Υλικά	Ηλεκτρολύτης	T=800°C	T=700°C	T=600°C	Αναφορές
LSC/SDC	YSZ	0.05			[47]
LSC/GDC/YSZ	YSZ	0.044			[23]
LSC/YDC/YSZ	YSZ	0.038			[23]
LSCF-GDC	YSZ	0.01			[48]
SSC-YDC-Ag	SSZ		0.9		[32]
LSFC-GDC-Ag	SDC		0.23		[50]
LSC-GDC-Ag	GDC		0.19		[32]
Pt-SSZ	YSZ		0.14		[32]
LSCF-GDC	GDC		<0.1(690°C)		[49]
Pt-Ag-SSZ	YSZ		0.083		[32]
SSC-YDC-Ag	SSZ			7.1	[32]
SSC	SDC			2	[44]
LSFC-GDC-Ag	SDC			0.9	[50]
Pt-Ag-SSZ	SDC			0.67	[32]
LSCF-GDC	GDC			~0.6 (590°C)	[49]
LSCF-GDC	YSZ			0.33	[48]
SSC-30%SDC	SDC			0.18	[44]

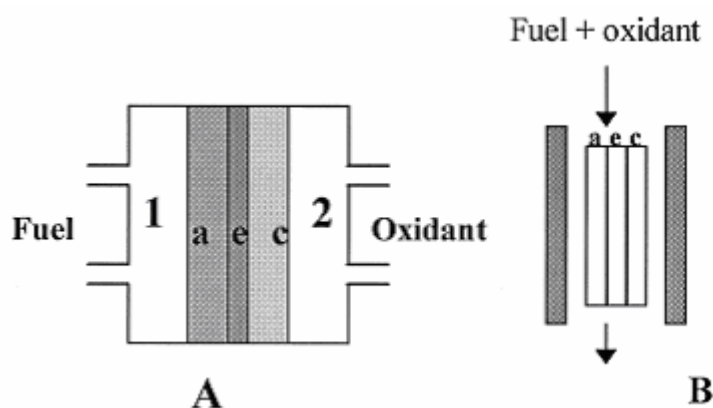


**Πίνακας 6.9 Παρουσίαση αποτελεσμάτων διάφορων πειραμάτων σε κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη**

Καύσιμο	Άνοδος	Κάθοδος	Ηλεκτρολύτ.	Πάχος ηλεκτρ.	Max P.D. mW/cm <sup>2</sup>	T °C	V Volt	Σταθερότ.	Αναφ.
CH <sub>4</sub>	Ni-YSZ (+YDC layers)	LSM	YSZ	8μm	370	650		Καθόλου εναπόθεση C για T<700 <sup>0</sup> C	[25]
H <sub>2</sub> +3%H <sub>2</sub> O	NiO-SDC	SSC	SDC		397	600			[51]
CH <sub>4</sub> +3%H <sub>2</sub> O					304	600			
CH <sub>4</sub>	3%Ru-Ni-10GDC	SSC	GDC	25-40μm	750	600	0.6	Καθόλου εναπόθεση C	[26]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>					716	600			
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>					648	600			
H <sub>2</sub> +3%H <sub>2</sub> O					769	600			
CH <sub>4</sub> +3%H <sub>2</sub> O	Ni-YSZ	LSM-YSZ	YSZ	25μm	890	800	0.7	Μικρή εναπόθεση C	[22]
		LSCF-GDC			730	800			
H <sub>2</sub> +3%H <sub>2</sub> O	52%Ni-48%SDC	LSC	LSGM	130±3μm	410	700			[35]
					700	800			
H <sub>2</sub> +3%H <sub>2</sub> O	Ni-SSZ	Pt-SSZ	SSZ	70μm	400	700			[52]
					800	800			
H <sub>2</sub> +3%H <sub>2</sub> O	NiO-YDC	SSC	YDC	15μm	230	600			[53]
			SDC		360	650			
						397	600		
H <sub>2</sub> +3%H <sub>2</sub> O	Ni-YSZ	LSM	YSZ	10μm	1935	800	0.43	Εξαιρετική (για 700 h)	[21]
H <sub>2</sub> +3%H <sub>2</sub> O	Ni-YSZ	LSM	YSZ	20μm	120	850	0.3		[34]
H <sub>2</sub> +3%H <sub>2</sub> O	Ni-YSZ	LSF	YSZ	5-10μm	950	750	0.7	Καλή	[54]
H <sub>2</sub> +3%H <sub>2</sub> O	Ni-YSZ	LSF-SDC	YSZ		650	750	0.7		[55]
H <sub>2</sub> +3%H <sub>2</sub> O	Ni-YSZ (+YDC layers)	LSM (+YDC layers)	YSZ	8μm	300	600			[56]
					630	700			
		LSM			870	800			
					180	750			
		LSM-YSZ			360	750			
					470	800			
H <sub>2</sub>	SDC-Ni-NiO	LSCF-SDC	SDC	500μm	104	750			[45]
H <sub>2</sub>	Ni-CeYSZ-SDC10	LSCF-SDC20	LSGM-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		290	650		Εξαιρετική (για 1000 h)	[57]
					460	700			
					670	800			
			YSZ	30μm	648	800			
H <sub>2</sub> +3%H <sub>2</sub> O	Ni-GDC	SSC-GDC	GDC	210μm	220	600			[58]
					402	700			
H <sub>2</sub> +3%H <sub>2</sub> O	Ni	Ba(La)CoO <sub>3</sub>	LSGMC	400μm	124	600			[59]
					698	800			
H <sub>2</sub> +3%H <sub>2</sub> O	Ni-GDC	SSC	LSGM	500μm	580	800	0.6	Εξαιρετική	[29]
H <sub>2</sub> +3%H <sub>2</sub> O	75%Ni-25%SDC	SSC	LSGM		140	600		Καλή	[38]
					430	700			
					1100	800			
H <sub>2</sub> +3%H <sub>2</sub> O	85%Ni-15%SDC	SSC	LSGMC		410	600			[37]
					920	700			
					1770	800			
H <sub>2</sub>	60%Ni-40%SDC	SSC	LSGMC	205μm	410	650	0.5		[39]
H <sub>2</sub> +3%H <sub>2</sub> O	NiO-60%GDC	LiNiO <sub>2</sub>	GDC-LiCl-SrCl <sub>2</sub>	250μm	510	625		Μερική degradation	[42]
H <sub>2</sub> +3%H <sub>2</sub> O	NiO-35%GDC	SSC-10%GDC	GDC	20μm	400	600			[60]
H <sub>2</sub> +3%H <sub>2</sub> O	Ni-YSZ	LSCF-GDC	YSZ		350	700	0.6		[61]

