



Πολυτεχνείο Κρήτης
Σχολή Μηχανικών Παραγωγής & Διοίκησης
Τομέας Επιστημών

Τίτλος Διπλωματικής Εργασίας :

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΚΥΨΕΛΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ
ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΠΡΩΤΟΝΙΑΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ**

**OPERATIONAL CHARACTERISTICS OF PROTON-CONDUCTING
SOLID OXIDE FUEL CELLS**

υπό τον
Θωμά Χλέτσο

Επιβλέπων Καθηγητής:
Μιχαήλ Κονσολάκης

Χανιά, Φεβρουάριος 2016

Πίνακας Περιεχομένων:

Περιεχόμενα:

Πίνακας Περιεχομένων.....	2
Περίληψη.....	4
Abstract.....	5
1. Εισαγωγή.....	6
1.1 Ιστορική αναδρομή.....	6
1.1.1 Η εξέλιξη του καυσίμου.....	6
1.1.2 Η έννοια του καυσίμου.....	10
1.1.2 Το υδρογόνο ως καύσιμο.....	11
1.2 Τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου.....	14
1.2.1 Υδρογόνο από ορυκτά καύσιμα.....	16
1.2.2 Παραγωγή υδρογόνου από τον άνθρακα/λιγνίτη.....	20
1.2.3 Αποθείωση-Δέσμευση και αποθήκευση του CO ₂ (Desulfurization- Carbon Capture & Storage, CCS).....	21
1.2.4 Παραγωγή υδρογόνου από την διάσπαση του νερού.....	22
1.2.4.1 Ηλεκτρόλυση του νερού.....	23
1.2.4.2 Φωτο-ηλεκτρόλυση (φωτόλυση).....	26
1.2.4.3 Θερμο-χημική διάσπαση του νερού (Θερμόλυση).....	28
1.2.4.4 Υδρογόνο από τη βιομάζα.....	29
1.3 Προοπτικές και εμπόδια για την παραγωγή υδρογόνου.....	33
Βιβλιογραφία.....	35
2. Κυψέλες Καυσίμου (Fuel Cells).....	38
2.1 Αρχή λειτουργίας.....	38
2.2 Θερμοδυναμική ανάλυση.....	42
2.3 Τύποι κυψελών καυσίμου.....	49
2.3.1 Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC).....	49
2.3.2 Κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC).....	54

2.3.3 Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC).....	60
2.3.4 Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (Alkaline Fuel Cell, AFC).....	65
2.3.5 Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC).....	55
2.4 Η εξέλιξη της αγοράς των κυψελών καυσίμου.....	74
Βιβλιογραφία.....	76
 3. Κυψέλες Καυσίμου Κεραμικού Οξειδίου Πρωτονιακής Αγωγιμότητας (H-SOFC).....	80
3.1 Εισαγωγή.....	80
3.2 Αρχές λειτουργίας των HTPC.....	85
3.3 Χρήση των HTPCs ως ηλεκτρολύτες και τρόποι συνδυασμού της υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας με την καλή χημική σταθερότητα.....	95
3.4 IT-SOFCs με HTPCs ως Ηλεκτρολύτες.....	108
3.5 Τα ηλεκτρόδια και η εφαρμογή τους σε κυψέλες καυσίμου H-SOFC.....	114
3.6 Παρούσα απόδοση και μελλοντικές κατευθύνσεις των H ⁺ -SOFCs.....	126
Βιβλιογραφία.....	128
 4. Πειραματικό Μέρος.....	137
4.1 Εισαγωγή.....	137
4.2 Υλικά.....	137
4.3 Πειραματική διάταξη.....	140
4.4 Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας διπλού θαλάμου (ProboStat™)-κυψέλη καυσίμου.....	141
4.5 Ηλεκτροχημικές μετρήσεις και τεχνικές χαρακτηρισμού.....	144
Βιβλιογραφία.....	145
 5. Πειραματικά Αποτελέσματα.....	146
5.1 Ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου.....	146
5.2 Ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων αιθανόλης/H ₂ O.....	160
 6. Συμπεράσματα – Προτάσεις.....	167
Βιβλιογραφία.....	170

Περίληψη

Στο πλαίσιο των προσπάθειών κλιμάκωσης και ταχείας εμπορευματοποίησης των κυψελών καυσίμου, η παρούσα Διπλωματική Εργασία καινοτομεί και θέτει νέες προκλήσεις, οι οποίες σχετίζονται με τη διερεύνηση της δυνατότητας απευθείας τροφοδοσίας ανώτερων υδρογονανθράκων σε κυψέλες καυσίμου SOFCs αγωγών πρωτονίων. Σκοπός της Διπλωματικής Εργασίας, είναι η σύνθεση και ο ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός αποδοτικών υλικών και η μετέπειτα αξιολόγησή τους, ως ανοδικά ηλεκτρόδια σε κυψέλες καυσίμου αγωγών πρωτονίων με τροφοδοσία H_2 ή υδρογονανθράκων (βιο-αιθανόλη). Ο καταλύτης Co/CeO_2 χρησιμοποιήθηκε ως ανοδικό ηλεκτρόδιο σε εφαρμογές κυψελών καυσίμου αγωγών πρωτονίων, κατά την τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου και αιθανόλης/ H_2O σε κυψέλη του τύπου $Co-CeO_2/BZY/Ag$. Οι επιτευχθείσες πυκνότητες ισχύος που προέκυψαν από τα συγκεκριμένα ηλεκτροχημικά πειράματα, ήταν σχετικά χαμηλές, γεγονός που αποδίδεται, κατά κύριο λόγο, στο μεγάλο πάχος του στερεού ηλεκτρολύτη (περίπου 1 mm), καθώς επίσης και σε ορισμένα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά της κυψέλης καυσίμου (ηλεκτρόδια, εναπόθεση των ηλεκτροδίων, συλλέκτες ρεύματος κτλ). Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι παρουσία καθαρού H_2 , οι τιμές της συνολικής αντίστασης (R_{ohmic}) και της αντίστασης του ηλεκτροδίου (R_{EL}), ήταν υψηλές, παρ' όλο που βελτιώνονταν σημαντικά με αύξηση της θερμοκρασίας και της μερικής πίεσης του υδρογόνου. Επιπροσθέτως, τα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, έδειξαν δύο συνεισφορές, μία σε υψηλές συχνότητες, η οποία αποδίδεται στις αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου και μία δεύτερη, σε χαμηλές συχνότητες, που αποδίδεται κυρίως σε φαινόμενα διάχυσης στα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου. Όσον αφορά την περίπτωση των μιγμάτων αιθανόλης/ H_2O , τα ηλεκτροκαταλυτικά πειράματα έδειξαν ότι οι ρυθμοί σχηματισμού υδρογόνου των ηλεκτροδίων Co/CeO_2 ήταν ικανοποιητικοί και η ηλεκτροχημική απόδοση στα πειράματα κυψέλης καυσίμου, ήταν υψηλότεροι, σε σχέση με τους αντίστοιχους που προέκυψαν κατά την τροφοδοσία μιγμάτων H_2 . Να σημειωθεί, ωστόσο, ότι η ηλεκτροχημική συμπεριφορά δεν ήταν επαρκώς ικανοποιητική. Περαιτέρω βελτιώσεις στη σύνθεση και την εναπόθεσή των ηλεκτροδίων στην επιφάνεια του στερεού ηλεκτρολύτη, είναι δυνατό να συμβάλλουν σε αύξηση της παραγόμενης πυκνότητας ισχύος σε επίπεδα πολύ κοντά στα αντίστοιχα των κυψελών καυσίμου SOFC αγωγών ιόντων οξυγόνου (O^{2-}) της τρέχουσας τεχνολογίας αιχμής.

Abstract

Toward the direction of fuel cells scale up and commercialization, the innovative character of the present thesis is based on the synthesis, characterization and evaluation of novel and efficient materials, to be employed as anodic electrodes/catalysts in internal reforming proton conducting SOFCs, fed with hydrogen or bio-ethanol. The Co/CeO₂ catalyst was employed as anodic electrode in proton conducting SOFCs (Co-CeO₂/BZY/Ag) fed with H₂ and ethanol/H₂O mixtures. The achieved power densities were relatively low, which is attributed mainly to the high thickness of the solid electrolyte (about 1 mm), as well as to various cell fabrication characteristics related to electrode's adherence on solid electrolyte, current collectors, etc. Furthermore, it was observed that in the presence of pure H₂, the ohmic (R_{ohmic}) and the electrode (R_{EL}) resistances were high, although were significantly improved by increasing the cell temperature and the feed hydrogen concentration. In addition, the AC impedance spectra showed two contributions, one at high frequencies, which is attributed to charge transfer reactions and a second one at low frequencies, which was associated to diffusion processes taking place at the anodic and cathodic electrodes. When ethanol/H₂O mixtures were used as feedstock, the electro-catalytic results showed that the hydrogen formation rates and the achieved electrochemical performance were comparable to those obtained under pure hydrogen feed. However, the electrochemical behavior of Co/CeO₂ as anodic electrode in internal reforming proton conducting SOFCs was not sufficient. Certainly, by elaborating further improvements in cell fabrication (synthesis and deposition of electrodes), it will be possible to obtain higher power densities at levels close to those achieved in the current state of the art oxygen ion conducting (O²⁻) SOFCs.

1. Εισαγωγή

1.1 Ιστορική αναδρομή

1.1.1 Η εξέλιξη του καυσίμου

Από την αρχαιότητα μέχρι σήμερα η εξέλιξη της ανθρωπότητας ήταν πάντα συνδεδεμένη με τη χρήση της ενέργειας. Ο άνθρωπος πριν από 500.000 χρόνια ξεκίνησε να χρησιμοποιεί την φωτιά για κάποιες βασικές ανάγκες του, όπως μαγείρεμα, θέρμανση αλλά και φώς για τις σπηλιές όπου κατοικούσε. Με το πέρασμα από τη νομαδική ζωή στην αγροτική, ο άνθρωπος εκμεταλλεύτηκε ουσιαστικά για πρώτη φορά την ηλιακή ενέργεια για να την μετατρέψει σε τροφή. Οι μεγάλοι αρχαίοι πολιτισμοί, ήτοι ο Κινεζικός, ο Αιγυπτιακός και ο Ελληνικός, μετά το 5000 π.Χ. εκμεταλλεύονταν την αιολική ενέργεια για την κίνηση των πλοίων τους καθώς και την δύναμη του νερού για την κίνηση νερόμυλων για την άλεση δημητριακών και την παροχή πόσιμου νερού στους οικισμούς τους. Η σημαντικότερη πηγή ενέργειας σε αυτή την περίοδο, ήταν ασφαλώς η ανθρώπινη μυϊκή δύναμη καθώς και η χρήση των ζώων.

Η χρήση του άνθρακα αναφέρεται ήδη από το 3000 π.Χ. στην Κίνα, ενώ στην Αγγλία χρησιμοποιούνταν για μαγείρεμα από το 100 μ.Χ. . Εκτεταμένη εξόρυξη άνθρακα ξεκίνησε στα μέσα του 17^{ου} αιώνα με την Αγγλία να έχει πρωταγωνιστικό ρόλο. Με τη χρήση του άνθρακα ως κυρίαρχο καύσιμο ξεκίνησαν και τα πρώτα σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα καθώς τεράστιες δασικές εκτάσεις στην βόρεια Ευρώπη και ιδιαίτερα στην Αγγλία μετατράπηκαν σε κώκ προκειμένου να καλύψουν τις ανάγκες σε ενέργεια.

Με την ανακάλυψη της ατμομηχανής τον 18^ο αιώνα και τη σταδιακή χρήση της από την άντληση νερού έως τις μετακινήσεις (ατμόπλοια και τρένα), τη βιομηχανία και λίγο αργότερα το 1880 μ.Χ. την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ο άνθρακας αποτελούσε το κυρίαρχο καύσιμο της εποχής. Η ανακάλυψη και εξόρυξη κοιτασμάτων πετρελαίου στις αρχές του 20^{ου} αιώνα καθώς και η εφεύρεση μηχανών εσωτερικής καύσης βάζουν το πετρέλαιο δυναμικά στον ενεργειακό ανταγωνισμό, ενώ στα μέσα περίπου του 20^{ου} αιώνα ξεκινάει και η χρήση της πυρηνικής ενέργειας για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

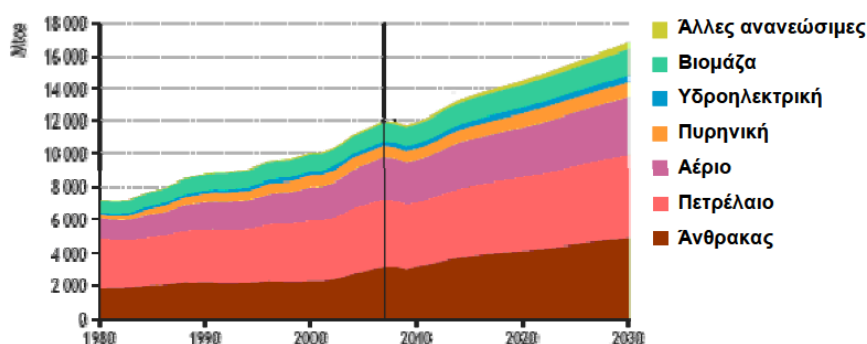
Η ενεργειακή (πετρελαϊκή) κρίση του 1970 οδήγησε σε αυξημένο ενδιαφέρον για τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και ώθησε την έρευνα στον τομέα της υδροηλεκτρικής, της ηλιακής, της αιολικής ενέργειας καθώς και σε άλλους τομείς όπως η γεωθερμία, κυματική ενέργεια κλπ. καθώς και την ανακάλυψη νέων τεχνολογιών και υλικών για την μεγιστοποίηση της απόδοσης και την μείωση των ρύπων από τα ορυκτά καύσιμα [1].

Μια από τις τεχνολογίες που ξεκίνησαν να ερευνούνται και να αναπτύσσονται την περίοδο αυτή είναι και οι κυψέλες καυσίμου (Fuel Cells). Η πρώτη κυψέλη καυσίμου κατασκευάστηκε από τον Sir William Grove το 1839, ενώ μετά τα μέσα του 20^{ου} αιώνα χρησιμοποιήθηκαν στη διαστημική τεχνολογία (πρόγραμμα Apollo, 1960) και σε σταθμούς βάσης παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Οι κυψέλες καυσίμου αποτελούν μία σημαντική τεχνολογική καινοτομία για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας με υψηλές αποδόσεις και ταυτόχρονα χαμηλές εκπομπές ρύπων στο περιβάλλον. Χαρακτηριστικά, ως προς τις αποδόσεις των κυψελών καυσίμου, αναφέρεται ότι επιτυγχάνονται συνολικές αποδόσεις της τάξεως του 70-80%, συμπεριλαμβανομένου της χρήσης της παραγόμενης θερμότητας, έναντι του 30-37% των συμβατικών τεχνολογιών εκμετάλλευσης των ορυκτών καυσίμων [2]. Ο τομέας των κυψελών καυσίμου είναι ένα δυναμικό πεδίο έρευνας το οποίο συνεχώς εξελίσσεται και μεγαλώνει. Η έρευνα στις μέρες μας στρέφεται τόσο σε νέους τομείς εφαρμογής των κυψελών καυσίμου, όπως είναι για παράδειγμα, η χρήση σε φορητές συσκευές (κινητά τηλέφωνα, Laptop κλπ), στις μεταφορές (αστική συγκοινωνία, αυτοκίνητα, κλπ.), σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και σε οικιακά συστήματα παραγωγής, όσο και σε νέα υλικά που θα μειώσουν το κόστος παραγωγής των κυψελών καυσίμου και θα αυξήσουν την απόδοση τους καθιστώντας έτσι την τεχνολογία αυτή ανταγωνιστική έναντι των υπολοίπων.

Ο 20^{ος} αιώνας χαρακτηρίζεται από αλματώδη αύξηση στην κατανάλωση και διανομή ενέργειας σε παγκόσμιο επίπεδο. Προβλήματα όπως η προστασία του περιβάλλοντος και η εξάντληση των ενεργειακών πόρων δεν απασχολούσε κανέναν [1]. Με το πέρασμα όμως στον 21^ο αιώνα και με τις συνέπειες πλέον στην κλιματική αλλαγή να είναι εμφανείς και οι ανάγκες για ενέργεια να αυξάνονται συνεχώς, ζητήματα όπως η ασφάλεια της ενεργειακής τροφοδοσίας, η μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου και η αειφόρος ανάπτυξη αποκτούν πρωταρχική σημασία.

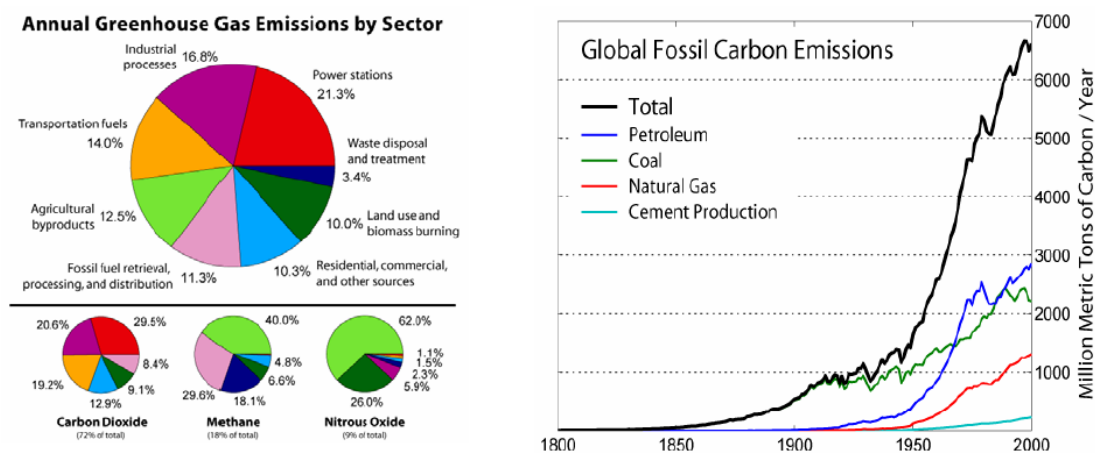
Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Ενέργειας (International Energy Agency, IEA), ο μέσος ετήσιος ρυθμός αύξησης της ενεργειακής ζήτησης για την περίοδο 2007-2030 θα είναι περίπου ίσος με 1,5%, προσεγγίζοντας τα 16,8 δισεκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου (tones of

oil equivalent, toe) που αντιστοιχεί σε μια συνολική αύξηση της τάξης του 40%. Αν και η αύξηση αυτή είναι μικρότερη σε σύγκριση με τα προηγούμενα έτη, λόγω της οικονομικής κρίσης του 2009, από το 2010 και έπειτα αναμένεται να έχει ανοδική πορεία, περίπου 2,5% για τα έτη 2010-2015. Η αυξημένη αυτή ζήτηση προβλέπεται ότι θα καλύπτεται κυρίως από τα ορυκτά καύσιμα (πετρέλαιο, άνθρακας και φυσικό αέριο) όπως φαίνεται και από το Σχήμα 1.1, με σχετικά μικρή συμμετοχή των υδροηλεκτρικών, της βιομάζας και των άλλων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Η χρήση των συμβατικών καυσίμων συνεπάγεται την εκπομπή τόσο αερίων του θερμοκηπίου (π.χ. CO₂) όσο και άλλων ρυπαντών, ενώ η μείωση των αποθεμάτων τους προβλέπεται ότι θα οδηγήσει σε σταδιακή αύξηση της τιμής τους [3].



Σχήμα 1.1 Παγκόσμια ενεργειακή ζήτηση ανά καύσιμο [3].

Όσον αφορά την επιβάρυνση του περιβάλλοντος, υπολογίζεται ότι τα τελευταία 200 χρόνια, η καύση των ορυκτών καυσίμων (fossil fuels), όπως είναι οι γαιάνθρακες και το πετρέλαιο, σε συνδυασμό με την αποψίλωση των δασών έχει προκαλέσει την αύξηση στην ατμόσφαιρα των συγκεντρώσεων των αερίων του θερμοκηπίου, τα οποία παγιδεύουν περίσσια θερμότητας εντός της γήινης ατμόσφαιρας. Τα αέρια του θερμοκηπίου εμποδίζουν τη θερμότητα να διαφύγει στο διάστημα, δρώντας με τον ίδιο τρόπο που δρουν τα γυάλινα πάνελ ενός θερμοκηπίου, ενώ οι συγκεντρώσεις τους έχουν αυξηθεί δραματικά τα τελευταία χρόνια. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες ανέβασαν τα επίπεδα των αερίων του θερμοκηπίου πρωτίστως αποδεσμεύοντας διοξείδιο του άνθρακα, καθώς και σημαντικών ποσοτήτων μεθανίου, οξειδίων του αζώτου και χλωροφθορανθράκων (CFC's) (Σχήμα 1.2) [4].



Σχήμα 1.2 Εκπεμπόμενες ποσότητες των αερίων του θερμοκηπίου [4].

Συμφώνα με την Διακυβερνητική Επιτροπή για την Αλλαγή του Κλίματος (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) του ΟΗΕ, που αποτελεί τον πλέον επίσημο επιστημονικό φορέα μελέτης των κλιματικών μεταβολών, η μέση θερμοκρασία του πλανήτη έχει αυξηθεί 0.6 ± 0.2 °C από τα τέλη του 19^{ου} αιώνα και η αύξηση αυτή οφείλεται σημαντικά στην ανθρωπίνη δραστηριότητα των τελευταίων 50 ετών. Ακόμη, από έρευνες της IPCC, η θερμοκρασία της Γης ενδέχεται να αυξηθεί κατά 1.4 - 5.8 °C εντός της χρονικής περιόδου 1990 και 2100. Κάτι τέτοιο βέβαια θα είχε ως συνέπεια την αύξηση της στάθμης των θαλασσών, τη δημιουργία ακραίων καιρικών φαινομένων όπως πλημμύρες, τυφώνες, την εξαφάνιση βιολογικών ειδών και άλλων ανυπολόγιστων καταστροφών [4].

Από τα παραπάνω γίνεται κατανοητό πως, η ανάγκη για ένα καθαρότερο περιβάλλον σε συνδυασμό με τις προσπάθειες που καταβάλλονται σε παγκόσμιο επίπεδο για μείωση των εκπομπών CO₂ και η συνεχιζόμενη αύξηση των τιμών του πετρελαίου καθιστούν επιτακτική την ανάγκη για μεταστροφή προς εναλλακτικά συστήματα μετατροπής ενέργειας. Θεωρείται συνεπώς απαραίτητη μια ρεαλιστική λύση που θα έχει ως απώτερο στόχο ένα καθαρότερο ενεργειακό σύστημα. Λαμβάνοντας υπόψη την προστασία του περιβάλλοντος, την ασφάλεια του ενεργειακού εφοδιασμού και την ορθολογική χρήση των υφιστάμενων ορυκτών πηγών ενέργειας, που στο σύνολο τους προωθούν την ανάπτυξη των κοινωνιών, η ιδέα της εποχής της “οικονομίας του υδρογόνου” ξεπερνά τα όρια των επιστημόνων και των μηχανικών και αγγίζει τόσο τους πολιτικούς όσο και τους επενδυτές. Το ενδιαφέρον για το υδρογόνο, το απλούστερο και πιο άφθονο στοιχείο στον πλανήτη, ενισχύεται με την ανάπτυξη των κυψελών καυσίμου – τον πιθανό διάδοχο των σημερινών διατάξεων μετατροπής/αποθήκευσης ενέργειας σε φορητά,

ηλεκτρονικά συστήματα, σε μονάδες παραγωγής ενέργειας και στις μηχανές εσωτερικής καύσης [5].

1.1.2 Η έννοια του καυσίμου

Ως καύσιμα θεωρούνται οι ουσίες εκείνες που ενώνονται (ή πιο ορθά καίγονται με εξώθερμη αντίδραση) με το οξυγόνο παράγοντας θερμότητα. Τα καύσιμα χρησιμοποιούνται σε μια πληθώρα τεχνικών εφαρμογών για την παραγωγή ενέργειας (θερμότητας).

Ένα μεγάλο πλήθος ενώσεων φυσικής ή τεχνητής προέλευσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καύσιμα, αλλά μόνο ένας περιορισμένος αριθμός από αυτές έχουν πρακτική αξία από τεχνική άποψη για παραγωγή ενέργειας. Το κριτήριο για να χαρακτηριστεί μια ουσία καύσιμο, τουλάχιστον από τεχνική άποψη, είναι η παραγόμενη θερμότητα από την καύση της να είναι τεχνικά εκμεταλλεύσιμη, να μπορεί δηλαδή να μετατραπεί σε μηχανικό έργο στις (θερμικές) μηχανές. Με την ανάπτυξη της πυρηνικής φυσικής και συνακόλουθα της πυρηνικής τεχνολογίας, η έννοια των καυσίμων διευρύνθηκε περιλαμβάνοντας και εκείνες τις ουσίες για τις οποίες η παραγόμενη θερμότητα δεν προέρχεται από καύση, αλλά από πυρηνικές αντιδράσεις, δηλαδή διεργασίες που γίνονται σε ατομικό επίπεδο στους πυρήνες των μορίων των ουσιών αυτών. Έτσι ως καύσιμα μπορούν να θεωρηθούν εκείνες οι ουσίες που απελευθερώνουν ενέργεια κατά μια συμβατική ή πυρηνική αντίδραση και η ενέργεια αυτή είναι εκμεταλλεύσιμη, μπορεί δηλαδή να μετατραπεί σε μηχανικό έργο από θερμικές μηχανές.

Το πιο διαδεδομένο καύσιμο, αλλά και το πρώτο που χρησιμοποιήθηκε από τον άνθρωπο είναι η βιομάζα. Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα καύσιμα σήμερα, είναι τα προϊόντα της απόσταξης του αργού πετρελαίου, δηλαδή το πετρέλαιο, η βενζίνη, ή κηροζίνη κλπ. Τα καύσιμα μπορούν να ταξινομηθούν με πολλούς τρόπους. Μια πρώτη διάκριση είναι σε Φυσικά καύσιμα και Τεχνητά καύσιμα.

➤ Φυσικά καύσιμα θεωρούνται όσα μπορούν να χρησιμοποιηθούν απευθείας από τη φύση. Σε αυτό τον τύπο ανήκουν: οι λιθάνθρακες, το ακατέργαστο πετρέλαιο ή νάφθα, το μεθάνιο, κλπ.

➤ Ενώ ως τεχνικά καύσιμα θεωρούνται όσα μπορούν να χρησιμοποιηθούν κατόπιν επεξεργασίας όπως είναι: το κώκ, το πετρέλαιο ντίζελ, η βενζίνη, το φωταέριο, κλπ.

Μια άλλη διάκριση γίνεται ανάλογα με τη χημική κατάσταση των καυσίμων σε στερεά, υγρά και αέρια καύσιμα.

- Στερεά καύσιμα είναι ο λιγνίτης, ο λιθάνθρακας, το κώκ, κλπ.
- Υγρά καύσιμα είναι το φωτιστικό πετρέλαιο, το πετρέλαιο ντίζελ, το μαζούτ, η βενζίνη, κλπ.
- Αέρια καύσιμα είναι το υγραέριο, το φυσικό αέριο, κλπ.

Όλα τα παραπάνω καύσιμα χρησιμοποιούνται στη παραγωγή θερμότητας σε διαφόρους τύπους θερμικών μηχανών και χαρακτηρίζονται ως συμβατά καύσιμα σε αντίθεση με τα πυρηνικά καύσιμα όπως π.χ. το ουράνιο που χρησιμοποιείται στην πυρηνική τεχνολογία.

Κάθε καύσιμο ανάλογα με την χημική του σύσταση, παρουσιάζει διαφορετική θερμογόνο δύναμη. Ως θερμογόνο δύναμη καυσίμου ορίζεται το ποσό θερμότητας που παράγεται από την τέλεια καύση 1Kg του καυσίμου αυτού. Συμβολίζεται με το γράμμα H και διακρίνεται σε ανώτερη (H_a) και κατώτερη (H_κ) θερμογόνο δύναμη [6].

- Όταν στα προϊόντα καύσης το νερό βρίσκεται σε υγρή κατάσταση, δεν έχει απορροφήσει δηλαδή ενέργεια, η θερμογόνος δύναμη ονομάζεται ανωτέρα.
- Όταν στα προϊόντα καύσης το νερό βρίσκεται σε αέρια κατάσταση (υδρατμοί), το νερό έχει απορροφήσει ενέργεια και η θερμογόνος δύναμη, που έχει κατά συνέπεια μικρότερη τιμή από της ανωτέρας, ονομάζεται κατωτέρα θερμογόνος δύναμη.

Δεδομένου ότι οι μηχανές εσωτερικής καύσης αποβάλλουν το νερό με τη μορφή ατμού στα καυσαέρια, η τιμή της κατώτερης θερμογόνου δύναμης είναι η κατάλληλη για αναφορά κατά τη σύγκριση καυσίμων [7]. Η διαφορά μεταξύ Ανώτερης και Κατώτερης θερμογόνου δύναμης εξαρτάται από την περιεκτικότητα του καυσίμου σε υδρογόνο [8].

Τέλος η θερμαντική ικανότητα καυσίμου μετρείται σε παραγόμενες θερμίδες kcal, ή BTU ανά μονάδα βάρους καυσίμου, όπου οι μονάδες και η σχέση αυτών είναι: 1 kcal/kg = 1,8 BTU/lb και προσδιορίζεται εργαστηριακά με ειδικά όργανα, τα θερμιδόμετρα, που υφίστανται αντίστοιχα για στερεά, υγρά και αέρια καύσιμα [6].

1.1.3 Το υδρογόνο ως καύσιμο

Το υδρογόνο είναι το αμέταλλο στοιχείο με χημικό σύμβολο (H) και ατομικό αριθμό 1. Είναι το ελαφρύτερο στοιχείο του περιοδικού πίνακα και στις συνηθισμένες συνθήκες, δηλαδή σε θερμοκρασία 25°C και υπό πίεση 1atm, το (χημικά καθαρό) υδρογόνο είναι ένα άχρωμο, άοσμο, άγευστο, μη τοξικό και πολύ εύφλεκτο διατομικό αέριο, με χημικό τύπο H₂. Παράχθηκε για

πρώτη φορά τεχνητά στις αρχές του 16^{ου} αιώνα, με ανάμειξη μετάλλων και ισχυρών οξέων. Ωστόσο πρώτος ο *Henry Cavendish* αναγνώρισε, τη χρονική περίοδο 1766-1781, ότι το αέριο υδρογόνο είναι μια διακριτή χημική ουσία και ότι παρήγαγε νερό όταν καίγονταν, δίνοντας του το όνομα «εύφλεκτος αέρας». Το 1783, Ο *Antoine Laurent Lavoisier* ονόμασε το αέριο αυτό «υδρογόνο», συνενώνοντας τις ελληνικές λέξεις «ύδωρ» και «γεννώ», όταν μαζί με τον *Pierre-Simon Laplace* διαπίστωσαν και αυτοί με τη σειρά τους, μετά τον *Henry Cavendish*, πως το υδρογόνο καίγεται σχηματίζοντας νερό [9].

Το υδρογόνο, είναι το πιο άφθονο χημικό στοιχείο στο σύμπαν, του οποίου αποτελεί πάνω από το 75% της μάζας του και πάνω από το 90% του συνολικού αριθμού των ατόμων, αν και η περισσότερη μάζα του σύμπαντος δεν βρίσκεται με τη μορφή της ύλης τύπου χημικών στοιχείων, αλλά όπως υποστηρίζεται βρίσκεται σε μη ανιχνευμένες ακόμη μορφές μάζας, όπως η σκοτεινή ύλη και η σκοτεινή ενέργεια [10]. Στη Γη, στις συνηθισμένες συνθήκες, το στοιχειακό υδρογόνο βρίσκεται στη μορφή του διατομικού αερίου (διυδρογόνου, H_2). Ωστόσο, το υδρογόνο είναι πολύ σπάνιο στην ατμόσφαιρα της Γης (με συγκέντρωση περίπου 1 ppm v/v) επειδή το μικρό του βάρος επιτρέπει τη διαφυγή του από τη γήινη βαρύτητα προς το διάστημα πιο εύκολα σε σύγκριση με τα βαρύτερα αέρια. Είναι το τρίτο πιο άφθονο χημικό στοιχείο στην επιφάνεια της Γης και το περισσότερο συναντάται με τη μορφή του νερού καθώς και με τη μορφή υδρογονανθράκων [11,12].

Το υδρογόνο δεν είναι πηγή ενέργειας αλλά ένας υψηλής ποιότητας δευτερεύον ενεργειακός φορέας, αφού δεν υπάρχει ελεύθερο στη φύση και απαιτείται ενέργεια για την παραγωγή του. Συνεπώς θα είναι τόσο καθαρό όσο και η μέθοδος που εφαρμόστηκε για την παραγωγή του [5]. Έχει το υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα βάρους από οποιοδήποτε άλλο γνωστό καύσιμο, 120,7 kJ/gr και περίπου τρεις φορές μεγαλύτερο από αυτό της συμβατικής βενζίνης. Όταν καίγεται με οξυγόνο, παράγει μόνο νερό και θερμότητα ενώ με τον ατμοσφαιρικό αέρα, ο οποίος αποτελείται αερίου από 79% άζωτο, παράγονται επίσης οξείδια του αζώτου σε πολύ μικρές ποσότητες. Ακόμη μπορεί να συμβάλει στη μείωση του ρυθμού κατανάλωσης των πεπερασμένων ορυκτών καυσίμων. Είναι το ίδιο ακίνδυνο όσο η βενζίνη, το πετρέλαιο diesel ή το φυσικό αέριο. Το υδρογόνο μάλιστα είναι το λιγότερο εύφλεκτο απουσία αέρα με θερμοκρασία αυτανάφλεξης τους 585 °C [13].

Σήμερα, σχεδόν όλη η ποσότητα υδρογόνου που χρησιμοποιείται στην χημική βιομηχανία, παράγεται με κατάλληλη επεξεργασία καυσίμων υδρογονανθράκων. Το επικρατέστερο καύσιμο προς επεξεργασία είναι το φυσικό αέριο το οποίο είναι σχετικά καθαρό καύσιμο απαλλαγμένο

από προσμίξεις που μπορούν να δημιουργήσουν ρύπους και για το οποίο υφίσταται η απαραίτητη υποδομή [13]. Σύμφωνα με το Υπουργείο Ενέργειας των ΗΠΑ, η παγκόσμια ετήσια παραγωγική ικανότητα του H_2 προσεγγίζει σήμερα τα 400 δισεκατομμύρια m^3 . Η ποσότητα αυτή ισοδυναμεί με 360 εκατομμύρια τόνους ισοδύναμου πετρελαίου, ή με το 10% της παγκόσμια παραγωγής πετρελαίου το 1999. Το μεγαλύτερο μέρος αυτής της ποσότητας υδρογόνου παράγεται στις πετροχημικές βιομηχανίες, χρησιμοποιώντας κυρίως υδρατμούς για την αναμόρφωση του φυσικού αερίου. Το υδρογόνο καταναλώνεται συνήθως επιτόπου και δεν πωλείται στην αγορά. Χρησιμοποιείται κυρίως ως πρώτη ύλη για τον εξευγενισμό του πετρελαίου (π.χ. υδρογονοαποθείωση) και για την παρασκευή λιπασμάτων, πλαστικών, διαλυτών και άλλων βιομηχανικών προϊόντων. Μόνο το 5% του υδρογόνου μπορεί να χαρακτηριστεί ως "εμπορικό προϊόν" και να μεταφερθεί αλλού σε υγρή ή σε αέρια μορφή [14].

Η μεταφορά και η αποθήκευση του είναι ακριβή και δύσκολη και αποτελεί το κυριότερο μειονέκτημα για τη χρήση του λόγω της χαμηλής ογκομετρικής πυκνότητας (η πυκνότητα της βενζίνης είναι 0,7 kg/L, ενώ του H_2 είναι 0,03, 0,06 και 0,07 kg/L στις 350 atm, 700 atm και υγροποιημένο (20 K), αντίστοιχα). Καθώς είναι ιδιαίτερα εύφλεκτο λόγω της ταχείας διάχυσης του στην ατμόσφαιρα, θεωρείται ένα επικίνδυνο αέριο σε κλειστούς χώρους, αλλά είναι ασφαλές σε ανοικτούς- υπαίθριους χώρους. Η έρευνα για νέα μέσα αποθήκευσης και η θέσπιση όρων και κανόνων ασφαλείας για τη χρήση του αναμένεται ότι θα συμβάλλουν στο άμεσο μέλλον στην αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων [5].

Το υδρογόνο πέρα από μια χρήσιμη "πρώτη ύλη" για τις ποικίλες βιομηχανικές δραστηριότητες αποτελεί ένα σημαντικό καύσιμο που επαρκεί να τροφοδοτήσει το σύνολο των δραστηριοτήτων της κοινωνίας, από τις ανάγκες για ηλεκτρικό στα σπίτια, στις επιχειρήσεις, στη βιομηχανία καθώς και ως καύσιμο στις μεταφορές. Θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως το «καύσιμο του μέλλοντος». Η ευελιξία του οφείλεται στο γεγονός ότι μπορεί να παραχθεί από μια ποικιλία ορυκτών και ανανεώσιμων πόρων, επιτρέποντας την ανάλογη, κάθε φορά, ανάπτυξη υποδομών. Η ανάπτυξη της «οικονομίας του υδρογόνου», δηλαδή μιας οικονομίας που θα βασίζεται στη χρήση του υδρογόνου για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών, θα μπορούσε αρχικά να στηρίζεται στην παραγωγή του καυσίμου από τα υπάρχοντα ορυκτά καύσιμα (πετρέλαιο, άνθρακας) και σε επόμενα στάδια από ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Ο μακροπρόθεσμος στόχος είναι η απεξάρτηση, όσο το δυνατόν περισσότερο, της παγκόσμιας αγοράς από τα ορυκτά καύσιμα και η ανάπτυξη τεχνολογιών μετατροπής ενέργειας φιλικών προς το περιβάλλον. Η επίτευξη αυτού του στόχου απαιτεί σημαντικές βελτιώσεις όσον αφορά στις διαδικασίες

παραγωγής, αποθήκευσης και μεταφοράς του υδρογόνου αλλά και στις τεχνολογίες χρήσης του [15].