## 6.4 ΕΝΟΣ ΔΙΑΜΕΡΙΣΜΑΤΟΣ ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ

Τα συνηθισμένα κελιά καυσίμου ουσιαστικά αποτελούνται από δύο πορώδη ηλεκτρόδια που διαχωρίζονται από ένα ηλεκτρολύτη. Η κατασκευή περιλαμβάνει δύο διαμερίσματα αέρος, στα οποία τροφοδοτούνται το οξειδωτικό και το καύσιμο [41]. Η αρχή λειτουργίας των κελιών αυτών βασίζεται στο διαχωρισμό της τροφοδοσίας του καυσίμου και του οξειδωτικού στην άνοδο και κάθοδο, αντίστοιχα. Ένας άλλος τύπος κελιού καυσίμου που βασίζεται σε διαφορετική αρχή έχει προταθεί από πολλούς μελετητές. Αυτός ο τύπος κελιού περιλαμβάνει ένα μόνο διαμέρισμα αέρος, όπου ταυτόχρονα η άνοδος και η κάθοδος εκθέτονται στο ίδιο μείγμα καυσίμου και αέρα (σχήμα 6.22). Σύμφωνα με την αρχή λειτουργίας του κελιού αυτού έτσι όπως έχει προταθεί από τον Riess, 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, με αποτέλεσμα να δημιουργείται διαφορά δυναμικού (EMF) μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων [62].



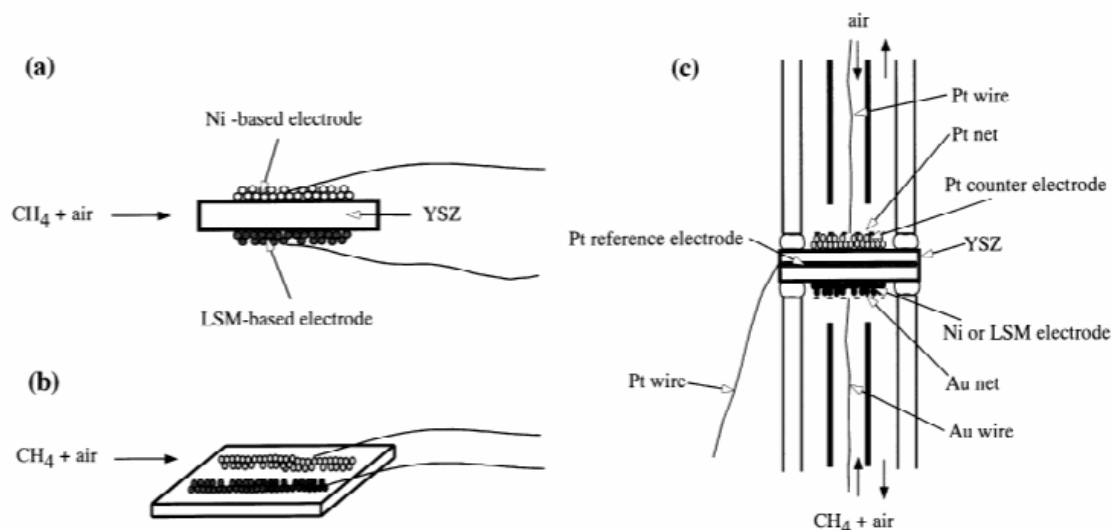
**Σχήμα 6.22:** Διάφορες διατάξεις κελιών καυσίμων. Α) Συμβατικό κελί καυσίμου. α: άνοδος, ε: ηλεκτρολύτης, c: κάθοδος. Β) ένα σχηματικό παράδειγμα ενός κελιού καυσίμου ενός διαμερίσματος [41].

Τα κελιά καυσίμου ενός διαμερίσματος προσφέρουν δύο σημαντικά πλεονεκτήματα, συγκρινόμενα με τα παραδοσιακά κελιά. Η κατασκευή αυτού του τύπου είναι πιο απλή από τα συμβατικά κελιά καυσίμου, επειδή δεν υπάρχει ανάγκη για διαχωρισμό της τροφοδοσίας του καυσίμου και του αέρα [62]. Αυτό σημαίνει ότι το κόστος κατασκευής είναι μειωμένο, με αποτέλεσμα να πιστεύεται από πολλούς ότι οι διατάξεις αυτές θα συμβάλλουν στην εμπορευματοποίηση των SOFC. Επίσης τα κελιά αυτά είναι πιο ανθεκτικά σε θερμικό και μηχανικό shock από τις συμβατικές διατάξεις [63]. Ωστόσο, τα λιγοστά κελιά καυσίμου ενός διαμερίσματος που έχουν προταθεί μέχρι το 2000

παρουσίασαν ανεφάρμοστα ηλεκτρόδια και/ή ηλεκτρολυτικά υλικά, τα οποία κοστίζανε ακριβά ή ήταν ασταθή κάτω από τις προτεινόμενες συνθήκες λειτουργίας.

Έτσι, οι Hibino, Wang, Kakimoto and Sano [62] παρουσίασαν ένα κελί όπου τα κλασσικά υλικά Ni και LSM εφαρμόστηκαν στην άνοδο και κάθοδο αντίστοιχα, ενώ ο ηλεκτρολύτης ήταν ο συμβατικός YSZ. Επιπρόσθετα οι ταυτόχρονες προσθήκες του GDC και  $\text{MnO}_2$  στα ηλεκτρόδια Ni και LSM, αντίστοιχα, οδήγησαν σε μια υψηλή επίδοση του παραπάνω κελιού.

Πιο συγκεκριμένα, στο παραπάνω πείραμα εφαρμόστηκαν δύο τεχνικές κατά την κατασκευή του κελιού: Κατά την πρώτη (Α-τύπος κελιού), τα ηλεκτρόδια τοποθετήθηκαν σε αντίθετες επιφάνειες πάνω στον ηλεκτρολύτη, ενώ κατά την δεύτερη (Β-τύπος κελιού) τοποθετήθηκαν στην ίδια επιφάνεια (σχήμα 6.23). Ο Α-τύπος κελιού έδειξε μια αύξηση της πυκνότητας ισχύος ( $204 \text{ mW/cm}^2$ ), κατά την ελάττωση του πάχους του στερεού ηλεκτρολύτη σε  $0.3 \text{ mm}$ . Ο Β-τύπος κελιού έδειξε μια αύξηση της πυκνότητας ισχύος ( $102 \text{ mW/cm}^2$ ), κατά την ελάττωση του διάκενου μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων σε  $1 \text{ mm}$ .

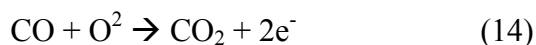
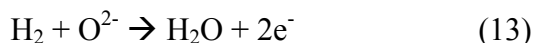
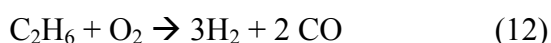


**Σχήμα 6.23:** Σχηματικές εικονογραφήσεις των (α) Α-τύπου ενός-διαμερίσματος κελιού καυσίμου (β) Β-τύπου ενός-διαμερίσματος κελιού καυσίμου και (γ) δύο διαμερισμάτων κελιού καυσίμου [62].

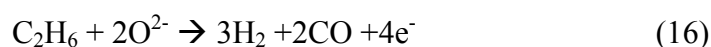
Στην παραπάνω έρευνα τα εισερχόμενα αέρια ήταν ένα μείγμα  $\text{CH}_4$  και  $\text{O}_2$ , ενώ η θερμοκρασία λειτουργίας των πειραμάτων ήταν  $950^\circ\text{C}$ . Στις μέρες μας, γίνεται προσπάθεια για εφαρμογή των συγκεκριμένων τύπων κελιών σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, όπου θα συνδυαστούν τα

πλεονεκτήματα των συγκεκριμένων διατάξεων SOFC με τα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από τη λειτουργία των SOFC σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Έτσι, οι Hibino et al. [63] ερεύνησαν τη λειτουργία SOFC ενός διαμερίσματος σε θερμοκρασίες από 350 ως 500 °C. Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν Ni-SDC για άνοδο και SSC για κάθοδο, ενώ ως ηλεκτρολύτες χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά υλικά: SDC, YDC και LSGM. Οι παραπάνω μελετητές παρατήρησαν ότι ο ηλεκτρολύτης SDC είχε την καλύτερη συμπεριφορά, όπου οι μέγιστες πυκνότητες ισχύος (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ως καύσιμο) έφτασαν τις τιμές 101 και 403 mW/cm<sup>2</sup> σε θερμοκρασίες 350 και 500 °C.

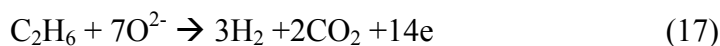
Παράλληλα, στην ίδια αναφορά περιγράφεται και ο μηχανισμός λειτουργίας του παραπάνω κελιού. Οι αντιδράσεις, λοιπόν, που εκτελούνται στην άνοδο είναι:



Αντίστοιχα, οι καθοδικές αντιδράσεις περιγράφονται από τον παρακάτω μηχανισμό:



ή



Όσον αφορά τις καθοδικές αντιδράσεις, η παραπάνω ομάδα ερευνητών παρατηρεί ότι η αντίδραση (15) υπερισχύει των αντιδράσεων (16) και (17), προσδίδοντας έτσι λιγότερο αρνητικό δυναμικό στην κάθοδο.

Τέλος, νέες έρευνες που έχουν γίνει σε αυτήν την νέα τάση της επιστήμης, αποδεικνύουν ότι τα SOFC ενός διαμερίσματος μπορούν να λειτουργήσουν με πιο υψηλές αποδόσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας των SOFC. Έτσι, οι Hibino et al.[64] λειτουργώντας το κελί 10%Pd-30%SDC-Ni/SDC/SSC με μεθάνιο και αέρα, παρατήρησαν μέγιστες πυκνότητες ισχύος 269 και 644 mW/cm<sup>2</sup> σε θερμοκρασίες 450 και 500°C, αντίστοιχα.

**Πίνακας 6.10**

**Παρουσίαση αποτελεσμάτων διάφορων πειραμάτων πάνω σε κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη**

ΕΙΣΕΡΧΟΜΕΝΑ ΑΕΡΙΑ	ΑΝΟΔΟΣ	ΚΑΘΟΔΟΣ	ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗΣ	ΠΑΧΟΣ ΗΛΕΚΤΡ.	MAX P.D. (MW/CM <sup>2</sup> )	T (°C)	ΑΝΑΦ.
CH <sub>4</sub> ,air(1:1)	Ni- 25%GDC	15%MnO <sub>2</sub> - LSM	YSZ	300μm	256	950	[62]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ,air	Ni- 10%SDC	SSC	SDC	150μm	101 403	350 500	[63]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ,air	Ni-SDC	SSC	LSGM	180μm	101	450	[64]
Butane,air	Ni- 30%SDC	SSC	SDC	150μm	105 245	350 450	[66]
CH <sub>4</sub> ,air	10%Pd- 30%SDC- Ni	SSC	SDC		269 467 644	450 500 550	[65]

## 6.5 ΧΑΜΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ ΚΕΛΙΑ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ (LTSOFC)

Είναι κοινά αποδεκτό ότι τεράστια ποσά καυσίμων και ενέργειας καταναλώνονται καθημερινώς στις μεταφορές. Παράλληλα, αυξημένες ποσότητες αέριων ρυπαντών, κυρίως NO<sub>x</sub> και CO<sub>2</sub>, εκπέμπονται από τα οχήματα, δημιουργώντας μια ριζική υποβάθμιση της ποιότητας του περιβάλλοντος στο οποίο ζούμε, κυρίως στα αστικά κέντρα. Οι αιτίες που προκαλούν τα προβλήματα αυτά είναι ο τρόπος καύσης των καυσίμων, που γίνεται σε καυστήρες ή σε μηχανές εσωτερικής καύσης, καθώς και τα ίδια τα καύσιμα αυτά καθ'αυτά, τα οποία αποτελούν ενώσεις υδρογονανθράκων με διάφορες εν γένει προσμίξεις.