1.2 Τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου

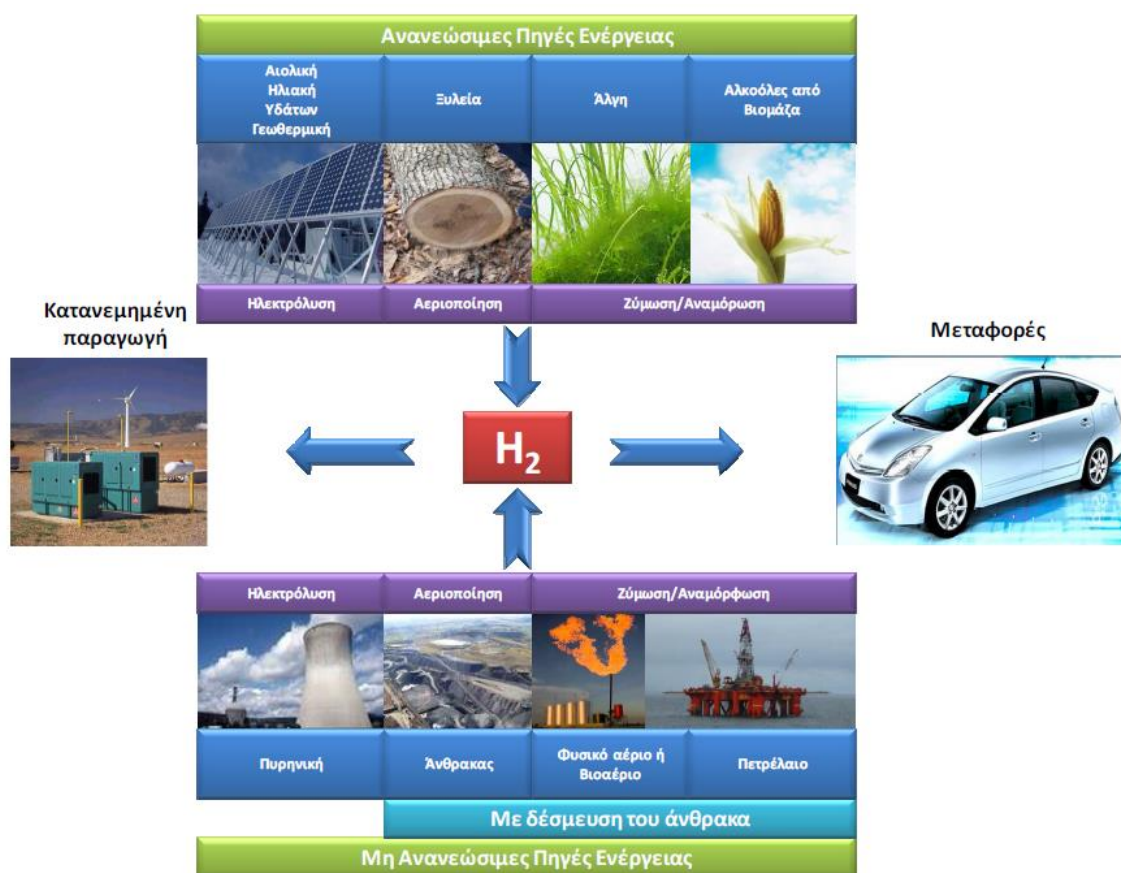
Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από μία ποικιλία ευρέως διαθέσιμων πρώτων υλών συμπεριλαμβανομένων των διάφορων ορυκτών καυσίμων και των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, με χρήση διαφορετικών τεχνολογιών ανά περίπτωση:

- ορυκτά καύσιμα (αναμόρφωση του φυσικού αερίου, αεριοποίηση άνθρακα)
- ανανεώσιμη και πυρηνική ενέργεια (διεργασίες αξιοποίησης της βιομάζας, φωτο-ηλεκτρόλυση, βιολογική παραγωγή, διάσπαση του νερού σε υψηλή θερμοκρασία) και
- ηλεκτρική ενέργεια (ηλεκτρόλυση του νερού) [16].

Κάθε μία από τις παραπάνω τεχνολογίες βρίσκεται σε ένα διαφορετικό στάδιο ανάπτυξης και αντιμετωπίζει διαφορετικές τεχνικοοικονομικές προκλήσεις. Οι παράγοντες που δύναται να επηρεάσουν την απόφαση για την βέλτιστη επιλογή τεχνολογίας για παραγωγή υδρογόνου είναι:

- Η διαθεσιμότητα των πρώτων υλών
- Η ωριμότητα της τεχνολογίας
- Οι εφαρμογές και η ζήτηση της αγοράς
- Ο τρόπος διαχείρισης και το κόστος

Μια επισκόπηση των διαφόρων πρώτων υλών και των τεχνολογιών που σχετίζονται με την παραγωγή υδρογόνου παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.3 [17].



Σχήμα 1.3 Πρώτες ύλες και εναλλακτικές διεργασίες παραγωγής H_2 [17].

Στην αγορά είναι ήδη διαθέσιμες διάφορες τεχνολογίες για τη βιομηχανική παραγωγή του υδρογόνου. Η πρώτη εμπορική τεχνολογία, που χρονολογείται στις αρχές του 1920, είναι η ηλεκτρόλυση του νερού [5]. Η βιομηχανική παραγωγή του υδρογόνου άρχισε να μετατοπίζεται προς την χρήση του φυσικού αερίου την δεκαετία του 1960 και έως σήμερα, η αναμόρφωση του φυσικού αερίου (μεθάνιο) με ατμό και η ηλεκτρόλυση του (αξιοποιώντας ταυτόχρονα και το ηλεκτρικό δίκτυο), αποτελεί την κυριότερη πρώτη ύλη για την παραγωγή υδρογόνου. Μέθοδοι όπως η αναμόρφωση της αιθανόλης και της μεθανόλης σε μικρή κλίμακα, βρίσκονται ακόμη στα στάδια της έρευνας και της αξιολόγησης [17].

Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υδρογόνου είναι οι εξής:

- Αεριοποίηση του άνθρακα (με προαιρετική συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και δέσμευση του άνθρακα)
- Αναμόρφωση του φυσικού αερίου με ατμό (με προαιρετική τη δέσμευση και αποθήκευση του διοξειδίου του άνθρακα)
- Αεριοποίηση της βιομάζας

- Πυρηνικές διεργασίες (θερμοχημική διεργασία Θείου-Ιωδίου υψηλών θερμοκρασιών, συμβατική ηλεκτρόλυση του νερού και ηλεκτρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες)
- Ηλεκτρόλυση του νερού με τη χρήση ηλιακής ή αιολικής ενέργειας (με προαιρετική την συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας)

Εάν το H_2 παράγεται από ανανεώσιμη και πυρηνική ενέργεια ή από το φυσικό αέριο και τον άνθρακα με δέσμευση και αποθήκευση του CO_2 (Carbon Capture & Storage, CCS), τότε το ανθρακικό αποτύπωμα σε μεγάλο ποσοστό είναι ουδέτερο. Ενώ εάν το H_2 παράγεται από την ηλεκτρόλυση του νερού, δημιουργούνται εκπομπές από τις αντίστοιχες διεργασίες παραγωγής της απαιτούμενης ηλεκτρικής ενέργειας. Η παραγωγή του H_2 σήμερα στηρίζεται κατά ένα μεγάλο μέρος στα ορυκτά καύσιμα χωρίς CCS (48% από το φυσικό αέριο, 30% από τα απαέρια πετροχημικών/χημικών διεργασιών, 18% από τον άνθρακα και το υπόλοιπο από την ηλεκτρόλυση). Εντούτοις, η χρήση του H_2 για ενεργειακές εφαρμογές απαιτεί αποδοτικότερες χαμηλού κόστους διεργασίες, με ουσιαστικά μηδενικές εκπομπές CO_2 .

Ανάλογα με την κλίμακα εφαρμογής, οι διεργασίες παραγωγής υδρογόνου χωρίζονται σε κατανεμημένες και κεντροποιημένες. Στις κατανεμημένες η παραγωγή του υδρογόνου γίνεται σε μικρές εγκαταστάσεις η παραγωγική ικανότητα των οποίων κυμαίνεται από 100 έως 1500 Kg ανά ημέρα, ενώ στις κεντροποιημένες η παραγωγή γίνεται σε μεγάλες εγκαταστάσεις των οποίων η δυναμικότητα προσεγγίζει τα 50000 Kg ανά ημέρα. Η αποκεντρωμένη (κατανεμημένη) παραγωγή είναι η καλύτερη επιλογή για την ενίσχυση της αγοράς δεδομένου ότι ελαχιστοποιεί τις ανάγκες για την εγκατάσταση υποδομών διανομής, αφού τόσο η μεταφορά όσο και η αποθήκευση του υδρογόνου με τα σημερινά δεδομένα θεωρείται οικονομικά ασύμφορη. Όμως είναι λιγότερο αποδοτική από τη μεγάλης κλίμακας κεντροποιημένη παραγωγή και καθιστά τις τεχνικές CCS μη εφαρμόσιμες στην πράξη [17].

Παρακάτω γίνεται μια συνοπτική παρουσίαση των μεθόδων παραγωγής υδρογόνου ανάλογα με την "πρώτη ύλη" που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του.

1.2.1 Υδρογόνο από ορυκτά καύσιμα

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από την πλειοψηφία των ορυκτών καυσίμων (π.χ. κάρβουνο, πετρέλαιο, φυσικό αέριο) με διαφορετικές και πολύπλοκες διαδικασίες παραγωγής για κάθε καύσιμο. Από τη διεργασία των ορυκτών καυσίμων παράγεται ως υποπροϊόν το CO_2 και προκειμένου να εξασφαλιστούν μηδενικές εκπομπές ρύπων θα πρέπει το παραγόμενο CO_2 να συλλέγεται και να αποθηκεύεται [17]. Ακόμη, τα περισσότερα ορυκτά καύσιμα περιέχουν κάποια

ποσότητα θείου, η οποία δηλητηριάζει τους καταλύτες επεξεργασίας καυσίμων και η απομάκρυνση του αποτελεί μια από τις μεγαλύτερες προκλήσεις στην αναμόρφωση του καυσίμου [18].

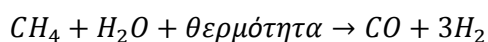
Υπάρχουν τρεις κύριες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή υδρογόνου από υδρογονάνθρακες:

- Η αναμόρφωση μεθανίου με ατμό (Steam Methane Reforming, SMR)
- Η μερική οξείδωση (Partial Oxidation, POX) και
- Η αυτόθερμη αναμόρφωση (Autothermal Reforming, ATR)

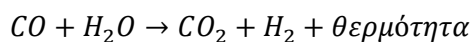
Το φυσικό αέριο αποτελεί μια ιδανική λύση από οικονομική άποψη για την παραγωγή υδρογόνου, σε σύγκριση με τα άλλα ορυκτά καύσιμα, καθώς είναι ευρέως διαθέσιμο, είναι εύκολο να διαχειριστεί και έχει υψηλή αναλογία υδρογόνου-άνθρακα, η οποία ελαχιστοποιεί το σχηματισμό CO₂ ως παραπροϊόν. Παρακάτω γίνεται μια σύντομη περιγραφή των τριών αυτών τεχνικών με χρήση φυσικού αερίου ως πρώτη ύλη [17,18].

Αναμόρφωση μεθανίου με ατμό (SMR)

Η αναμόρφωση με ατμό περιλαμβάνει την ενδόθερμη αναμόρφωση του μεθανίου, το οποίο είναι και το κυριότερο συστατικό του φυσικού αερίου, προς παραγωγή αερίου σύνθεσης (μίγμα υδρογόνου και μονοξειδίου).

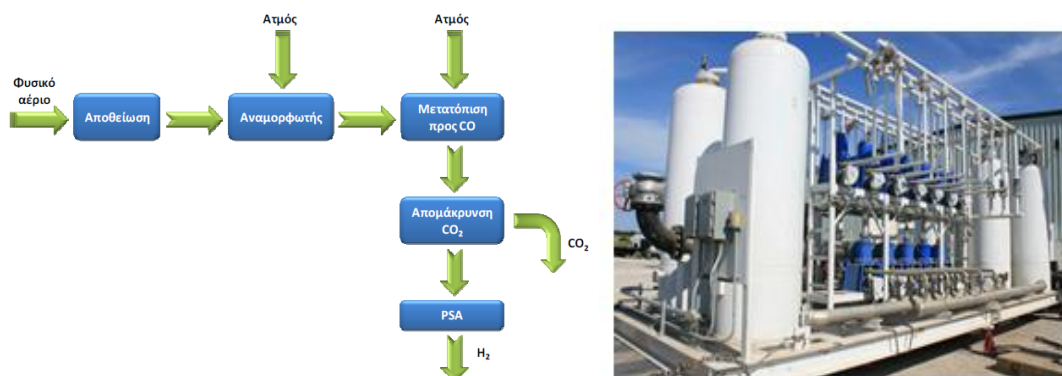


Η θερμότητα παρέχεται συχνά από την καύση ενός ποσοστού της τροφοδοσίας. Η διεργασία πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες (700-850 °C) και σε πίεση 3-25 bar. Το προϊόν της αντίδρασης (αέριο σύνθεσης) περιέχει περίπου 12% CO, το οποίο μπορεί να μετατραπεί περαιτέρω σε CO₂ και περίσσεια H₂ μέσω της αντίδρασης μετατόπισης του υδραερίου:



Η αναμόρφωση με ατμό των περισσοτέρων υδρογονανθράκων και φυσικά του μεθανίου πραγματοποιείται με τους κατάλληλους καταλύτες, οι οποίοι είναι συνήθως μέταλλα της VIII ομάδας και κυρίως το Ni το οποίο παρουσιάζεται ως πιο αποτελεσματικό [17].Ανάλογα με την εκλεκτικότητα του καταλύτη και το ποσοστό κορεσμού των χρησιμοποιούμενων

υδρογονανθράκων, η διάσπαση του υδρογονάνθρακα μπορεί να ευνοηθεί κατά τη διάρκεια της αντίδρασης με τον ατμό. Προκειμένου να ληφθεί καθαρό υδρογόνο, το αέριο τελικά καθαρίζεται σε μια μονάδα ρόφησης με εναλλαγή πίεσης (Pressure Swing Adsorption, PSA), όπως αυτή του Σχήματος 1.4.



Σχήμα 1.4 Σχηματική απεικόνιση και σταθμός διεργασίας αναμόρφωσης του μεθανίου με ατμό [17,19].

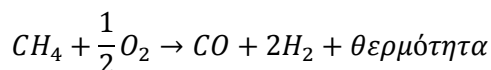
Με την ανάπτυξη νέων τεχνικών όπως η “sorption enhanced reaction process” επιτυγχάνεται παραγωγή καθαρού H_2 έως 90% μειώνοντας ταυτόχρονα και τα επακόλουθα στάδια καθαρισμού του υδρογόνου [20].

Η αναμόρφωση του φυσικού αερίου προσφέρει αποδόσεις μετατροπής ενέργειας μεταξύ 65–75% (H_2 , LHV) για τις μικρές αποκεντρωμένες μονάδες και έως 85% για τα μεγάλα κεντροποιημένα συστήματα παραγωγής υδρογόνου. Εάν ο ατμός σε περίσσεια επαναχρησιμοποιείται, η συνολική απόδοση μπορεί να είναι υψηλότερη. Είναι η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη και λιγότερο δαπανηρή μέθοδος που χρησιμοποιείται από τις πετροχημικές και χημικές βιομηχανίες για παραγωγή υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα [17].

Μερική οξείδωση (Partial Oxidation, POX)

Η διεργασία της μερικής οξείδωσης χρησιμοποιείται στα διυλιστήρια για τη μετατροπή των υδρογονανθρακικών παραπροϊόντων σε H_2 , CO, CO_2 και H_2O . Το μεθάνιο μπορεί να μετατραπεί σε υδρογόνο μέσω της μερικής οξείδωσης, η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί καταλυτικά (Catalytic Partial Oxidation, CPOX) ή μη καταλυτικά ή με συνδυασμό και των δύο [21]. Οι διεργασίες αυτές έχουν προταθεί και για παραγωγή υδρογόνου σε αυτοκινούμενες εφαρμογές καθώς και σε κάποιες εμπορικές εφαρμογές [18].

Η μερική οξείδωση είναι μια διεργασία αναμόρφωσης στην οποία τα καύσιμα καίγονται μερικώς (το οξυγόνο με το οποίο τροφοδοτείται το σύστημα είναι υπο-στοιχειομετρικό) υπό μια εξώθερμη αντίδραση, που παρέχει την απαιτούμενη θερμότητα για άλλες αντιδράσεις στο σύστημα αναμόρφωσης, ώστε να παραχθεί τελικά CO και H₂.



Στη διεργασία αυτή παράγεται θερμότητα, η οποία με ένα προσεκτικό σχεδιασμό του συστήματος μπορεί να καλύψει τις ανάγκες για θέρμανση του αντιδραστήρα.

Το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από το πετρέλαιο, τη βενζίνη και τη μεθανόλη μέσω της αναμόρφωσης τους. Αυτή όμως η διεργασία μερικής οξείδωσης απαιτεί τη χρήση καθαρού οξυγόνου, και όμοια με την περίπτωση αεριοποίησης του άνθρακα, είναι λιγότερο αποδοτική και εκπέμπει περισσότερο διοξείδιο του άνθρακα σε σχέση με την αναμόρφωση του μεθανίου με ατμό. Το γεγονός αυτό έχει οδηγήσει τις πετροχημικές βιομηχανίες να εστιάσουν και αυτές το ενδιαφέρον τους στην ανάπτυξη τεχνολογιών απομάκρυνσης και δέσμευσης του άνθρακα (CCS) [14]. Αυτή η μη-καταλυτική διεργασία λαμβάνει χώρα στους 1300-1500 °C και σε πιέσεις 30-100 bar. Στο σύστημα μερικής οξείδωσης μπορούν να προστεθούν καταλύτες ώστε να μειωθεί η θερμοκρασία λειτουργίας, παρόλα αυτά έχει αποδειχθεί πως είναι δύσκολος ο έλεγχος της θερμοκρασίας, λόγω σχηματισμού κώκ (ημίκαυστου άνθρακα) και θερμών σημείων ως αποτέλεσμα της εξώθερμης φύσης της αντίδρασης. Η μερική οξείδωση ακολουθείται από μια διεργασία αποθείωσης, μετατόπισης προς CO και τέλος απομάκρυνσης του CO₂. Η μέθοδος της μερικής οξείδωσης των βαρέων υδρογονανθράκων αφορά μόνο την παραγωγή υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα [17,18].

Στη μετατροπή του φυσικού αερίου χρησιμοποιούνται συνήθως το Ni και το Rh ως καταλύτες, το πρώτο όμως έχει την τάση να σχηματίζει κώκ, ενώ το δεύτερο έχει πολύ υψηλό κόστος. Συνήθως οι ΡΟΧ αντιδραστήρες που χρησιμοποιούν μεθάνιο ως καύσιμο έχουν θερμικές αποδόσεις της τάξης του 60-75% ως προς την ανώτερη θερμική δύναμη (HHV).

Αυτόθερμη αναμόρφωση (Autothermal Reforming, ATR)

Η αυτόθερμη αναμόρφωση του μεθανίου προς υδρογόνο πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες της τάξεως των 850 °C, συνδυάζοντας ουσιαστικά τις διεργασίες της μερικής οξείδωσης και της καταλυτικής αναμόρφωσης. Κατά την αυτόθερμη αναμόρφωση προστίθεται ατμός κατά την

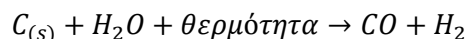
πραγματοποίηση της αντίδρασης μερικής οξείδωσης. Αποτελείται από μια θερμική ζώνη όπου η εξώθερμη αντίδραση POX ή η CPOX, χρησιμοποιείται για την παραγωγή της θερμότητας που χρειάζονται οι αντιδράσεις αναμόρφωσης ατμού στην καταλυτική ζώνη. Ως εκ τούτου το προφίλ της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα, αυξάνεται αρχικά απότομα αύξηση στη θερμική ζώνη ακολουθούμενο από μια προοδευτική μείωση στην καταλυτική ζώνη λόγω των ενδόθερμων αντιδράσεων. Η θερμότητα από την POX αναιρεί την ανάγκη για μια εξωτερική πηγή θερμότητας, απλοποιώντας έτσι το σύστημα και μειώνοντας παράλληλα το χρόνο της εκκίνησης. Το σημαντικό πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου έναντι της SMR είναι ότι μπορεί να σταματάει και να ξεκινάει πολύ γρήγορα καθώς και να παράγει μεγαλύτερη ποσότητα υδρογόνου απ' ό,τι η POX μόνη της [17,18].

Σύμφωνα με τον μηχανισμό της διαδοχικής καύσης/αναμόρφωσης του μεθανίου, το CH₄ αρχικά οξειδώνεται προς CO₂ και H₂O, ενώ στη συνέχεια αναμορφώνεται από ατμό μέσω της διεργασίας SMR. Προκειμένου να λειτουργεί η ATR σωστά, πρέπει η αναλογία οξυγόνου-καυσίμου καθώς και η αναλογία ατμού-άνθρακα, να ελέγχεται συνεχώς με σκοπό τον έλεγχο της θερμοκρασίας των αντιδράσεων για την παραγωγή αερίου σύνθεσης και την παρεμπόδιση σχηματισμού κώκ [18]. Με χρήση της μεθόδου αυτής είναι δυνατό να επιτευχθεί μετατροπή μεθανίου 60-65% με εκλεκτικότητα 80% προς παραγωγή υδρογόνου [17].

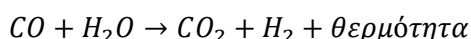
1.2.2 Παραγωγή υδρογόνου από τον άνθρακα/λιγνίτη

Αεριοποίηση άνθρακα/λιγνίτη

Υδρογόνο μπορεί ακόμη να παραχθεί από αναμόρφωση του άνθρακα, μέσω ποικίλων διεργασιών αεριοποίησης (π.χ. σταθερής κλίνης, ρευστοστερεάς κλίνης κ.α.). Η αεριοποίηση του άνθρακα είναι μια διεργασία που μετατρέπει το στερεό άνθρακα σε ένα αέριο μίγμα που αποτελείται κυρίως από H₂, CO, CO₂ και CH₄. Η αντίδραση που περιγράφει την διεργασία μετατροπής του άνθρακα σε αέριο σύνθεσης είναι [22]:



Η παραπάνω αντίδραση είναι ενδόθερμη και όπως συμβαίνει με την αναμόρφωση του μεθανίου, απαιτεί επιπλέον θερμότητα. Το CO που παράγεται μετατρέπεται περαιτέρω σε CO₂ και H₂ μέσω της μετατόπισης του υδραερίου σύμφωνα με την εξίσωση:

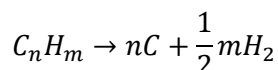


Στις περισσότερες εφαρμογές απαιτείται ο τελικός καθαρισμός του παραγόμενου H_2 , σε αντίθεση με το παραγόμενο CO_2 το οποίο είναι σχετικά καθαρό και έτοιμο να συμπιεστεί και να αποθηκευθεί (CCS) [17].

Η παραγωγή υδρογόνου από τον άνθρακα είναι εμπορικά ώριμη, αλλά είναι περισσότερο πολύπλοκη σε σχέση με την παραγωγή υδρογόνου με τη μέθοδο SMR και μπορεί να θεωρηθεί ανταγωνιστικότερη της αναμόρφωσης του μεθανίου μόνο σε περιπτώσεις όπου το φυσικό αέριο είναι ακριβό. Λόγω των μεγάλων παγκόσμιων αποθεμάτων άνθρακα, η επιστημονική κοινότητα προτείνει τη χρήση του άνθρακα ως πρώτη ύλη, για την παραγωγή υδρογόνου στις αναπτυσσόμενες χώρες όπως η Κίνα και η Ινδία προκειμένου να στραφούν προς την οικονομία υδρογόνου. Εντούτοις αυτό θα απαιτούσε τη δέσμευση του άνθρακα που εμπεριέχεται στο ενεργειακό μίγμα και απελευθερώνεται κατά την αεριοποίηση, προκειμένου να χαρακτηριστεί ως αποδοτικότερη η τεχνική αυτή [23].

Πυρόλυση

Η πυρόλυση είναι μία διαδικασία παραγωγής υδρογόνου κατά την οποία ο υδρογονάνθρακας διασπάται (χωρίς την παρουσία νερού ή οξυγόνου) σε υδρογόνο και άνθρακα. Ο γενικός τύπος της αντίδρασης αυτής είναι:



Από την στιγμή που δεν υπάρχει παρουσία νερού ή αέρα, δεν θα σχηματίζονται και οξείδια του άνθρακα (όπως CO , CO_2 κλπ) μειώνοντας έτσι σημαντικά τους ρύπους που παράγονται. Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει αυτή η διεργασία είναι η ευελιξία στη χρήση καυσίμου, η σχετικά απλή διαδικασία, η παραγωγή καθαρού ανθρακικού υποπροϊόντος και η μείωση των ρύπων. Ο άνθρακας που απομονώνεται από την διεργασία αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί περαιτέρω από διάφορες βιομηχανίες(π.χ. μεταλλουργική βιομηχανία, κατασκευή ελαστικών αυτοκινήτου, κλπ) [17,18].

1.2.3 Αποθείωση-Δέσμευση και αποθήκευση του CO_2 (Desulfurization- Carbon Capture & Storage, CCS)

Έως σήμερα η παραγωγή του υδρογόνου προέρχεται κυρίως από την επεξεργασία του φυσικού αερίου, παρόλο που λόγω της ουσιαστικής προόδου στον τομέα των κυψελών καυσίμου έχει αυξηθεί το ενδιαφέρον και για άλλα καύσιμα όπως η μεθανόλη, το προπάνιο, το πετρέλαιο

καθώς και στα αεροπορικά καύσιμα όπως το Jet-A και JP-8. Εκτός της μεθανόλης, όλοι οι υπόλοιποι τύποι καυσίμου περιέχουν κάποια ποσότητα θείου το οποίο δηλητηριάζει τον καταλύτη επεξεργασίας του καυσίμου, ενώ επιπλέον οδηγεί στη παραγωγή οξειδίων του θείου (SO_x). Επομένως η αποθείωση καθώς και η δέσμευση και η αποθήκευση του CO_2 αποτελούν προκλήσεις που πρέπει να αντιμετωπισθούν ώστε να παράγεται “καθαρό” υδρογόνο.

Υπάρχουν δύο διαφορετικές προσεγγίσεις για την απομάκρυνση του θείου:

- Οι τεχνολογίες χημικής αντίδρασης, στις οποίες συμπεριλαμβάνεται: α) η Υδροαποθείωση (Hydrodesulfurization, HDS) που παρουσιάζει την μεγαλύτερη εμπορική εφαρμογή και β) η Αλκυλίωση (Alkylation) η οποία βρίσκεται σε πιλοτικό επίπεδο και έως σήμερα δεν έχει παρουσιάσει μεγάλη εμπορική χρήση.
- Οι τεχνικές προσρόφησης, στις οποίες χρησιμοποιούνται προσροφητές για την απομάκρυνση του θείου από το καύσιμο. Αυτό το επιτυγχάνουν, είτε με προσρόφηση ολόκληρου του μορίου που περιέχει θείο, είτε με προσρόφηση πάνω σε μεταλλικές επιφάνειες όπως είναι το νικέλιο. Στην τελευταία περίπτωση επάνω στην μεταλλική επιφάνεια σχηματίζεται σουλφίδιο του νικελίου, ενώ ο υπόλοιπος υδρογονάνθρακας ανακτάται [18].

Το CO_2 από την άλλη είναι ένα κύριο υποπροϊόν σε όλες τις τεχνολογίες παραγωγής υδρογόνου που βασίζονται στα ορυκτά καύσιμα. Η ποσότητα του CO_2 που παράγεται εξαρτάται από την αναλογία υδρογόνου/άνθρακα στο χρησιμοποιούμενο καύσιμο. Επομένως για να αναπτυχθεί μια τεχνολογία παραγωγής υδρογόνου με μηδενικές εκπομπές, θα πρέπει το CO_2 να συλλέγεται και να αποθηκεύεται [21].

Η δέσμευση του άνθρακα από την παραγωγή του υδρογόνου περιλαμβάνει την απομάκρυνση των ανθρακούχων προϊόντων από τα απαέρια του αεριοποιητή ή του ατμοαναμορφωτή του μεθανίου και την αποθήκευσή τους σε υπόγεια μη πληρωμένα πεδία εξόρυξης πετρελαίου ή φυσικού αερίου, βαθιά κοιτάσματα άνθρακα ή σε ωκεανούς [14].

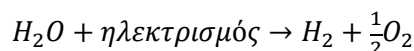
1.2.4 Παραγωγή υδρογόνου από τη διάσπαση του νερού

Πολλές ερευνητικές προσπάθειες έχουν εστιάσει και στην παραγωγή υδρογόνου από τη διάσπαση του νερού. Για την ακρίβεια η εμπορική χρήση αυτής της ιδέας χρονολογείται από το 1890. Υπάρχουν διάφορες διεργασίες με τις οποίες διασπάται το νερό και οι οποίες μπορούν να χωριστούν σε τρεις μεγάλες κατηγορίες: την ηλεκτρόλυση, την φωτο-ηλεκτρόλυση και την

θερμο-χημική διάσπαση του νερού. Οι διεργασίες αυτές αναπτύσσονται εν συντομία παρακάτω [18].

1.2.4.1 Ηλεκτρόλυση του νερού

Η ηλεκτρόλυση του νερού είναι μια ηλεκτροχημική διεργασία, η οποία περιλαμβάνει την χρήση ηλεκτρικής ενέργειας για το διαχωρισμό του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο:



Στην πιο απλή της μορφή η ηλεκτρόλυση του νερού χρησιμοποιεί ηλεκτρικό ρεύμα το οποίο περνά μέσα από δύο ηλεκτρόδια και διαχωρίζει το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο. Οι ηλεκτρολύτες χαμηλών θερμοκρασιών που κυκλοφορούν στο εμπόριο έχουν αποδόσεις της τάξεως το 56-73%. Το 4% περίπου της παγκόσμιας παραγωγής υδρογόνου παράγεται από την ηλεκτρόλυση του νερού. Μαζί με το υδρογόνο παράγεται ένα αρκετά χρήσιμο υποπροϊόν, το οξυγόνο [18,24].

Η διεργασία αυτή είναι αποδοτική, από οικονομική άποψη, για την παραγωγή υπερ-καθαρού υδρογόνου σε μικρές ποσότητες. Παρόλα αυτά εξακολουθεί να παραμένει πιο ακριβή για εφαρμογές μεγαλύτερης κλίμακας, από τις αντίστοιχες τεχνολογίες επεξεργασίας ορυκτών καυσίμων, λόγω της ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται για την διεργασία της ηλεκτρόλυσης γεγονός, ενέργεια η οποία αντλείται από το ηλεκτρικό δίκτυο, αυξάνοντας έτσι το κόστος τρεις έως πέντε φορές παραπάνω έναντι των αντίστοιχων διεργασιών παραγωγής υδρογόνου[17]. Ακόμη εάν δεν χρησιμοποιηθούν ανανεώσιμες πηγές ενέργειας για την παραγωγή της απαραίτητης ηλεκτρικής ενέργειας που δαπανάται στη διεργασία της ηλεκτρόλυσης, τότε ως αποτέλεσμα έχουμε την παραγωγή περισσότερων ρύπων σε σύγκριση με την αναμόρφωση του φυσικού αερίου [18].

Λαμβάνοντας όμως υπόψη ότι με την διεργασία αυτή το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί επιτόπου και κατά παραγγελία, και ως εκ τούτου δεν απαιτείται ούτε μεταφορά του με τάνκερς ούτε αποθήκευση του σε δεξαμενές/φιάλες, δύναται να καταστεί η διεργασία αυτή όχι μόνο οικονομικά βιώσιμη αλλά και ανταγωνιστική. Τα οικονομικά μεγέθη μπορεί να βελτιωθούν με την μελλοντική μαζική παραγωγή (μέσω οικονομικών κλίμακας) των συσκευών ηλεκτρόλυσης, οι οποίες θα μπορούν να κλιμακώνονται από πολύ μικρές μονάδες έως μεγάλες με σχετικά απλό

τρόπο και οι οποίες θα χρησιμοποιούν την λιγότερο ακριβή ενέργεια τις ώρες αιχμής, επιτυγχάνοντας με αυτόν τον τρόπο αποδόσεις της τάξεως του 70-85% [17,18].

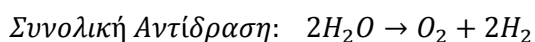
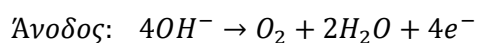
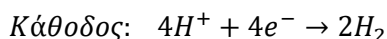
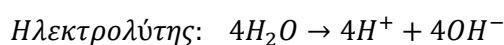
Πολλές έρευνες έχουν διεξαχθεί όσο αφορά το κόστος από τη χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (όπως η ηλιακή, η αιολική, η υδροηλεκτρική κλπ.) για την ηλεκτρόλυση και όλες καταλήγουν στο συμπέρασμα πως όσο το κόστος του φυσικού αερίου θα αυξάνεται τόσο πιο ανταγωνιστική θα γίνεται η παραγωγή ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές τόσο σε κεντροποιημένες όσο και σε κατανεμημένες μονάδες παραγωγής [18].

Υπάρχουν τρεις κύριες μέθοδοι ηλεκτρόλυσης: η αλκαλική ηλεκτρόλυση, η ηλεκτρόλυση σε πολυμερικής μεμβράνης ηλεκτρολύτες (PEM) και η ηλεκτρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες. Στη συνέχεια γίνεται μια σύντομη περιγραφή τους.

Αλκαλική ηλεκτρόλυση

Οι αλκαλικές συσκευές ηλεκτρόλυσης είναι οι περισσότερες αναπτυγμένες και έχουν εμπορευματοποιηθεί εδώ και πολύ καιρό. Έχουν την χαμηλότερη απόδοση, 50-60% ως προς την κατώτερη θερμογόνο δύναμη για το υδρογόνο και ως εκ τούτου το μεγαλύτερο ενεργειακό κόστος. Χρησιμοποιούν ένα υδατικό διάλυμα ΚΟΗ ως ηλεκτρολύτη και είναι κατάλληλες για σταθερές εφαρμογές που διεξάγονται σε πιέσεις μέχρι 25 bar [17,18].

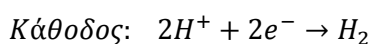
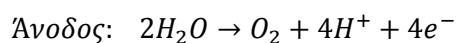
Συνήθως, οι εμπορικές διατάξεις ηλεκτρόλυσης αποτελούνται από ένα πλήθος ηλεκτρολυτικών κυψελών σε μορφή συστοιχίας. Σε κάθε μια από αυτές τις κυψέλες αλκαλικής ηλεκτρόλυσης λαμβάνουν χώρα οι κάτωθι αντιδράσεις:



Οι σημαντικότερες προκλήσεις που αντιμετωπίζουν οι αλκαλικές συσκευές ηλεκτρόλυσης είναι η μείωση του κόστους τους και η αύξηση της ενεργειακής τους απόδοσης [17].

Ηλεκτρόλυση σε πολυμερικής μεμβράνης ηλεκτρολύτες (PEM)

Οι ηλεκτρολύτες πολυμερικής μεμβράνης (PEM) βασίζουν την λειτουργία τους στην πρόσφατη ανάπτυξη της τεχνολογίας των κυψελών καυσίμου τύπου (PEM). Όπως και στις κυψέλες καυσίμου PEM ο ηλεκτρολύτης είναι μια οργανική πολυμερική μεμβράνη στην οποία τα πρωτόνια που παράγονται στην άνοδο μεταφέρονται στην κάθοδο. Το νερό εισέρχεται στην άνοδο όπου και διαχωρίζεται σε πρωτόνια και οξυγόνο. Τα πρωτόνια ταξιδεύουν μέσα από την πολυμερική μεμβράνη προς την κάθοδο όπου και ενώνονται σχηματίζοντας υδρογόνο. Το οξυγόνο που παρήχθηκε στην άνοδο απομακρύνεται από την έξοδο της ανόδου μαζί με την περίσσεια του νερού που δε χρησιμοποιήθηκε στην αντίδραση. Οι αντιδράσεις στην άνοδο και στην κάθοδο είναι οι εξής:



Οι συσκευές ηλεκτρόλυσης PEM μπορούν να φτάσουν σε πιέσεις λειτουργίας μέχρι αρκετές εκατοντάδες bar και είναι κατάλληλες τόσο για σταθερές όσο και για κινητές εφαρμογές. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα αυτής της τεχνολογίας σε σχέση με τις αλκαλικές συσκευές ηλεκτρόλυσης είναι η ευελιξία τους όσο αφορά την λειτουργία τους σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών, η ασφάλεια τους λόγω της απουσίας του ηλεκτρολύτη KOH, η συνεκτικότερη κατασκευή λόγω των υψηλότερων πυκνοτήτων ισχύος που είναι δυνατό να επιτευχθούν (>1600 mA cm⁻²) και οι υψηλότερες πιέσεις λειτουργίας που αποτρέπουν έτσι την ανάγκη για περαιτέρω συμπίεση.

Στον αντίποδα, μειονεκτήματα της τεχνολογίας αυτής έναντι των αλκαλικών συσκευών ηλεκτρόλυσης είναι το σχετικά υψηλό κόστος, η χαμηλή δυναμικότητα, η μικρή απόδοση και η σύντομη διάρκεια ζωής. Αναμένεται όμως η απόδοση τους να αυξηθεί σημαντικά εάν βελτιστοποιηθούν οι διεργασίες παρασκευής των υλικών από τα οποία αποτελείται η συσκευή καθώς και ο σχεδιασμός των συστοιχιών [18,25].

Ηλεκτρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες

Η ηλεκτρική ενέργεια που απαιτείται για να διαχωριστεί το νερό στους 1000 °C είναι αρκετά χαμηλότερη από την ηλεκτρόλυση στους 100 °C. Αυτό σημαίνει ότι μια υψηλής θερμοκρασίας συσκευή ηλεκτρόλυσης μπορεί να λειτουργήσει σε σημαντικά υψηλότερες αποδόσεις από μια διάταξη ηλεκτρόλυσης που λειτουργεί σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η υψηλής θερμοκρασίας ηλεκτρόλυση του ατμού βασίζεται στην αντίστροφη λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου υψηλής

θερμοκρασίας (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC). Μια χαρακτηριστική τεχνολογία αυτής της κατηγορίας είναι η κυψέλη ηλεκτρόλυσης στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Electrolysis Cell, SOEC).

Συστήματα όπως τα SOEC, αντικαθιστούν ουσιαστικά ένα μέρος της ηλεκτρικής ενέργειας που απαιτείται για το διαχωρισμό του νερού, με θερμική ενέργεια. Οι υψηλές θερμοκρασίες αυξάνουν την απόδοση της ηλεκτρόλυσης, με την μείωση ουσιαστικά του υπερδυναμικού της ανόδου και της καθόδου που προκαλεί απώλεια ενέργειας στη διαδικασία της ηλεκτρόλυσης. Για παράδειγμα μια αύξηση της θερμοκρασίας από 100 °C σε 775 °C μειώνει την συνδυαστική θερμική-ηλεκτρική απαίτηση σε ενέργεια περίπου στο 35% σε σύγκριση με την ηλεκτρόλυση σε χαμηλές θερμοκρασίες (100 °C). Τα SOEC λειτουργούν παρόμοια με τις συσκευές αλκαλικής ηλεκτρόλυσης, με την διαφορά ότι ιόντα οξυγόνου ταξιδεύουν μέσω του ηλεκτρολύτη αφήνοντας το υδρογόνο σε ένα αδρανές ρεύμα ατμού.