Στις μέρες μας γίνονται ερευνητικές προσπάθειες για εφαρμογή των κελιών καυσίμων στο σύστημα των μεταφορών, όπου λόγω των πλεονεκτημάτων που έχουνε, θα συμβάλλουνε στην εξοικονόμηση των αποθεμάτων καυσίμων και στη μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Μέχρι τώρα, ιδιαίτερη βαρύτητα έχουν δώσει οι επιστήμονες στην προώθηση των κελιών καυσίμων πολυμερούς μεμβράνης (PEMFC), τα οποία λειτουργούν σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (συνήθως 70-85°C), παρουσιάζουν υψηλές πυκνότητες ισχύος και είναι κατάλληλα για την διακοπή και επαναλειτουργία των αυτοκινήτων. Όμως, τα κελιά αυτά προϋποθέτουν ως καύσιμο καθαρό H<sub>2</sub>, στοιχείο το οποίο υπάρχει μεν άφθονο στη φύση με τη μορφή νερού ή υδρογονανθράκων (και η

χρήση του ως καύσιμο θα μηδενίσει τις αέριες εκπομπές ρύπων), ωστόσο η παραγωγή του είναι πολύ ακριβή μέχρι τώρα. Παράλληλα, τα κελιά αυτά είναι ευαίσθητα σε μικροποσότητες CO, με αποτέλεσμα ή να χρειάζεται καθαρισμός του καυσίμου, το οποίο συνεπάγεται επιπλέον κόστος, ή βελτίωση της συμπεριφοράς των ηλεκτροδίων σε δηλητηρίαση από CO που δεν φαίνεται να είναι εύκολη υπόθεση. Τα ηλεκτρόδια των κελιών αυτών αποτελούνται από ευγενή μέταλλα, στοιχεία τα οποία έχουν μεγάλο κόστος και είναι δύσκολο να ανακυκλωθούν.

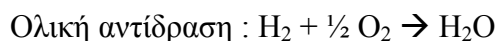
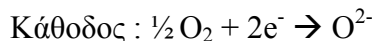
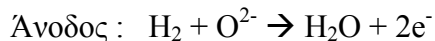
Τα κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για τις ανάγκες του συστήματος των μεταφορών, εξαιτίας των υψηλών αποδόσεων που τα διακρίνουν και την ποικιλία καυσίμων που μπορούν να χρησιμοποιήσουν. Επίσης, τα κελιά αυτά όχι μόνο δεν έχουν προβλήματα δηλητηρίασεως από CO, αλλά χρησιμοποιούν το αέριο αυτό ως καύσιμη ύλη. Ακόμα, δεν υπάρχει ανάγκη για χρήση εξωτερικού αναμορφωτή. Οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας των κελιών αυτών, όμως, καθιστούν την εφαρμογή τους προβληματική για πολλούς λόγους, όπως υψηλό κόστος κατασκευής των διάφορων τμημάτων του κελιού, γρήγορη σχετικά μικρό χρόνο ζωής των SOFCs, ανάγκη για ικανοποιητική θερμική διαχείριση, αργή εκκίνηση του αυτοκινήτου, κλπ. Έτσι, τα τελευταία χρόνια έχει παρατηρηθεί μια έντονη κινητικότητα στο πεδίο έρευνας της μείωσης της θερμοκρασίας λειτουργίας των SOFC στους 300-550°C [67].

Οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται σε αυτές τις θερμοκρασίες βασίζονται στη σίρια η οποία, όπως έχουμε αναφέρει, έχει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα και σε αναγωγικό περιβάλλον καυσίμου γίνεται ένας μικτός ιοντικός και ηλεκτρονιακός αγωγός [2], ενώ έχει παράλληλα υψηλή καταλυτική ικανότητα για την αντίδραση οξείδωσης των H/Cs. Από τους ηλεκτρολύτες αυτούς, το υλικό SDC φαίνεται ότι προτιμάται από τους ερευνητές εξαιτίας της υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας που το διακρίνει. Ειδικότερα για τις θερμοκρασίες που μιλάμε, το SDC ( $\text{Sm}^{3+}$  doped-ceria) έχει εμφανέστερα μεγαλύτερες τιμές ιοντικής αγωγιμότητας από τα άλλα υλικά που βασίζονται στη σίρια (βλ. σχήμα 6.18 ).

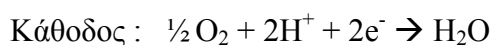
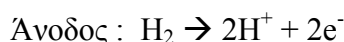
Ωστόσο, μεγάλη ώθηση στην έρευνα του συγκεκριμένου πεδίου έχει δώσει η κατασκευή νέων ηλεκτρολυτών, που αποτελούν μείγματα από υλικά βασισμένων στη σίρια, όπως GDC, YDC, SDC ή καθαρή  $\text{CeO}_2$ , μαζί με διάφορα άλατα, όπως chlorides, fluorides, hydroxides και carbonates, ή μια σπάνια γαία, όπως  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Οι ηλεκτρολύτες αυτοί αποτελούνται από δύο φάσεις, όπου η μία φάση, ντοπαρισμένη σίρια (στερεή φάση), έχει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα οξυγόνου, ενώ η άλλη

φάση, το άλας (τετηγμένη φάση), έχει σημαντική αγωγιμότητα πρωτονίων ( $H^+$ ). Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στο κελί περιγράφονται από τον παρακάτω μηχανισμό:

Στην περίπτωση ιοντικής αγωγιμότητας και κελί καυσίμου  $H_2$ -αέρα, έχουμε:

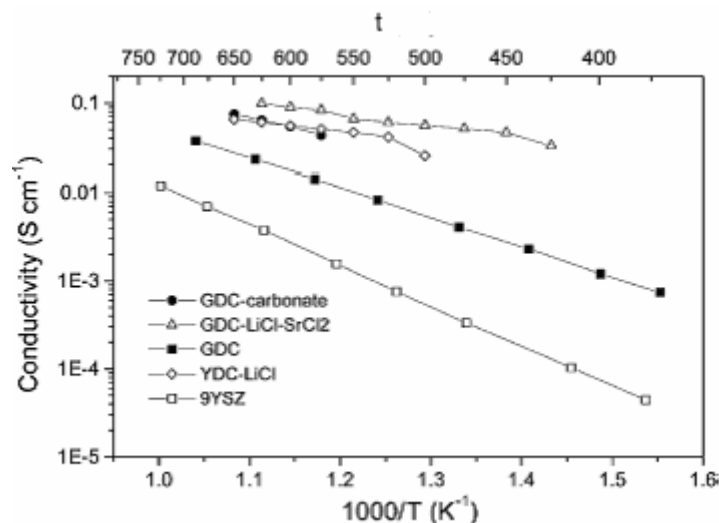


ενώ στην περίπτωση αγωγιμότητας πρωτονίων σε κελί καυσίμου  $H_2$ -αέρα οι αντιδράσεις έχουν ως εξής:



Όπως βλέπουμε παραπάνω, η ολική αντίδραση είναι ίδια και για τις δύο περιπτώσεις, αλλά το παραγόμενο προϊόν,  $H_2O$ , παράγεται ταυτόχρονα και στο ανοδικό και στο καθοδικό μέρος. Ωστόσο, επειδή η ιοντική αγωγιμότητα οξυγόνου υπερτερεί της αγωγιμότητας πρωτονίων, περισσότερο νερό παράγεται στην άνοδο [68]. Ο συνδυασμός αυτός έχει σαν συνέπεια την αύξηση της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη και την προώθηση των ηλεκτροδιακών αντιδράσεων και των κινητικών μεταξύ της διεπιφάνειας ηλεκτρολύτη-ηλεκτροδίου. Επιπλέον, με την προσθήκη του άλατος, μειώνεται το κόστος των υλικών, και δεν υπάρχει πλέον ανάγκη για τόσο υψηλές θερμοκρασίες σύντηξης των ηλεκτρολυτών [42].

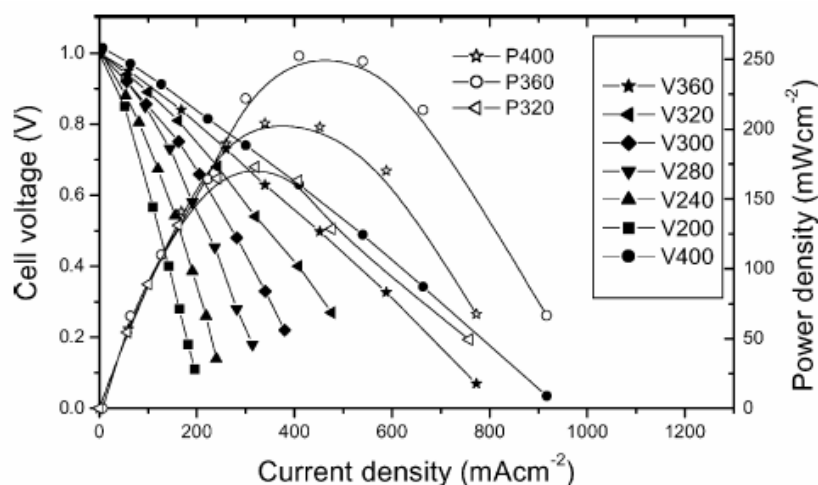
Οι Meng et al. [40] περιγράφοντας τον ρόλο της προσθήκης του άλατος στον ηλεκτρολύτη doped ceria (DCO), ανέφεραν ότι η προσθήκη αυτή εμποδίζει σημαντικά την αγωγιμότητα ηλεκτρονίων στο DCO. Έτσι, η αγωγιμότητα των συστατικών DCO-χλωριούχων αλάτων φτάνει να είναι 2-15 φορές μεγαλύτερη από ότι είναι στον αυτούσιο GDC, και 1-2 μεγέθη μεγαλύτερη από τον YSZ, στους 425-650°C. Επιπλέον, η αγωγιμότητα του GDC-LiCl-SrCl<sub>2</sub> είναι περίπου 50% υψηλότερη από ότι στο συστατικό YDC-LiCl (σχήμα 6.24).



Σχήμα 6.24: Ιοντική αγωγιμότητα των υλικών DCO-salt, GDC και YSZ σε συνάρτηση με την θερμοκρασία σε περιβάλλον κελιού καυσίμου [40].

Παράλληλα, οι Zha et al [69] μελετώντας τις καθόδους LSM, LSCF και LSC σε κελί καυσίμου με ηλεκτρολύτη  $\text{GDC-Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  και άνοδο Ni-GDC, παρατήρησαν ότι η κάθοδος LSC παρουσίασε τις καλύτερες επιδόσεις σε σχέση με τα άλλα υλικά καθόδου που χρησιμοποιήθηκαν. Η πυκνότητα ρεύματος του κελιού με την κάθοδο LSC έφτασε στα  $750 \text{ mA cm}^{-2}$  σε δυναμικό 0.4V.

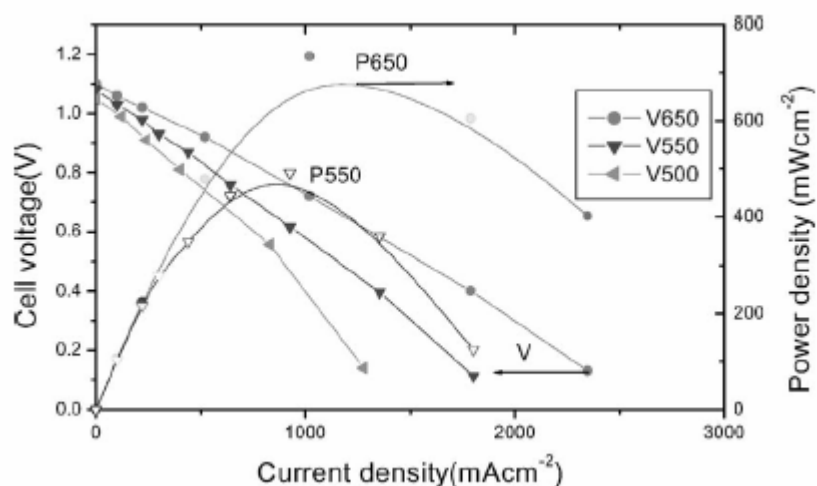
Τέλος, σημαντική δουλειά εκπονήθηκε από τους Zhu et al. [68], οι οποίοι χρησιμοποιώντας για ηλεκτρολύτη το SDC-20NLCO {80%w.t. SDC και 20w.t.% ( $67 \text{ mol}\% \text{ Li}_2\text{CO}_3$ :  $33 \text{ mol}\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$ )} κατάφεραν να λειτουργήσουν ένα κελί SOFC με ικανοποιητικές επιδόσεις ( $155 \text{ mW/cm}^2$ ) σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ( $320^\circ\text{C}$ ). Το κελί αυτό μπορούσε να λειτουργήσει ακόμα και σε θερμοκρασίες  $200^\circ\text{C}$  (σχήμα 6.25).