Στα πλεονεκτήματα των SOEC περιλαμβάνεται η χρήση στερεού ηλεκτρολύτη ο οποίος, σε αντίθεση με τον καταλύτη KOH των αλκαλικών συστημάτων, δεν διαβρώνεται και δεν παρουσιάζει προβλήματα ροής. Στον αντίποδα, στα μειονεκτήματα των SOEC περιλαμβάνεται το υψηλό κόστος σε υλικά και διαδικασία κατασκευής δεδομένου ότι χρησιμοποιούνται τα ίδια υλικά όπως και στις κυψέλες καυσίμου SOFC και έχουν τα ίδια προβλήματα στεγανότητας.

Συνδυάζοντας, μια κυψέλη ηλεκτρόλυσης στερεού ηλεκτρολύτη SOEC με μια κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου SOFC σε ένα υβριδικό σύστημα, χρησιμοποιώντας μια κοινή κυψέλη και με κοινή τροφοδοσία (π.χ. φυσικό αέριο), δύνανται να επιτευχθεί συμπαραγωγή υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας. Το υδρογόνο το οποίο θα παράγεται στο SOEC θα χρησιμοποιείται ως καύσιμο για το SOFC και αυτό με την σειρά του θα παράγει ηλεκτρική ενέργεια η οποία θα χρησιμοποιείται από το SOEC, σχηματίζοντας έτσι ένα πλήρη κύκλο. Οι αποδόσεις σε τέτοια υβριδικά συστήματα μπορούν να φτάσουν έως 69%, παρόλα αυτά η αξιοποίηση του καυσίμου τροφοδοσίας είναι ακόμα σχετικά χαμηλή, περίπου 40%, ενώ και ο σχηματισμός κώκ που εμφανίζεται στα SOEC αποτελεί ένα σοβαρό πρόβλημα [18,26-30].

1.2.4.2 Φωτο-ηλεκτρόλυση (φωτόλυση)

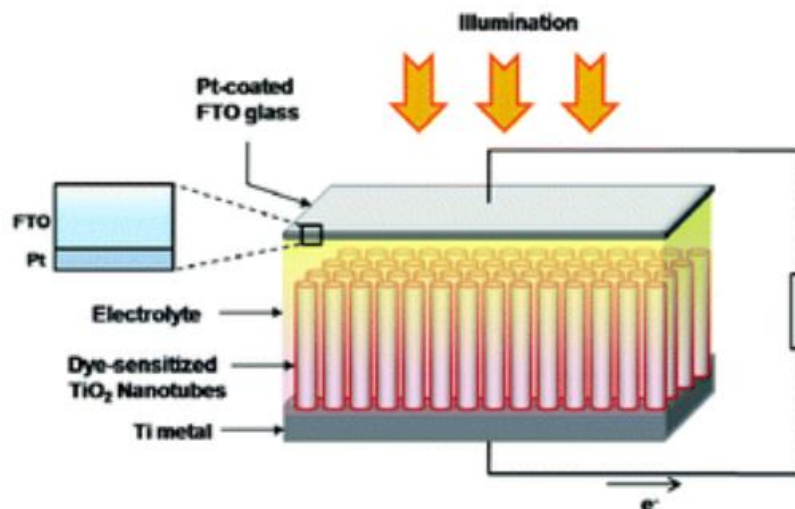
Ο τρόπος λειτουργίας της φωτοηλεκτρόλυσης, ή αλλιώς φωτόλυσης, βασίζεται στην αρχή λειτουργίας των κοινών φωτοβολταϊκών στοιχείων [31]. Τα φωτοβολταϊκά συστήματα (PV) που συνδυάζονται με συσκευές ηλεκτρόλυσης είναι σήμερα διαθέσιμα στο εμπόριο. Τα συστήματα αυτά διακρίνονται από τη σχετική ευελιξία τους, όπως η ταυτόχρονη/διαδοχική παραγωγή

ηλεκτρικής ενέργειας από τα φωτοβολταϊκά, και υδρογόνου από τη συσκευή ηλεκτρόλυσης. Η άμεση φωτο-ηλεκτρόλυση αντιπροσωπεύει μια προηγμένη εναλλακτική λύση σε ένα σύστημα PV-ηλεκτρόλυσης με το συνδυασμό και των δύο διεργασιών σε μια ενιαία συσκευή.

Η φωτο-ηλεκτρόλυση του νερού είναι μια διεργασία κατά την οποία το φως του ήλιου το οποίο περνά μέσα από την συσκευή/πάνελ φωτο-ηλεκτρόλυσης, διεγείρει τους ημιαγωγούς της συσκευής οι οποίοι βρίσκονται σε υγρή φάση μετατρέποντας έτσι το ηλιακό φως σε χημική ενέργεια. Η ενέργεια αυτή έπειτα χρησιμοποιείται για να διασπαστεί το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο. Για την παραγωγή ικανοποιητικών ποσοτήτων υδρογόνου είναι απαραίτητη η χρήση πολλών φωτοβολταϊκών πάνελς, των οποίων η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια θα τροφοδοτεί ηλεκτρόδια για την ηλεκτρόλυση νερού. Δεν είναι ωστόσο απαραίτητη η επιτόπια χρήση του παραγόμενου από τα φωτοβολταϊκά πάνελς ηλεκτρισμού, αλλά εφόσον αυτά είναι διασυνδεδεμένα με το ηλεκτρικό δίκτυο μπορεί η ηλεκτρόλυση να πραγματοποιηθεί κατ' ευθείαν στο μέρος που απαιτείται το υδρογόνο να καταναλωθεί προκειμένου να αποφευχθεί η αύξηση του κόστους με την επιπλέον μεταφορά του. Σε αυτή την περίπτωση οποιαδήποτε μορφή ανανεώσιμης παραγωγής ηλεκτρισμού και αν τροφοδοτείται στο ηλεκτρικό δίκτυο μπορεί να μετατραπεί σε υδρογόνο του οποίου ο βαθμός καθαρότητας είναι υψηλός λόγω του τρόπου παραγωγής του [32-34].

Γίνονται πολλές προσπάθειες παγκοσμίως για την ανάπτυξη των φωτο-ηλεκτροχημικών κυψελών (PEC), οι οποίες εστιάζουν κυρίως στα πεδία της επιστήμης και μηχανικής των υλικών. Οι στόχοι προκειμένου να εισχωρήσουν στην αγορά συστήματα PEC είναι να επιτευχθεί 10% απόδοση μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε υδρογόνο, να έχουν μία μέση διάρκεια ζωής περίπου 10 ετών και το κόστος παραγωγής του υδρογόνου να ανέρχεται σε ποσά της τάξης των 2 €/kg [34].

Ένα αυτόνομο ολοκληρωμένο σύστημα φωτοηλεκτρόλυσης είναι αυτό των φωτοηλεκτροχημικών στοιχείων, ή στοιχείων Gratzel, τα οποία αποτελούνται από ηλιακές διατάξεις με πολυάριθμους επίπεδους ηλιακούς συλλέκτες για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Στο εσωτερικό τους υπάρχει ένα πολύ πορώδες λεπτό νανοδομημένο υμένιο το οποίο έρχεται σε επαφή με νερό μιας ηλεκτρολυτικής διάταξης που βρίσκεται επίσης στο εσωτερικό των στοιχείων και από το οποίο παράγεται τελικά το υδρογόνο [35].



Σχήμα 1.5 Αναπαράσταση στοιχείου Gratzel [31].

1.2.4.3 Θερμο-χημική διάσπαση του νερού (Θερμόλυση)

Στην θερμοχημική διάσπαση του νερού, γνωστή και ως θερμόλυση, χρησιμοποιείται μόνο η θερμότητα για τη διάσπαση του νερού σε υδρογόνο και οξυγόνο. Η διεργασία αυτή δύναται να φτάσει συνολικές αποδόσεις κοντά στο 50%. Το νερό διασπάται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες που υπερβαίνουν τους 2500 °C, γεγονός που δημιουργεί διάφορα τεχνολογικά ζητήματα, όπως είναι η ανάπτυξη υλικών σταθερών σε υψηλές θερμοκρασίες και με υψηλή αντίσταση στην διάβρωση, η κατασκευή μεμβρανών υψηλών θερμοκρασιών, η χρήση εναλλακτών θερμότητας καθώς και μέσων για την αποθήκευση της θερμότητας καθώς και ζητήματα που έχουν να κάνουν με την ασφάλεια λόγω των υψηλών θερμοκρασιών.

Για να μειωθεί η θερμοκρασία, έχουν προταθεί άλλες διεργασίες για το διαχωρισμό του νερού σε υψηλή θερμοκρασία, όπως :

- Θερμο-χημικοί κύκλοι
- Υβριδικά συστήματα που συνδυάζουν τη θερμική διάσπαση και την ηλεκτρόλυση
- Άμεση καταλυτική διάσπαση του νερού ("θερμο-φυσικός κύκλος")
- Χημική διάσπαση του νερού με χρήση τεχνολογίας πλάσματος σε έναν κύκλο CO₂ δύο σταδίων.

Για τις παραπάνω διεργασίες αναμένεται να επιτευχθούν αποδόσεις υψηλότερες από 50%, οι οποίες θα μπορούσαν ενδεχομένως να οδηγήσουν σε σημαντική μείωση του κόστους παραγωγής υδρογόνου [18,36,37].

1.2.4.4 Υδρογόνο από τη βιομάζα

Η βιομάζα, η οποία μπορεί να αποτελέσει πηγή παραγωγής υδρογόνου και μειγμάτων του, όπως το αέριο σύνθεσης και το βιοαέριο, είναι μια ανανεώσιμη πηγή ενέργειας που δύναται να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο, σε μια διαφορετική και πιο βιώσιμη ενεργειακή πραγματικότητα. Με τον όρο βιομάζα μπορεί να οριστεί οποιαδήποτε ανανεώσιμη πηγή άνθρακα, όπως το ξύλο, τα υπολείμματα ξύλου, τα φυτά και τα υπολείμματα τους. Επιπλέον, βιομηχανικά και αστικά απόβλητα χαρακτηρίζονται συνήθως ως βιομάζα λόγω του μεγάλου ποσοστού βιοαποδομίσιμων οργανικών υπολειμμάτων. Σήμερα υπολογίζεται ότι αποτελούν το 14% της παγκόσμιας ενεργειακής κατανάλωσης

Τα υπολείμματα βιομάζας μπορούν να μετατραπούν σε βελτιωμένα βιοκαύσιμα μέσω θερμοχημικών και βιολογικών διεργασιών.

- Στις θερμοχημικές διεργασίες ανήκουν: η καύση (combustion), η πυρόλυση (pyrolysis), η υγροποίηση (liquefaction) και η αεριοποίηση (gasification).
- Στις βιολογικές διεργασίες ανήκουν: η άμεση βιο-φωτόλυση, η έμμεση βιο-φωτόλυση, η βιολογική αντίδραση μετατόπισης της ισορροπίας του υδραερίου (biological water gas shift reaction), η φωτο-ζύμωση (photo-fermentation) και η ζύμωση απουσία φωτός (dark-fermentation).

Η βιομάζα μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή υδρογόνου χωρίς ιδιαίτερες τεχνολογικά απαιτήσεις και πιθανώς να είναι η πιο πρακτική και βιώσιμη ανανεώσιμη επιλογή για την παραγωγή υδρογόνου (μηδενικό ανθρακικό αποτύπωμα). Καθόσον η βιομάζα είναι ανανεώσιμη και δεσμεύει ατμοσφαιρικό CO₂ για την ανάπτυξη της, έχει πολύ χαμηλό περιβαλλοντικό αποτύπωμα συγκριτικά με τα ορυκτά καύσιμα. Οι διεργασίες για την παραγωγή υδρογόνου από βιομάζα μπορούν να διαχωριστούν σε τρεις κατηγορίες:

- Άμεση παραγωγή (π.χ. αεριοποίηση, πυρόλυση αντίστοιχη με αυτή που εφαρμόζεται στον άνθρακα)
- Έμμεση παραγωγή μέσω αναμόρφωσης των παραγόμενων βιοκαυσίμων (π.χ. βιοαέριο, βιο-έλαιο)
- Διεργασίες μεταβολισμού (metabolic processing) για το διαχωρισμό του νερού μέσω φωτοσύνθεσης ή για την πραγματοποίηση της αντίδρασης μετατόπισης από φωτο-βιολογικούς οργανισμούς.

Στη συνέχεια δίνεται μια σύντομη περιγραφή των βασικότερων μεθόδων παραγωγής υδρογόνου από τη βιομάζα [38,39].

Καύση της βιομάζας(combustion)

Ως καύση της βιομάζας χαρακτηρίζεται η μετατροπή της χημικής της ενέργειας σε θερμότητα, μηχανικό έργο ή ηλεκτρική ενέργεια, χρησιμοποιώντας διατάξεις όπως κλίβανους, φούρνους, λέβητες ή ατμοστρόβιλους. Καθώς η ενεργειακή απόδοση είναι χαμηλή (10-30%) και εκλύονται καυσαέρια, η καύση δε θεωρείται η ιδανικότερη διεργασία για παραγωγή υδρογόνου σε όρους βιώσιμης ανάπτυξης [38,39].

Ταχεία πυρόλυση (pyrolysis)

Με την ταχεία πυρόλυση παράγεται ένα υγρό ενδιάμεσο προϊόν που ονομάζεται βιο-έλαιο, από το οποίο μπορεί να παραχθεί υδρογόνο μέσω της διεργασίας αναμόρφωσης με ατμό. Η βιομάζα αρχικά ξηραίνεται και στην συνέχεια μετατρέπεται σε ένα έλαιο μέσω της ταχείας έκθεσης της σε υψηλή θερμότητα σε έναν αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης. Το εξανθράκωμα και τα αέρια που παράγονται καίγονται περαιτέρω για να παρέχουν την απαιτούμενη θερμότητα στον αντιδραστήρα, ενώ τα υγρά προϊόντα ψύχονται, συμπυκνώνονται και ανακτούνται. Η καταλυτική ατμοαναμόρφωση του βιο-ελαίου πραγματοποιείται στους 750-850 °C με χρήση καταλυτών Ni. Το βιο-έλαιο είναι πολύ ευκολότερο να μεταφερθεί σε σχέση με τη στερεή βιομάζα, προσφέροντας τη δυνατότητα παραγωγής του βιο-ελαίου σε μικρότερες εγκαταστάσεις που θα γειτνιάζουν με την πηγή της βιομάζας, μειώνοντας το κόστος της πρώτης ύλης.

Τα μειονεκτήματα της διεργασίας αυτής, αφορούν στις δυσκολίες που πρέπει να αντιμετωπιστούν προκειμένου να επιτευχθούν οι επιθυμητές συνθήκες λειτουργίας και στην αναμενόμενη χαμηλή παραγωγή υδρογόνου. Επομένως, η διεργασία της ταχείας πυρόλυσης της βιομάζας δεν ευνοεί την παραγωγή υδρογόνου. Τα παραπροϊόντα όμως αυτής της διαδικασίας, όπως έλαια και πίσσα, μπορούν μέσω άλλων διαδικασιών, όπως η αναμόρφωση ατμού, και με τη χρήση καταλυτών να μετατραπούν και αυτά σε υδρογόνο αυξάνοντας έτσι τη συνολική απόδοση σε υδρογόνο στο 90% [38-40].

Αεριοποίηση της βιομάζας (gasification)

Σε αντίθεση με την προηγούμενη μέθοδο η αεριοποίηση της βιομάζας παράγει περισσότερα αέρια προϊόντα μεταξύ αυτών και το υδρογόνο. Η διαδικασία περιλαμβάνει τη θέρμανσή της σε θερμοκρασίες άνω των 700 °C παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα, με αποτέλεσμα τη μερική οξείδωσή της και την απελευθέρωση αερίων και ξυλάνθρακα. Τα υπόλοιπα παραπροϊόντα,

μπορούν όπως και στην πυρόλυση, να υποστούν αναμόρφωση με ατμό, για την παραγωγή περαιτέρω υδρογόνου. Και σε αυτή τη μέθοδο η χρήση καταλυτών μπορεί να αυξήσει το ποσοστό απόδοσης [39].

Άμεση βιοφωτόλυση

Η άμεση βιοφωτόλυση είναι μια βιολογική διαδικασία στην οποία φωτοσυνθετικά συστήματα μικροάλγης ή κυανοβακτηρίων χρησιμοποιούνται για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική στη μορφή υδρογόνου. Για την πραγματοποίηση αυτής χρησιμοποιούνται δύο φωτοσυνθετικά συστήματα, το ένα ευθύνεται για τη διατήρηση του διοξειδίου του άνθρακα και το άλλο για την παραγωγή οξυγόνου διασπώντας νερό. Ο λόγος που χρησιμοποιούνται τα παραπάνω συστήματα είναι η ύπαρξη υδρογενάσης σε αυτά, κάτι που τους επιτρέπει να παράγουν υδρογόνο. Έτσι, το δεύτερο φωτοσυνθετικό σύστημα παράγει ηλεκτρόνια τα οποία μεταφέρονται με τη χρήση της ενέργειας του πρώτου συστήματος στις μικροάλγεις ή στα κυανοβακτήρια για την παραγωγή υδρογόνου μέσω της υδρογενάσης.

Καθώς όμως η υδρογενάση είναι ευαίσθητη στο οξυγόνο είναι απαραίτητη η διατήρηση της περιεκτικότητας αυτού κάτω από 0.1% προκειμένου να είναι ικανοποιητική η παραγωγή του υδρογόνου [39].

Έμμεση βιοφωτόλυση

Για την έμμεση βιοφωτόλυση ακολουθούνται τα εξής βήματα:

- Παραγωγή βιομάζας μέσω φωτοσύνθεσης
- Συγκέντρωση της βιομάζας
- Αερόβια ζύμωση απουσία φωτός σε στοιχεία άλγης παράγοντας υδρογόνο και οξέα
- Μετατροπή των οξέων σε υδρογόνο

Αυτή η διαδικασία επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία, καθώς μετά από έρευνες βρέθηκε πως η αύξηση αυτής από τους 30 στους 40 °C μπορεί να διπλασιάσει την παραγόμενη ποσότητα υδρογόνου [39].

Φωτο-ζύμωση (photo-fermentation)

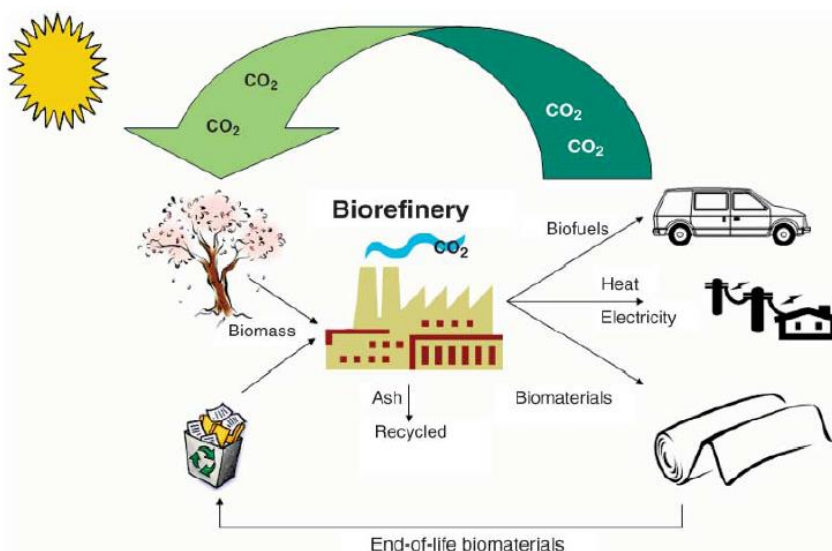
Υπάρχουν φωτοσυνθετικά βακτήρια τα οποία έχουν τη δυνατότητα να παράγουν, εκμεταλλευόμενα την ηλιακή ενέργεια, υδρογόνο μέσω οργανικών οξέων ή βιομάζας. Έχουν πραγματοποιηθεί έρευνες για την παραγωγή υδρογόνου από βιομηχανικά και γεωργικά

κατάλοιπα με τη χρήση της φωτο-ζύμωσης, λόγω όμως της σχετικά χαμηλής αποδοτικότητας, του μεγάλου ενεργειακού κόστους και την απαίτηση μεγάλων εκτάσεων για την πραγματοποίησή της δεν έχει γνωρίσει μεγάλη ανάπτυξη [38].

Ζύμωση απουσία φωτός (*dark-fermentation*)

Σε αυτή τη μέθοδο χρησιμοποιούνται αναερόβια βακτήρια ή μικροάλγεις τα οποία έχουν την ικανότητα να παράγουν υδρογόνο σε θερμοκρασίες 30 –80°C και ειδικά σε σκοτεινές συνθήκες. Τα θετικότερα στοιχεία αυτής της μεθόδου είναι πως δεν είναι απαραίτητη η ηλιακή ακτινοβολία για την πραγματοποίησή της, όπως επίσης και το γεγονός ότι δεν απαιτεί μεγάλες εκτάσεις για την εγκατάσταση αυτής σε αντίθεση με τη φωτο-ζύμωση. Έτσι, μπορεί να αποτελέσει μια πιο αποτελεσματική λύση για τη μαζική παραγωγή υδρογόνου [39].

Η παραγωγή βιοκαυσίμων δε βασίζεται μόνο στην βιομάζα αλλά και σε ανακύκλωση και χρήση αστικών απορριμμάτων προερχόμενων από βιο-υλικά. Τελευταία, παρόλα αυτά έχει δημιουργηθεί ένα σημαντικό ερώτημα. Το κατά πόσο η χρήση της βιομάζας είναι μια βιώσιμη λύση καθώς η ολοένα αυξανόμενη ζήτηση για ενεργειακά φυτά δεσμεύει καλλιεργήσιμη γη και περαιτέρω πόρους, με αποτέλεσμα να δημιουργούνται διάφορα πολιτικά, κοινωνικά και οικονομικά ζητήματα σχετικά με την παραγωγή βιομάζας [41-43]. Στο Σχήμα 1.6 περιγράφεται ο πλήρης κύκλος της παραγωγής και χρήσης βιοκαυσίμων.



Σχήμα 1.6 Πλήρης κύκλος βιομάζας ως ανανεώσιμης πηγής ενέργειας, στον οποίο περιλαμβάνονται βήματα αγροτικής παραγωγής, βιοκαυσίμων, βιο-υλικών και βιο-ενέργειας [41].

1.3 Προοπτικές και εμπόδια για την παραγωγή υδρογόνου.

Όπως αναφέραμε νωρίτερα, ανάλογα με την κλίμακα εφαρμογής, οι διεργασίες παραγωγής υδρογόνου χωρίζονται σε κατανεμημένες και κεντροποιημένες.

Η παραγωγή υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα (κεντροποιημένη παραγωγή) διακρίνεται από σχετικά χαμηλό κόστος, δεδομένου πως το μεγαλύτερο ποσοστό της παραγωγής του υδρογόνου προέρχεται από τα ορυκτά καύσιμα και τα απαέρια των πετοχημικών/χημικών διεργασιών, μια διεργασία που λαμβάνει χώρα συνήθως κοντά στους τόπους εξόρυξης των ορυκτών καυσίμων. Αυτό όμως που αποτελεί πρόκληση σε αυτή τη διεργασία, είναι η παραγωγή υδρογόνου με ουδέτερο ανθρακικό αποτύπωμα. Οι τεχνικές CCS που υπάρχουν σήμερα δε θεωρούνται πλήρως τεχνικά και οικονομικά εφαρμόσιμες και απαιτούν περαιτέρω έρευνα & ανάπτυξη στις διεργασίες απορρόφησης ή διαχωρισμού, επεξεργασίας, καθώς επίσης και στον τομέα αποθήκευσης του CO₂. Ως μελλοντικοί στόχοι για την ανάπτυξη της κεντροποιημένης παραγωγής υδρογόνου μπορούν να θεωρηθούν η αύξηση της απόδοσης των εγκαταστάσεων, η μείωση του αρχικού κόστους, η ενίσχυση της αξιοπιστίας, η ευελιξία στην λειτουργία καθώς και η περαιτέρω έρευνα και ανάπτυξη στον καθαρισμό και διαχωρισμό του υδρογόνου. Το τελευταίο περιλαμβάνει την ανάπτυξη καταλυτών, υλικών προσρόφησης και μεμβρανών διαχωρισμού αερίων για την παραγωγή και τον καθαρισμό του υδρογόνου.

Η παραγωγή υδρογόνου σε μεγάλη κλίμακα απαιτεί και μεγάλη ζήτηση στην αγορά, καθώς επίσης και την κατασκευή μιας νέας υποδομής γραμμών μεταφοράς και διανομής του υδρογόνου και αντίστοιχων υποδομών για την αποθήκευση του CO₂. Στο μέλλον, η κεντροποιημένη παραγωγή υδρογόνου από υψηλής θερμοκρασίας διεργασίες που θα βασίζονται στην ανανεώσιμη ενέργεια και στην απορριπτόμενη θερμότητα (π.χ. πυρηνικοί σταθμοί) θα μπορεί επίσης να αποτελέσει μια επιλογή για αειφόρο ανάπτυξη χωρίς να απαιτείται επιπρόσθετα η δέσμευση και αποθήκευση του CO₂.

Από την άλλη, η κατανεμημένη παραγωγή υδρογόνου η οποία μπορεί να βασιστεί κυρίως στην ηλεκτρόλυση του νερού και στις διεργασίες του φυσικού αερίου έχει ως όφελος, τις μειωμένες απαιτήσεις για τη μεταφορά του υδρογόνου και ως εκ τούτου την μείωση των αναγκών για την κατασκευή νέων δικτύων μεταφοράς υδρογόνου. Η υπάρχουσα υποδομή, όπως αυτή του φυσικού αερίου ή του νερού και της ηλεκτρικής ενέργειας θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί από αυτή τη διεργασία.

Παρόλα αυτά αρνητικοί παράγοντες θα μπορούσαν να αποτελέσουν το υψηλότερο κόστος παραγωγής και οι πιθανώς μικρότερες αποδόσεις σε σύγκριση με την κεντροποιημένη παραγωγή. Ένα ακόμη εμπόδιο αποτελεί η δυσκολία ανάπτυξης συστημάτων CCS στις μικρές μονάδες παραγωγής υδρογόνου από ορυκτά καύσιμα.

Μια ελπίδα για το μέλλον αποτελούν οι μικρές κλίμακας αναμορφωτές που θα επιτρέψουν τη χρήση των υπαρχουσών υποδομών του φυσικού αερίου για την παραγωγή του υδρογόνου επί τόπου στον καταναλωτή. Αυτοί οι αναμορφωτές θα βοηθήσουν σημαντικά στη μετάβαση στην εποχή της οικονομίας του υδρογόνου. Σήμερα τέτοιοι αναμορφωτές υπάρχουν στο εμπόριο σε περιορισμένη διαθεσιμότητα και αποτελούν ένα δυναμικό πεδίο έρευνας και ανάπτυξης.

Για να καταστεί επομένως ανταγωνιστικό ως καύσιμο το υδρογόνο και να κερδίσει ένα σημαντικό μερίδιο της αγοράς ενέργειας τις επρχόμενες δεκαετίες, θα πρέπει το κόστος παραγωγής, διανομής και τελικής χρήσης του υδρογόνου να μειωθεί σημαντικά και ταυτόχρονα να αυξηθεί η απόδοση των διεργασιών, να μειωθούν οι εκπεμπόμενοι ρύποι (CO₂) και να βελτιωθεί ο ενεργειακός εφοδιασμός και η σχετική ασφάλεια των διεργασιών [38].

Είναι σημαντικό να τονίσουμε πως το υδρογόνο μπορεί να παραχθεί από μια μεγάλη ποικιλία πρώτων υλών που βρίσκονται διαθέσιμοι σχεδόν παντού. Υπάρχουν πολλές διεργασίες που ερευνώνται σήμερα και οι οποίες αν καταφέρουν να αναπτυχθούν, θα παρουσιάσουν στο μέλλον ένα ακόμη χαμηλότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα. Η ανάπτυξη τέτοιων τεχνολογιών μπορεί να μειώσει την παγκόσμια εξάρτηση από καύσιμα που προέρχονται κυρίως από ασταθείς περιοχές.

Κάτι που συχνά παραβλέπεται είναι το ότι η παραγωγή και η χρήση του υδρογόνου σε μια χώρα μπορεί να την καταστήσει ενεργειακά ανεξάρτητη καθώς και να αυξήσει τα κέρδη της από πώληση της ενέργειας που θα παράγει από το υδρογόνο και θα την εξάγει στο εξωτερικό. Η “εντός σπιτιού” παραγωγή υδρογόνου μπορεί να αυξήσει τόσο την εθνική ενέργεια όσο και την οικονομική ασφάλεια σε μια χώρα. Η ικανότητα του υδρογόνου να παράγεται από μια μεγάλη ποικιλία πρώτων υλών και από μια μεγάλη ποικιλία διεργασιών, το καθιστούν ικανό για χρήση, σε κάθε περιοχή του κόσμου, καθιστώντας έτσι την κάθε περιοχή ενεργειακά αυτόνομη. Είναι ξεκάθαρο πως όσο οι τεχνολογίες θα αναπτύσσονται και θα ωριμάζουν, το υδρογόνο μπορεί να αποδειχθεί το “πανταχού παρών” καύσιμο στον κόσμο [18].

Βιβλιογραφία

- [1] <http://www.allaboutenergy.gr/Intro12.html>
- [2] Ξ. Μαντζούρης, “Νέα υλικά ανόδου κελίων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC)– παρασκευή, χαρακτηρισμός και έλεγχος ιδιοτήτων”, Διδακτορική Διατριβή (2007)
- [3] World Energy Outlook, International Energy Agency, IEA, (2009) ISBN: 9789264061309.
- [4] Climate Change 2001: The Scientific Basis
- [5] G. Marban and T. Valdes– Solis, “Towards the hydrogen economy? “ ***International Journal of Hydrogen Energy*** 32 (2007) 1625-1637
- [6] <http://el.wikipedia.org/wiki/Καύσιμο>
- [7] Chevron Co «Diesel Fuels Technical Review».
- [8] Σ. Στούρνας., Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος (2007). *Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών*. ΕΜΠ. σελ. 120.
- [9] <http://el.wikipedia.org/wiki/Υδρογόνο>
- [10] Gagnon, Steve. "Hydrogen". Jefferson Lab. Retrieved 2008-02-05
- [11] Miessler, Gary L.; Tarr, Donald A. (2003). Inorganic Chemistry (3rd ed.). Prentice Hall. ISBN 0-13-035471-6.
- [12] Dresselhaus, Mildred et al. (May 15, 2003). "Basic Research Needs for the Hydrogen Economy" (PDF). Argonne National Laboratory, U.S. Department of Energy, Office of Science Laboratory. Retrieved 2008-02-05.
- [13] Kothari R., Buddhi D., Sawhney R.L., “Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12 (2008) 553-563.
- [14] S. Dunn, ***International Journal of Hydrogen Energy*** 27 (2002) 235–264
- [15] Penner S.S., “Steps toward the hydrogen economy”, ***Energy*** 31 (2006) 33–43.
- [16] Momirlan M. and Veziroglu T.N., “Current status of hydrogen energy”, ***Renewable and Sustainable Energy Reviews***, 6 (2002) 141-179.
- [17] Κακλίδης Ν., “Μελέτη καινοτόμων ηλεκτροκαταλυτικών συστημάτων σε κυψέλες καυσίμου”, Διδακτορική Διατριβή (2011)
- [18] Holladay J.D., Hu J., King D.L., Yang Y., “An overview of hydrogen production technologies”, ***Catalysis Today*** 139 (2009) 244-260.
- [19] <http://wwrequip.com/blog/new-arrivals/this-just-in-questair-pressure-swing-adsorption-unit/>
- [20] Moller S., Kaucic D., Sattler S., “Hydrogen production by solar reforming of natural gas: a cost study”, ***Proc. of 2004 Solar Conference***, July 11-14, Portland, Oregon, USA.

- [21] Damen K., van Troost M., Faaij A., Turkenburg W., "A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO₂ capture and storage. Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies", **Progress in Energy and Combustion Science** 32(2) (2006) 2514-2529.
- [22] Shoko E., McLellan B., Dicks A.L., Diniz da Costa J.C., "Hydrogen from coal: Production and utilisation technologies", **Intl. J. Coal Geology**, 65 (3-4) (2006) 213-222.
- [23] Yamashita and Barreto, "Integrated energy systems for the 21st century: Coal Gasification for Co-producing Hydrogen, Electricity and Liquid Fuels", Interim Report IR-03-039, International Institute for Applied System Analysis, Laxenburg (2003).
- [24] Berry G.D., "Hydrogen production", **Encyclopedia of Energy** 253-265 (2004).
- [25] Grigoriev, S.A., Poremsky, V.I. and Fateev, V.N. (2006) "Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy", **Int. J. Hydro. Energy**.
- [26] National Academy of Science, The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers, and R&D Needs, National Academies Press, Washington, DC, 2004
- [27] J.M. Norbeck, J.W. Heffel, T.D. Durbin, B. Tabbara, J.M. Bowden, M.C. Montani, "Hydrogen Fuel for Surface Transportation", **Society of Automotive Engineers Inc.**, Warrendale, PA, 1996, p. 548
- [28] R. Hino, K. Haga, H. Aita, K. Sekita, **Nuclear Engineering and Design** 233 (2004) 363–375.
- [29] V. Utgikar, T. Thiesen, **International Journal of Hydrogen Energy** 31 (2006) 939–944
- [30] G.Tao, S.Bandopadhyay, H.Anderson, R.Brow, A.Virkar, "Development of a novel efficient solid-oxide hybrid for co-generation of hydrogen and electricity using nearby resources for local applications", in: J. Milliken (Ed.), **Annual DOE Hydro- gen Program Progress Report**, U.S. Department of Energy, Washington, DC, 2007, pp. 82–86
- [31] Κ. Παπαμελέτης, "Αξιοποίηση τεχνολογιών υδρογόνου", διπλωματική εργασία (2012)
- [32] J. Nowotny, C. Sorrell, et al. (2005). "Solar-hydrogen: unresolved problems in solid-state science." **Solar Energy** 78(5): 593-602
- [33] Varner, K., Warren, S., Turner, J.A. (2002): "Photoelectrochemical systems for hydrogen production". **Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review**. NREL/CP-610-32405
- [34] Turner, J. et al. (2003): "Photoelectrochemical systems for H₂ production." **FY 2003 Progress report**. NREL, Golden CO.
- [35] Μιχάλης Ι. Βαλάκας, Διπλωματική εργασία "Χρήση Υδρογόνου ως Εναλλακτική Πηγή Ενέργειας", Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Τομέας Θερμότητας, 2007

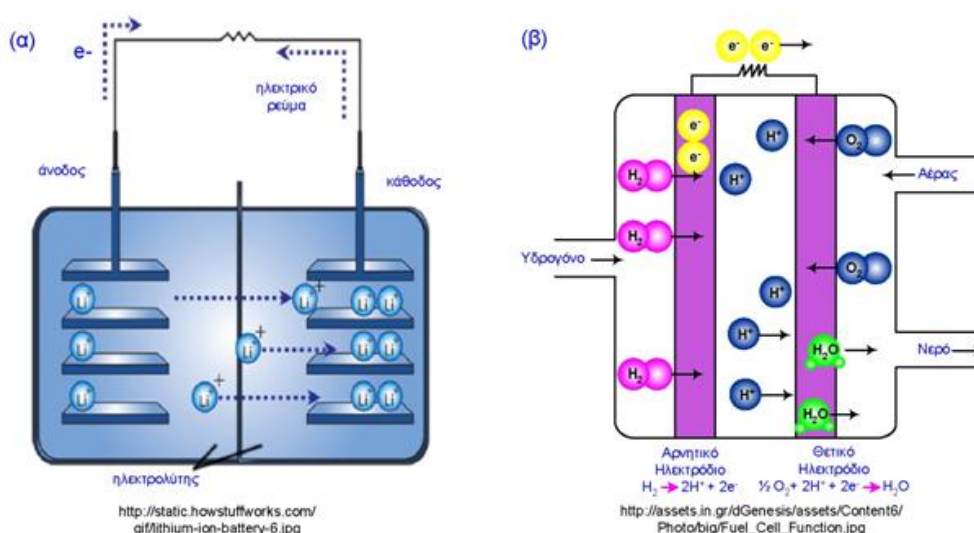
- [36] Marban G and Valdes-Solis T, (2007). "Towards the hydrogen economy?" ***International Journal of Hydrogen Energy***, 32: 1625–1637
- [37] Vitart X, Le Duigou A, Carles P, (2006). "Hydrogen production using the sulphur-iodine cycle coupled to a VHTR: An overview." ***Energy Conversion and Management*** 47(17): 2740–2747
- [38] G. Marnellos, C. Athanasiou, S. Makridis, E. Kikkinides, "Integration of Hydrogen Energy Technologies in Autonomous Power Systems, In: Hydrogenbased Autonomous Power Systems", Springer London, E.I. Zoulas and N. Lymberopoulos (Ed.) (2008) ISBN: 978-1-84800-246-3.
- [39] M. Ni, D.Y.C. Leung, M.K.H. Leung, K. Sumathy, "An overview of hydrogen production from biomass", ***Fuel Process Technology*** 87 (2006) 461-472
- [40] Yaman S, (2004). "Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks." ***Energy Conversion and Management*** 45(5): 651–671
- [41] A. Ragauskas, C. Williams, B. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. Eckert, W. Frederick, J. Hallett, D. Leak, C. Liotta, J. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, T. Tschaplinski, "The path forward for biofuels and biomaterials", ***Science*** 311 (5760) (2006) 484{489.
- [42] G. Stoeglehner, M. Narodslawsky, "How sustainable are biofuels? Answers and further questions arising from an ecological footprint perspective", ***Bioresource Technology***.
- [43] D. Rajagopal, D. Zilberman, "Review of environmental, economic and policy aspects of biofuels", World.

2. Κυψέλες Καυσίμου (Fuel Cells)

2.1 Αρχή λειτουργίας

Οι κυψέλες καυσίμου είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις που επιτρέπουν την απευθείας μετατροπή της ελεύθερης χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική, παρακάμπτοντας τους θερμοδυναμικούς περιορισμούς που διέπουν τις θερμικές μηχανές.

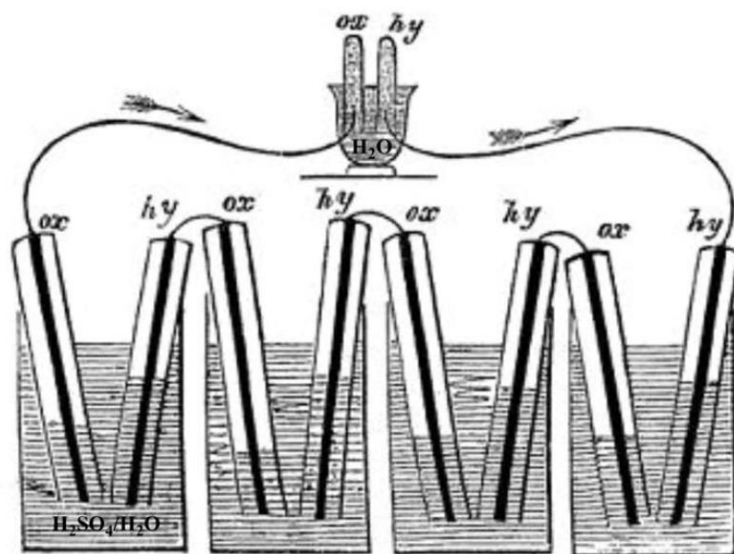
Η λειτουργία τους μπορεί να προσομοιαστεί σε αρκετά σημεία με την λειτουργία μιας κοινής μπαταρίας, αν και τα δυο συστήματα έχουν θεμελιώδεις διαφορές μεταξύ τους. Η μπαταρία αποτελεί ουσιαστικά μια αποθήκη ενέργειας η οποία λειτουργεί – παράγει ενέργεια, μετατρέποντας την χημική ενέργεια των αντιδρώντων που είναι αποθηκευμένα μέσα στο σώμα της μπαταρίας, σε ηλεκτρική μέχρι να εξαντληθούν. Για να μπορέσει να συνεχίσει την λειτουργία της θα πρέπει είτε να αντικατασταθούν τα αντιδρώντα ή εάν αυτό είναι δυνατό να «επαναφορτισθούν». Στον αντίποδα στις κυψέλες καυσίμου οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις συνεχίζουν να πραγματοποιούνται για όσο χρόνο τις τροφοδοτούμε με τα απαραίτητα αντιδρώντα. Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζεται η βασική αρχή λειτουργίας μιας μπαταρίας Λιθίου και μια Κυψέλης Καυσίμου Υδρογόνου [1-5].



Σχήμα 2.1: (α) Μπαταρία Λιθίου, (β) Κυψέλη Καυσίμου Υδρογόνου [5].

Η πρώτη κυψέλη καυσίμου κατασκευάστηκε από τον Sir William Grove, έναν Ουαλό δικαστή και επιστήμονα, το 1839 και είχε τη μορφή του Σχήματος 2.2. Η βασική δομή και η αρχή λειτουργίας

της όμως είναι η ίδια έως σήμερα. Μια κυψέλη καυσίμου αποτελείται από έναν ηλεκτρολύτη σε στερεή ή υγρή μορφή σε επαφή με δύο πορώδη ηλεκτρόδια τα οποία είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με εξωτερικό κύκλωμα. Το ηλεκτρόδιο της ανόδου τροφοδοτείται συνεχώς με καύσιμο (π.χ. καθαρό υδρογόνο, υδρογονάνθρακες, κ.α.) και σε αυτό λαμβάνει χώρα η αντίδραση οξείδωσης του καυσίμου, ενώ το ηλεκτρόδιο της καθόδου τροφοδοτείται συνεχώς με μια πηγή οξυγόνου (π.χ. καθαρό οξυγόνο, ατμοσφαιρικός αέρας) όπου και λαμβάνει χώρα η αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου. Τα αέρια ρεύματα των αντιδρώντων (καυσίμου και οξειδωτικού μέσου) δεν αναμιγνύονται, δεδομένου ότι τα διαχωρίζει ο συμπαγής και μη διαπερατός ηλεκτρολύτης. Τα προϊόντα των αντιδράσεων του καυσίμου (π.χ. υδρογόνου) και του οξυγόνου εντός της κυψέλης καυσίμου είναι η παραγωγή συνεχούς ρεύματος, προϊόντων (π.χ. νερού) και θερμότητας.



Σχήμα 2.2: Η πρώτη εφαρμογή κυψέλης καυσίμου, όπως σχεδιάστηκε από τον W.R. Groove.

Τέσσερις κυψέλες (με ηλεκτρόδια Pt) χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ηλεκτρισμού που παρέχεται σε μια διάταξη για την ηλεκτροχημική διάσπαση του νερού [6].

Η ηλεκτροχημική καύση του υδρογόνου και η ηλεκτροχημική αναγωγή του οξυγόνου, πραγματοποιούνται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων, το πορώδες των οποίων παρέχει την απαραίτητη επιφάνεια ώστε να καταλυθούν οι αντιδράσεις αυτές καθώς και να διευκολυνθεί η μεταφορά μάζας των αντιδρώντων/προϊόντων προς/από τον ηλεκτρολύτη από/προς την αέρια φάση.

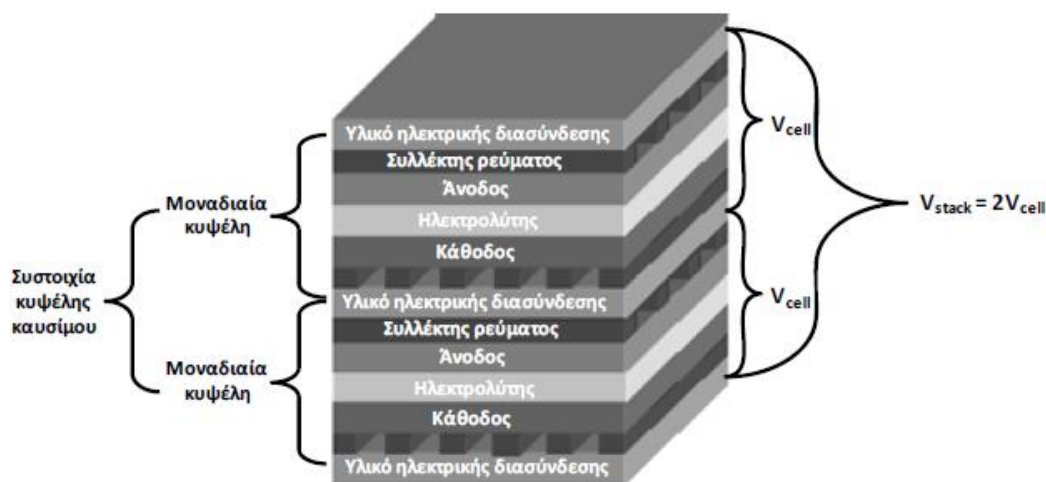
Σε συνθήκες κλειστού κυκλώματος, οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις αποτελούνται από έναν αριθμό διαδοχικών βημάτων, που περιλαμβάνουν την προσρόφηση/εκρόφηση, την επιφανειακή διάχυση των αντιδρώντων ή των προϊόντων και τη μεταφορά του φορτίου από ή προς τα ηλεκτρόδια. Η μεταφορά του φορτίου περιορίζεται σε μια μικρή περιοχή, στην τριεπιφάνεια

ανάμεσα στα αέρια αντιδρώντα, τον ηλεκτρολύτη και το ηλεκτρόδιο-καταλύτη, που ονομάζεται όριο τριών φάσεων (triple-phase-boundary, TPB).

Τα ηλεκτρόδια εκτός από τον καταλυτικό τους ρόλο, συλλέγουν (άνοδος) ή παρέχουν (κάθοδος) τα ηλεκτρόνια που συμμετέχουν στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις και επομένως θα πρέπει να κατασκευάζονται από υλικά με υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η συνεχή παροχή (ή άντληση αντίστοιχα) ηλεκτρονίων είναι απαραίτητη για τη διατήρηση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων στα ηλεκτρόδια-καταλύτες και έχει ως αποτέλεσμα μια σταθερή ροή ηλεκτρονίων από την άνοδο προς την κάθοδο μέσω του εξωτερικού κυκλώματος της κυψέλης καυσίμου. Παράλληλα ο ηλεκτρολύτης μεταφέροντας αντιδρώντα με τη μορφή ιόντων ολοκληρώνει το κύκλωμα της κυψέλης καυσίμου. Η ηλεκτρο-οξείδωση του καυσίμου (π.χ. υδρογόνου) δημιουργεί μια διαφορά στο χημικό δυναμικό του ηλεκτρο-ενεργού χημικού είδους (το αγωγίμο ιόν), μεταξύ του ηλεκτροδίου της ανόδου και της καθόδου, το οποίο αποτελεί ουσιαστικά και την κινητήριο δύναμη για την ροή των ιόντων μέσω του ηλεκτρολύτη. Η διαφορά αυτή στο δυναμικό εκφράζεται με το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος ή αλλιώς με την ηλεκτρεγερτική του δύναμη (electromotive force, emf).

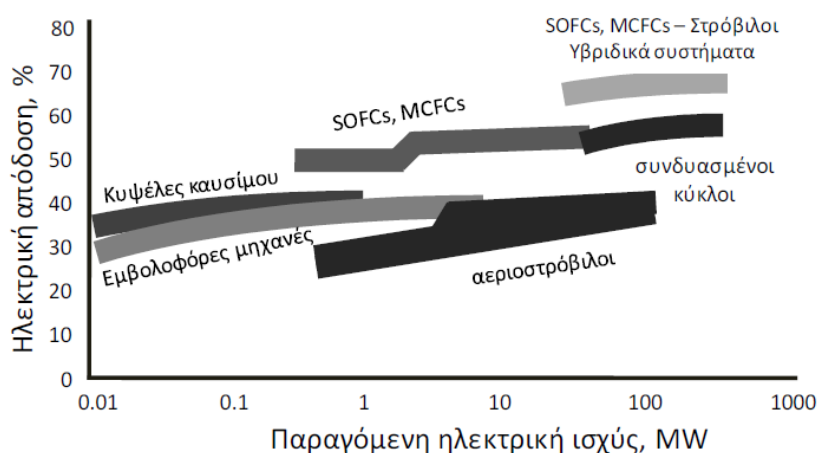
Ενώ στην εσωτερική τους πλευρά τα πορώδη ηλεκτρόδια βρίσκονται σε άμεση επαφή με τον ηλεκτρολύτη, από την εξωτερική τους πλευρά βρίσκονται σε άμεση επαφή με τους συλλέκτες ρεύματος, διευκολύνοντας έτσι την μεταφορά των ηλεκτρονίων από την κυψέλη καυσίμου προς το εξωτερικό κύκλωμα και εντός των οποίων σχηματίζονται κανάλια ροής μέσω των οποίων ρέουν τα αέρια αντιδρώντα (σε διασταυρούμενη ροή).

Την δομή μιας μοναδιαίας κυψέλης καυσίμου συμπληρώνουν οι αγωγίμες διασυνδέσεις που περιβάλλουν εξωτερικά τους συλλέκτες ρεύματος και οι οποίες χρησιμεύουν στον διαχωρισμό των ρευμάτων καυσίμου και οξειδωτικού, έτσι ώστε να αποφεύγεται η ανάμιξη και η διέλευση των αερίων μειγμάτων εκατέρωθεν του καταλύτη, καθώς και για να συνδέσουν ηλεκτρικά τις μοναδιαίες κυψέλες καυσίμου σε συστοιχίες κυψελών για να αυξηθεί η αναπτυσσόμενη τάση. Στο Σχήμα 2.3 απεικονίζεται μια τυπική διάταξη μιας συστοιχίας κυψελών καυσίμου επίπεδης γεωμετρίας [1-4,7-9].



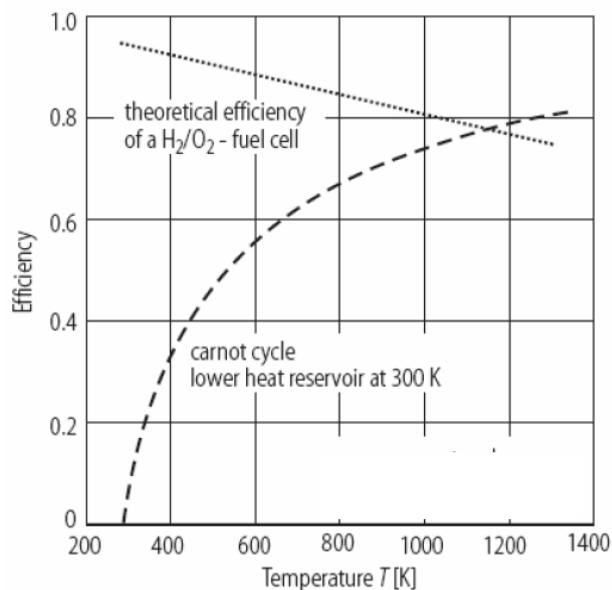
Σχήμα 2.3: Δομή μιας συστοιχίας κυψελών καυσίμου επίπεδης γεωμετρίας [1,7].

Οι κυψέλες καυσίμου θεωρούνται ως η βέλτιστη τεχνολογία μετατροπής ενέργειας για την μεγιστοποίηση της απόδοσης σε παραγόμενη ισχύ. Οι σημερινές κυψέλες καυσίμου επιτυγχάνουν αποδόσεις της τάξης των 40-55% ως προς την κατώτερη θερμογόνο δύναμη (LHV) ανεξάρτητα από το μέγεθός τους, ενώ οι υβριδικοί κύκλοι αεριοστροβίλων-κυψελών καυσίμου είναι δυνατό να υπερβούν το 70% ως προς την κατώτερη θερμογόνο δύναμη (Σχήμα 2.4) [1,10].



Σχήμα 2.4: Συγκριτική απόδοση (%LHV) των συστημάτων παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος [1].

Οι κυψέλες καυσίμου που λειτουργούν με καύσιμα υψηλής καθαρότητας, έχουν πολύ υψηλή θεωρητική ηλεκτρική απόδοση, η οποία κυμαίνεται μεταξύ 80-95% ανάλογα με τη θερμοκρασία λειτουργίας. Για θερμοκρασίες χαμηλότερες των 1000 °C η ηλεκτρική απόδοση είναι υψηλότερη από κάθε μηχανή που υπόκειται στο νόμο του Carnot όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.5 [11].

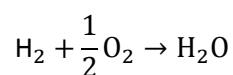


Σχήμα 2.5: Θεωρητική απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου και μιας μηχανής Carnot [11].

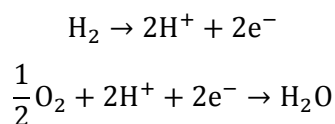
Τέλος εκτός από την δυνατότητα παραγωγής ενέργειας, οι κυψέλες καυσίμου δίνουν την δυνατότητα συμπαραγωγής χρήσιμων χημικών καθώς και άλλων παροχών, όπως π.χ. ζεστού νερού, ταυτόχρονα με την παραγωγή ενέργειας.

2.2 Θερμοδυναμική ανάλυση

Το καύσιμο που χρησιμοποιείται κυρίως στις κυψέλες καυσίμου είναι το H_2 και η αντίδραση οξείδωσης που λαμβάνει χώρα συνήθως είναι η



η οποία συνίσταται από τις ημιαντιδράσεις



Το μέγιστο ηλεκτρικό έργο (W_{EL}) μιας κυψέλης καυσίμου υπολογίζεται από την μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs (ΔG) της συνολικής (συνδυάζοντας τις ημιαντιδράσεις ανόδου και καθόδου) ηλεκτροχημικής αντίδρασης ($aA+bB \rightarrow cC+dD$) και είναι:

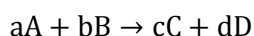
$$W_{EL} = \Delta G = -nFE$$

όπου n είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στην ηλεκτροχημική αντίδραση, F η σταθερά του Faraday (96487 Cb/mole) και E το αντιστρεπτό δυναμικό της κυψέλης ή το δυναμικό σε ισορροπία (emf), το οποίο είναι ουσιαστικά το μέγιστο δυναμικό που μπορεί να παραχθεί από την κυψέλη καυσίμου.

Η διαφορά μεταξύ της μεταβολής στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs (ΔG) και της μεταβολής της ενθαλπίας ΔH είναι ανάλογη της μεταβολής της εντροπίας (ΔS)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Για την γενική αντίδραση



που λαμβάνει χώρα στην κυψέλη καυσίμου η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs είναι

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Και συνδυάζοντας τις προηγούμενες εξισώσεις το αντιστρεπτό δυναμικό ή δυναμικό σε ισορροπία γίνεται ίσο με

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d}$$

η οποία είναι η γενική μορφή της εξίσωσης Nernst, όπου το ΔG και το E^0 αναφέρονται στους 298 K. Το αντιστρεπτό δυναμικό αντιστοιχεί στο όριο που η ανταλλαγή φορτίου είναι πολύ βραδεία ($i \rightarrow 0$). Αυτό συμβαίνει όταν η αντίσταση στο εξωτερικό κύκλωμα της κυψέλης καυσίμου είναι άπειρη (συνθήκες βραχυκυκλώματος). Όταν η αντίσταση στο εξωτερικό κύκλωμα είναι πεπερασμένη, τότε τα ηλεκτρόνια που άγονται μέσω του εξωτερικού κυκλώματος παράγουν ηλεκτρικό έργο στο κύκλωμα και το δυναμικό λειτουργίας μειώνεται [1,12].

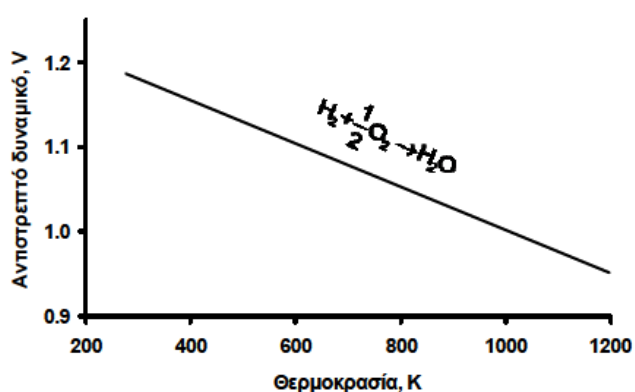
Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται οι εξισώσεις Nernst οι οποίες ποσοτικοποιούν τη συσχέτιση μεταξύ του ιδανικού πρότυπου δυναμικού (E^0) και του ιδανικού δυναμικού σε ισορροπία (E) για τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις των διάφορων τύπων κυψελών καυσίμου, οι οποίοι θα

αναλυθούν διεξοδικά στην συνέχεια, μαζί με τις χαρακτηριστικές τιμές των δυναμικών της εξίσωσης Nernst στις αντίστοιχες θερμοκρασίες λειτουργίας τους [1].

Πίνακας 2.1: Εξισώσεις Nernst και ιδανικά δυναμικά για τους διάφορους τύπους κυψελών καυσίμου [1].

Τύπος	Συνολική αντίδραση	Εξίσωση Nernst	T, °C	E, V
AFC	$H_2 + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow 2H_2O$	$E = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2} P_{H_2O}^{anod}}{P_{H_2O} P_{H_2O}^{cath}}$	100	1.17
PEFC	$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$	$E = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}}$	80	1.17
PAFC			205	1.14
SOFC			1100	0.91
MCFC	$H_2 + 1/2O_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO_2$	$E = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2} P_{CO_2}^{anod}}{P_{H_2O} P_{CO_2}^{cath}}$	650	1.03

Έχοντας υπόψη ότι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs εξαρτάται από τη θερμοκρασία και θεωρώντας ιδανικά αέρια, που στο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων λειτουργίας των κυψελών καυσίμου είναι μια καλή προσέγγιση, παρατηρούμε ότι η μεταβολή της ενθαλπίας ΔH δεν μεταβάλλεται σημαντικά με την θερμοκρασία, ενώ η μεταβολή της εντροπίας ΔS για την οξείδωση του υδρογόνου σε μια κυψέλη καυσίμου είναι αρνητική. Επομένως η μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs ΔG αυξάνεται όσο αυξάνει η θερμοκρασία και κατά συνέπεια το μέγιστο αντιστρεπτό δυναμικό μιας κυψέλης καυσίμου μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η εξάρτηση του αντιστρεπτού δυναμικού από τη θερμοκρασία φαίνεται στο Σχήμα 2.6 [1].



Σχήμα 2.6: Εξάρτηση του αντιστρεπτού δυναμικού από τη θερμοκρασία [1].

Το πραγματικό δυναμικό λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου είναι μικρότερο από το θεωρητικά αναμενόμενο λόγω των μη αντιστρεπτών απωλειών στο δυναμικό (ή των υπερτάσεων). Οι απώλειες αυτές μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες:

- (i) Υπέρταση ενεργοποίησης (η_{act}): που προέρχεται από την πιθανή απαίτηση σε δυναμικό προκειμένου να ενεργοποιηθούν οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.
- (ii) Ωμική υπέρταση (η_{ohm}): που προκύπτει από ωμικές απώλειες και
- (iii) Υπέρταση συγκέντρωσης (η_{conc}): που προέρχεται από απώλειες δυναμικού λόγω αντιστάσεων στη μεταφορά μάζας (διάχυση στην αέρια φάση αλλά και στην επιφάνεια και κύρια μάζα των ηλεκτροδίων) των χημικών ειδών που συμμετέχουν στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.

Στο Σχήμα 2.7 (α) απεικονίζεται μια τυπική καμπύλη του δυναμικού λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου σε σχέση με την παραγόμενη πυκνότητα ρεύματος, στην οποία διακρίνονται οι τρεις διαφορετικές περιοχές υπέρτασης.

Σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος, η υπέρταση ενεργοποίησης αποτελεί την κύρια πηγή απωλειών δυναμικού εκφράζοντας ουσιαστικά την ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για να πραγματοποιηθούν οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Η ωμική υπέρταση αυξάνεται γραμμικά με το ρεύμα (καθώς η αντίσταση της κυψέλης καυσίμου είναι πρακτικά σταθερή σε σταθερή θερμοκρασία) και σταδιακά επικρατεί έναντι των υπόλοιπων υπερτάσεων καθώς η πυκνότητα του ρεύματος αυξάνεται. Απώλειες δυναμικού λόγω αντιστάσεων στη μεταφορά μάζας (διάχυση) αν και εμφανίζονται σε όλο το εύρος των πυκνοτήτων ρεύματος, στις υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος αποτελούν την κύρια πηγή υπερτάσεων καθώς η διάχυση τόσο στην αέρια φάση όσο και στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου δεν επαρκεί για να παρασχεθούν αρκετά ηλεκτρο-ενεργά είδη στην τρι-επιφάνεια (TPB) αέριας φάσης-ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη.

Επομένως η υπέρταση μιας κυψέλης καυσίμου η οποία είναι ουσιαστικά η διαφορά ανάμεσα στο δυναμικό λειτουργίας της κυψέλης και στο αντιστρεπτό δυναμικό

$$\eta = E - V_{cell}$$

μπορεί να οριστεί και ως το άθροισμα των τριών επιμέρους υπερτάσεων (ενεργοποίησης, ωμικής και συγκέντρωσης

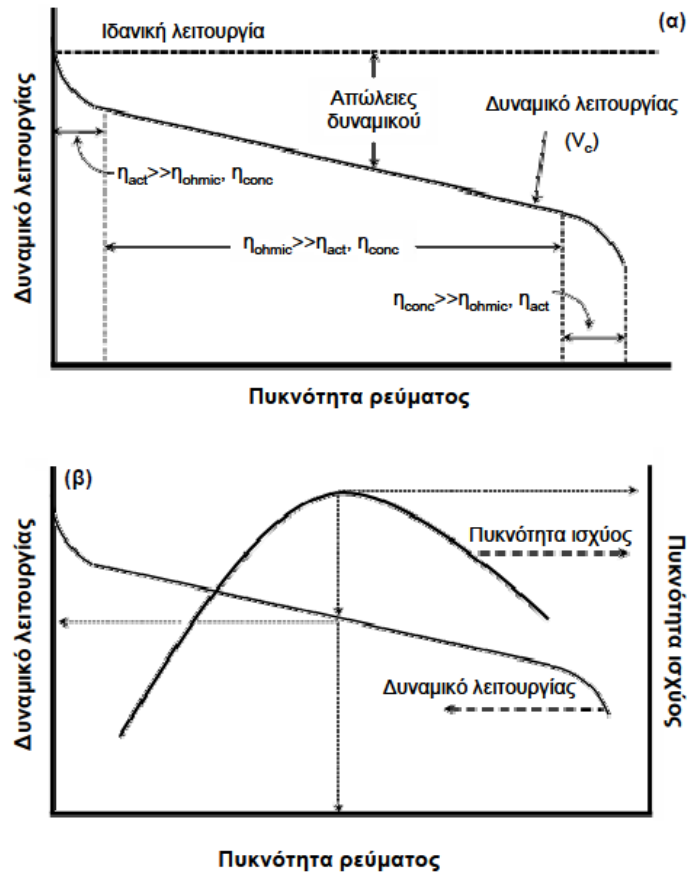
$$\eta = \eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{conc}$$

Το δυναμικό λειτουργίας μιας κυψέλης καυσίμου (V_{cell}) ορίζεται από τη διαφορά ανάμεσα στο δυναμικό της ανόδου και της καθόδου (καθώς τα δυναμικά αυτά μεταβάλλονται λόγω των αντίστοιχων υπερτάσεων ενεργοποίησης και συγκέντρωσης κάθε ηλεκτροδίου) μείον τις ωμικές υπερτάσεις στα επιμέρους τμήματα της συστοιχίας

$$V_{cell} = (E_{cath} - |\eta_{act}^{cath}| - |\eta_{conc}^{cath}|) - (E_{anod} + |\eta_{act}^{anod}| + |\eta_{conc}^{anod}|) - IR$$

Όταν μια κυψέλη καυσίμου διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα το δυναμικό της θα μειώνεται λόγω των υφιστάμενων υπερτάσεων. Βλέποντας το Σχήμα 2.7 (α) και έχοντας υπόψη ότι σε κάθε σημείο της καμπύλης $I-V_{cell}$ του σχήματος, η παραγόμενη πυκνότητα ισχύος (ισχύς ανά μονάδα επιφανείας του ηλεκτροδίου) υπολογίζεται από το γινόμενο του δυναμικού της κυψέλης V_{cell} με την αντίστοιχη πυκνότητα ρεύματος I , συμπεραίνουμε ότι για να επιτευχθούν υψηλές πυκνότητες ισχύος και κατά συνέπεια αποδόσεις θα πρέπει να ελαττώσουμε σημαντικά τις υπερτάσεις που μειώνουν το θεωρητικό δυναμικό.

Η πυκνότητα ισχύος που παράγεται σε μια κυψέλη καυσίμου έχει την τάση να ελαχιστοποιείται σε χαμηλές και υψηλές πυκνότητες ρεύματος όπου το ρεύμα και το δυναμικό λειτουργίας αντίστοιχα πλησιάζουν το μηδέν, ενώ παρουσιάζουν ένα μέγιστο σε ενδιάμεσες τιμές όπως φαίνεται και από το Σχήμα 2.7 (β).



Σχήμα 2.7: (α) Ιδανικό και πραγματικό δυναμικό μιας κυψέλης καυσίμου και (β) εξάρτηση της πυκνότητας ισχύος από το δυναμικό της κυψέλης καυσίμου [1].

Ως θερμική απόδοση των κυψελών καυσίμου ορίζεται το ποσό της ωφέλιμης παραγόμενης ενέργειας, που παράγεται κατά την μετατροπή της χημικής ενέργειας του καυσίμου, προς τη χημική ενέργεια του καυσίμου που καταναλώνεται (το ποσό της ενέργειας που απελευθερώνεται υπό μορφή θερμότητας κατά την πλήρη καύση του καυσίμου, γνωστό και ως ανώτερη θερμογόνο δύναμη του καυσίμου, HHV). Ιδανικά το παραγόμενο ηλεκτρικό έργο της κυψέλης θα πρέπει να είναι ίσο με τη μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs, ΔG , της συνολικής αντίδρασης.

Η ιδανική απόδοση σε πρότυπες συνθήκες, για αντιστρεπτή λειτουργία είναι ίση με:

$$\eta_{ideal} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} = \frac{-nFE^0}{\Delta H^0}$$

Η θερμική απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου, που λειτουργεί αντιστρεπτά σε θερμοκρασία T , γίνεται:

$$\eta_{th} = \frac{-nFV_{cell}}{\Delta H^0} = \eta_{ideal} \frac{-nFV_{cell}}{nFE^0} = \eta_{ideal} \frac{V_{cell}}{E^0}$$

Επομένως η απόδοση μιας πραγματικής κυψέλης καυσίμου μπορεί να εκφραστεί μέσω του λόγου του δυναμικού λειτουργίας και του πρότυπου δυναμικού της κυψέλης καυσίμου.

Μια κυψέλη καυσίμου μπορεί να λειτουργεί σε διάφορες πυκνότητες ρεύματος και το λογικό θα ήταν να λειτουργεί σε συνθήκες στις οποίες επιτυγχάνεται η μέγιστη πυκνότητα ισχύος. Παρόλα αυτά, μειώνοντας την πυκνότητα ρεύματος κάτω από αυτήν την τιμή, το δυναμικό λειτουργίας είναι πιο κοντά στο αντιστρεπτό δυναμικό και η απόδοση αυξάνεται. Επιπλέον για να επιτευχθεί η απαιτούμενη ηλεκτρική ισχύς θα πρέπει να αυξήσουμε και την ενεργή επιφάνεια της κυψέλης καυσίμου, γεγονός που συνεπάγεται αύξηση του πάγιου κόστους προς επίτευξη υψηλότερων αποδόσεων, για ένα ορισμένο επίπεδο πυκνοτήτων ισχύος, παρόλο που μειώνονται οι απαιτήσεις σε καύσιμο. Έχοντας υπόψη τα παραπάνω και παρατηρώντας το Σχήμα 2.7 (β), η συνήθης πρακτική που ακολουθείται είναι η λειτουργία της κυψέλης καυσίμου προς την αριστερή περιοχή του διαγράμματος, σε ένα σημείο όπου τόσο το κόστος λειτουργίας όσο και το πάγιο κόστος θα ελαχιστοποιούνται [1].

Η απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου μπορεί να βελτιωθεί προσαρμόζοντας ανάλογα τη θερμοκρασία, την πίεση, τη σύσταση της τροφοδοσίας, την πυκνότητα του ρεύματος ή/και άλλες παραμέτρους που επηρεάζουν το ιδανικό δυναμικό της κυψέλης καυσίμου και το μέγεθος των υπερτάσεων. Η επιλογή των κατάλληλων παραμέτρων βασίζεται στην επιθυμητή πυκνότητα ισχύος. Ακολουθώντας ορίζεται τόσο το δυναμικό όσο και οι απαιτήσεις σε ρεύμα για τη συστοιχία και τη μοναδιαία κυψέλη καυσίμου σε δεδομένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Η επίδραση της θερμοκρασίας στο δυναμικό λειτουργίας είναι αρκετά διαφορετική σε σχέση με την αντίστοιχη επίδραση στο αντιστρεπτό δυναμικό. Το τελευταίο μειώνεται με την θερμοκρασία, ενώ το δυναμικό λειτουργίας αυξάνεται λόγω μείωσης των υπερτάσεων με αποτέλεσμα την βελτίωση της απόδοσης της κυψέλης καυσίμου. Αυτό συμβαίνει διότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας, οι ρυθμοί αντίδρασης και μεταφοράς μάζας επιταχύνονται και στις περισσότερες περιπτώσεις η ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη, που αποτελεί την κύρια πηγή ωμικών απωλειών, αυξάνεται. Επιπρόσθετα, η αύξηση της πίεσης λειτουργίας αυξάνει τις μερικές πιέσεις των αντιδρώντων και συνεπώς τους ρυθμούς των

αντιδράσεων και της μεταφοράς μάζας, βελτιώνοντας την απόδοση. Θα πρέπει παρόλα αυτά να ληφθεί υπόψη πως αύξηση της πίεσης συνεπάγεται και αυξημένες απαιτήσεις σε ενέργεια έτσι ώστε να συμπιεστούν τα αντιδρώντα και κατά συνέπεια αυξάνεται ανάλογα και το πάγιο κόστος της διάταξης.

Τέλος σημαντικό ρόλο στην απόδοση των κυψελών καυσίμου παίζουν η σύσταση του αέριου μείγματος και ο συντελεστής χρησιμοποίησης (Utilization factor, U_f), ο οποίος αναφέρεται στο ποσοστό του καυσίμου ή του οξειδωτικού που καταναλώνεται ηλεκτροχημικά [1,7,8].

2.3 Τύποι κυψελών καυσίμου

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι ταξινόμησης των κυψελών καυσίμου ανάλογα με:

- α) Το είδος του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν
- β) Το είδος του καυσίμου που χρησιμοποιούν
- γ) Την θερμοκρασία λειτουργίας τους

Ο πιο γενικός και ο πλέον χρησιμοποιούμενος τρόπος ταξινόμησης τους είναι ανάλογα με το είδος του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιούν, ο οποίος καθορίζει και το είδος της χημικής αντίδρασης που πραγματοποιείται στην κυψέλη, το είδος του καταλύτη που απαιτείται, το καύσιμο καθώς και την θερμοκρασία λειτουργίας.

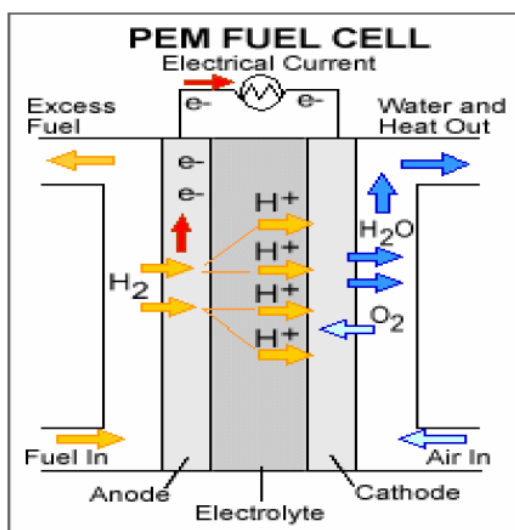
Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι τύποι των κυψελών καυσίμου και πιο συγκεκριμένα: η διάταξη της κυψέλης, η δομή του ηλεκτρολύτη και των ηλεκτροδίων, η ηλεκτρική διασύνδεση, η αρχή λειτουργίας, τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα καθώς και οι εφαρμογές και οι τομείς βελτίωσης σε κάθε ένα τύπο κυψελών καυσίμου χωριστά.

2.3.1 Κυψέλες καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)

Διάταξη της κυψέλης

Η κυψέλη τύπου PEMFC αποτελείται από μια πολυμερική μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων, στις αντίθετες πλευρές της οποίας έχουν τοποθετηθεί δύο πορώδη ηλεκτρόδια (άνοδος και κάθοδος). Στην εξωτερική πλευρά των ηλεκτροδίων-καταλυτών (την πλευρά δηλαδή η οποία δεν εφάπτεται με την πολυμερική μεμβράνη) συνδέεται ένας συλλέκτης ρεύματος (έναν στην άνοδο και ένας στην κάθοδο). Οι συλλέκτες ρεύματος είναι αγωγά και έχουν πορώδη δομή. Εσωτερικά τους

ρέουν διαμέσου της πορώδους δομής τους, τα αντιδρώντα τα οποία προωθούνται προς τα ηλεκτρόδια-καταλύτες, έτσι ώστε να πραγματοποιηθούν σε αυτά οι απαραίτητες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, καθώς και τα προϊόντα των αντιδράσεων αυτών τα οποία και απομακρύνονται μέσω των συλλεκτών ρεύματος από το σύστημα. Οι συλλέκτες ρεύματος, τέλος, στην εξωτερική τους πλευρά βρίσκονται σε επαφή με δίσκους ηλεκτρικής διασύνδεσης, οι οποίοι διασύνδεουν ηλεκτρικά τις μοναδιαίες κυψέλες καυσίμου προκειμένου να δημιουργηθούν οι συστοιχίες κυψελών καυσίμου.



Σχήμα 2.8: Κυψέλη καυσίμου πολυμερούς ηλεκτρολυτικής μεμβράνης [13].

Δομή ηλεκτρολύτη

Ο ηλεκτρολύτης, ο οποίος είναι στην ουσία ένας πρωτονιακός αγωγός H⁺, αποτελείται από μια πολυμερική μεμβράνη από πολυτετραφθοροαιθυλένιο στο οποίο συνδέονται ομάδες σουλφονικών οξέων. Τα υλικά αυτά είναι αδιαπέραστα στα αέρια, ηλεκτρικοί μονωτές και η μεταφορά ιόντων εξαρτάται από την ύπαρξη δεσμευμένου και ελεύθερου νερού στην πολυμερή δομή τους.

Η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη πολυμερική μεμβράνη είναι η Nafion η οποία αναπτύχθηκε τη δεκαετία του 1960 από τον Grot και παρασκευάστηκε για πρώτη φορά από τη εταιρεία DuPont. Παρά το υψηλό της κόστος και τα ερωτηματικά που δημιουργεί όσον αφορά τη φιλικότητα προς το περιβάλλον, αφού αποτελεί έναν φθοράνθακα, έως σήμερα είναι το πλέον χρησιμοποιούμενο υλικό σε κυψέλες τύπου PEMFC. Διακρίνεται για την υψηλή θερμική σταθερότητα και χημική αντοχή ως προς το Cl₂, το H₂ και το O₂ σε θερμοκρασίες έως 125 °C και η διάρκεια λειτουργίας του ξεπερνάει τις 50000 h. Η μεμβράνη Nafion τοποθετείται ανάμεσα από δυο πορώδη και

αγώγιμα υφάσματα άνθρακα (carbon cloth) που σκοπό έχουν τη σωστή διάχυση των αέριων αντιδρώντων και προϊόντων και την συλλογή ή παροχή ηλεκτρονίων. Τα στρώματα αυτά του άνθρακα περιλαμβάνουν και κάποιο υδρόφοβο υλικό (συνήθως πολυτετραφθοροαιθυλένιο) για την αποτροπή αφενός της κατακράτησης νερού μέσα στους πόρους και αφετέρου για την απομάκρυνση του νερού που παράγεται μετά την αντίδραση στην κάθοδο. Στην περίπτωση όμως που η μεμβράνη ξηραθεί αυτό έχει ως άμεσο αποτέλεσμα την πτώση της ισχύος της και την μείωση της αποδοτικότητάς της. Η διαχείριση επομένως του νερού είναι ένας πολύ κρίσιμος παράγοντας όσο αφορά την λειτουργία και απόδοση των κυψελών τύπου PEMFC.

Τελευταία, η έρευνα έχει εστιαστεί σε πολυμερικούς ηλεκτρολύτες τύπου πολύ-βενζιμενταζόλης (PBI), οι οποίοι λειτουργούν σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 160 °C γεγονός που βοηθάει στην αποτροπή δηλητηρίασης των πορωδών ηλεκτροδίων από CO [14-21].