Σχήμα 6.25 Οι επιδόσεις του SDC-20NLCO LT-SOFC σε χαμηλές θερμοκρασίες κάτω από  $400^\circ\text{C}$ . Καύσιμο:  $\text{H}_2$ , οξειδωτικό: αέρας, ροή αερίου: 80-120 ml/min, πίεση αερίου: 1 atm [68].



Οι ίδιοι ερευνητές χρησιμοποίησαν σε ένα δεύτερο πείραμα που εκτέλεσαν δύο σπάνιες γαίες ( $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ) ως ηλεκτρολύτη σε ένα SOFC, όπου παρατήρησαν αξιοσημείωτες υψηλές επιδόσεις από 350-720  $\text{mW/cm}^2$  σε λειτουργικές θερμοκρασίες 500-600°C (σχήμα 6.26).



**Σχήμα 6.26:** I-V-P χαρακτηριστικά ενός LTSOFC με  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  (3:2 μοριακή αναλογία) σαν ηλεκτρολύτης σε διάφορες θερμοκρασίες. Ίδιες συνθήκες όπως στο σχήμα 1 [68].

Ωστόσο, όμως, περισσότερες έρευνες πρέπει να διεξαχθούν στο συγκεκριμένο πεδίο για να μπορούν τα κελιά αυτά να έχουν σταθερή λειτουργία και υψηλότερες επιδόσεις. Έτσι, τα κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη ίσως να βρουν στο μέλλον εφαρμογή στην αυτοκίνηση, όπου χρησιμοποιώντας παράλληλα επίπεδες διατάξεις (για υψηλότερες αποδόσεις) σε συνδυασμό με μια μπαταρία για την γρήγορη εκκίνηση του αυτοκινήτου, θα μπορέσουν να αντεπεξέλθουν στις απαιτήσεις ενός τέτοιου εγχειρήματος.

**Πίνακας 6.11**

**Παρουσίαση αποτελεσμάτων διάφορων πειραμάτων πάνω σε κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη**

Καύσιμο	Άνοδος	Κάθοδος	Ηλεκτρολύτης	Πάχος ηλεκτρ.	Max P.D. mW/cm <sup>2</sup>	T °C	Αναφ.
CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O	NiO-YSZ	LSCF	GDC	5μm	32	550	[70]
CH <sub>4</sub> +3%H <sub>2</sub> O	NiO-SDC	SSC- 10%SDC	SDC		78	500	[51]
H <sub>2</sub> +3%H <sub>2</sub> O					188		
H <sub>2</sub> +3%H <sub>2</sub> O	Ni-YSZ (+YDC layers)	LSM (+YDC layers)	YSZ	8μm	150	550	[56]
H <sub>2</sub> +3%H <sub>2</sub> O	NiO-YDC	SSC	YDC	15μm	36	450	[53]
					78	500	
					136	550	
H <sub>2</sub> +3%H <sub>2</sub> O	NiO- 35%GDC	SSC- 10%GDC	GDC		145	500	[60]
					270	550	
CH <sub>4</sub>					125	550	
H <sub>2</sub> +3%H <sub>2</sub> O	NiO- 60%GDC	LiNiO <sub>2</sub>	GDC-LiCl- SrCl <sub>2</sub>	250μm	260	550	[42]
H <sub>2</sub> +3%H <sub>2</sub> O	NiO- 60%GDC	LiNiO <sub>2</sub>	YDC-LiCl	>400μm	200	525	[40]
H <sub>2</sub>	Ni-GDC	LSC	GDC-Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	500-700 μm	303	530- 540	[69]
		LSCF			238		
H <sub>2</sub>	NiO- SDC- 20NLCO	Lithiated NiO- SDC- 20NLCO	SDC-20NLCO	300-500 μm	155	320	[68]
			CeO <sub>2</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		250	400	
					350	500	
					500	550	
					720	600	

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΕΠΙΛΟΓΟΣ**

Στην παρούσα έρευνα, παρουσιάστηκαν σύγχρονες και καινοτόμες τεχνολογίες, εκ φύσεως φιλικές προς το περιβάλλον, για αποτελεσματική μη-ρυπογόνα παραγωγή ενέργειας. Αυτές οι τεχνολογίες, που φέρουν το όνομα κυψελίδες καυσίμου, αναμένεται να αντικαταστήσουν τις μηχανές εσωτερικής καύσεως και τους καυστήρες στο μέλλον, γιατί οι κυψελίδες καυσίμου είναι διατάξεις που μετατρέπουν την ενέργεια της αντίδρασης του καυσίμου και του οξειδωτικού απευθείας σε ηλεκτρική, χωρίς την ενδιάμεση παραγωγή θερμότητας, αποφεύγοντας έτσι τους περιορισμούς που βάζει ο 2ος θερμοδυναμικός νόμος, και επιπλέον έχουν μειωμένη ως και μηδενική ρυπογόνα απόδοση.

Πιο συγκεκριμένα, τα κελιά καυσίμου πολυμερούς μεμβράνης (PEMFC), που χρησιμοποιούν το υδρογόνο ως καύσιμο, αναμένεται να αντικαταστήσουν τις μηχανές εσωτερικής καύσεως στα αυτοκίνητα και να χρησιμοποιηθούν έτσι στην αυτοκίνηση. Μια τέτοια προοπτική συνεπάγεται μια ραγδαία μείωση των συγκεντρώσεων CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα και αντιμετώπιση του προβλήματος του θερμοκηπίου, γιατί το μόνο παραπροϊόν που υπεισέρχεται στην λειτουργία ενός τέτοιου κελιού είναι το νερό.

Από την άλλη, τα κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) αναμένεται να αντικαταστήσουν τις τουρμπίνες και τους καυστήρες σε ηλεκτροπαραγωγικές μονάδες, εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών που λειτουργούν όπου μπορούν και εμφανίζουν πολύ μεγάλες επιδόσεις. Παράλληλα, μέχρι να βρεθεί οικονομικός τρόπος παραγωγής υδρογόνου από τους υδρογονάνθρακες και κυρίως από το νερό, τα κελιά αυτά πλεονεκτούν γιατί μπορούν να χρησιμοποιούν εκτός από το υδρογόνο και τους υδρογονάνθρακες ως καύσιμα.