Δομή ηλεκτροδίων

Το υλικό που χρησιμοποιείται στα ηλεκτρόδια – καταλύτες της ανόδου και της καθόδου είναι συνήθως ο λευκόχρυσος Pt. Πάνω στα στρώματα άνθρακα που περιβάλλουν την πολυμερική μεμβράνη τοποθετείται μια επικάλυψη από μικρής κοκκομετρίας διασπαρμένα σωματίδια λευκόχρυσου χρησιμοποιώντας ένα υλικό διασύνδεσης (binder). Το υλικό διασύνδεσης έχει ως στόχο να σταθεροποιεί τα καταλυτικά σωματίδια του λευκόχρυσου στη δομή του ηλεκτροδίου και μπορεί να είναι είτε υδρόφιλο υλικό (υπερφθοροθειϊκό οξύ) είτε υδρόφοβο (πολυτετραφθοροαιθυλένιο).

Είναι πολύ σημαντικό να επιτυγχάνεται μεγάλος βαθμός συνεκτικότητας μεταξύ μεμβράνης και ηλεκτροδίων διότι όσο μεγαλύτερη είναι η συνεκτικότητα τόσο υψηλότερες τιμές πρωτονιακής αγωγιμότητας επιτυγχάνονται.

Επειδή ο λευκόχρυσος είναι ένα ακριβό μέταλλο τα τελευταία χρόνια-και χάρη στην εξέλιξη της τεχνολογίας-έχουν επιτευχθεί βελτιώσεις στα ηλεκτρόδια έτσι ώστε για την ίδια παραγωγή πυκνότητας ισχύος να απαιτείται μικρότερη ποσότητα λευκόχρυσου. Ενδεικτικά, σήμερα απαιτείται περίπου 1,0 mg Pt/cm² (συνολικά σε άνοδο και κάθοδο) σε σχέση με 2,0 έως 4,0 mg Pt/cm² που απαιτούνταν παλαιότερα, γεγονός που συμβάλει σημαντικά στην μείωση του συνολικού κόστους [21].

Το πρόβλημα λειτουργίας σε αυτά τα ηλεκτρόδια έγκειται στο ότι επειδή τα PEMFC χρησιμοποιούν μεμβράνες Nafion λειτουργούν σε θερμοκρασίες μεταξύ 60-80 °C. Σε αυτές τις

θερμοκρασίες ο Λευκόχρυσος χημειοροφά έντονα το CO με αποτέλεσμα την υποβάθμιση της καταλυτικής του ενεργότητας. Καταλύτες όπως μίγματα Pt/Ru και Pt/Ru/Sn μελετώνται όσο αφορά την ανθεκτικότητα τους από την δηλητηρίαση του CO [19-21,23,24].

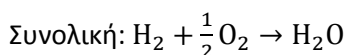
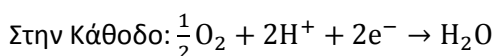
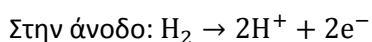
Ηλεκτρική διασύνδεση

Οι συλλέκτες ρεύματος που χρησιμοποιούνται για την συλλογή του παραγόμενου ρεύματος έχουν ως σκοπό την επίτευξη στεγανότητας, τη διάχυση των αερίων τροφοδοσίας (αντιδρώντων/προϊόντων) μέσω των καναλιών ροής τους και τη διαχείριση της θερμότητας με χρήση ψυκτικού μέσου (νερού) μέσω κατάλληλων σπειρών ψύξης. Οι συλλέκτες ρεύματος βρίσκονται σε πολύ καλή επαφή με τους δίσκους ηλεκτρικής διασύνδεσης των μοναδιαίων κυψελών καυσίμου οι οποίοι με την σειρά τους συνδέονται με άλλες μοναδιαίες κυψέλες καυσίμου για την δημιουργία συστοιχιών κυψελών χρησιμοποιώντας ως συνδετικό υλικό τον γραφίτη και το νικέλιο [25,26].

Αρχή λειτουργίας

Μια τυπική κυψέλη καυσίμου τύπου PEMFC, όπως αυτή του Σχήματος 2.8, λειτουργεί ως εξής: Η άνοδος τροφοδοτείται συνεχώς με υδρογόνο (αέριο καύσιμο) το οποίο καταλύεται στο όριο τριπλής φάσης (trb), στο σημείο επαφής δηλαδή του ηλεκτροδίου της ανόδου με τον καταλύτη, με αποτέλεσμα την παραγωγή ιόντων H^+ και ελεύθερων ηλεκτρονίων. Τα ιόντα H^+ περνάνε μέσα από την πολυμερική μεμβράνη και κινούνται προς την κάθοδο. Η κάθοδος τροφοδοτείται συνεχώς με O_2 (ή με ατμοσφαιρικό αέρα). Στο σημείο επαφής του πορώδους ηλεκτροδίου της καθόδου με τον καταλύτη, τα πρωτόνια που ταξιδεύουν μέσω της πολυμερικής μεμβράνης του καταλύτη ηλεκτρο-οξειδώνονται προς το σχηματισμό νερού, το οποίο αποβάλλεται από την έξοδο της καθόδου μαζί με την περίσσεια O_2 (ή ατμοσφαιρικού αέρα). Στην περίπτωση που ως οξειδωτικό μέσο χρησιμοποιείται ο ατμοσφαιρικός αέρας στην κάθοδο μαζί με το νερό και την περίσσεια οξυγόνου απομακρύνεται και το άζωτο. Ηλεκτρικό φορτίο δημιουργείται όπως φαίνεται και από το Σχήμα 2.8 μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων ανόδου/καθόδου.

Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι :



Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα [27,28]

Τα πλεονεκτήματα που εμφανίζουν οι κυψέλες καυσίμου τύπου PEMFC είναι:

- Η λειτουργία τους σε χαμηλές θερμοκρασίες (50-90 °C) και χαμηλές πιέσεις γεγονός που αυξάνει την ασφάλεια χρήσης τους καθώς επίσης μειώνει και την απαίτηση για υλικά που θα αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες τα οποία έχουν και πιο υψηλό κόστος.
- Η γρήγορη εκκίνηση του συστήματος, το οποίο είναι πολύ χρήσιμο στις κινητές εφαρμογές.
- Η σχετικά απλή κατασκευή, γεγονός που ευνοεί και την μαζική κατασκευή τους με αποτέλεσμα την γενικότερη μείωση του κόστους τους.
- Η υψηλή αντοχή στο διοξείδιο του άνθρακα, γεγονός που επιτρέπει την χρήση του ατμοσφαιρικού αέρα ως οξειδωτικό μέσο και αέριο αναμόρφωσης ως καύσιμο.
- Η χρήση στερεού ηλεκτρολύτη βοηθά στην αποφυγή πιθανής διάχυσης καθώς και προβλημάτων αναπλήρωσης του, όπως στην περίπτωση που ο ηλεκτρολύτης θα ήταν σε υγρή φάση.

Τα μειονεκτήματα αντίστοιχα είναι:

- Η χρήση του λευκόχρυσου ως καταλύτη αυξάνει σημαντικά το κόστος
- Το κόστος κατασκευής της πολυμερικής μεμβράνης είναι αρκετά υψηλό
- Η μικρή ανοχή τους στην «δηλητηρίαση» από μονοξείδιο του άνθρακα (<50ppm)
- Η χαμηλή αντοχή τους σε συγκεντρώσεις ενώσεων του θείου (μόλις μερικά ppm)
- Η απαίτηση για ύγρανση των αερίων γεγονός που αυξάνει την πολυπλοκότητα του συστήματος και την απαίτηση σε ενέργεια. Η χρήση του νερού ως μέσω ύγρανσης περιορίζει τη θερμοκρασία λειτουργίας σε τιμές κάτω από το σημείο βρασμού του νερού και επομένως μειώνει τη δυνατότητα για χρήση σε εφαρμογές με συμπαραγωγή ενέργειας.

Εφαρμογές PEMFC [29]

Οι κυψέλες καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή στις κινητές εφαρμογές. Πολλές εταιρίες αυτοκινήτων έχουν παρουσιάσει οχήματα που χρησιμοποιούν κυψέλες τύπου PEMFC, κυρίως λεωφορεία, τα οποία χρησιμοποιούν συμπιεσμένο υδρογόνο. Τα οχήματα αυτά έχουν τον απαραίτητο χώρο για την εγκατάσταση του συστήματος κυψελίδων καθώς και για την αποθήκευση του καυσίμου. Επίσης χρησιμοποιούνται σε κινητές εφαρμογές αντί της χρήσης κοινής μπαταρίας αν και η προμήθεια και αποθήκευση του υδρογόνου αποτελεί

ακόμα πρόκληση για περαιτέρω έρευνα και ανάπτυξη. Στο Σχήμα 2.9 παρουσιάζεται ένα μοντέλο λεωφορείου που χρησιμοποιεί κυψέλες καυσίμου τύπου PEMFCs.



Σχήμα 2.9: Μοντέλο λεωφορείου που χρησιμοποιεί κυψέλες καυσίμου τύπου PEMFCs [30].

Προκλήσεις και τομείς βελτίωσης

Μια από τις σημαντικότερες προκλήσεις που αντιμετωπίζουν σήμερα οι κυψέλες καυσίμου PEMFC είναι η περιορισμένη παγκόσμια παραγωγική ικανότητα του λευκόχρυσου, η οποία σήμερα προσεγγίζει τους 200 τόνους ετησίως. Πιθανή λύση στο πρόβλημα αυτό θα μπορούσε να είναι η ανακύκλωση του λευκόχρυσου ή η χρήση άλλων πολύτιμων μετάλλων όπως το παλλάδιο και το ρουθίνιο. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί καινοτόμες δομές ηλεκτροδίων που μπορούν να αυξήσουν την πυκνότητα ισχύος και παράλληλα να μειώσουν την απαιτούμενη ποσότητα λευκόχρυσου. Παράδειγμα τέτοιου ηλεκτροδίου είναι το Pt-Co-Cr [2].

Η έρευνα επίσης στα PEMFC στρέφεται και στην δημιουργία πολυμερικών μεμβρανών που θα μπορούν να λειτουργούν σε θερμοκρασίες υψηλότερες ($> 100^{\circ}\text{C}$), γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της απαιτούμενης ποσότητας λευκόχρυσου (σε περίπου 0,2 g Pt/KWe από 5 g Pt/KWe που είναι σήμερα) χωρίς να επηρεαστεί η απόδοση της κυψέλης [31].

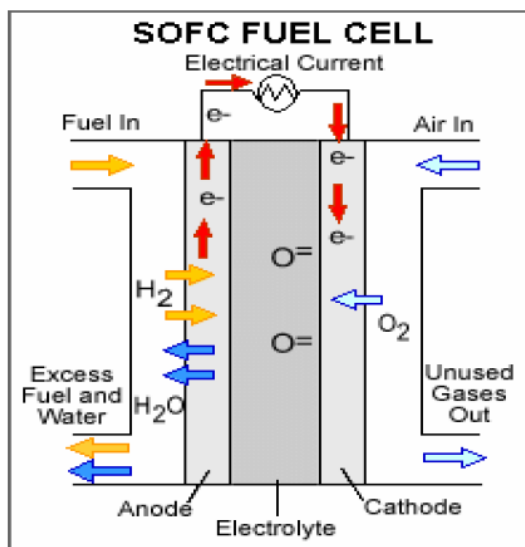
2.3.2 Κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)

Ο συγκεκριμένος τύπος κυψελών καυσίμου είναι το αντικείμενο μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Στην παράγραφο αυτή θα κάνουμε μια γενική παρουσίαση, ενώ πιο εκτενής παρουσίαση θα γίνει στα επόμενα κεφάλαια.

Διάταξη της κυψέλης

Η κυψέλη τύπου SOFC αποτελείται από ένα στερεό, μη-πορώδες οξείδιο μετάλλου, ως ηλεκτρολύτη μέσω του οποίου άγονται ιόντα οξυγόνου O^{2-} . Η κυψέλη μπορεί να έχει επίπεδη

(planar) ή κυλινδρική (tubular) γεωμετρία. Στις δύο απέναντι πλευρές του στερεού ηλεκτρολύτη εφάπτονται τα ηλεκτρόδια-καταλύτες της ανόδου και της καθόδου και όπως και στις κυψέλες καυσίμου τύπου PEMFC, κάθε ηλεκτρόδιο συνδέεται με ένα συλλέκτη ρεύματος, μέσω του οποίου ρέουν τα αντιδρώντα και τα προϊόντα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Από την εξωτερική τους πλευρά οι συλλέκτες ρεύματος βρίσκονται σε επαφή με δίσκους ηλεκτρικής διασύνδεσης, μέσω των οποίων οι μοναδιαίες κυψέλες καυσίμου συνδέονται μεταξύ τους δημιουργώντας συστοιχίες κυψελών καυσίμου. Ένα παράδειγμα μιας διάταξης κυψέλης τύπου SOFC φαίνεται στο Σχήμα 2.10.



Σχήμα 2.10: Κυψέλη καυσίμου στερεού οξειδίου [13].

Δομή ηλεκτρολύτη [1,7,32]

Ο ηλεκτρολύτης στις κυψέλες τύπου SOFC άγει ιόντα οξυγόνου O^{2-} από την κάθοδο προς την άνοδο, με το οξείδιο του ζirkονίου σταθεροποιημένο με 8-9% οξείδιο του υτρίου (Yttria Stabilized Zirconia – YSZ) να αποτελεί τον πλέον συνηθέστερο κεραμικό ηλεκτρολύτη λόγω της υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας που παρουσιάζει. Ο ηλεκτρολύτης YSZ λειτουργεί ικανοποιητικά σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες από 800-1000 °C και σε ένα φάσμα πιέσεων οξυγόνου από 1 έως 10-20 ατμόσφαιρες. Το συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών δημιουργεί απαιτήσεις χρήσης υλικών υψηλής αντοχής (ακριβά κράματα) των οποίων η ποιότητα και η απόδοση τους δεν μειώνεται, γεγονός που επηρεάζει σημαντικά το συνολικό κόστος της.

Μια λύση επομένως για την ελάττωση του κόστους θα ήταν η μείωση της απαιτούμενης θερμοκρασίας λειτουργίας στους 600-800 °C επιτρέποντας την χρήση λιγότερο ακριβών υλικών. Ικανοποιητικές τιμές ιοντικής αγωγιμότητας παρουσιάζει η CeO_2 με προσθήκες σπάνιων οξειδίων

(Gd_2O_3 , Sm_2O_3) ή αλκαλικών γαιών (CaO , SrO) ή Y_2O_3 . Το Bi_2O_3 και το σταθεροποιημένο Bi_2O_3 παρουσιάζουν μεγαλύτερη αγωγιμότητα, δεν έχουν όμως σταθερότητα στην κρυσταλλική τους δομή και ανάγονται εύκολα σε αναγωγικές συνθήκες γεγονός που δεν τα καθιστά υποψήφια υλικά.

Δομή ηλεκτροδίων [1-4,7,33]

Οι κυψέλες καυσίμου SOFCs μπορούν να τροφοδοτηθούν και με άλλα καύσιμα πέραν του υδρογόνου, όπως αέρια που προέρχονται από την αναμόρφωση των υδρογονανθράκων, φυσικό αέριο και μείγματα αερίων από την αεριοποίηση της βιομάζας. Για αυτό το λόγω το ηλεκτρόδιο της ανόδου των κυψελών καυσίμου SOFC πέρα από υψηλή ιοντική αγωγιμότητα θα πρέπει να παρουσιάζει εξαιρετικές ηλεκτρο-καταλυτικές ιδιότητες, οι οποίες να παραμένουν αναλλοίωτες για ένα μεγάλο εύρος χρόνου λειτουργίας της κυψέλης καθώς και υψηλή ανθεκτικότητα σε ανεπιθύμητες ουσίες που περιέχονται στα καύσιμα όπως το θείο. Η αγωγιμότητα της ανόδου δεν θα πρέπει να επηρεάζεται από μεταβολές της μερικής πίεσης του οξειδωτικού μέσου και θα πρέπει να είναι όσο το δυνατό υψηλότερη ώστε να ελαχιστοποιούνται οι ωμικές απώλειες. Επίσης, για να αποφευχθούν φαινόμενα θερμικής διαστολής και αστοχιών θα πρέπει να συμβαδίζουν ο συντελεστής θερμικής διαστολής της ανόδου με αυτόν του ηλεκτρολύτη καθώς και των υπόλοιπων μερών της κυψέλης.

Η άνοδος παρέχει την απαραίτητη επιφάνεια για την ηλεκτροχημική οξείδωση του καυσίμου και πρέπει να παρουσιάζει χημική και μορφολογική σταθερότητα στο αναγωγικό περιβάλλον λειτουργίας της. Αλλοίωση της επιθυμητής μικροδομής της ανόδου οδηγεί σε υποβάθμιση της λειτουργίας της κυψέλης. Το πορώδες της πρέπει να επιτρέπει την μεταφορά των αερίων σε ικανοποιητικό βαθμό και να παρέχει την μέγιστη ενεργή επιφάνεια.

Ως υλικά ανόδου χρησιμοποιούνται σύνθετα κονιοποιημένα μείγματα κεραμικών ηλεκτρολυτών, όπως YSZ, GDC, SDC και οξείδια του νικελίου (κεραμομεταλλικά μείγματα). Ο κύριος λόγος που χρησιμοποιείται το νικέλιο Ni αντί για άλλα μέταλλα όπως το κοβάλτιο, ο λευκόχρυσος και το παλλάδιο είναι το χαμηλό του κόστος. Το νικέλιο Ni και το YSZ παρουσιάζουν καλή ηλεκτροχημική λειτουργία και χημική σταθερότητα στο αναγωγικό περιβάλλον και σε όλο το εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας της κυψέλης Ένα μείγμα Ni/YSZ με συγκέντρωση Ni περίπου 30 vol% μας δίνει τις πλέον ικανοποιητικές τιμές ιοντικής αγωγιμότητας. Το κοβάλτιο αν και παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά σε ότι αφορά την ανθεκτικότητα σε ανεπιθύμητες ουσίες του καυσίμου όπως το θείο το υψηλό του κόστος αποτελεί μεγάλο μειονέκτημα. Άλλα υλικά που

έχουν δοκιμαστεί είναι: το Ru/YSZ όπως και υλικά μικτής αγωγιμότητας όπως τα $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ και υλικά βασισμένα σε CeO_2 .

Στο ηλεκτρόδιο της καθόδου λαμβάνει χώρα η ηλεκτροχημική αντίδραση αναγωγής του οξειδωτικού μέσου. Πρέπει επομένως και αυτή να παρουσιάζει σημαντική καταλυτική δράση καθώς και χημική και μορφολογική σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας. Επίσης πρέπει να επιδεικνύει υψηλή ιοντική και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα καθώς και χημική και θερμική συμβατότητα με τα υπόλοιπα τμήματα της κυψέλης. Ο συντελεστής θερμικής διαστολής της καθόδου πρέπει να ταιριάζει με αυτούς των υπολοίπων μερών της κυψέλης ώστε να αποφεύγονται τυχών αστοχίες. Το πορώδες της πρέπει να επιτρέπει την μεταφορά των αερίων σε ικανοποιητικό βαθμό και να παρέχει την μέγιστη ενεργή επιφάνεια. Το ηλεκτρόδιο της καθόδου συνήθως παρασκευάζεται από μεικτό οξείδιο τύπου περοβσκίτη Λανθανίου-Στροντίου-Μαγνησίου (LSM), το οποίο εμφανίζει ικανοποιητική απόδοση σε θερμοκρασίες άνω των 800 °C. Για λειτουργία σε χαμηλότερες θερμοκρασίες μελέτες έχουν γίνει και σε άλλους περοβσκίτες, όπως περοβσκίτικα οξείδια Λανθανίου-Στροντίου-Σιδήρου (LSF), Λανθανίου-Στροντίου-Κοβαλτίου-Σιδήρου (LSCF), Λανθανίου-Στροντίου-Μαγνησίου-Σιδήρου (LSMF), κ.α.

Ηλεκτρική διασύνδεση [1-4,7,13]

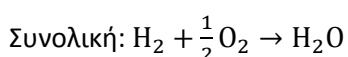
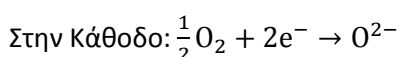
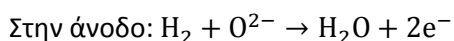
Στόχος των συλλεκτών ρεύματος είναι η ηλεκτρική διασύνδεση των μοναδιαίων κυψελών καυσίμου σε μια συστοιχία SOFC, ενώνοντας ουσιαστικά την άνοδο της μιας κυψέλης με την κάθοδο της άλλης σε ηλεκτρική σειρά καθώς και ο διαχωρισμός των αερίων ρευμάτων, του καυσίμου και του οξειδωτικού μεταξύ διαδοχικών κυψελών. Λόγω του οξειδοαναγωγικού περιβάλλοντος λειτουργίας θα πρέπει να παρουσιάζουν χημική και μορφολογική σταθερότητα, ενώ και ο συντελεστής θερμικής διαστολής θα πρέπει να είναι περίπου όμοιος με τον συντελεστή θερμικής διαστολής των υπόλοιπων γειτονικών μερών της κυψέλης για αποφυγή αστοχιών. Το υλικό που χρησιμοποιείται στις ηλεκτρικές διασυνδέσεις θα πρέπει να έχει υψηλή αγωγιμότητα έτσι ώστε να ελαχιστοποιούνται οι ωμικές απώλειες, δεδομένου ότι στο σημείο διασύνδεσης της μιας κυψέλης με την άλλη η επιφάνεια διασύνδεσης είναι μικρή, γεγονός που βοηθάει στην εμφάνιση υψηλών ωμικών απωλειών.

Τα υλικά τα οποία ικανοποιούν τις ως άνω ιδιότητες είναι κυρίως οξείδια τύπου ABO_3 όπως το LaCrO_3 , το οποίο δεν αλληλεπιδρά χημικά με άλλα μέρη της κυψέλης και εμφανίζει παρόμοιες τιμές συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας. Το LaCrO_3 χρησιμοποιείται είτε μόνο του είτε ενισχυμένο με άλλο οξείδιο μετάλλου για επίτευξη καλύτερων ιδιοτήτων. Μέταλλα των οποίων τα οξείδια χρησιμοποιούνται και έχουν εξεταστεί ως υλικά διασύνδεσης είναι τα : Sr, Ca, Mg, Co,

Cu, Al κ.α., παρόλα αυτά πολύ λίγα υλικά καταφέρνουν να ικανοποιούν τις απαιτήσεις για ορθή λειτουργία των συλλεκτών ρεύματος.

Αρχή λειτουργίας [13]

Μια τυπική κυψέλη καυσίμου τύπου SOFC, όπως αυτή του Σχήματος 2.10 λειτουργεί ως εξής: Η κάθοδος τροφοδοτείται στην είσοδό της συνεχώς με οξυγόνο (ή με ατμοσφαιρικό αέρα), το οποίο ερχόμενο σε επαφή με το ηλεκτρόδιο της καθόδου και προσλαμβάνοντας ελεύθερα ηλεκτρόνια από αυτό (αναγωγική αντίδραση), μετασχηματίζεται ένα μέρος του σε ιόντα οξυγόνου, ενώ η περίσσεια οξυγόνου που δεν χρησιμοποιήθηκε απομακρύνεται από την έξοδο της καθόδου. Τα ιόντα οξυγόνου διαχέονται διαμέσου του στερεού ηλεκτρολύτη προς την άνοδο. Η άνοδος στην είσοδό της τροφοδοτείται συνεχώς με υδρογόνο (ή με κάποιο άλλο καύσιμο όπως π.χ. φυσικό αέριο) με αποτέλεσμα την αντίδραση του καυσίμου (αντίδραση οξείδωσης) με τα ιόντα οξυγόνου προς παραγωγή προϊόντων (π.χ. νερού) και ελεύθερων ηλεκτρονίων, τα οποία ρέουν μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος από το ηλεκτρόδιο της ανόδου προς το ηλεκτρόδιο της καθόδου κλείνοντας ουσιαστικά το κύκλωμα. Από την έξοδο της καθόδου επομένως αποβάλλεται η περίσσεια καυσίμου και το νερό. Αναλυτικότερα, οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα [27,28]

Τα πλεονεκτήματα που εμφανίζουν οι κυψέλες καυσίμου τύπου SOFC είναι:

- Εμφανίζουν μεγάλη ευελιξία όσο αφορά το καύσιμο που μπορούν να χρησιμοποιήσουν, περιλαμβάνοντας και καύσιμα που περιέχουν άνθρακα, όπως π.χ. το φυσικό αέριο.
- Η απόδοση τους είναι πολύ υψηλή και μπορούν να λειτουργούν σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος.
- Η χρήση στερεού ηλεκτρολύτη βοηθά στην αποφυγή προβλημάτων που σχετίζονται με τη χρήση ρευστών καταλυτών.

- Παρουσιάζουν σχετική ευελιξία στην κατασκευή τους και δεν απαιτείται απαραίτητα η χρήση ακριβών μετάλλων ως καταλύτες (ευγενή μέταλλα).
- Η θερμότητα που παράγουν είναι υψηλής ποιότητας και η κινητικότητα των αντιδράσεων γρήγορη.
- Δίνουν δυνατότητα συμπαραγωγής.
- Εκμεταλλεύονται την υψηλή ενέργεια των απαερίων σε συνδυασμένους κύκλους για επιπλέον παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.
- Η υψηλή ποιότητα θερμότητας που παράγουν είναι κατάλληλη και για θέρμανση χώρων. (π.χ. για χρήση σε οικιακά συστήματα).

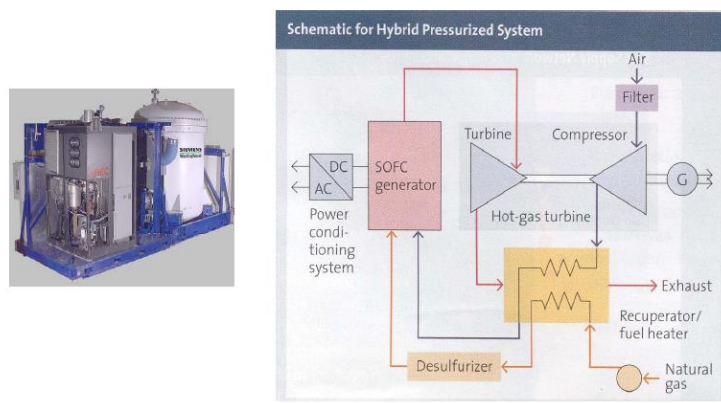
Τα μειονεκτήματα αντίστοιχα είναι:

- Είναι δύσκολη η ανάπτυξη κατάλληλων υλικών που να μπορούν να λειτουργούν σε υψηλή θερμοκρασία και να συγκεντρώνουν όλες τις απαραίτητες ιδιότητες για την σωστή λειτουργία της κυψέλης, όπως είναι η χημική και μορφολογική σταθερότητα, η θερμική διαστολή, η χημική συμβατότητα, η αγωγιμότητά και η αντοχή για πολλές ώρες λειτουργίας και on-off κύκλους.
- Έχουν μέτρια αντοχή όσο αφορά τον «δηλητηριασμό» από το θείο που υπάρχει σε αρκετούς τύπους καυσίμου
- Τα κεραμικά υλικά είναι ψαθυρά υλικά γεγονός που δυσκολεύει την κατασκευή κελιών με διαστάσεις μεγαλύτερες από 0,2 m².
- Η ανάγκη για μονάδα προ-αναμόρφωσης προς αποφυγή των θερμικών τάσεων και διατήρηση του χρόνου ζωής.

Εφαρμογές SOFC [28,34-36]

Τα SOFC βρίσκουν εφαρμογή σε σταθμούς βάσης παραγωγής και σε φορητές μονάδες ως βοηθητική πηγή σε οχήματα. Στο Σχήμα 2.11 παρουσιάζεται ένα υβριδικό σύστημα παραγωγής ενέργειας με χρήση κυψελών καυσίμου SOFCs και αεροστροβίλου.

SOFC with Gasturbine



Σχήμα 2.11: Υβριδικό σύστημα παραγωγής ενέργειας με χρήση κυψελών καυσίμου SOFCs και αεροστροβίλου [35,36].

Προκλήσεις και τομείς βελτίωσης [37]

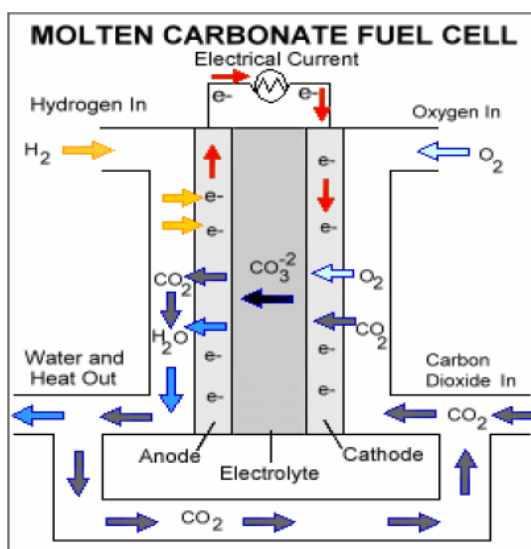
Η τεχνολογία των SOFC έχει εξελιχθεί σημαντικά την τελευταία εικοσαετία με τη χρήση νέων υλικών και δομών, πλησιάζοντας κοντά στην εμπορική χρήση των συγκεκριμένων κυψελών καυσίμου. Οι εξελίξεις στην κεραμική τεχνολογία έχουν οδηγήσει στο σχεδιασμό SOFC, με πολύ χαμηλές ωμικές αντιστάσεις, που λειτουργούν σε θερμοκρασίες κάτω των 800 °C. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε μείωση του κόστους και της πολυπλοκότητας των συστοιχιών. Παρόλα αυτά το πλέον σημαντικό πρόβλημα της υποβάθμισης των κυψελών και των συστοιχιών παραμένει. Η υποβάθμιση οφείλεται σε όλα τα μέρη της συστοιχίας καθώς η υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας οδηγεί σε προβλήματα (π.χ. πυροσυσσωμάτωση) ανάμεσα στα επιμέρους τμήματα της συστοιχίας. Η έρευνα έχει στραφεί στην ανεύρεση νέων υλικών και μεθόδων παρασκευής έτσι ώστε να μειωθεί το πρόβλημα της υποβάθμισης της απόδοσης των κυψελών SOFC.

2.3.3 Κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)

Διάταξη της κυψέλης [1,38-40]

Η κυψέλη τύπου MCFC αποτελείται από ένα ηλεκτρολύτη κατασκευασμένο από τηγμένα ανθρακικά άλατα (συνήθως μείγματα ανθρακικών αλάτων λιθίου και καλίου ή λιθίου και νατρίου) τα οποία συγκρατούνται σε μια κεραμική μήτρα LiAlO_2 , μέσω του οποίου άγονται ιόντα CO_3^{2-} . Η κυψέλη έχει δομή διπολικής πλάκας. Στις δύο απέναντι πλευρές του ηλεκτρολύτη εφάπτονται τα ηλεκτρόδια-καταλύτες της ανόδου και της καθόδου και όπως και στις κυψέλες καυσίμου τύπου PEMFC, κάθε ηλεκτρόδιο συνδέεται με ένα συλλέκτη ρεύματος, μέσω του οποίου ρέουν τα αντιδρώντα και τα προϊόντα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Από την

εξωτερική τους πλευρά οι συλλέκτες ρεύματος βρίσκονται σε επαφή με δίσκους ηλεκτρικής διασύνδεσης, μέσω των οποίων οι μοναδιαίες κυψέλες καυσίμου συνδέονται μεταξύ τους δημιουργώντας συστοιχίες κυψελών καυσίμου. Οι κυψέλες καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων μπορούν να λειτουργήσουν αποτελεσματικά με μίγματα καυσίμων που περιέχουν CO_2 , τα οποία προέρχονται είτε από την αναμόρφωση υδρογονανθράκων, είτε από την αεριοποίηση του άνθρακα/λιγνίτη και της βιομάζας γεγονός που προσφέρει μεγάλη ευελιξία στην επιλογή του καυσίμου. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μέσω της εσωτερικής αναμόρφωσης που λαμβάνει χώρα απ' ευθείας στην άνοδο και μετατρέπει τους υδρογονάνθρακες σε H_2 και CO . Η εσωτερική αναμόρφωση μπορεί να είναι είτε άμεση (direct internal reforming, DIR) , είτε έμμεση (indirect internal reforming, IIR). Στην πρώτη περίπτωση η αναμόρφωση πραγματοποιείται στο ίδιο το ηλεκτρόδιο της ανόδου και τα παραγόμενα προϊόντα (H_2 και CO) καταναλώνονται επί τόπου, ενώ στην δεύτερη περίπτωση η αναμόρφωση πραγματοποιείται σε ξεχωριστή διάταξη και τα προϊόντα τροφοδοτούνται μετέπειτα στο θάλαμο και στο ηλεκτρόδιο της ανόδου. Η θερμοκρασία λειτουργίας των MCFC είναι αρκετά υψηλή, περίπου $600\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$, θερμοκρασία στην οποία ο ηλεκτρολύτης εμφανίζει ικανοποιητική αγωγιμότητα. Ένα παράδειγμα μιας διάταξης κυψέλης τύπου MCFC καθώς και οι δύο τύποι αναμόρφωσης φαίνεται στο Σχήμα 2.12.



Σχήμα 2.12: Κυψέλη καυσίμου τηγμένων ανθρακικών αλάτων [13].

Δομή ηλεκτρολύτη [1,38-40]

Ο ηλεκτρολύτης σε μια κυψέλη MCFC αποτελείται από ένα συνδυασμό αλκαλικών ανθρακικών αλάτων, συγκρατημένα σε μια κεραμική μήτρα κατασκευασμένη από $\alpha\text{-LiAlO}_2$ ή $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Στην θερμοκρασία λειτουργίας της κυψέλης ($600 - 700\text{ }^\circ\text{C}$) τα ανθρακικά άλατα μετατρέπονται σε ένα τηγμένο ανθρακικό άλας, το οποίο είναι αγωγός ιόντων CO_3^{2-} . Η σύσταση του ηλεκτρολύτη

επηρεάζει την απόδοση και την αντοχή των MCFC καθώς είναι υπεύθυνη για το μεγαλύτερο ποσοστό (>70%) των ωμικών απωλειών στην κυψέλη καυσίμου. Από τα ανθρακικά άλατα που χρησιμοποιούνται το LiCO_3 παρουσιάζει υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα από τα Na_2CO_3 και K_2CO_3 , παρόλα αυτά όμως η διαχυτότητα του αερίου μείγματος είναι χαμηλότερη. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι ηλεκτρολύτες είναι μείγματα ανθρακικών αλάτων λιθίου και καλίου ($\text{LiCO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3 - 62:38 \text{ mol\%}$) για λειτουργία σε ατμοσφαιρική πίεση και ανθρακικά άλατα λιθίου και νατρίου ($\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3 - 52:48$ έως $60:40 \text{ mol\%}$) για λειτουργία σε υψηλότερες πιέσεις.

Δομή ηλεκτροδίων [1,7,38,41-46]

Η άνοδος των MCFC αποτελείται από πορώδες νικέλιο, το οποίο όμως έχει την τάση να πυροσυσσωματώνεται σε μακρές περιόδους χρήσης για θερμοκρασία λειτουργίας $600-650^\circ\text{C}$, γεγονός που οδηγεί σε μείωση της ενεργούς επιφάνειας του ηλεκτροδίου, αύξηση του μεγέθους των πόρων και σε ελάττωση της μηχανικής αντοχής. Για την αποφυγή των παραπάνω αστοχιών προστίθεται χρώμιο, το οποίο όμως με την σειρά του αντιδρά με το λίθιο που περιέχεται στον ηλεκτρολύτη με αποτέλεσμα την μείωση της περιεκτικότητας των κυψελών σε ηλεκτρολύτη. Έτσι τελικά οι πλέον ανεπτυγμένοι άνοδοι των MCFC χρησιμοποιούν νικέλιο σταθεροποιημένο με αλουμίνιο και χρώμιο. Το αλουμίνιο και το χρώμιο εμποδίζουν την πυροσυσσωμάτωση του νικελίου και επιπλέον το αλουμίνιο ενισχύει τις μηχανικές ιδιότητες της ανόδου, περιορίζοντας παράλληλα και την κατανάλωση του ηλεκτρολύτη από το χρώμιο.

Η κάθοδος χρησιμοποιεί και αυτή ως καταλύτη το νικέλιο υπό τη μορφή οξειδίου του νικελίου NiO ενισχυμένο με 3% Li για να παρέχεται η απαραίτητη ηλεκτρική αγωγιμότητα και ηλεκτροκαταλυτική αγωγιμότητα. Η διάλυση του νικελίου στον ηλεκτρολύτη προσδίδει ηλεκτρονική αγωγιμότητα στον ηλεκτρολύτη και οδηγεί σε βραχυκύκλωμα, μειώνοντας έτσι την απόδοση και την διάρκεια ζωής της κυψέλης καυσίμου. Η διαλυτότητα του NiO αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας, της μερικής πίεσης του CO_2 και την περιεκτικότητα της καθόδου σε Li . Ως λύση σε αυτό το πρόβλημα έχει προταθεί η αντικατάσταση του NiO από περοβσκιτικά υλικά ή μεικτά οξείδια όπως το LiFeO_2 ή το LiCoO_2 .

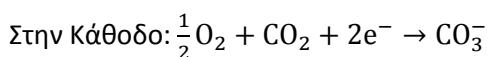
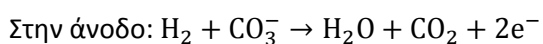
Ηλεκτρική διασύνδεση [47]

Η ίδια λογική που ισχύει στις ηλεκτρικές διασυνδέσεις των λοιπών κυψελών καυσίμου ισχύει και στις MCFC. Οι διπολικές πλάκες αποτελούνται από τον διαχωριστή, τους συλλέκτες ρεύματος και το υλικό στεγανοποίησης. Κατασκευάζονται συνήθως από λεπτά φύλλα κράματος ανοξειδωτού χάλυβα που επικαλύπτεται από τη μια πλευρά με επίστρωση Ni , υμένιο το οποίο παραμένει σταθερό και αναλλοίωτο στο αναγωγικό περιβάλλον της ανόδου.

Αρχή λειτουργίας [37]

Κατά την διάρκεια λειτουργία μιας κυψέλης καυσίμου MCFC, σε θερμοκρασίες περίπου 650 °C τα ανθρακικά άλατα του ηλεκτρολύτη γίνονται τήγματα και βοηθούν στην διακίνηση ιόντων CO_3^{2-} από την κάθοδο προς την άνοδο. Στην άνοδο το υδρογόνο αντιδρά με τα ιόντα CO_3^{2-} προς σχηματισμό νερού, CO_2 και ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος, δίνοντας την ζητούμενη ηλεκτρική ισχύ και επιστρέφουν στην κάθοδο. Εκεί το οξυγόνο που διοχετεύεται στην κάθοδο μαζί με το CO_2 που παρέχεται από την άνοδο από εσωτερική αναμόρφωση (είτε άμεση (DIR), είτε έμμεση (IIR)) αντιδρά με τα ηλεκτρόνια της καθόδου προς σχηματισμό ιόντων CO_3^{2-} . Είναι σημαντικό το CO_2 που παράγεται στην άνοδο να ανακυκλοφορεί και να τροφοδοτείται στην κάθοδο μαζί με το οξειδωτικό μέσο ώστε να διατηρείται σταθερή η σύνθεση του ηλεκτρολύτη.

Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα [27]

Τα πλεονεκτήματα που εμφανίζουν οι κυψέλες καυσίμου τύπου MCFC είναι:

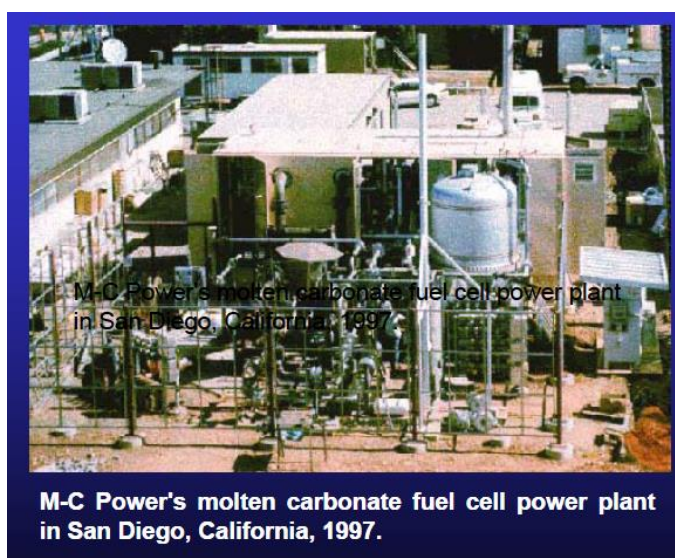
- Παράγουν υψηλής ποιότητας θερμότητα.
- Εμφανίζουν ευελιξία ως προς την χρήση καυσίμου.
- Παρουσιάζουν υψηλή απόδοση, προσεγγίζοντας το 60% όσο αφορά την παραγωγή ηλεκτρισμού, ενώ δύναται να φτάσει το 85% αν λειτουργήσει ως μονάδα συμπαραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας.
- Υποστηρίζουν την επιτόπια εσωτερική αναμόρφωση ελαφρών υδρογονανθράκων (π.χ. μεθάνιο).
- Οι κινητικές των αντιδράσεων είναι αρκετά υψηλές.
- Δεν απαιτούνται ακριβά υλικά ως ηλεκτρολύτες.

Τα μειονεκτήματα αντίστοιχα είναι:

- Η απαίτηση για ανάπτυξη κατάλληλων υλικών που να είναι ανθεκτικά στη διάβρωση, να διατηρούν σταθερές τις διαστάσεις τους και να έχουν υψηλή μηχανική αντοχή καθώς και να παρουσιάζουν ευκολία στην κατασκευή τους. Η διάβρωση αποτελεί το πλέον ουσιαστικό πρόβλημα καθώς μπορεί να προκαλέσει μια σειρά προβλημάτων όπως η διάχυση του οξειδίου του νικελίου από την κάθοδο εντός του ηλεκτρολύτη, η αποκόλληση επιμέρους δομικών μονάδων της κυψέλης, η μείωση της μάζας τους ηλεκτρολύτη, η αφυδάτωση ή και η υπερχειλίση των ηλεκτροδίων. Όλα τα παραπάνω με την σειρά τους οδηγούν σε πτώση της απόδοσης, περιορισμό του χρόνου ζωής και αστοχία της κυψέλης. Η χρήση πλατίνας μπορεί να υπερβαίνει ορισμένα από αυτά τα προβλήματα, αλλά επηρεάζει σημαντικά τον παράγοντα του κόστους της κυψέλης.
- Παρουσιάζουν μικρή αντοχή στο θείο που περιέχεται εντός του αερίου καυσίμου (περίπου 1-5 ppm).
- Έχουν ρευστό ηλεκτρολύτη γεγονός που εισάγει προβλήματα.
- Απαιτείται χρόνος για την προθέρμανση του συστήματος και ο χρόνος εκκίνησης μπορεί να ξεπερνά και τις 10 h γεγονός που δυσκολεύει την χρήση σε κινητές εφαρμογές καθώς και σε εφαρμογές με συχνούς κύκλους on-off.

Εφαρμογές MCFC

Τα MCFC βρίσκουν εφαρμογή κυρίως σε σταθμούς βάσης παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας όπως παρουσιάζεται και στο Σχήμα 2.13.



Σχήμα 2.13: Μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας MCFC στο Σαν Ντιέγκο, της Καλιφόρνια στις ΗΠΑ [48].

Προκλήσεις και τομείς βελτίωσης [1,7]

Η σταθερότητα των κυψελών καυσίμου MCFC αποτελεί το εμπόδιο που θα πρέπει να αντιμετωπισθεί για την επιτυχή εμπορευματοποίηση των συγκεκριμένων διατάξεων. Οι σημερινές διατάξεις MCFC εμφανίζουν μια μέση υποβάθμιση του δυναμικού λειτουργίας τους της τάξης των 40 mV/a, ενώ ο στόχος για τα επόμενα χρόνια είναι η υποβάθμιση του δυναμικού της κυψέλης να μην ξεπερνά τα 15 mV/a για διάρκεια λειτουργίας 5 ετών.

2.3.4 Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (Alkaline Fuel Cell, AFC)

Διάταξη της κυψέλης [1,49-51]

Οι Αλκαλικές κυψέλες καυσίμου (AFCs) ήταν ένα από τα πρώτα συστήματα κυψελών καυσίμου που βρήκε πρακτική εφαρμογή στην τεχνολογία διαστήματος στο επανδρωμένο διαστημικό σκάφος Apollo το 1960, παρέχοντάς του την απαραίτητη ηλεκτρική ενέργεια. Οι αλκαλικές κυψέλες που χρησιμοποιήθηκαν στο διαστημικό πρόγραμμα Apollo ήταν κυλινδρικής γεωμετρίας και παρήγαγαν μέση ισχύ 0,6 kW και μέγιστη ισχύ 1,42 kW σε θερμοκρασία λειτουργίας 260 °C και με χρήση συμπυκνωμένου καταλύτη 85 wt%. Η επόμενη γενιά αλκαλικών κυψελών που χρησιμοποιήθηκε στο διαστημικό πρόγραμμα Space Shuttle Orbiter ήταν αντίστοιχων διαστάσεων και βάρους αλλά παρήγαγε σημαντικά υψηλότερη μέση και μέγιστη ισχύ (7 kW και 12 kW αντίστοιχα) σε χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας (85 °C) σε ίδια πίεση και με χρήση ηλεκτρολύτη 35 wt% ο οποίος ανακυκλωνόταν.

Η κυψέλη τύπου AFC αποτελείται από ένα ηλεκτρολύτη αλκαλικού υδροξειδίου, ο οποίος συνήθως είναι KOH λόγω της μεγαλύτερης αγωγιμότητας που παρουσιάζει σε σχέση με άλλα υδροξείδια, μέσω του οποίου άγονται ιόντα υδροξυλίου OH⁻. Ο ηλεκτρολύτης είναι σε υγρή μορφή (υδατικό διάλυμα) μέσα σε μια πορώδη μήτρα κατασκευασμένη συνήθως από αμίαντο και είναι σε στάσιμη ή ρέουσα (λόγω ανακύκλωσης) κατάσταση. Η κυψέλη έχει δομή διπολικής πλάκας. Στις δύο άκρες της πλάκας του ηλεκτρολύτη είναι συνδεδεμένα τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου αντίστοιχα και κάθε ηλεκτρόδιο συνδέεται με ένα συλλέκτη ρεύματος μέσα από τους οποίους ρέουν τα αντιδρώντα και τα προϊόντα των αντιδράσεων. Αυτοί με την σειρά τους συνδέονται με ηλεκτρικές διασυνδέσεις μέσω των οποίων οι μοναδιαίες κυψέλες καυσίμου συνδέονται μεταξύ τους δημιουργώντας συστοιχίες κυψελών καυσίμου.

Δομή ηλεκτρολύτη [1,7,27,55]

Ο ηλεκτρολύτης στις αλκαλικές κυψέλες καυσίμου είναι συνήθως υδατικό διάλυμα KOH ενώ η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη διαφέρει ανάλογα με τη θερμοκρασία λειτουργίας. Έτσι στις AFC

υψηλών θερμοκρασιών (~250 °C) ο ηλεκτρολύτης αποτελείται από πυκνό διάλυμα KOH (85 wt%) ενώ στις AFC χαμηλών θερμοκρασιών (<120 °C) ο ηλεκτρολύτης αποτελείται από αραιό διάλυμα KOH (35-50 wt%). Ο ηλεκτρολύτης συγκρατείται σε μια πορώδη μήτρα αμιάντου, η οποία λειτουργεί ως διαχωριστής των αερίων μειγμάτων του καυσίμου και του οξειδωτικού. Σε εφαρμογές σε κινητές εφαρμογές (mobile alkaline fuel cells) ο ηλεκτρολύτης είναι σε ρευστή κατάσταση και διαρκώς ανακυκλοφορεί μεταξύ των ηλεκτροδίων, ενώ σε σταθερές εφαρμογές (immobile alkaline fuel cells) είναι σε σταθερή κατάσταση.

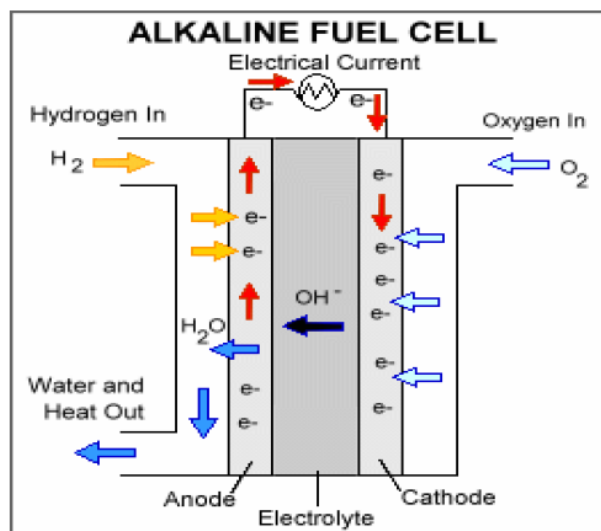
Δομή ηλεκτροδίων [1,7,52-54]

Ως ηλεκτρόδια στις κυψέλες καυσίμου AFC χρησιμοποιούνται ευγενή μέταλλα σε υψηλές περιεκτικότητες (π.χ. άνοδος 80% Pt – 20% Pd και κάθοδος 90% χρυσός και 10% Pt). Με στόχο την περαιτέρω μείωση του κόστους, έχουν δοκιμαστεί ηλεκτροκαταλύτες καθώς και ευγενή μέταλλα με ιδιαίτερα υψηλή ειδική επιφάνεια, όπως το Ni και ο Ag, καθώς και μεικτά οξείδια τύπου σπινελίου και περοβσκίτη. Οι περιεκτικότητες σε ευγενή μέταλλα είναι της τάξης των 5 g/m². Ο ηλεκτροκαταλύτης είναι διεσπαρμένος σε πορώδη ηλεκτρόδια άνθρακα.

Το CO αποτελεί και στις AFC δηλητήριο, ενώ επιπλέον το CO₂ που μπορεί να προέρχεται είτε από τον αέρα είτε από τα καύσιμα, αντιδρά με τον KOH ηλεκτρολύτη παράγοντας K₂CO₃ το οποίο μπορεί να επικαθίσει στα ηλεκτρόδια και να μπλοκάρει τους πόρους ή μπορεί να παραμείνει διαλυμένο στον ηλεκτρολύτη μειώνοντας έτσι τη αγωγιμότητα. Η δηλητηρίαση αυτή μπορεί να αποβεί καταστρεπτική τόσο για την απόδοση όσο και για την διάρκεια ζωής της κυψέλης καυσίμου. Ως λύση στο πρόβλημα αυτό είναι η ανακύκλωση του υδατικού διαλύματος του ηλεκτρολύτη και η αναγέννηση του, κατακρατώντας την ανεπιθύμητη ανθρακική ένωση και η κατασκευή ηλεκτροδίων με μεγάλους πόρους (π.χ. ηλεκτρόδια αργύρου Ag) που δεν ευνοούν την κατακάθιση του ασβεστικού καλίου K₂CO₃. Άλλες λύσεις περιλαμβάνουν φυσικό ή χημικό διαχωρισμό του CO₂ από την τροφοδοσία των αερίων ή τον διαχωρισμό με πολυμερικές μεμβράνες.

Ηλεκτρική διασύνδεση [1,7,27,55]

Οι συλλέκτες ρεύματος, στις τυπικές διατάξεις AFCs, είναι κατασκευασμένοι από νικέλιο και οι διπολικές πλάκες από μαγνήσιο με επίστρωση χρυσού. Για την κατασκευή συστοιχιών (stack) κυψελών καυσίμου χρησιμοποιείται το νικέλιο ως υλικό σύνδεσης (interconnect material).



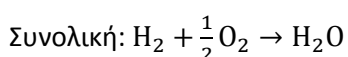
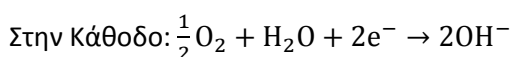
Σχήμα 2.14: Αλκαλική κυψέλη καυσίμου [13].

Αρχή λειτουργίας [1,7,55,56]

Μια τυπική κυψέλη καυσίμου τύπου AFC, όπως αυτή του Σχήματος 2.14 λειτουργεί ως εξής: Τα ανιόντα OH⁻ που παράγονται στην εκτεθειμένη σε O₂/H₂O κάθοδο άγονται μέσω του ηλεκτρολύτη KOH ώστε να ηλεκτρο-οξειδώσουν το H₂ που εισέρχεται ως καύσιμο στην άνοδο. Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που παράγονται κατά την αντίδραση οξείδωσης στην άνοδο ταξιδεύουν μέσω ενός κλειστού εξωτερικού κυκλώματος προς την κάθοδο όπου κλείνουν το κύκλωμα και συμμετέχουν στην αντίδραση αναγωγής της καθόδου. Η περίσσεια άκαυστου O₂ και προϊόντων που παράγονται στην κάθοδο απομακρύνονται από την έξοδο της καθόδου ενώ άκαυστο H₂, H₂O και προϊόντα που παράγονται στην άνοδο απομακρύνονται από την έξοδο της ανόδου.

Η άνοδος μπορεί να τροφοδοτηθεί είτε από καθαρό H₂ είτε από τα προϊόντα που προέρχονται από τη διάσπαση της αμμωνίας (25% N₂, 75% H₂ και υπολείμματα NH₃) και η κάθοδος τροφοδοτείται από οξειδωτικό (O₂) απαλλαγμένο από CO₂ για αποφυγή του φαινομένου της δηλητηρίασης.

Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα [27]

Τα πλεονεκτήματα που εμφανίζουν οι κυψέλες καυσίμου τύπου AFC είναι:

- Παρουσιάζουν ταχεία κινητική στις αντιδράσεις, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την επίτευξη υψηλότερων δυναμικών και κατά συνέπεια υψηλότερων αποδόσεων. Ιδιαίτερα υψηλές τιμές απόδοση (περίπου 60% HHV) επιτυγχάνονται όταν χρησιμοποιείται καθαρό οξυγόνο και υδρογόνο ως οξειδωτικό και καύσιμο αντίστοιχα.
- Λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες.
- Έχουν γρήγορη εκκίνηση και ευκολία στη λειτουργία τους.
- Απαιτούν μικρές ποσότητες πλατίνας ενώ είναι δυνατή και η χρήση άλλων φθηνότερων καταλυτών.
- Έχουν μικρό βάρος και όγκο.

Τα μειονεκτήματά τους είναι:

- Η πολύ μικρή ανοχή στο CO₂ (περίπου 350 ppm το ανώτατο όριο) και σε μεγάλο βαθμό και στο CO, που αποτελεί και την σημαντικότερη αδυναμία τους καθώς προϋποθέτει την χρήση καθαρών καυσίμων και οξειδωτικών απαλλαγμένων από ενώσεις άνθρακα.
- Έχουν σχετικά μικρή διάρκεια ζωής.
- Η χρήση ρευστών ηλεκτρολυτών εισάγει προβλήματα.
- Απαιτείται πολύπλοκη διαχείριση του νερού.

Εφαρμογές AFC [27,57]

Οι κυψέλες καυσίμου AFC βρίσκουν εφαρμογή κυρίως στην τεχνολογία διαστήματος και σε στρατιωτική χρήση, λόγω της απαίτησης τροφοδοσίας του συστήματος με αέρια υψηλής καθαρότητας. καθώς και σε σταθμούς βάσης παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας όπως παρουσιάζεται και στο Σχήμα 2.15.



Fuel cell powerplants, to provide on-board electricity for the Apollo command and service modules (and the by-product: drinkable water), being developed by Pratt & Whitney Aircraft, May 18 1964.

Σχήμα 2.15: Σταθμός παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που παρείχε ενέργεια στη διαστημική αποστολή Apollo κατασκευασμένο από την Pratt & Whitney το 1964 [57].

Προκλήσεις και τομείς βελτίωσης [1,7]

Η περιορισμένη διάρκεια ζωής (μέσος όρος μιας συστοιχίας δεν ξεπερνά τις 4000 h), η οποία οφείλεται κυρίως στην δηλητηρίαση από της ανθρακικές ενώσεις και το κόστος απομάκρυνσής τους τόσο από το οξειδωτικό μέσο όσο και από τα καύσιμα, δικαιολογούν τις περιορισμένες εφαρμογές των κυψελών καυσίμου. Περαιτέρω έρευνα στον τομέα αποφυγής της δηλητηρίασης και ανάπτυξης πιο αποδοτικών συστημάτων και υλικών που θα μπορούσαν να αυξήσουν την διάρκεια ζωής για πάνω από 40.000 h θα βοηθούσε σημαντικά στην εμπορευματοποίηση τους.

2.3.5 Κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC)

Διάταξη της κυψέλης [1,7,39,58-60]

Οι κυψέλες καυσίμου φωσφορικού οξέος (PAFCs), ήταν ουσιαστικά από τα πρώτα συστήματα κυψελών καυσίμου που βρήκαν ευρεία εμπορική εφαρμογή και αποτελούσαν περίπου το 40% των εγκατεστημένων μονάδων κυψελών καυσίμου έως το 2004. Η πλειοψηφία των μονάδων είχαν δυναμικότητα της τάξεως των 50-200 kW, ενώ μέχρι σήμερα έχουν κατασκευαστεί τόσο μεγαλύτερης (1-10.000 kW) όσο και μικρότερης (1-10 kW) δυναμικότητας συστήματα κυψελών καυσίμου PAFCs. Η διάρκεια ζωής τους αγγίζει τα 5 έτη κατά την διάρκεια της οποίας η

υποβάθμιση της απόδοσης της κυψέλης δεν ξεπερνά το 5%, αλλά απαιτείται περαιτέρω αύξηση στην πυκνότητα ισχύος και μείωση του κόστους, ώστε να είναι ανταγωνιστικές.

Η κυψέλη τύπου PAFC αποτελείται από ένα ηλεκτρολύτη πυκνού διαλύματος φωσφορικού οξέος (H_3PO_4), έως και 100%, ο οποίος τοποθετείται σε μήτρα καρβιδίου του πυριτίου, μέσω του οποίου άγονται πρωτόνια H^+ . Και σε αυτά τα συστήματα, η κυψέλη έχει δομή διπολικής πλάκας. Στις δύο άκρες της πλάκας του ηλεκτρολύτη είναι συνδεδεμένα τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου αντίστοιχα και κάθε ηλεκτρόδιο συνδέεται με ένα συλλέκτη ρεύματος μέσα από τους οποίους ρέουν ανεξάρτητα τα αντιδρώντα και τα προϊόντα των αντιδράσεων σε διασταυρούμενες διευθύνσεις. Αυτοί με την σειρά τους συνδέονται με ηλεκτρικές διασυνδέσεις μέσω των οποίων οι μοναδιαίες κυψέλες καυσίμου συνδέονται μεταξύ τους δημιουργώντας συστοιχίες κυψελών καυσίμου.

Δομή ηλεκτρολύτη [7]

Ο ηλεκτρολύτης στις κυψέλες καυσίμου PAFCs αποτελείται από φωσφορικό οξύ το οποίο είναι αγωγός πρωτονίων. Στις πρώτες κυψέλες αυτού του είδους το οξύ ήταν διαλυμένο για να αποφεύγεται η διάβρωση των μερών, σήμερα όμως χρησιμοποιείται 100% διάλυμα H_3PO_4 . Το οξύ συγκρατείται σε μήτρα καρβιδίου του πυριτίου SiC πάχους περίπου 0,1-0,2 mm με μέγεθος σωματίων περίπου 1μm η οποία παρουσιάζει σημαντική μηχανική αντοχή υποστηρίζοντας έτσι τα υπόλοιπα μέρη της κυψέλης ενώ αποτρέπει την διέλευση αερίων μέσω του ηλεκτρολύτη. Το φωσφορικό οξύ είναι ιδανικό για χρήση σε κυψέλες καυσίμου καθώς παρουσιάζει χημική, θερμική και ηλεκτροχημική σταθερότητα καθώς και χαμηλή πτητικότητα στις θερμοκρασίες λειτουργίας των κυψελών PAFCs (150 – 220 °C). Παρότι η τάση ατμών του ηλεκτρολύτη είναι μικρή, σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας κάποια ποσότητα χάνεται εξαιτίας της ταχύτητας ροής των αερίων που περνούν μέσα από τις διπολικές πλάκες δημιουργώντας έτσι την ανάγκη για αναπλήρωση του χαμένου ηλεκτρολύτη.

Δομή ηλεκτροδίων [1,7,61]

Τα ηλεκτρόδια των κύψεων καυσίμου PAFC χρησιμοποιούν λευκόχρυσο Pt ως καταλύτη. Το ηλεκτρόδιο της ανόδου έχει περιεκτικότητα σε λευκόχρυσο Pt περίπου ίση με 0,1 mg/cm² ο οποίος υποστηρίζεται σε άνθρακα (carbon black), ενώ το καθοδικό ηλεκτρόδιο έχει περιεκτικότητα περίπου 0,5 mg/cm². Ως καθοδικά ηλεκτρόδια έχουν εξεταστεί μέταλλα μετάπτωσης (π.χ. σίδηρος, κοβάλτιο), οργανικά μακροκυκλικά μόρια (τετραμεθοξυφαινολοπορφυρίνες, φθαλοκυανίδια, κ.α.) και κράματα λευκόχρυσου με μέταλλα μετάπτωσης όπως τα Ti, Cr, V και Zr. Τα ηλεκτρόδια εκτός του ηλεκτρολύτη περιέχουν και 30-50

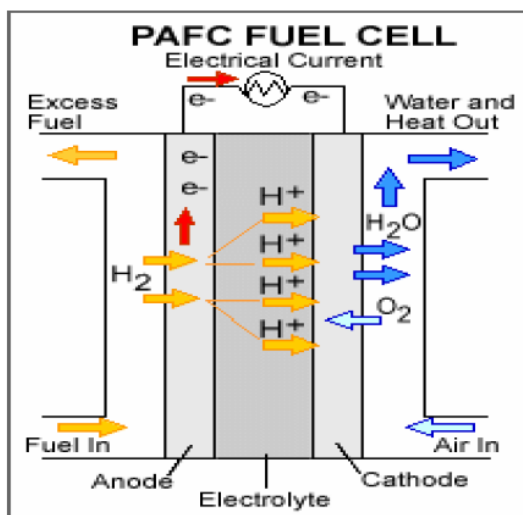
wt% πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE), το οποίο αποτελεί το υλικό σύνδεσης (binder) που χρησιμοποιείται για τη διαμόρφωση και διατήρηση της δομής του ηλεκτροδίου.

Τα ηλεκτρόδια λευκόχρυσου τα οποία δρουν ως καταλύτης των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων στα PAFCs δηλητηριάζονται από τη χημειορρόφηση του CO αλλά και από την παρουσία ενώσεων H_2S και COS που μειώνουν δραματικά την ενεργότητα των χρησιμοποιούμενων καταλυτικών συστημάτων.

Η αύξηση της πίεσης και της θερμοκρασίας βελτιώνουν την απόδοση των PAFCs καθώς μειώνουν συνολικά τις υπερτάσεις, αυξάνουν το αντιστρεπτό δυναμικό της κυψέλης, ενώ παράλληλα ενισχύεται και η κινητική αναγωγής του οξυγόνου.

Ηλεκτρική διασύνδεση [1,7]

Οι μοναδιαίες κυψέλες PAFCs συνδέονται ηλεκτρικά και μηχανικά μεταξύ τους σχηματίζοντας συστοιχίες κυψελών αυξάνοντας έτσι την συνολική παραγόμενη ισχύ. Για να επιτευχθεί αυτό χρησιμοποιούνται διπολικές πλάκες, οι οποίες διαχωρίζουν τις μοναδιαίες κυψέλες καυσίμου και τις συνδέουν ηλεκτρικά. Αποτελούνται από πορώδεις πλάκες με ραβδώσεις μέσα από τις οποίες ρέουν σε διασταυρούμενες ανεξάρτητες ροές τα αέρια των αντιδράσεων.



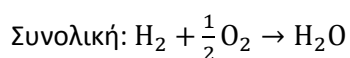
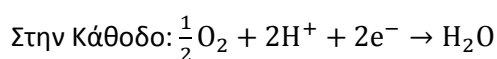
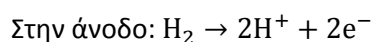
Σχήμα 2.16: Κυψέλη καυσίμου φωσφορικού οξέος [13].

Αρχή λειτουργίας [37]

Μια τυπική κυψέλη καυσίμου τύπου PAFC, όπως αυτή του Σχήματος 2.16 λειτουργεί ως εξής: Όπως και στην περίπτωση των κυψελών καυσίμου πολυμερικής μεμβράνης (PEMFCs) τα ιόντα H^+

που αποτελούν τους φορείς φορτίου άγονται από την άνοδο προς την κάθοδο μέσω του ηλεκτρολύτη φωσφορικού οξέος (H₃PO₄). Το υδρογόνο ως καύσιμο τροφοδοτείται στην άνοδο, όπου ερχόμενο σε επαφή με το ηλεκτρόδιο/καταλύτη της ανόδου μετασχηματίζεται σε ιόντα H⁺ τα οποία ταξιδεύουν μέσα από τον καταλύτη προς την κάθοδο και σε ελεύθερα ηλεκτρόνια τα οποία μέσω των συλλεκτών ρεύματος στην άνοδο κινούνται μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος προς την κάθοδο για να κλείσουν το κύκλωμα. Η περίσσεια άκαυστου καυσίμου υδρογόνου φεύγει από την έξοδο της ανόδου. Στην κάθοδο, η οποία τροφοδοτείται με το οξειδωτικό μέσο (οξυγόνο), λαμβάνει χώρα η ηλεκτροχημική καύση των πρωτονίων του υδρογόνου που ταξίδεψαν μέσω του ηλεκτρολύτη προς την κάθοδο, με την βοήθεια των ελεύθερων ηλεκτρονίων που κλείνουν το εξωτερικό κύκλωμα της κυψέλης καυσίμου. Τα προϊόντα της καθόδου (νερό και άκαυστο οξειδωτικό) απομακρύνονται από την έξοδο της καθόδου.

Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:



Πλεονεκτήματα & μειονεκτήματα [27,28]

Τα πλεονεκτήματα που εμφανίζουν οι κυψέλες καυσίμου τύπου PAFC είναι:

- Παρουσιάζουν υψηλή αντοχή στην παρουσία διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), γεγονός που επιτρέπει την χρήση του ατμοσφαιρικού αέρα ως οξειδωτικού μέσου καθώς και την χρήση αερίου αναμόρφωσης ως καυσίμου.
- Ο ηλεκτρολύτης παρουσιάζει επαρκή χημική θερμική και ηλεκτροχημική σταθερότητα και χαμηλή πτητικότητα στις θερμοκρασίες λειτουργίας των κυψελών καυσίμου PAFC.
- Λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες (150 – 220 °C) αλλά υψηλότερες συγκριτικά με τις κυψέλες καυσίμου χαμηλών θερμοκρασιών, γεγονός που διευκολύνει την παραγωγή θερμότητας υψηλότερης ποιότητας και ενισχύει την δυνατότητα χρήσης των PAFCs σε διεργασίες συμπαραγωγής ενέργειας.
- Έχουν μικρό χρόνο εκκίνησης.
- Είναι ένα από τα συστήματα κυψελών καυσίμου με αποδεδειγμένη αξιοπιστία και σημαντικό χρόνο λειτουργίας.

Τα μειονεκτήματα αντίστοιχα είναι:

- Έχουν μικρή ανοχή στο μονοξείδιο του άνθρακα (μόλις 2%) και μπορούν να αντέξουν 50 ppm συνολικής συγκέντρωσης σε ενώσεις θείου.
- Ο ηλεκτρολύτης σταδιακά εξατμίζεται και παρουσιάζει προβλήματα διάβρωσης στις ενδιάμεσες θερμοκρασίες.
- Επιτρέπεται η εισχώρηση του παραγόμενου νερού στον ηλεκτρολύτη και επομένως η αραίωσή του.
- Δεν υποστηρίζουν την αυτόνομη αναμόρφωση των υδρογονανθράκων.
- Απαιτείται η συνεχής ψύξη του συστήματος ώστε να διατηρείται στη θερμοκρασία λειτουργίας του.
- Καταλαμβάνουν μεγάλο βάρος και όγκο.
- Είναι μια αρκετά ώριμη τεχνολογία, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα το ενδιαφέρον να στραφεί σε άλλους τύπους κυψελών καυσίμου.

Εφαρμογές PAFC [1,7,62]

Οι κυψέλες καυσίμου PAFC βρίσκουν εφαρμογή σε σταθερές εφαρμογές με απόδοση από 100 kW έως 400 kW καθώς και σε μεγάλες κινητές εφαρμογές όπως είναι τα λεωφορεία. Ένα παράδειγμα σταθερή εφαρμογής παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.17.



Σχήμα 2.17: Σταθερή γεννήτρια ενέργειας PAFC της εταιρίας Clear Edge Power (CEP) [62].

Προκλήσεις και τομείς βελτίωσης [1,7]

Η έρευνα στα PAFCs έχει εστιάσει στην επέκταση της διάρκειας ζωής του σε περισσότερες από 40.000 h συνεχούς λειτουργίας χωρίς να υποβαθμίζεται η απόδοσή τους, στην περαιτέρω μείωση του κόστους τους, την αύξηση της απόδοσής τους και την λειτουργία τους σε ένα ευρύ φάσμα καυσίμων.

2.4 Η εξέλιξη της αγοράς των κυψελών καυσίμου

Η εμπορευματοποίηση μιας νέας τεχνολογίας αποτελεί μια σημαντική πρόκληση και μια αβέβαιη διαδικασία. Ο αναδυόμενος βιομηχανικός κλάδος των κυψελών καυσίμου κατά την πορεία αναβάθμισής του από τις αρχικές δραστηριότητες έρευνας και ανάπτυξης, στην παραγωγή, στο μάρκετινγκ, και στις πωλήσεις, βιώνει πολυάριθμες αβεβαιότητες τόσο σε τεχνολογικά θέματα όσο και σε θέματα που αφορούν την ίδια την φύση της αγοράς. Η φάση της προ-εμπορευματοποίησης μιας νέας τεχνολογίας είναι άκρως ενδιαφέρουσα και συναρπαστική. Μια από τις προκλήσεις που καλείται να αντιμετωπίσει η βιομηχανία των κυψελών καυσίμου είναι η διαχείριση των μεγάλων περιόδων απόσβεσης καθώς και μία ποικιλία στις διάφορες επενδυτικές επιλογές που ανοίγονται. Η διαδικασία ανάπτυξης της αγοράς των κυψελών καυσίμου είναι αρκετά πιθανό ότι περνά μέσω μιας αρχικής ρευστής φάσης, που χαρακτηρίζεται από έναν υψηλό βαθμό αβεβαιότητας σε σχέση με ζητήματα που αφορούν τις εναλλακτικές τεχνολογικές λύσεις που θα γίνουν τελικά αποδεκτές από τις αγορές ή σε πόσα έτη από τώρα θα είναι έτοιμες προς χρήση αυτές οι νέες τεχνολογίες [63-65].

Οι σημαντικότεροι παράμετροι που επηρεάζουν την εμπορευματοποίηση των κυψελών καυσίμου είναι το κόστος αγοράς και εγκατάστασης (αρχική πάγια επένδυση), το κόστος καυσίμου και άλλες λειτουργικές δαπάνες. Επίσης, ένα μεγάλο ποσοστό του αρχικού κόστους οφείλεται στις δαπάνες προ-επεξεργασίας του καυσίμου (αναμόρφωση, καθαρισμός κλπ), στις διαδικασίες ελέγχου και αυτοματοποίησης των μονάδων και στη διαχείριση της παραγόμενης ισχύος. Παρόλα αυτά, εκτιμάται ότι η εισαγωγή οικονομιών κλίμακας (αυτοματοποίηση της παραγωγής) σε συνδυασμό με την αποκτηθείσα εμπειρία θα συμβάλλουν στη μείωση του κόστους κατασκευής των κυψελών καυσίμου και συνεπώς στην μείωση της λιανικής τιμής πώλησης των συστημάτων αυτών. Ακόμη, η ανάπτυξη νέων υλικών και καινοτόμων δομών ηλεκτροδίων που θα περιορίσουν τον όγκο των χρησιμοποιούμενων καταλυτών και θα αυξήσουν την ειδική επιφάνεια, θα βοηθήσουν στην βελτίωση της παραγόμενης πυκνότητας ισχύος και κατά συνέπεια θα καταστήσουν την τεχνολογία των κυψελών καυσίμου πιο ελκυστική στις διεθνείς αγορές.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η ανταγωνιστικότητα των κυψελών καυσίμου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το κόστος των συμβατικών συστημάτων μετατροπής ενέργειας. Λόγω των υψηλότερων αποδόσεων που επιτυγχάνουν οι κυψέλες καυσίμου, δύναται να παραμείνουν κατά 20-30% ακριβότερες σε σχέση με άλλα συστήματα παραγωγής ισχύος και αυτή η διαφορά τείνει να αυξάνεται για τα μικρότερα συστήματα κυψελών καυσίμου. Πιο συγκεκριμένα, για μικρές

εφαρμογές (έως 5 kW), οι υψηλές τιμές της οικιακής ηλεκτρικής ενέργειας προβλέπεται να οδηγήσουν σε ένα κόστος κυψελών καυσίμου έως και 2000 €/kW_e [3,9].

Στον Πίνακα 2.2 παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά της σημερινής τεχνολογίας των μικρών μονάδων (0,5-5 kW_e) κυψελών καυσίμου τύπου PEFC, SOFC, AFC και PAFC, για σταθερές εφαρμογές. Η απόδοση σε αυτές τις διατάξεις αναφέρεται στις ηλεκτρικές απώλειες του συστήματος των κυψελών καυσίμου (ανεμιστήρες, αντλίες, συστήματα ελέγχου) και της μονάδας διαχείρισης της παραγόμενης ισχύος (μετασχηματιστής, μετατροπέας), ενώ η συνολική απόδοση αναφέρεται στη συμπαραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας. Οι εκτιμήσεις για το κόστος αναφέρονται σε συστήματα κυψελών καυσίμου μαζικής παραγωγής, σύμφωνα με τις σημερινές τεχνολογίες αιχμής. Η τρέχουσα λιανική τιμή των συστημάτων κυψελών καυσίμου κυμαίνεται μεταξύ 10.000-100.000 €/kW_e [66].

Πίνακας 2.2: Αποδόσεις και κόστος κυψελών καυσίμου τύπου PEFC, SOFC, PAFC και AFC, μέχρι 5 kW [66].

	PEFC	SOFC	PAFC	AFC
Δυναμικό λειτουργίας, V	0,59 – 0,73	0,63 – 0,75	0,64 – 0,72	0,64 – 0,82
Πυκνότητα ρεύματος λειτουργίας, A/cm ²	0,40 – 0,90	0,32 – 0,67	0,16 – 0,31	0,09 – 0,24
Πυκνότητα ισχύος, W/cm ²	0,27 – 0,56	0,22 – 0,46	0,11 – 0,21	0,06 – 0,18
Απόδοση συστοιχίας, % HHV	36,5 – 50,0	42,0 – 64,5	40,5 – 54,5	42,5 – 49,5
Απόδοση συστήματος, % HHV	23,0 – 31,5	27,0 – 41,5	26,0 – 35,0	27,0 – 32,0
Συνολική απόδοση, % HHV	63,5 – 81,5	67,0 – 71,0	74,0 – 87,0	~ 87,0
Διάρκεια ζωής, kh	7 – 21	15 – 59	30 – 53	4 – 10
Διάρκεια ζωής, έτη	0,7 – 2,4	1,7 – 6,7	3,5 – 6,1	0,5 – 0,9
Απενεργοποίηση, mV/έτος	13,1 – 74,5	28,0 – 73,6	14,9 – 39,4	78,8 – 254,0
Απενεργοποίηση, %/έτος	2 – 11	4 – 10	2 – 6	11 – 35
Κόστος συστοιχίας, €/kW _e	300 – 900	300 – 600		150 – 600
Κόστος συστήματος, €/kW _e	530 – 1130	680 – 1080	2500 – 5000	325 – 825
Λιανική τιμή, €/kW (στόχος)	220 – 440	510 – 970	660 – 1100	120 – 230

Μετά την περιγραφή των διαφόρων ειδών κυψελών καυσίμου, η παρούσα διπλωματική εργασία θα εστιάσει στην μελέτη των κυψελών καυσίμου στερεού οξειδίου (SOFCs), καθώς παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα, στα βασικότερα εκ των οποίων συγκαταλέγεται, (i) η ευελιξία στη τροφοδοσία του καυσίμου, επιτρέποντας τη χρήση πέρα από το υδρογόνο και σε εμπορικά διαθέσιμα καύσιμα όπως είναι το φυσικό αέριο, καθώς και καυσίμων που προέρχονται

από διεργασίες αξιοποίησης της βιομάζας όπως το βιοαέριο και (ii) η δυνατότητα συμπαραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και θερμότητας λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας.