Στη βιβλιογραφική μελέτη που έγινε παρατηρήσαμε ότι η σύγχρονη τάση της έρευνας στις κυψελίδες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη επικεντρώνεται στη μελέτη SOFCs που θα λειτουργούν σε θερμοκρασίες 500-700°C. Σε αυτή την κλίμακα θερμοκρασιών οι ερευνητές επικεντρώνονται είτε στη μείωση του πάχους των συμβατικών ηλεκτρολυτών, είτε στην παρασκευή νέων εναλλακτικών ηλεκτρολυτών. Η προσωπική εκτίμηση είναι ότι ο ηλεκτρολύτης με κωδικό όνομα SDC φαίνεται να είναι πιο λειτουργικός σε αυτές τις θερμοκρασίες.

Τέλος, στην ίδια έρευνα παρουσιάστηκαν καινοτόμες κυψελίδες καυσίμου, όπως η εσωτερική αναμόρφωση του μεθανίου με  $\text{CO}_2$  και τα κελιά καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη ενός διαμερίσματος. Σε αυτά τα πεδία πρέπει να γίνουν περισσότερες έρευνες, γιατί η πρώτη τεχνολογία συμβάλλει στην περαιτέρω μείωση του φαινομένου του θερμοκηπίου επειδή το κελί αυτό χρησιμοποιεί ως καύσιμο το ρυπογόνο αέριο  $\text{CO}_2$ , ενώ η δεύτερη τεχνολογία παρουσιάζει εκπληκτικές επιδόσεις σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες.

## **BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ-ΑΝΑΦΟΡΕΣ**

### **BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [A] I.B. Γεντεκάκης, Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Εκδόσεις Τζιόλα, 1999
- [B] Δ.Α. Γιαννακουδάκη, Ηλεκτροχημικές Εφαρμογές, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, 1986-1987
- [Γ] I.A Μουμτζής και Δ.Π. Σαζού, Ηλεκτροχημεία, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, 1997
- [Δ] Ν. Κατσάνος, Φυσικοχημεία, Έκδοση 2<sup>η</sup> Πανεπιστημίου Πατρών, 1978
- [Ε] I.B. Γεντεκάκης, Σύγχρονες Μέθοδοι Μετατροπής και Εκμετάλλευσης Ενέργειας- Κελιά Καυσίμου, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών, 1998
- [ΣΤ] Τ. Βασιλική και Ν. Γεώργιος, Διπλωματική Εργασία: «Κελιά καυσίμου για συμπαραγωγή ενέργειας και χρήσιμων χημικών- Εσωτερική αναμόρφωση μεθανίου», Πάτρα 2001
- [Ζ] Β.Ι. Κιούσης, Μεταπτυχιακή Ερευνητική Εργασία: «Ανάπτυξη και ανάλυση πρωτότυπων κυψελίδων καυσίμου», Πάτρα 2001
- [Η] T. Apenzeler, National Geographic, February 2004

### **ΑΝΑΦΟΡΕΣ**

- [1] C. Song, Catal. Today, 77 (2002) 17-49
- [2] R.J. Gorte and J.M. Vohs, J. Catal., 216 (2003) 477-486
- [3] A. Weber and E. Ivers-Tiffée, J. Power Sources 127( 2004) 273-283
- [4] S.C. Singhal, Sol. State Ion., 152-153 (2002) 405-410
- [5] M.C.J. Bradford and M.A. Vannice, Appl. Catal. (A), 142 (1996) 97-122
- [6] J.B. Wang, Shang-Zhe Hsiao and Ta-Jen Huang, Appl. Catal. (A), 246 (2003) 197-211
- [7] H.K. Song, Jae-Wook Choi, S.H. Yue, H. Lee and Byung-Ki Na, Catal. Today, 89 (2004) 27-33
- [8] Seung-Ho Seok, S.H. Choi, E.D. Park, S.H. Han and J.S. Lee, J. Catal., 209 (2002) 6-15
- [9] V.A. Tsipouriari and X.E. Verykios, Catal. Today, 64 (2001) 83-90
- [10] R.G. Ding and Z.F. Yan, Catal. Today, 68 (2002) 135-143
- [11] A.A. Lemonidou and I.A. Vasalos, Appl. Catal. (A), 228 (2002) 227-235
- [12] K. Tomishige and K. Fujimoto, Journal of the Japan Petroleum Institute, 44 (2) (2001) 65-79

- [13] K. Tomishige, Y. Himeno, Y. Matsuo, Y. Yoshinaga and K. Fujimoto, Industrial & Engineering Chemistry Research, 39 (6) (2000) 1891-1897
- [14] JX Chen, YJ Zhang and WH Su, Acta Physico-Chimica Sinica, 20 (1) (2004) 76-80
- [15] J.A.C. Dias and J.M. Assaf, Catal. Today, 85 (2003) 59-68
- [16] T. Kim, S. Moon and Suk-In Hong, Appl. Catal. (A), 224 (2002) 111-120
- [17] D.J. Moon and J.W. Ryu, Catal. Today, 87 (2003) 255-264
- [18] S. Park, R.J. Gorte and J.M. Vohs, Appl. Catal. (A), 200 (2000) 55-61
- [19] J.B. Wang, Jiun-Ching Jang and Ta-Jen Huang, J. Power Sources, 122 (2003) 122-131
- [20] H. Uchida, S. Arisaka and M. Watanabe, Sol. State Ion., 135 (2000) 347-351
- [21] S. de Souza, S.J. Visco, C. Lutgard and De Jongle, Sol. State Ion., 98 (1997) 57-61
- [22] J. Liu and S.A. Barnett, Sol. State Ion., 155 (2003) 11-16
- [23] K. Choy, W. Bai, S. Charojrochkul and B.C.H. Steel, J. Power Sources, 71 (1998) 361-369
- [24] Ho-Chieh Yu and Kuan-Zhong Fung, Materials Research Bulletin, 38 (2003) 231-239
- [25] E.P. Murray, T. Tsai and S.A. Barnett, Nature, 400 (1999) 649-651
- [26] T. Hibino, A. Hashimoto, M. Yano, M. Suzuki and M. Sano, Electrochimica Acta, 48 (2003) 2531-2537
- [27] A.L. Sauvet, J. Gaillard and M. Primet, J. Catal., 209 (2002) 25-34
- [28] T. Hibino, A. Hashimoto, K. Asano, M. Yano, M. Suzuki and M. Sano, Electrochem. Solid State Lett. 5 (11) (2002) A242-A244
- [29] T. Ishihara, T. Shibayama, H. Nishiguchi and Y. Takita, Sol. State Ion., 132 (2000) 209-216
- [30] H. Inaba and H. Tagawa, Sol. State Ion., 83 (1996) 1-16
- [31] H. Yoshida, T. Inagaki, K. Miura, M. Inaba and Z. Ogumi, Sol. State Ion., 160 (2003) 109-116
- [32] M. Dokiya, Sol. State Ion., 152-153 (2002) 383-392
- [33] X. Zhang, S. Ohara, R. Maric, H. Okawa, T. Fukui, H. Yoshida, T. Inagaki and K. Miura, Sol. State Ion. 133 (2000) 153-160
- [34] P. Charpentier, P. Fragnaud, D.M. Schleich and E. Gehain, Sol. State Ion., 135 (2000) 373-380
- [35] T. Fukui, S. Ohara, K. Murata, H. Yoshida, K. Miura and T. Inagaki, J. Power Sources, 106 (2002) 142-145
- [36] X. Zhang, S. Ohara, H. Okawa, R. Maric and T. Fukui, Sol. State Ion., 139 (2001) 145-152
- [37] SZ Wang, Acta Physico-Chimica Sinica, 20 (1) (2004) 43-46
- [38] SZ Wang and I. Tatsumi, Acta Physico-Chimica Sinica, 19 (9) (2003) 844-848