Βιβλιογραφία

- [1] US DOE, Fuel Cell Handbook, 7th Ed., EG&G Services Inc., West Virginia, USA (2004).
- [2] IEA, Prospects for hydrogen and fuel cells. IEA Publications (2005).
- [3] M. Pehnt and S. Ramesohl (2004), Fuel cells for distributed power: benefits, barriers and perspectives” An Activity of World Fuel Cell Council, Available from: <http://assets.panda.org/downloads/stationaryfuelcellsreport.pdf>.
- [4] W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger, Handbook of fuel cells: Fundamentals Technology and Applications, John Wiley & Sons Ltd. (2003).
- [5] Φ.Τζορμπατζόγλου, Α. Μπρούζγου, Κ. Παπαγερίδης, Α. Σερέτης και Π. Τσιακάρας, Ηλεκτροκαταλύτες για Κυψέλες Καυσίμου με Τροφοδοσία Υδρογόνου: Παρούσα Κατάσταση, Προκλήσεις και Προοπτικές.
- [6] W.R. Grove, London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science, Series, 3, 4, 127-130-420 (1839).
- [7] Larminie J., Dicks A., (2003) “Fuel Cell Systems Explained”, 2nd Ed. John Wiley & Sons Ltd.
- [8] Srinivasan S., (2006) “Fuel Cells: From Fundamentals to Applications”, Springer Science + Business Media LLC.
- [9] Hawkes A., Leach M., “Solid oxide fuel cell systems for residential micro-combined heat and power in the UK: Key economic drivers”, *Journal of Power Sources* 149 (2005) 72-83.
- [10] Boudghene Stambouli A., Traversa E., "Fuel cells, an alternative to standard sources of energy", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 6 (2002) 297–306.
- [11] U. Stimming, Springer-Verlag, “Fossil Fuels, Chapter 7: Fuel Cells” (2002).
- [12] Atkins P, “Physical Chemistry”, Oxford University Press, (2000).
- [13] Ν. Περδικάρης, “Τεχνολογίες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ελεύθερης από εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα με χρήση κυψελών καυσίμου”, Διδακτορική Διατριβή (2009).
- [14] Wilkinson D., Steck A., (1997) “General Progress in the Research of Solid Polymer Fuel Cell Technology at Ballard”, Second International Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems, Montreal, Quebec, Canada.
- [15] Ralph T., “Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Progress in Cost Reduction of the Key Components”, *Platinum Metals Review* 41 (1997) 102-113.
- [16] Ma Y., Wainright J., Savinell R., “Conductivity of PBI Membranes for High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells”, *Journal of Electrochemical Society* 151 (2004) 8-16.
- [17] Ernst W., (2000) PEM Technology Development at Plug Power. 2000 Fuel Cell Seminar Program and Abstracts, Portland Oregon.

- [18] Hogarth W., Diniz da Costa J., Lu G., “Solid acid membranes for high temperature (>140 °C) proton exchange membrane fuel cells”, *Journal of Power Sources* 142 (2005)223–237.
- [19] Zhang J., Xie Z., Zhang J., Tang Y., Song C., Navessin T., Shi Z., Song D., Wang H., Wilkinson D., Liu Z., Holdcroft S., “High temperature PEM fuel cells: Review”, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 872–891.
- [20] Collier A., Wang H., Zi Yuan X., Zhang J., Wilkinson D., “Degradation of polymer electrolyte membranes”, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 1838–1854.
- [21] Smith B., Sridhar S., Khan A., “Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications —a review”, *Journal of Membrane Science* 259 (2005) 10–26.
- [22] Κακλίδης Ν. , “Μελέτη καινοτόμων ηλεκτροκαταλυτικών συστημάτων σε κυψέλες καυσίμου”, Διδακτορική Διατριβή (2011)
- [23] A. Aramata, M. Masuda, J. Electrochem Soc. 138 (1991) 1949-1957.
- [24] A.C. Ferriera, S. Srinivasan, ECS, Spring Meetings, San Francisco (CA) (1994) 969.
- [25] H. Taw_k, Y. Hung, D. Mahajan, “Metal bipolar plates for PEM fuel cell. A review”, *Journal of Power Sources* (2007)
- [26] A. Hermann, T. Chaudhuri, P. Spagnol, “Bipolar plates for PEM fuel cells: A review ”, *International Journal of Hydrogen Energy* (2005)
- [27] Ξ. Μαντζούρης, “Νέα υλικά ανόδου κελίων καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC)– παρασκευή, χαρακτηρισμός και έλεγχος ιδιοτήτων”, Διδακτορική Διατριβή (2007)
- [28] Μ. Φούντης, “Σύγχρονα Θερμοχημικά Συστήματα – Συστήματα Κυψελών Καυσίμου” Παρουσίαση (2004)
- [29] Α. Σαμάνης, “Ανάπτυξη προηγμένου συστήματος ελέγχου για κυψελίδα καυσίμου υδρογόνου με μέγιστη ισχύ – Αλγόριθμος ελέγχου και εφαρμογή σε σταθερό φορτίο”, Διπλωματική Εργασία (2010)
- [30] http://www.hydrogen-generators-usa.com/hydrogen_fuel_cell_cars.html
- [31] Gasteiger HA, Kocha SS, Sompalli S, Wagner FT: “Activity Benchmarks and Requirements for Pt, Pt-Alloys, and Non-Pt Oxygen Reduction Catalysts for PEMFCs”; *Appl. Catal. B: Env.* 2005; 56: 9-35
- [32] B.C.H. Steele, in High Conductivity Solid Ionic Conductors (ed. Takatashi), *World Scientific*, Singapore, 1989).
- [33] J.W. Fergus, “Oxide anode materials for solid oxide fuel cells”, *Solid State Ionics* 177 (2006) 1529–1541
- [34] Γ. Ανδρεάδης, Π. Τσιακάρας, “Κυψέλες καυσίμου με απευθείας τροφοδοσία φυσικού αερίου για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας : Τεχνολογία & Προοπτικές”, Παρουσίαση (2007)

- [35] http://promotionplus.info/hydrogen_world.php.html
- [36] http://thefraserdomain.typepad.com/energy/2006/10/efficient_fuel.html
- [37] Δ. Πρεσβύτες, “Κυψέλες Καυσίμου Στερεού Οξειδίου: Τριοδική Λειτουργία, μαθηματική μοντελοποίηση και μελέτη με θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση”, Διδακτορική Διατριβή (2009) 20
- [38] C. Yuh, J. Colpetzer, K. Dickson, M. Farooque, G. Xu, “Carbonate Fuel Cell Materials”, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 15 (2006) 457-462.
- [39] M. Farooque and H. Maru, “Carbonate Fuel cells: Milliwatts to megawatts”, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 827–834.
- [40] S.M. Haile, “Fuel cell materials and components”, *Acta Materialia* 51 (2003) 5981–6000.
- [41] S. Freni, F. Barone, M. Puglisi, “The dissolution process of the NiO cathodes for molten carbonate fuel cells: state-of-the-art”, *International Journal of Energy Research* 22 (1998) 17-31.
- [42] C. Baumgartner, “Solubility and Transport of NiO Cathodes in Molten Carbonate Fuel Cells”, *Journal of the American Ceramic Society* 69 (2) (1986) 162-168.
- [43] J. Veldhuis, F. Eckes, L. Plomp, “The Dissolution Properties of LiCoO in Molten 62: 38 mol% Li: K Carbonate”, *Journal of The Electrochemical Society* 139 (1992) L6.
- [44] C. Lagergren, A. Lundblad, B. Bergman, “Synthesis and Performance of LiCoO Cathodes for the Molten Carbonate Fuel Cell”, *Journal of The Electrochemical Society* 141 (1994) 2959.
- [45] R. Makkus, K. Hemmes, J. de Wit, “A Comparative Study of NiO (Li), LiFeO₂, and LiCoO₂ Porous Cathodes for Molten Carbonate Fuel Cells”, *Journal of The Electrochemical Society* 141 (1994) 3429.
- [46] L. Giorgi, M. Carewska, S. Scaccia, E. Simonetti, E. Giacometti, R. Tulli, “Development of molten carbonate fuel cell using novel cathode material”, *International Journal of Hydrogen Energy* 21 (6) (1996) 491-496.
- [47] Ε. Βακουφτσή. “Προσομοίωση Φυσικοχημικών Διεργασιών σε Κυψέλες Καυσίμου”, Διδακτορική Διατριβή (2011) 37
- [48] <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/mc/mcfc3.html>
- [49] F. Bacon, “Fuel cells, past, present and future”, *Electrochimica Acta* 14 (1969) 569-585.
- [50] R. Martin, M. Manzo, “Alkaline fuel cell performance investigation, in: G. D.Y. (Ed.)”, IECEC88: 23. Éntersociety Ånergy Conversion Engineering Conference, Vol. 2, 1988, pp. 301-304.
- [51] J. Jo, S. Yi, “A computational simulation of an alkaline fuel cell”, *Journal of Power Sources* 84 (1) (1999) 87-106

- [52] G. McLean, T. Niet, S. Prince-Richard, N. Djilali, "An assessment of alkaline fuel cell technology", *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (5) (2002) 507-526.
- [53] M. Al-Saleh, S. Gultekin, A. Al-Zakri, H. Celiker, "Effect of carbon dioxide on the performance of Ni/PTFE and Ag/PTFE electrodes in an alkaline fuel cell", *Journal of Applied Electrochemistry* 24 (6) (1994) 575-580
- [54] U. Holeschovsky, J. Tester, W. Deen, "Flooded flow fuel cells: A different approach to fuel cell design", *Journal of Power Sources* 63 (1) (1996) 63-69.
- [55] F. Bidault, D.J.L. Brett, P.H. Middleton, N.P. Brandon, "Review of gas diffusion cathodes for alkaline fuel cells", *Journal of Power Sources* 187 (2009) 39–48.
- [56] T. Hejze, J.O. Besenhard, K. Kordesch, M. Cifrain, R.R. Aronsson, "Current status of combined systems using alkaline fuel cells and ammonia as a hydrogen carrier", *Journal of Power Sources* 176 (2008) 490–493.
- [57] <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/alk/alk3.htm>
- [58] Sammes N., Bove R., Stahl K., "Phosphoric acid fuel cells: Fundamentals and applications", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8 (2004) 372-378.
- [59] Ghouse M., Abaoud H., Al-Boeiz A., "Operational experience of a 1 kW PAFC stack", *Applied Energy*, 65 (2000) 303-314.
- [60] Yang J., Park Y., Seo S., Lee H., Noh J., "Development of a 50 kW PAFC power generation system", *Journal of Power Sources*, 106 (2002) 68-75.
- [61] D.T. Chin, P.D. Howard, "Hydrogen sulfide poisoning of platinum anode in Phosphoric Acid Fuel Cell electrolyte", *Journal of the Electrochemical Society* 133 (1986) 2447-2450
- [62] http://en.wikipedia.org/wiki/Phosphoric_acid_fuel_cell
- [63] PriceWaterhouseCoopers (2007). "New Energy for World Markets: 2007 Fuel Cell Industry Survey." Available from: http://www.pwc.com/extweb/pwcpublications_nsf/DocID/25582836BD5E736A852570CA00178BC7
- [64] Worldwide Fuel Cell Industry Survey (2006). Available from: http://www.usfcc.com/download_a_file/download_a_file/Nov27-PGWG-2006WorldwideFuelCellIndustrySurvey-06-209.pdf
- [65] Hellmana H., van den Hoed R., "Characterising fuel cell technology: Challenges of the commercialisation process", *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 305–315.
- [66] Staffell I., Green R., Kendall K., (2007) "Cost targets for domestic fuel cell CHP", *Journal of Power Sources*, doi:10.1016/j.jpowsour.2007.11.068

3. Κυψέλες Καυσίμου Κεραμικού Οξειδίου Πρωτονιακής Αγωγιμότητας (H^+ -SOFC)

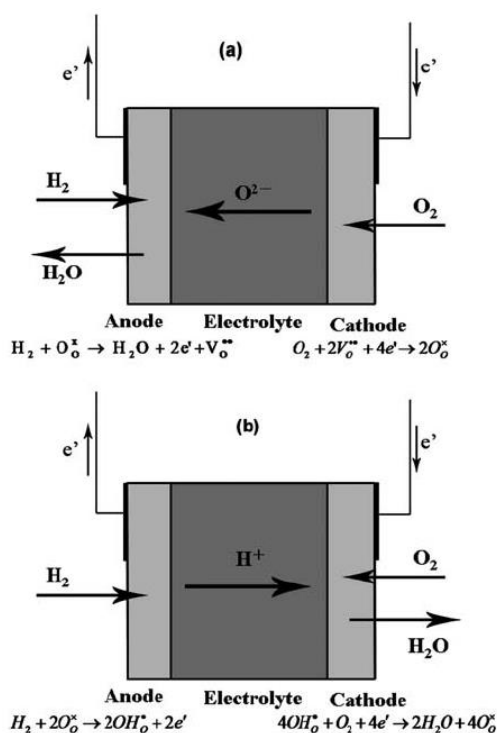
3.1 Εισαγωγή

Οι κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC), όπως είδαμε, είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις που επιτρέπουν την απευθείας μετατροπή της χημικής ενέργειας ενός καυσίμου σε ηλεκτρική, παρακάμπτοντας τους θερμοδυναμικούς περιορισμούς που διέπουν τις συμβατικές θερμικές μηχανές, ενώ, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας τους (800-1000 °C), παρουσιάζουν σχετική ευελιξία ως προς το χρησιμοποιούμενο καύσιμο και επιτυγχάνουν αποδόσεις μετατροπής ενέργειας που ξεπερνούν το 60% της θερμογόνου δύναμης του καυσίμου, περικλείοντας ταυτόχρονα το πλεονέκτημα της ταυτόχρονης συμπαραγωγής υψηλής ποιότητας θερμότητας.

Μια κυψέλη τύπου SOFC αποτελείται, όπως είδαμε, από δύο ηλεκτρόδια τα οποία βρίσκονται σε επαφή (εκατέρωθεν) με ένα συμπαγή κεραμικό ηλεκτρολύτη. Στα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου, λαμβάνουν χώρα οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις, ενώ ο στερεός ηλεκτρολύτης επιτρέπει την διέλευση των ιόντων μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων. Ανάλογα με τον τύπο των ιόντων (ανιόντα οξυγόνου ή πρωτόνια) που μεταφέρονται μέσω του ηλεκτρολύτη, οι SOFCs διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- Κυψέλες Καυσίμου Στερεών Οξειδίων Ιόντων Οξυγόνου (O-SOFC) και,
- Κυψέλες Καυσίμου Στερεών Οξειδίων Πρωτονιακής Αγωγιμότητας (H^+ -SOFC).

Στην Εικόνα 3.1 παρουσιάζονται τα διαγράμματα λειτουργίας των O-SOFC και των H^+ -SOFC καθώς επίσης και οι αντίστοιχες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου [1-4].



Εικόνα 3.1 Διαγράμματα λειτουργίας O-SOFCs και H-SOFCs [4].

Ο ηλεκτρολύτης, κατέχει σημαντικό ρόλο στην απόδοση των κυψελών καυσίμου, λόγω της συμβολής του στην αναπτυσσόμενη εσωτερική ωμική αντίσταση. Για τη βέλτιστη απόδοση των κυψελών, ο ηλεκτρολύτης θα πρέπει να έχει πολύ πυκνή δομή (να είναι αρκετά συμπαγής), προκειμένου να ελαχιστοποιείται η εσωτερική του αντίσταση, καθώς επίσης και να παρουσιάζει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα στις απαιτούμενες θερμοκρασίες λειτουργίας, ενώ η ηλεκτρονιακή του αγωγιμότητα θα πρέπει να είναι αμελητέα. Η πλέον καθιερωμένη τεχνολογία των κυψελών καυσίμου SOFC, βασίζεται στη χρήση οξειδίου του ζirkονίου σταθεροποιημένου με 8-9% οξειδίου του υτρίου (YttriaStabilizedZirconia, YSZ) ως στερεού ηλεκτρολύτη, το οποίο απαιτεί θερμοκρασίες λειτουργίας της τάξεως των 800-1000 °C. Αυτές όμως οι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, απαιτούν τη χρήση ακριβών υλικών, ως υλικών διασύνδεσης των μοναδιαίων κυψελών καυσίμου σε μία συστοιχία κυψελών καυσίμου, προκαλούν θερμικές καταπονήσεις και απαιτούν μεγάλα χρονικά διαστήματα εκκίνησης, καθώς επίσης και μεγάλα ποσά ενέργειας, προκειμένου να θερμανθεί η κυψέλη καυσίμου έως την επιθυμητή θερμοκρασία λειτουργίας, κατά την εκκίνηση [5].

Μέχρι σήμερα, τα περισσότερα εμπόδια προς την εμπορευματοποίηση των κυψελών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC), προκύπτουν, κατά βάση, από τις υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας τους. Γι' αυτό το λόγο, μεγάλο μέρος της έρευνας έχει στραφεί προς την κατεύθυνση της μείωσης της θερμοκρασίας λειτουργίας τους, με στόχο την περαιτέρω μείωση του αρχικού

τους κόστους, καθώς επίσης και του κόστους λειτουργίας τους [3]. Η ανάπτυξη κυψελών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC), οι οποίες θα μπορούν να λειτουργούν σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες (Intermediate Temperature, IT 450-650 °C), ενδέχεται να οδηγήσει σε ορισμένα σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως:

- Η χρήση φερρίτη ως υλικό διασύνδεσης των μοναδιαίων κυψελών καυσίμου, αντί των ακριβών και μηχανικά ευαίσθητων (εύθραυστων) κεραμικών υλικών
- Η ευκολότερη και πιο αξιόπιστη στεγανοποίηση των θαλάμων της ανόδου και της καθόδου καθώς και των μοναδιαίων κυψελών καυσίμου
- Η γρήγορη εκκίνηση
- Η μείωση των θερμικών καταπονήσεων
- Η μείωση της πυροσυσσωμάτωσης των ηλεκτροδίων
- Η δυνατότητα ανάπτυξης μικρο-δομημένων κυψελών SOFC για παραγωγή ενέργειας σε φορητές εφαρμογές.

Από την άλλη μεριά όμως, η μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας των κυψελών καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC), οδηγεί σε δύο σημαντικά προβλήματα που σχετίζονται με την αύξηση της ωμικής αντίστασης του ηλεκτρολύτη και με την αύξηση των υπερτάσεων των ηλεκτροδίων, καθώς η μεταφορά των ιόντων διαμέσου των κεραμικών ηλεκτρολυτών και οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο όριο των τριών φάσεων (tpb) στην τριεπιφάνεια ηλεκτρολύτη, ηλεκτροδίου και αέριας φάσης είναι διεργασίες οι οποίες ενεργοποιούνται, γενικότερα, μέσω της θερμοκρασίας.

Η αντίσταση του ηλεκτρολύτη, μπορεί να μειωθεί είτε με μείωση του πάχους του ηλεκτρολύτη, είτε με χρήση εναλλακτικών υλικών με υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα στην περιοχή των ενδιάμεσων (IT) θερμοκρασιών. Προς αυτή την κατεύθυνση, η ανάπτυξη νέων υλικών, καθώς και τεχνικών εναπόθεσης του ηλεκτρολύτη σε λεπτά υμένια (φιλμ), είναι προκλήσεις που πρέπει να αντιμετωπιστούν, προκειμένου να αναπτυχθούν SOFCs που λειτουργούν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [5,6].

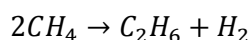
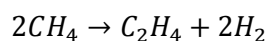
Για πολλά χρόνια, η έρευνα της επιστήμης υλικών ήταν, κυρίως, εστιασμένη στην εύρεση εναλλακτικών ηλεκτρολυτών του YSZ για χρήση τους σε O⁻-SOFC. Πρόσφατα όμως, το ενδιαφέρον φαίνεται να έχει οδηγηθεί προς την κατεύθυνση της ανάπτυξης κεραμικών υλικών στερεών ηλεκτρολυτών πρωτονιακής αγωγιμότητας και πιο συγκεκριμένα, στην οικογένεια των μικτών οξειδίων τύπου περοβσκίτη. Αυτά τα υλικά, είναι ευρέως γνωστά ως “Πρωτονιακοί Αγωγοί

Υψηλών Θερμοκρασιών (High Temperature Proton Conductors, HTPC)”, προς διαχωρισμό τους από τα Πρωτονιακής Αγωγιμότητας Πολυμερή Υλικά (Proton Conducting Polymers) των κυψελών καυσίμου μεμβράνης ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC), τα οποία λειτουργούν σε θερμοκρασίες μικρότερες των 100 °C.

Οι HTPCs, παρουσιάζουν πρωτονιακή αγωγιμότητα, όταν εκτίθενται σε ατμόσφαιρα υδρογόνου και/ή περιβάλλον υδρατμών. Οι χημικές ενώσεις που έχουν αυτήν την ιδιότητα, είναι τα οξείδια με δομή περοβσκίτη ABO_3 , όπου το στοιχείο A της ένωσης είναι μια αλκαλική γαία, όπως για παράδειγμα το Ba, Sr και το Ca, ενώ το κατιόν B, καταλαμβάνεται από ένα τετρασθενές στοιχείο, συνήθως κάποιο από τα Ce ή Zr. Προκειμένου να ενισχυθεί η πρωτονιακή αγωγιμότητα αυτών των υλικών, πρωταρχικής σημασίας είναι η ενίσχυση της B θέσης με ένα κατάλληλο τρισθενές στοιχείο, όπως είναι για παράδειγμα τα Y, Nd, Sm, Yb, In, Eu, Gd, κλπ. Η ενίσχυση με ένα τρισθενές στοιχείο στην θέση του B κατιόντος, οδηγεί στο σχηματισμό κενών πλεγματικών θέσεων ιόντων οξυγόνου στην κρυσταλλική δομή του υλικού, που κατέχουν κρίσιμο ρόλο στην μεταφορά των πρωτονίων διαμέσου του υλικού. Τα πρωτόνια που περιλαμβάνονται στη δομή των HTPC, “μεταναστεύουν” μέσω ενός μηχανισμού αλμάτων (hopping), από το ένα ιόν στο επόμενο, δεδομένου ότι δεν είναι συνδεδεμένα σε κάποιο συγκεκριμένο άτομο οξυγόνου. Αυτή η εύκολη πρωτονιακή “μετακίνηση” στους HTPCs, με σχετικά χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης, είναι και ένας από τους λόγους που καθιστούν τους HTPCs κατάλληλους για χρήση σε εφαρμογές ενδιάμεσων θερμοκρασιών. Κατά αυτόν τον τρόπο, οι HTPCs μπορούν να επιτύχουν υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες (350-600 °C) εκμεταλλευόμενοι και τη σχετικά μικρή απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης (0.3-0.6 eV).

Επιπλέον, το σημαντικό πλεονέκτημα που επιτυγχάνεται όταν χρησιμοποιείται το υδρογόνο ως καύσιμο τροφοδοσίας στους H^+ -SOFCs, σε σύγκριση με τους O^- -SOFCs, είναι το γεγονός ότι το νερό παράγεται στην κάθοδο και όχι στην άνοδο. Με αυτόν τον τρόπο, αποφεύγεται η αραίωση του καυσίμου, η οποία επηρεάζει την απόδοση των κυψελών καυσίμου, ενώ επιπλέον, είναι δυνατό να επιτευχθεί πλήρης χρήση του καυσίμου υδρογόνου.

Με χρήση υδρογονανθράκων, όπως για παράδειγμα το μεθάνιο, ως καύσιμο σε H^+ -SOFCs, αποφεύγεται η ηλεκτροχημική οξείδωση, ενώ, όπως φαίνεται και από τις παρακάτω χημικές αντιδράσεις, η αφυδρογόνωση του μεθανίου επιτρέπει την παραγωγή υδρογόνου, καθώς επίσης και πολύτιμων ανώτερων υδρογονανθράκων, χωρίς τη ταυτόχρονη παραγωγή νερού, CO και CO_2 [5,6].



Παρά τα ανωτέρω πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν οι HTPCs, η πρόκληση που αντιμετωπίζουν έως σήμερα, είναι η ανάπτυξη ενός στερεού ηλεκτρολύτη πρωτονιακής αγωγιμότητας ο οποίος θα ικανοποιεί ταυτόχρονα και τις δύο ουσιώδεις απαιτήσεις για ανάπτυξη αξιόπιστων IT-SOFCs εφαρμογών, οι οποίες είναι η υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα και η καλή χημική σταθερότητα, στις συνθήκες λειτουργίας των κυψελών καυσίμου.

Πράγματι, τα υλικά που έχουν ως βάση τους περοβσκίτες Βαρίου-Δημητρίου (BariumCerate), παρουσιάζουν υψηλή απόδοση, όσον αφορά την πρωτονιακή αγωγιμότητα, αλλά ωστόσο, αλληλεπιδρούν με τα όξινα αέρια (όπως π.χ. το CO₂ και το SO₂) και τους υδρατμούς, γεγονός που τα κάνει ακατάλληλα για χρήση τους σε εφαρμογές κυψελών καυσίμου.

Από την άλλη μεριά, οι περοβσκίτες Βαρίου-Ζirkονίου (BariumZirconate), έχουν καλή χημική σταθερότητα σε περιβάλλον που περιέχει CO₂ και υδρατμούς, αλλά η περιορισμένη ικανότητα πυροσυσσωμάτωσής τους για τη μορφοποίηση συμπαγών δομών, οδηγεί στην παρουσία μιας μεγάλης περιοχής, στα όρια των κόκκων, επίσης περιορισμένης αγωγιμότητας, γεγονός που οδηγεί σε μικρή συνολική πρωτονιακή αγωγιμότητα. Επιπλέον, λόγω της πυρίμαχης φύσης τους, η επεξεργασία ενός συμπαγούς στερεού ηλεκτρολύτη Βαρίου-Ζirkονίου, απαιτεί πολύ υψηλές θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης (περίπου 1700 °C), οι οποίες ευνοούν τις χημικές αντιδράσεις (αλληλεπιδράσεις) στη διεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη, καθιστώντας έτσι αρκετά δύσκολη την κατασκευή κυψελών καυσίμου υποστηριγμένων σε ηλεκτρόδια, δεδομένου ότι είναι δύσκολο να διατηρηθεί η απαραίτητη πορώδης μικροδομή των ηλεκτροδίων αυτών [5].

Ωστόσο, η μείωση των θερμοκρασιών λειτουργίας των SOFCs, πέρα από τις επιδράσεις που επιφέρει στην απόδοση των ηλεκτρολυτών, επηρεάζει σε ακόμα μεγαλύτερο βαθμό την απόδοση των ηλεκτροδίων, οδηγώντας σε μεγάλες υπερτάσεις στην διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου με τον στερεό ηλεκτρολύτη. Η μείωση αυτών των υπερτάσεων, αποτελεί το μεγαλύτερο εμπόδιο για την ανάπτυξη των IT-SOFCs, διότι η εύρεση κατάλληλων υλικών για τα ηλεκτρόδια της καθόδου, με ικανότητα γρήγορης μεταφοράς φορτίου σε χαμηλές θερμοκρασίες, αποτελεί ένα πολύ κρίσιμο σημείο.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η κάθοδος διαδραματίζει επίσης ένα πολύ σημαντικό ρόλο στα H^+ -SOFCs, διότι το νερό παράγεται σε αυτή, ενώ τα πρωτόνια μεταφέρουν το φορτίο μέσω του HTPC ηλεκτρολύτη. Παρ' όλ' αυτά, η έρευνα επάνω σε υλικά καθόδου ειδικά σχεδιασμένα για SOFCs που χρησιμοποιούν HTPC ηλεκτρολύτες, βρίσκεται ακόμα σε πρώιμο στάδιο. Αξίζει να σημειωθεί ότι κάθε νέος ηλεκτρολύτης που επιλέγεται για έρευνα, απαιτεί και την ανάπτυξη των κατάλληλων ηλεκτροδίων. Αυτή η φαινομενικά ασήμαντη λεπτομέρεια, είχε παραλειφθεί κατά τα πρώτα στάδια ανάπτυξης των H^+ -SOFCs, όπου χρησιμοποιούνταν ηλεκτρόδια καθόδου τα οποία είχαν σχεδιαστεί για χρήση σε O^- -SOFCs, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνονται πολύ μέτρια αποτελέσματα [6].

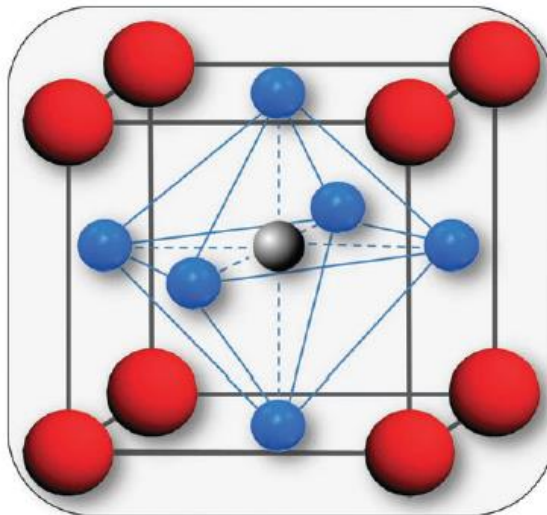
Στις επόμενες ενότητες, θα ακολουθήσει μια παρουσίαση του τρόπου λειτουργίας των στερεών ηλεκτρολυτών πρωτονιακής αγωγιμότητας (HTPCs), καθώς επίσης και των υλικών που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρολύτες και ηλεκτρόδια στα H^+ -SOFCs, ενώ θα γίνει και εκτενής αναφορά σχετικά με τις προοπτικές εξέλιξής τους.

3.2 Αρχές λειτουργίας των HTPC

Χαρακτηριστικά δομής των HTPC

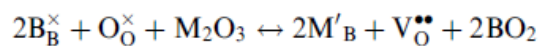
Ο γενικός τύπος των οξειδίων τύπου περοβσκίτη για τους HTPC, μπορεί να γραφεί ως εξής: $AB_{1-x}M_xO_{3-\delta}$, όπου το M, αντιπροσωπεύει ένα τρισθενές κατιόν-ενισχυτής (trivalent dopant) και το δ την ποσότητα του υπολειπόμενου οξυγόνου (oxygen deficiency) ανά μοναδιαία κυψέλη της δομής του περοβσκίτη. Υποκαθιστώντας το B κατιόν με το M κατιόν, δημιουργούνται κενές θέσεις οξυγόνου, οι οποίες είναι πολύ σημαντικές για την επίτευξη της πρωτονιακής αγωγιμότητας [5,7-9].

Η Εικόνα 3.2 παρουσιάζει τη δομή του ABO_3 περοβσκίτη. Το κατιόν B, το οποίο είναι συνήθως ένα μέταλλο μετάπτωσης ή μία σπάνια γαία, έχει αριθμό σθένους +4 και σχηματίζει ένα οκτάεδρο με τα έξι γειτονικά ιόντα οξυγόνου, ενώ το ίδιο κατέχει θέση στο κέντρο της κρυσταλλικής δομής. Το κατιόν A, το οποίο γενικώς έχει μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα από το κατιόν B, παρουσιάζει αριθμό σθένους +2, ενώ ο αριθμός συντονισμού του είναι 12.



Εικόνα 3.2 Κρυσταλλική δομή περοβσκίτη (ABO_3), όπου οι κόκκινες σφαίρες είναι τα Α κατιών, η γκρι σφαίρα είναι το Β κατιών και οι γαλάζιες σφαίρες είναι τα ιόντα οξυγόνου [5].

Η μερική υποκατάσταση του κατιόντος Β με έναν τρισθενές ενισχυτή $M_{(III)}$, έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία κενών πλεγματικών θέσεων οξυγόνου, για την εξισορρόπηση του φορτίου (ηλεκτρική ουδετερότητα). Σύμφωνα με την Kroger-Vink σημειολογία:



Η σχέση μεταξύ του ενισχυτή (dopant) και της συγκέντρωσης των κενών θέσεων του οξυγόνου, δίνεται από τη σχέση:

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2}[M_{(III)}]$$

Οι κρυσταλλικές ατέλειες των ενισχυμένων περοβσκιτικών δομών τύπου ABO_3 , είναι δυνατό να γίνουν περισσότερο περίπλοκες, με τη μερική αντικατάσταση του Μ κατιόντος εντός της Α θέσης, αντί της Β θέσης, του περοβσκίτη, όπως και απαιτείται. Αυτό θα είχε ως αποτέλεσμα οι κενές θέσεις του οξυγόνου να καταναλώνονται αντί να δημιουργούνται [5,10-12]. Πιο συγκεκριμένα, αρκετές πειραματικές μετρήσεις και θεωρητικές προσομοιώσεις σε περοβσκίτες Βαρίου-Δημητρίου, δείχνουν ότι η υποκατάσταση στην Α θέση συμβαίνει, κατά προτίμηση, με τη χρήση κατιόντων, τα οποία διαθέτουν μια σχετικά μεγάλη ιοντική ακτίνα [13-16]. Επιπλέον, μια δομή με υποστοιχειομετρικό Βάριο, ως αποτέλεσμα των πειραματικών συνθηκών επεξεργασίας (π.χ. μη στοιχειομετρική ποσότητα Βα στην αρχική σύνθεση ή εξάτμιση του ΒαΟ μετά από

διεργασίες έντονης πυροσυσσωμάτωσης), ενισχύει την υποκατάσταση στο κατίον A [5,10,12,13]. Στην περίπτωση έλλειψης βαρίου στο BaCeO₃, η υποκατάσταση στην θέση A, είναι ευνοϊκότερη, από ενεργειακής άποψης, για κατιόντα ενίσχυσης με ιοντική ακτίνα μεγαλύτερη του Nd, το οποίο, κατά παρόμοιο τρόπο, μπορεί να καταλάβει και τις δύο θέσεις A και B της δομής του περοβσκίτη [10,17].

Οι στρεβλώσεις του κρυσταλλικού πλέγματος, μπορούν εξίσου να επηρεάσουν την αγωγιμότητα των HTPCs. Από αυτό συνεπάγεται ότι, η επιλογή των ενισχυτών κατιόντων με ιοντικές ακτίνες σημαντικά μεγαλύτερες από την ιοντική ακτίνα του B, και/ή οι υψηλές συγκεντρώσεις του ενισχυτή, μπορούν, κατά γενικότερη ομολογία, να έχουν έναν ισχυρό αντίκτυπο στην ηλεκτρική απόδοση [18]. Γενικώς, η αλλαγή του όγκου μιας μοναδιαίας κυψέλης, σε σχέση με το μη-ενισχυμένο υλικό, είναι μια μέτρηση της έντασης που προκαλείται από την ενίσχυση. Η έκταση της στρέβλωσης μιας περοβσκιτικής δομής, από την ιδανική κυβική δομή, μπορεί να περιγραφεί από τον παράγοντα ανοχής του Goldschmidt (t):

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

όπου R_A και R_B, είναι οι ιοντικές ακτίνες των κατιόντων που καταλαμβάνουν την A και B θέση αντίστοιχα, ενώ με R_O, συμβολίζεται η ιοντική ακτίνα του οξυγόνου. Σταθερές περοβσκιτικές δομές, μπορούν να επιτευχθούν όταν ο παράγοντας ανοχής (t) λαμβάνει τιμές μεταξύ 0.75 και 1.0. Κυβική συμμετρία έχει παρατηρηθεί για τιμές του t: 0.95<t<1.04, ενώ μίγματα τα οποία έχουν παράγοντα ανοχής στο εύρος 0.75<t<0.90, παρουσιάζουν συνήθως ορθορομβική συμμετρία [19].

Μέσω της περίθλασης των νετρονίων και της φασματομετρίας Raman, ο μη ενισχυμένος περοβσκίτης Βαρίου – Διμητρίου, έχει βρεθεί ότι παρουσιάζει ορθορομβική δομή, παρ' όλο που προηγούμενες μελέτες ανέφεραν κυβική ή τετραγωνική συμμετρία. Η διαφορά αυτών των αρχικών ερευνών, μπορεί να εξηγηθεί λόγω της μικρής ορθορομβικής παραμόρφωσης της δομής του περοβσκίτη Βαρίου-Διμητρίου, σε συνδυασμό με τη χαμηλή αναλυτική ικανότητα των τότε χρησιμοποιούμενων οργάνων χαρακτηρισμού της δομής των υλικών. Η ενίσχυση με μικρές συγκεντρώσεις Gd, Pr, ή Y, βρέθηκε ότι προκαλεί μια ήσσονος σημασίας διατάραξη, διατηρώντας την ίδια κρυσταλλική δομή με το συγγενές μη ενισχυμένο οξείδιο. Αυξάνοντας τη συγκέντρωση του Y πάνω από 15 mol%, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός ρομβοεδρικής δομής [20-30]. Σχετικά με το όριο της διαλυτότητας του ενισχυτή, ο Giannici αναφέρει σχετικά (Giannici και

συνεργάτες [31]) ότι περιορίζεται σε περίπου 17 mol% για το Y και το Gd, ότι περιορίζεται περίπου σε 17 mol% για το Y και το Gd, ενώ η ενίσχυση με In, επιτρέπει μια μεγαλύτερη συγκέντρωση, διατηρώντας ένα υλικό μίας μόνο φάσης [31].

Ο περοβσκίτης BaCeO_3 , υφίσταται αλλαγές φάσης με αύξηση της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, η ορθορομβική δομή εξελίσσεται προς μια κυβική δομή. Η φάση χαμηλών θερμοκρασιών του ενισχυμένου περοβσκίτη Βαρίου-Δημητρίου, παρουσιάζει δύο μη ισοδύναμες θέσεις οξυγόνου και οι προερχόμενες από την ενίσχυση κενές θέσεις του οξυγόνου, εντοπίζονται, κατά προτίμηση, μόνο σε μία από τις θέσεις αυτές. Η υψηλότερη συμμετρία της κυψέλης, λόγω της κυβικής δομής η οποία παρουσιάζει σταθερότητα στις υψηλές θερμοκρασίες, είναι που καθιερώνει την ισοδυναμία μεταξύ των θέσεων του οξυγόνου [9,20-22,27,30].

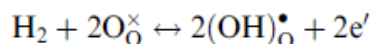
Η ανάλυση της περίθλασης των νετρονίων και της μονοκρυσταλλικής περίθλασης μέσω ακτίνων X του SrCeO_3 σε μορφή σκόνης, έδειξαν ότι ο περοβσκίτης Στροντίου-Δημητρίου και τα παράγωγά του με χρήση ενισχυτών, είναι ισοδομημένα με το BaCeO_3 , παρ' όλο που και σε αυτή την περίπτωση, οι πρώτες έρευνες απέδιδαν διαφορετικές κρυσταλλικές δομές στο περοβσκίτη Στροντίου-Δημητρίου. Όσον αφορά τον περοβσκίτη Βαρίου - Δημητρίου, οι θέσεις του οξυγόνου δημιουργούνται από την υποκατάσταση του Ce με ένα τρισθενές κατιόν και εντοπίζονται, κυρίως, σε μία μόνο από τις δύο μη ισοδύναμες θέσεις του οξυγόνου. Ωστόσο, σε αντίθεση με το BaCeO_3 , ο περοβσκίτης Στροντίου-Δημητρίου, επηρεάζεται από μια μεγαλύτερη απόκλιση από την κυβική συμμετρία, η οποία γίνεται πιο σημαντική όταν εισάγεται ένας τρισθενής ενισχυτής στην περοβσκιτική δομή του [26,32,33].