- [39] K. Kuroda, I. Hashimoto, K. Adachi, J. Akikusa, Y. Tamou, N. Komada, T. Ishihara and Y. Takita, *Sol. State Ion.*, 132 (2000) 199-208
- [40] G.Y. Meng, Q.X. Fu, S.W. Zha, C.R. Xia, X.Q. Liu and D.K. Peng, *Sol. State Ion.*, 148 (2002) 533-537
- [41] B. Zhu, G. Meng and Bengt-Eric Mellander, *J. Power Sources*, 79 (1999) 30-36
- [42] Q.X. Fu, S.W. Zha, W. Zhang, D.K. Peng, G.Y. Meng and B. Zhu, *J. Power Sources*, 104 (2002) 73-78
- [43] A. Endo, H. Fukunaga, C. Wen and K. Yamada, *Sol. State Ion.*, 135 (2000) 353-358
- [44] C. Xia, W. Rauch, F. Chen and M. Liu, *Sol. State Ion.*, 149 (2002) 11-19
- [45] Y. Ji, J. Liu, T. He, L. Cong, J. Wang and W. Su, *Journal of Alloys and Compounds*, 353 (2003) 257-262
- [46] K. Sakaki, J. Tamura and M. Dokiya, *Sol. State Ion.*, 144 (2001) 233-240
- [47] H. Uchida, S. Arisaka and M. Watanabe, *Sol. State Ion.*, 135 (2000) 347-351
- [48] E.P. Murray, M.J. Sever and S.A. Barnett, *Sol. State Ion.*, 148 (2002) 27-34
- [49] V. Dusastre and J.A. Kilner, *Sol. State Ion.*, 126 (1999) 163-174
- [50] S. Wang, T. Kato, S. Nagata, T. Honda, T. Kaneko, N. Iwashita and M. Dokiya, *Sol. State Ion.*, 146 (2002) 203-210
- [51] *Electrochem. Solid State Lett.*, 4 (5) (2001) A52-A54
- [52] Z. Cai, T.N. Lan, S. Wang and M. Dokiya, *Sol. State Ion.*, 152-153 (2002) 583-590
- [53] R. Peng, C. Xia, X. Liu, D. Peng and G. Meng, *Sol. State Ion.*, 152-153 (2002) 561-565
- [54] S.P. Simner, J.F. Bonnett, N.L. Canfield, K.D. Meinhardt, V.L. Sprenkle and J.W. Stevenson, *Electrochem. Solid State Lett.* 5 (7) (2002) A173
- [55] M.D. Anderson, J.W. Stevenson and S.P. Simner, *J. Power Sources*, In Press, Corrected Proof, 25 January 2004
- [56] T. Tsai and S.A. Barnett, *Sol. State Ion.*, 98 (1997) 191-196
- [57] Y. Matsuzaki and I. Yasuda, *Sol. State Ion.*, 152-153 (2002) 463-468
- [58] S. Zha, W. Rauch and M. Liu, *Sol. State Ion.* 166 (2004) 241-250
- [59] T. Ishihara, S. Fukui, H. Nishiguchi and Y. Takita, *Sol. State Ion.*, 152-153 (2002) 609-613
- [60] C. Xia and M. Liu, *Sol. State Ion.*, 144 (2001) 249-255
- [61] L.-W. Tai, M.M. Nasrallah, H.U. Anderson, in: S.C. Singhal, H. Iwahara (Eds.), *Proc. 3rd Int. Symp. Solid Oxide Fuel Cells*, The electrochemical Society Proceedings Series (1999) p. 252, Pennington, NJ
- [62] T. Hibino, S. Wang, S. Kakimoto and > Sano, *Sol. State Ion.*, 127 (2000) 89-98

- [63] T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, Jun-ichi Tokuno, Shin-ichiro Yoshida and M Sano, Science, 288 (2000) 2031-2033
- [64] T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J. Tokuno, S. Yoshida and M. Sano, J. Electrochem. Soc., 147 (8) (2000) 2888-2892
- [65] T. Hibino, A. Hashimoto, M. Yano, M. Suzuki, S. Yoshida and M. Sano, J. Electrochem. Soc., 149 (2) (2002) A133-A136
- [66] T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J. Tokuno, S. Yoshida and M. Sano, J. Electrochem. Soc., 148 (6) (2001) A544-A549
- [67] B. Zhu, J. Power Sources, 93 (2001) 82-86
- [68] B. Zhu, X.T. Yang, J. Xu, Z.G. Zhu, S.J. Ji, M.T. Sun and J.C. Sun, J Power Sources, 118 (2003) 47-53
- [69] S. Zha, J. Cheng, Q. Fu and G. Meng, Materials Chemistry And Psysics, 77 (2002) 594-597
- [70] M. Sahibzada, B.C.H. Steele, K. Hellgardt, D. Barth, A. Effendi, D. Mantzavinos, I.S. Metcalfe