Οι μεγαλύτερες παραμορφώσεις του περοβσκίτη SrCeO_3 , προέρχονται από τη μικρότερη ιοντική ακτίνα του Sr^{2+} (0.126 nm σε οκταπλάσιο συντονισμό), σε σύγκριση με το Ba^{2+} (0,142 nm σε οκταπλάσιο συντονισμό), γεγονός το οποίο έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγαλύτερων κλίσεων των CeO_6 οκταέδρων. Μια ακόμη διαφορά ανάμεσα στο BaCeO_3 και στο SrCeO_3 , έγκειται στο γεγονός ότι το δεύτερο διατηρεί την ορθορομβική δομή, με δυο κρυσταλλογραφικά μη ισοδύναμες θέσεις οξυγόνου, μέχρι μια θερμοκρασία τουλάχιστον 1000 °C. Οι μεγαλύτερες παραμορφώσεις και η παρουσία δύο θέσεων οξυγόνου με διαφορετική συμμετρία, είναι, πιθανότατα, οι λόγοι για τους οποίους τα οξείδια τύπου SrCeO_3 παρουσιάζουν μεγαλύτερο αριθμό μεταφοράς πρωτονίων, αλλά μικρότερη διαλυτότητα πρωτονίων και μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης για τη μεταφορά των πρωτονίων, σε σύγκριση με τους περοβσκίτες που βασίζονται σε BaCeO_3 [9,26,34,35].

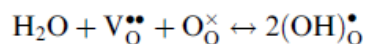
Ο περοβσκίτης BaZrO_3 και τα παράγωγά του με ενίσχυση, έχουν αναφερθεί ότι παρουσιάζουν κυβική συμμετρία και παράγοντα ανοχής κοντά στην μονάδα. Η ερευνητική ομάδα του Kreuer [64], αναφέρει ότι το $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$, παρουσιάζει μια τετραγωνική συμμετρία, για τιμές του x μεταξύ: $0.05 < x < 0.25$, ενώ για άλλες συγκεντρώσεις, η δομή του είναι κυβική. Υποκαθιστώντας το Zr με το In, παραμένει η κυβική δομή, μέχρι όμως μια συγκέντρωση του ενισχυτή της τάξης των 80 mol% [36-42]

Σχηματισμός και σταθερότητα των πρωτονιακών ατελειών

Τα ευκίνητα πρωτόνια, μπορούν να ενσωματωθούν στην περοβσκιτική δομή ως ατέλειες υδροξειδίου, παρουσία υδρατμών και/ή σε ατμόσφαιρα που περιέχει υδρογόνο. Περιβάλλοντας έτσι τα δείγματα των πρωτονιακών αγωγών με μια ξηρή ατμόσφαιρα υδρογόνου, επιτυγχάνεται ο σχηματισμός των ατελειών του υδροξειδίου μέσω της ακόλουθης αντίδρασης:



Ωστόσο, η πιο σημαντική αντίδραση η οποία οδηγεί στο σχηματισμό των πρωτονιακών ατελειών, θεωρείται ότι είναι η διασπαστική ρόφηση του νερού. Μέσω της σημειογραφίας Kroger-Vink, η εν λόγω αντίδραση γράφεται ως εξής:

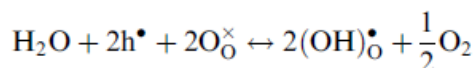
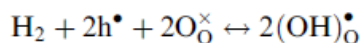


Το νερό από την αέρια φάση, διασπάται σε ένα ιόν υδροξειδίου και σε ένα πρωτόνιο. Το πρώτο γεμίζει μία κενή πλεγματική θέση οξυγόνου, ενώ το τελευταίο, μπορεί να δημιουργήσει ένα ομοιοπολικό δεσμό με το πλεγματικό οξυγόνο. Η προσρόφηση του νερού, είναι μια εξώθερμη αντίδραση, η οποία ερμηνεύει ακριβώς το λόγο για τον οποίο τα πρωτόνια κυριαρχούν στο μηχανισμό αγωγιμότητας σε χαμηλές θερμοκρασίες και οι κενές θέσεις του οξυγόνου στις υψηλές θερμοκρασίες [7,12,29,34,38,39,43,44].

Εναλλακτικά, η πρόσληψη των πρωτονίων, μπορεί επίσης να εξηγηθεί, από την άποψη του σχηματισμού πρωτονίων σε ενδόθετες θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα. Ωστόσο, είναι αρκετά ξεκάθαρο πως τα πρωτόνια που αλληλεπιδρούν με το ηλεκτρονικό νέφος των γειτονικών ιόντων οξυγόνου, δεν καταλαμβάνουν, γενικώς, ενδόθετες θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα, αλλά συνδέονται με τα ιόντα του οξυγόνου ως ατέλειες υδροξειδίου. Για το λόγο αυτό, παρ' όλο που και οι δύο τρόποι θεώρησης σχηματισμού των ατελειών στη δομή των HTPC είναι ισοδύναμοι,

συνήθως προτιμάται η αναγραφή των σχετικών αντιδράσεων από την άποψη του σχηματισμού των ιόντων του υδροξειδίου.

Η ενσωμάτωση των πρωτονίων, μπορεί επίσης να λάβει χώρα με τις θετικά φορτισμένες οπές σύμφωνα με τις Εξισώσεις:



Για τη μέτρηση της συγκέντρωσης των πρωτονιακών ατελειών μετά την πρόσληψη του νερού, η οποία οδηγεί σε σημαντική αύξηση του βάρους, χρησιμοποιείται η θερμοσταθμική ανάλυση (thermogravimetric analysis, TGA). Κανονικοποιημένες ισοβαρείς καμπύλες ενυδάτωσης, χρησιμοποιούνται συχνά για την αξιολόγηση τόσο της θερμοκρασίας αφυδάτωσης, η οποία μπορεί να θεωρηθεί ως μέτρηση της σταθερότητας των πρωτονιακών ατελειών, όσο και του ορίου διαλυτότητας των πρωτονίων. Σύμφωνα με την αναφορά [45] η τιμή κορεσμού των πρωτονίων, είναι ίση με το διπλάσιο της αρχικής συγκέντρωσης των κενών θέσεων οξυγόνου και ως εκ τούτου, με τη συγκέντρωση του ενισχυτή [46]. Ωστόσο, το όριο διαλυτότητας του νερού, έχει υπολογιστεί ότι προσεγγίζει τη συγκέντρωση του ενισχυτή, μόνο για τα οξείδια που παρουσιάζουν τη δομή του περοβσκίτη με παράγοντα ανοχής κοντά στη μονάδα [34,44,47,48].

Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης ενυδάτωσης, έχει βρεθεί ότι είναι μεγαλύτερη για ενώσεις χαμηλής ηλεκτραρνητικότητας, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι πρωτονιακές ατέλειες, είναι καλύτερα σταθεροποιημένες στην περίπτωση οξειδίων που έχουν υψηλή βασικότητα. Πιο συγκεκριμένα, ο Kreuer, έχει αποδείξει ότι η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης ενυδάτωσης, αυξάνεται σύμφωνα με την εξής σειρά: $\text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$ και $\text{Ti} \rightarrow \text{Nb} \rightarrow \text{Zr} \rightarrow \text{Ce}$, για τις θέσεις Α και Β της περοβσκιτικής δομής αντίστοιχα. Ακόμη, η ηλεκτρονική φύση των κατιόντων ενισχυτών, φαίνεται να επηρεάζει τη σταθερότητα των πρωτονιακών ατελειών. Αυτή η επίδραση, παρ' όλο που είναι λιγότερο σημαντική από την επίδραση της χημικής σύνθεσης των οξειδίων, ήταν μεγαλύτερη για τους ενισχυτές οι οποίοι προκαλούσαν αύξηση της βασικότητας του περοβσκίτη [34,39,49].

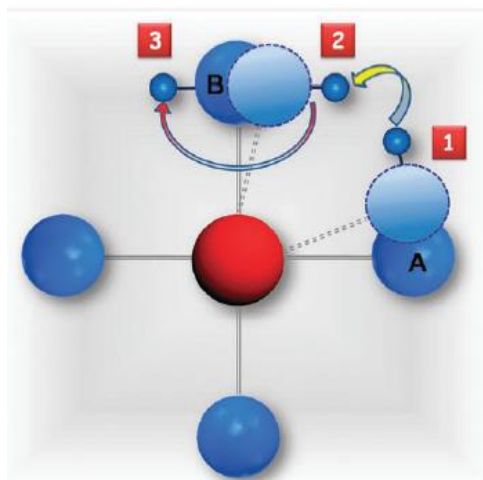
Σύμφωνα με την αναφορά [45], όταν η συγκέντρωση του ιόντων υδροξειδίου είναι σημαντικά μικρότερη από τη συγκέντρωση των θέσεων οξυγόνου, είναι ανάλογη προς την τετραγωνική ρίζα της μερικής πίεσης του νερού (ή της μερικής πίεσης του υδρογόνου) στην περιβάλλουσα

ατμόσφαιρα (γνωστό και ως κανόνας συμπεριφοράς του Sievert). Η συγκέντρωση των πρωτονίων, αυξάνεται με αύξηση της μερικής πίεσης του νερού, μέχρι μία συγκεκριμένη τιμή που αντιστοιχεί στο όριο κορεσμού (ή ενυδάτωσης), το οποίο ποικίλει, αναλόγως του υλικού. Για παράδειγμα, σε χαμηλές μερικές πιέσεις του H_2O , με θερμοκρασία εξισορρόπησης χαμηλότερη από $700\text{ }^{\circ}C$, ο ενισχυμένος με γ περοβσκίτης Στροντίου - Ζirkονίου, βρίσκεται σε λογική συμφωνία με τον κανόνα συμπεριφοράς του Sievert, ενώ το όριο κορεσμού, επιτυγχάνεται για μερικές πιέσεις του νερού υψηλότερες από 0.023 atm [43,47,50].

Κινητικότητα των πρωτονιακών ατελειών

Συγκεκριμένα αποτελέσματα με μετρήσεις με ισότοπα σε HTPC οξείδια περοβσκίτη, έχουν καταδείξει ότι ο μηχανισμός της πρωτονιακής αγωγιμότητας προέρχεται από την αναπήδηση των πρωτονίων μεταξύ γειτονικών ιόντων οξυγόνου σε κανονικούς χώρους του πλέγματος, μέσω ενός μηχανισμού, τύπου Grotthuss. Ο μηχανισμός της πρωτονιακής αγωγιμότητας ανάμεσα σε σταθερές θέσεις οξυγόνου, συμβαίνει, κυρίως, μέσω της περιστροφικής διάχυσης ενός πρωτονίου γύρω από ένα ιόν οξυγόνου, ακολουθούμενης από τη μεταφορά του πρωτονίου προς ένα γειτονικό ιόν οξυγόνου. Ωστόσο, η βιβλιογραφία αναφέρει αντιφατικά πειραματικά και υπολογιστικά δεδομένα, σε σχέση με το αν η μεταφορά ή η περιστροφή είναι το ρυθμο-καθοριστικό βήμα. Αρκετά πειράματα [52,53] και προσομοιώσεις κβαντικής μοριακής δυναμικής [54,55]), έδειξαν ότι η αντίδραση μεταφοράς των πρωτονίων, είναι το στάδιο που καθορίζει τον ρυθμό της αντίδρασης και πως η περιστροφική πρωτονιακή διάχυση, είναι η ταχύτερη αντίδραση με τη χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης. Σε αντίθεση, αναλύσεις υπέρυθρης φασματοσκοπίας, υπέδειξαν την πρωτονιακή μεταφορά ως το προτιμότερο, ως προς την ταχύτητα της αντίδρασης, βήμα. Μια πιο πρόσφατη ανάλυση προσομοιώσεων κβαντικής μοριακής δυναμικής, υπέδειξε ότι τα δυο στοιχειώδη χαρακτηριστικά του μηχανισμού αγωγιμότητας τύπου Grotthuss, έχουν παρόμοιες πιθανότητες να συμβούν [43,51-56].

Η Εικόνα 3.3, απεικονίζει ένα πιθανό μηχανισμό πρωτονιακής αγωγιμότητας. Για να μετακινηθεί από το ιόν οξυγόνου A στο ιόν οξυγόνου B, θα πρέπει πρώτα να λυγίσει ο δεσμός ανάμεσα στο κατιόν (κόκκινη σφαίρα) και στο οξυγόνο A. Καθώς μικραίνει το μήκος του δεσμού ανάμεσα στο A και στο B, μειώνεται και το ενεργειακό φράγμα για τη μεταφορά των πρωτονίων, έτσι ώστε το πρωτόνιο να μπορεί να σχηματίσει δεσμό με το άτομο του οξυγόνου B (από τη θέση 1 στη θέση 2). Σε αυτή τη θέση, το πρωτόνιο μπορεί να κινηθεί προς ένα άλλο ιόν οξυγόνου, πιθανόν μέσω της περιστροφικής κίνησης γύρω από το ιόν οξυγόνου B (από τη θέση 2 στη θέση 3) και επαναλαμβάνοντας, στη συνέχεια, την ίδια διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω [5].



Εικόνα 3.3 Απεικόνιση ενός πιθανού μηχανισμού μεταφοράς πρωτονίου από το ιόν οξυγόνου A προς το ιόν οξυγόνου B σε HTPC οξείδια περοβσκίτη [5].

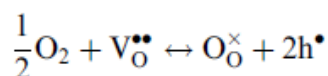
Τυχόν παραμορφώσεις της περοβσκιτικής δομής, μπορούν να επηρεάσουν την ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για πρωτονιακή αγωγιμότητα. Πιο συγκεκριμένα, αποκλίσεις από την ιδανική κυβική περοβσκιτική δομή, οδηγούν, κυρίως, σε μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης. Το πιο σημαντικό παράδειγμα, αφορά το BaCeO_3 και το SrCeO_3 . Όπως αναφέρθηκε, τα ενισχυμένα SrCeO_3 οξείδια, διατηρούν δύο μη ισοδύναμες θέσεις οξυγόνου, μέχρι και τις υψηλές θερμοκρασίες, ενώ η φάση των υψηλών θερμοκρασιών του ενισχυμένου περοβσκίτη Βαρίου-Δημητρίου, παρουσιάζει άτομα οξυγόνου με τις ίδιες ιδιότητες. Αυτή η διαφορά στην κρυσταλλική τους δομή, σημαίνει ότι, ενώ στα οξείδια με βάση το SrCeO_3 οι δεσμοί μεταξύ πρωτονίου-οξυγόνου παρουσιάζουν διαφορετικές ενέργειες, στα οξείδια με βάση το BaCeO_3 , τα πρωτόνια μπορούν να κινηθούν μέσα από ισοδύναμες θέσεις οξυγόνου. Αυτό, οδηγεί σε μια πιο εύκολη μετακίνηση των πρωτονίων στο BaCeO_3 , σε σύγκριση με το SrCeO_3 , γεγονός το οποίο έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη αγωγιμότητα και μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης για τον περοβσκίτη Βαρίου-Δημητρίου, σε σύγκριση με τον περοβσκίτη Στροντίου-Δημητρίου [34,35].

Εκτός από τις δομικές παραμορφώσεις και οι τοπικές χημικές διαταράξεις που προκαλούνται από τα κατιόντα – ενισχυτές, μπορούν να επηρεάσουν την κινητικότητα των πρωτονιακών ατελειών. Παραδοσιακά, για την επίτευξη αγωγών ιόντων οξυγόνου με καλή απόδοση, επιλέγονται ενισχυτές διαφορετικού σθένους, με σκοπό το καλύτερο ταίριασμα, ως προς την ιοντική ακτίνα. Ωστόσο, αυτή η προσέγγιση συνήθως αποτυγχάνει, όταν χρησιμοποιείται σε οξείδια πρωτονιακής αγωγιμότητας, καθώς η ηλεκτρονική δομή του ενισχυτή επηρεάζει, περισσότερο και από το ταίριασμα της ιοντικής ακτίνας, κυρίως τις ηλεκτρικές ιδιότητες των

HTPC. Η εισαγωγή του Y και του Gd ως ενισχυτών στο πλέγμα του περοβσκίτη Βαρίου-Διμητρίου, επιφέρει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη αγωγιμότητα από την εισαγωγή του In, παρ' όλο που το Y και το Gd έχουν μια περιορισμένη διαλυτότητα στο BaCeO₃, ενώ το In είναι πλήρως ευδιάλυτο. Έχει προταθεί ότι η ενίσχυση με In, είναι πιθανό να τροποποιεί τη βασικότητα του δεσμού O-H, αφού γύρω από το σημείο όπου πραγματοποιήθηκε η ενίσχυση με In, λαμβάνει χώρα μια δομική αναδιοργάνωση του πλέγματος υποδοχής. Παρόμοια συμπεριφορά, έχει παρατηρηθεί και στον περοβσκίτη Βαρίου-Ζιρκονίου. Ο ενισχυμένος με Y περοβσκίτης BaZrO₃, παρουσιάζει πολύ καλύτερη πρωτονιακή κινητικότητα από το ενισχυμένο με Sc ή In περοβσκίτη BaZrO₃, παρά το γεγονός ότι η ιοντική ακτίνα τόσο του Sc³⁺, όσο και του In³⁺, ταιριάζουν πολύ καλά με την ιοντική ακτίνα του Zr⁴⁺, ενώ η ιοντική ακτίνα του Y³⁺, είναι σημαντικά μεγαλύτερη. Ακόμη, στην περίπτωση της ενίσχυσης του περοβσκίτη Βαρίου-Ζιρκονίου με Y, η ενέργεια ενεργοποίησης για την κινητικότητα των πρωτονίων και η θερμοδυναμική της διεργασίας ενυδάτωσης, είναι σχεδόν όμοιες, για τα διαφορετικά επίπεδα ενίσχυσης με Y. Παρ' όλο που το Y τοπικά επεκτείνει το πλέγμα του BaZrO₃, το Y στη θέση του Zr, δεν τροποποιεί ουσιαστικά την ατομική και ηλεκτρονική δομή της μήτρας υποδοχής, αφήνοντας τις όξινες/βασικές ιδιότητες των οξυγόνων σχεδόν ανέπαφες [31,34,39].

Μερικές αγωγιμότητες ιόντων οξυγόνου και ηλεκτρονίων

Η απαραίτητη παρουσία των κενών θέσεων οξυγόνου για τη δημιουργία πρωτονιακών ατελειών στους HTPCs, συνεπάγεται ότι και η αγωγιμότητα των ιόντων οξυγόνου είναι δυνατό να λάβει χώρα σε δεδομένες συνθήκες. Επίσης, η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα τύπου p, εμφανίζεται ως επακόλουθο της ενσωμάτωσης του οξυγόνου, η οποία παράγει οπές, σύμφωνα με την Εξίσωση:



Με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας, η εμφάνιση των θετικά φορτισμένων ατελειών, συμβαίνει, γενικότερα και κατά σειρά, στα ιόντα υδροξειδίου, στις οπές και στις κενές θέσεις οξυγόνου. Η θερμοκρασία στην οποία μια συγκεκριμένα φορτισμένη ατέλεια γίνεται κυρίαρχη, εξαρτάται από τη συγκέντρωση του ενισχυτή, τις μερικές πιέσεις του οξυγόνου και των υδρατμών που περιβάλλουν το δείγμα, καθώς επίσης και των σταθερών ισορροπίας όλων των εμπλεκόμενων αντιδράσεων.

Σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση, τα ιόντα του οξυγόνου, είναι οι κύριοι φορείς φορτίου, σε χαμηλές μερικές πιέσεις οξυγόνου, με πλήρη απουσία υδρογόνου και υδρατμών. Η

ηλεκτρονιακή (τύπου p) αγωγιμότητα, εμφανίζεται με την αύξηση της μερικής πίεσης του οξυγόνου, την κατανάλωση των κενών θέσεων οξυγόνου, και κατ' επέκταση, τη μείωση της αγωγιμότητας των ιόντων οξυγόνου. Εφόσον οι υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν την εκρόφηση του νερού, η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα ή η αγωγιμότητα ιόντων οξυγόνου, μπορεί ακόμη να πραγματοποιηθεί και σε ατμόσφαιρες που περιέχουν υδρατμούς. Κατά συνέπεια, σε ατμόσφαιρα υγροποιημένου οξυγόνου, η ενσωμάτωση O_2 προς το σχηματισμό οπών (όπως φαίνεται και στην αντίδραση), ανταγωνίζεται, σε ένα δεδομένο εύρος θερμοκρασιών, με την αντίδραση διάλυσης του νερού, προκειμένου να σχηματίσει πρωτόνια [45], καθότι και οι δύο διεργασίες καταναλώνουν κενές θέσεις οξυγόνου.

Γενικότερα, η μεταφορά πρωτονίων, κυριαρχεί στη συνολική ηλεκτρική αγωγιμότητα των HTPCs, σε ατμόσφαιρες που περιέχουν υδρατμούς και/ή οξυγόνο, σε θερμοκρασίες περίπου κάτω από 600 °C. Η εκρόφηση του νερού που λαμβάνει χώρα στις υψηλές θερμοκρασίες, μπορεί να προκαλέσει μείωση των φορτισμένων ειδών-φορέων. Από την άλλη, η κινητικότητα των πρωτονίων, αυξάνεται, με αύξηση της θερμοκρασίας, αφού πρόκειται για μια διεργασία η οποία ενεργοποιείται παρουσία θερμότητας. Γι' αυτό τον λόγο, το πλέον κατάλληλο εύρος θερμοκρασιών για τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα πρωτονιακής αγωγιμότητας, τα οποία προκύπτουν μετά από ένα συμβιβασμό ανάμεσα στην συγκέντρωση και την κινητικότητα των πρωτονίων, είναι η περιοχή μεταξύ των 400- 600 °C [7,8,11,57-65].

Το μέγεθος της ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας τύπου p, εξαρτάται από τις καταστάσεις σθένους, το δυναμικό ιονισμού, και την πόλωση των ενισχυτών. Εφόσον η μεταφορά ηλεκτρονίων συμβαίνει μέσω ενός μηχανισμού αναπήδησης, όπου η μεταφορά φορτίου πραγματοποιείται μεταξύ δύο γειτονικών ιόντων με διαφορετικές καταστάσεις οξείδωσης, η παρουσία ενισχυτών, τα οποία έχουν πολλαπλές καταστάσεις οξείδωσης, είναι δυνατό να ενισχύσει την ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα των HTPCs. Συγκεκριμένα, πολυσθενή (M^{3+}/M^{2+}) στοιχεία σπάνιων γαιών, όπως για παράδειγμα τα Yb, Eu και Sm, αυξάνουν την ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα στους περοβσκίτες Βαρίου-Στροντίου και Στροντίου-Δημητρίου. Το δυναμικό ιονισμού ενός πολυσθενούς ενισχυτή, καθορίζει την αναλογία M^{3+}/M^{2+} , σε δεδομένες θερμοδυναμικές συνθήκες, και ως εκ τούτου, επηρεάζει την ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Μια ακόμη ιδιότητα των ενισχυτών που μπορεί να επηρεάσει την ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, είναι η πόλωσή τους. Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ του κατιόντος-ενισχυτή και του ανιόντος οξυγόνου, τόσο υψηλότερη είναι η συχνότητα των επιτυχημένων αλμάτων των ηλεκτρονίων ανάμεσα σε γειτονικά πολυσθενή ιόντα ενισχυτές [63-65].

Κάποιοι τύποι HTPCs, είναι δυνατό να παρουσιάσουν επίσης και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα τύπου n , κάτω από επαρκώς αναγωγικές συνθήκες. Για να επιτευχθεί αξιόλογη αγωγιμότητα τύπου n , τα οξείδια θα πρέπει να περιέχουν ένα εύκολα αναγώγιμο κατίον. Με αυτό τον τρόπο, η αγωγιμότητα τύπου n , γίνεται σχετικά μεγάλη στους περοβσκίτες Βαρίου-Δημητρίου, ενώ είναι σχεδόν αμελητέα στους περοβσκίτες Ζιρκονίου.

Από όλες τις παραπάνω εκτιμήσεις, είναι προφανές ότι η πρωτονιακή αγωγιμότητα και η αγωγιμότητα ιόντων οξυγόνου, καθώς επίσης και η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα n και p τύπου, εξαρτώνται έντονα από εξωτερικές παραμέτρους, όπως είναι η θερμοκρασία, η ατμόσφαιρα που περιβάλλει το δείγμα και οι μερικές πιέσεις του οξυγόνου και των υδρατμών. Σε γενικές γραμμές, οι υψηλές τιμές ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας, περιορίζουν την εφαρμογή αυτών των υλικών, ως στερεοί ηλεκτρολύτες σε κυψέλες καυσίμου, διότι οδηγούν σε μείωση του δυναμικού ανοικτού κυκλώματος. Παρ' όλα αυτά, η μικτή πρωτονιακή-ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα, μπορεί να αποτελεί τη βασική ιδιότητα για την ανάπτυξη υλικών ανόδου και καθόδου σε κυψέλες καυσίμου τύπου SOFC, οι οποίες χρησιμοποιούν στερεούς ηλεκτρολύτες πρωτονιακής αγωγιμότητας [66-68].

3.3 Χρήση των HTPCs ως υλικά για στερεούς ηλεκτρολύτες: Πως μπορεί να συνδυαστεί η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα με την καλή χημική σταθερότητα.

HTPCs: Σύγκριση περοβσκιτών Δημητρίου και Ζιρκονίου

Ανάμεσα στους HTPCs, τα περοβσκιτικά οξείδια που έχουν ως βάση τους το BaCeO_3 , εμφανίζουν την υψηλότερη πρωτονιακή αγωγιμότητα (ίση ή μεγαλύτερη από 10^{-2}Scm^{-1} στους 600°C). Ωστόσο, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, γίνονται επίσης και αγωγοί ιόντων οξυγόνου και ως εκ τούτου, ο αριθμός των πρωτονίων που μεταφέρουν (ο λόγος της πρωτονιακής αγωγιμότητας προς την συνολική ηλεκτρική αγωγιμότητα), μειώνεται. Τα οξείδια που έχουν ως βάση τους το SrCeO_3 , επιτυγχάνουν μάλλον χαμηλότερες τιμές αγωγιμότητας, αλλά παρουσιάζουν ένα μεγαλύτερο αριθμό μεταφοράς πρωτονίων, ειδικότερα σε υψηλότερες θερμοκρασίες [8,57,69-76].

Ωστόσο, το πιο σοβαρό πρόβλημα, όσον αφορά τόσο τους περοβσκίτες Βαρίου-Δημητρίου, όσο και τους περοβσκίτες Στροντίου-Δημητρίου, είναι η χαμηλή χημική τους σταθερότητα, καθώς αντιδρούν με όξινα αέρια, όπως είναι για παράδειγμα το CO_2 , και με τους υδρατμούς και δημιουργούν ανθρακικά άλατα και υδροξείδια αντίστοιχα. Εφόσον η χρήση καυσίμων υδρογονανθράκων (π.χ. μεθάνιο) μπορεί να οδηγήσει στην παραγωγή CO_2 και H_2O , η χημική

αστάθεια των περοβσκιτών Δημητρίου, απαγορεύει τη χρήση τέτοιων καυσίμων. Η δραστηριότητά τους με τους υδρατμούς, αποτελεί ένα πολύ σημαντικό μειονέκτημα, από τη στιγμή που, αναπόφευκτα, θα παραχθεί νερό στην κάθοδο, κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου.

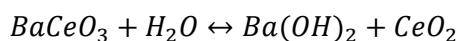
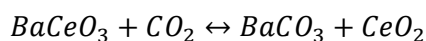
Σε σύγκριση με τους περοβσκίτες Δημητρίου, οι περοβσκίτες με βάση το BaZrO_3 , προσφέρουν εξαιρετική χημική σταθερότητα, σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών λειτουργίας των κυψελών καυσίμου. Ωστόσο, η αγωγιμότητα των πυροσυσσωματωμένων δισκίων BaZrO_3 , είναι, σε γενικές γραμμές, σχεδόν μια τάξη μεγέθους μικρότερη από την αγωγιμότητα των πυροσυσσωματωμένων δισκίων περοβσκιτών BaCeO_3 , μετρημένες στις ίδιες θερμοκρασίες λειτουργίας. Αυτή είναι και η συνέπεια της φτωχής αγωγιμότητας στις περιοχές των ορίων των κόκκων, σε συνδυασμό με την περιορισμένη ικανότητα πυροσυσσωμάτωσης του υλικού, που οδηγεί έτσι σε ένα μικρό μέσο μέγεθος κόκκων και ως εκ τούτου, σε μεγάλη περιεκτικότητα σε όγκο, για τα όρια των κόκκων. Η ιδιαίτερα ανθεκτική μορφή του BaZrO_3 , έχει καθυστερήσει την ανακάλυψη της υψηλής αγωγιμότητας της κύριας μάζας (bulk), η οποία είχε αρχικά υποστηριχθεί από τον Kreuer, πριν από μια δεκαετία, κατόπιν μιας προσεκτικής ανάλυσης των μετρήσεων της φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, σε θερμοκρασίες κάτω από 150°C . Επιπλέον, ο Kreuer υπέθεσε ότι η αγωγιμότητα της κύριας μάζας του ενισχυμένου με Ύτριο περοβσκίτη Βαρίου-Ζirkονίου, μπορεί να ξεπεράσει ακόμα και την αγωγιμότητα των καλύτερων αγωγών ιόντων οξυγόνου, σε θερμοκρασίες κάτω από 700°C . Έκτοτε, ο ενισχυμένος με Ύτριο περοβσκίτης BaZrO_3 , έχει αναγνωριστεί ως ένας από τους πλέον υποσχόμενους στερεούς ηλεκτρολύτες πρωτονιακής αγωγιμότητας, τουλάχιστον για τις ιδιότητες της κύριας μάζας, με αποτέλεσμα να έχει εκδηλωθεί αυξημένο ερευνητικό ενδιαφέρον πάνω σε αυτό το συγκεκριμένο υλικό. Πράγματι, ο ενισχυμένος με Ύτριο περοβσκίτης BaZrO_3 , μπορεί να αποτελέσει ένα εξαιρετο στερεό ηλεκτρολύτη, για κυψέλες καυσίμου ενδιάμεσων θερμοκρασιών, υπό την προϋπόθεση ότι τα προβλήματα της χαμηλής πυροσυσσωμάτωσης και της μεγάλης αντίστασης των ορίων των κόκκων, θα μπορέσουν να επιλυθούν [12,34,69,70,75,77-82].

Αρκετές έρευνες έχουν προσπαθήσει να συνδυάσουν τις καλές ηλεκτρικές και χημικές ιδιότητες σε ένα ενιαίο HTPC ηλεκτρολύτη. Διάφορα, στερεά διαλύματα μεταξύ δημητρίας και ζirkονίας, έχουν ευρέως μελετηθεί, προκειμένου να συνδυαστούν τα θετικά χαρακτηριστικά των δύο αυτών υλικών, ελαχιστοποιώντας παράλληλα της αδυναμίες τους. Άλλες εργασίες έχουν σχεδιαστεί προκειμένου να ξεπεραστεί η περιορισμένη ικανότητα πυροσυσσωμάτωσης των περοβσκιτών Βαρίου-Ζirkονίου (BaZrO_3), είτε με την προσθήκη υλικών βοηθητικών για τη

διευκόλυνση της πυροσυσσωμάτωσης, είτε χρησιμοποιώντας υπέρλεπτες σκόνες που δημιουργούνται μέσω διεργασιών υγρής χημείας. Επιπλέον, πολλές προσπάθειες έχουν αφιερωθεί στην κατεύθυνση της βελτίωσης της χημικής ευστάθειας των στερεών ηλεκτρολυτών που έχουν ως βάση τους περοβσκίτες Βαρίου-Δημητρίου (BaCeO_3) [12,69,70,79,82-103].

Βελτιώνοντας την χημική σταθερότητα των περοβσκιτών Βαρίου Δημητρίου

Τα ιδιαίτερα βασικά οξείδια, παρ' όλο που είναι πολύτιμα για τη σταθερότητα των πρωτονιακών ατελειών, μπορούν εύκολα να αντιδράσουν με όξινα ή αμφοτερικά αέρια, όπως για παράδειγμα τα CO_2 , SO_2 , ή H_2O , προς σχηματισμό ανθρακικών αλάτων, θεικών αλάτων, ή υδροξειδίων αντίστοιχα. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η περίπτωση του περοβσκίτη Βαρίου-Δημητρίου, το οποίο αντιδρά με το CO_2 , ή το H_2O αντίστοιχα, όπως φαίνεται στις αντιδράσεις που ακολουθούν:



Το BaCeO_3 , αντιδρά με το καθαρό CO_2 , σε θερμοκρασίες κάτω από 1150°C , ενώ η αντίδραση με τους υδρατμούς (με πίεση $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ίση με 1 atm), συμβαίνει σε θερμοκρασίες κάτω από 400°C . Η χαμηλή χημική σταθερότητα του περοβσκίτη Βαρίου-Δημητρίου, δεν εκπλήσσει, δεδομένου ότι οι γαλβανικές μετρήσεις στις κυψέλες, έδειξαν ότι η περοβσκιτική δομή του παρουσιάζει αστάθεια, σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 631°C , σε σχέση με τα οξείδια από τα οποία αποτελείται [56,75,81,104].

Μια παρόμοια συμπεριφορά, παρατηρήθηκε σε περιβάλλον καθαρού CO_2 , για τον περοβσκίτη Βαρίου-Δημητρίου ενισχυμένο με 10 mol\% Ύτριο (BCY10). Η χημική σταθερότητά του, έχει ερευνηθεί κάτω από περισσότερο ρεαλιστικές συνθήκες λειτουργίας, όπως είναι οι συνθήκες σε μια κυψέλη καυσίμου. Σε μια κυψέλη καυσίμου, η οποία τροφοδοτείται με υδρογονάνθρακες, το BCY παραμένει σταθερό, μόνο σε θερμοκρασίες κάτω από 750°C . Παρουσία υδρατμών, η χημική σταθερότητα των περοβσκιτών Βαρίου-Δημητρίου και πιο συγκεκριμένα, του ενισχυμένου με 20 mol\% Gd, BaCeO_3 (BCG20), παρέμενε σταθερή. Η ατμόσφαιρα στην οποία έγιναν οι μετρήσεις, περιείχε 50% κ.ό. υδρατμούς, σε θερμοκρασίες μεταξύ $600\text{--}700^\circ\text{C}$ και για χρονικό διάστημα 1000 h . Παρ' όλα αυτά, οι Bhide και Virkar, ανέφεραν ότι το BCG20, αποσυντίθεται, σε περιβάλλον υδρατμών ($P_{\text{H}_2\text{O}}=0.0964\text{ atm}$), μετά από 168 h και σε θερμοκρασία κάτω από 400°C [77,105,107].

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η κύρια αντίδραση σχηματισμού των πρωτονιακών ατελειών, είναι η προσρόφηση του νερού. Από αυτό το δεδομένο, συνεπάγεται ότι το υγρό καύσιμο, θα πρέπει να ρέει προς την άνοδο, κατά τη λειτουργία της κυψέλης καυσίμου. Παρά το γεγονός ότι ο περοβσκίτης Βαρίου-Δημητρίου παραμένει σταθερός παρουσία υδρατμών σε υψηλές θερμοκρασίες (600 °C), η αποσύνθεσή του σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, αποτελεί μια πολύ σοβαρή ανησυχία για πρακτικές εφαρμογές. Οι κυψέλες καυσίμου, αναμένεται να υποβληθούν σε πολλαπλούς κύκλους ψύξης και θέρμανσης, κατά τη διάρκεια του κύκλου ζωής τους, ενώ οι ζημιές που θα προκληθούν από την αποσύνθεση του περοβσκίτη Βαρίου-Δημητρίου στο νερό, αναμένεται να είναι σωρευτικές, από τη στιγμή που η αντίστροφη αντίδραση θα απαιτούσε θέρμανση έως τη θερμοκρασία περίπου των 1500 °C [105].

Η μακροπρόθεσμη σταθερότητα του ελλιπούς σε Βα περοβσκίτη BCY10 σε ατμοσφαιρικό αέρα, βρέθηκε καλύτερη από τη σταθερότητά των αντίστοιχων στοιχειομετρικών μητρικών ενώσεων του. Ωστόσο, υπάρχει μια γενικότερη αποδοχή πως μία σημαντική ατέλεια Βα, παρεμποδίζει την πρωτονιακή αγωγιμότητα. Αυτό, μπορεί να εξηγηθεί από την ανακατανομή του τρισθενούς ενισχυτή στις θέσεις του Βα, γεγονός το οποίο έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσης των κενών θέσεων οξυγόνου, και ως εκ τούτου, τη μείωση της συγκέντρωσης των φορτισμένων ειδών - φορέων αγωγιμότητας [12,71,106].

Εκτός από την Α:Β στοιχειομετρία της περοβσκιτικής δομής, η φύση του ενισχυτή, μπορεί, επίσης, να επηρεάσει τη χημική σταθερότητα του περοβσκίτη Βαρίου-Δημητρίου. Ωστόσο, οι ενισχυτές οι οποίοι σταθεροποιούν καλύτερα τον περοβσκίτη Βαρίου-Δημητρίου, από άποψη δραστηριότητας με το CO₂ και το H₂O, παρουσιάζουν μια αλληλεπίδραση, σε σχέση με τη ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η χημική σταθερότητα σε ατμόσφαιρα CO₂, μπορεί να βελτιωθεί με τη χρήση ενισχυτών με υψηλή ηλεκτραρνητικότητα, αφού η τελευταία μειώνει τη βασικότητα της ένωσης. Ωστόσο, αυτό αναμένεται να μειώσει τη συγκέντρωση των πρωτονίων και ως εκ τούτου, τη συνολική ηλεκτρική αγωγιμότητα [34].

Ο Matsumoto και οι συνεργάτες του [75], έδειξαν ότι, ως γενική τάση, όσο μικρότερη είναι η ιοντική ακτίνα του ενισχυτή, τόσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία σταθερότητας του περοβσκίτη Βαρίου-Δημητρίου. Ωστόσο, αυτό το όφελος, έχει ως αποτέλεσμα μια μεγαλύτερη πτώση της αγωγιμότητας. Για παράδειγμα, στους 600 °C, η αγωγιμότητα σε υγρό H₂, μειώνεται περίπου κατά μια τάξη μεγέθους, με τη χρήση In αντί του Υ. Η αγωγιμότητα δεν αυξάνεται σημαντικά, ακόμα και με αύξηση της συγκέντρωσης του In έως το 30 mol%. Επιπλέον, ο ενισχυμένος με In περοβσκίτης Βαρίου-Δημητρίου, έχει αναφερθεί ότι παραμένει σταθερός, σε

ατμόσφαιρα CO₂, μόνο σε θερμοκρασίες πάνω από 975 °C, το οποίο απέχει πολύ από το στόχο του θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας. Ο Xie και οι συνεργάτες του [101,102], προσπάθησαν πολύ να αναπτύξουν ένα σταθερό στερεό ηλεκτρολύτη, με βάση τον περοβσκίτη Βαρίου-Δημητρίου, χρησιμοποιώντας διάφορα κατιόντα ως ενισχυτές. Ο περοβσκίτης Βαρίου-Δημητρίου, ενισχυμένος με Y και Sn, παρουσίαζε μια βελτίωση στη χημική σταθερότητα, ωστόσο και αυτή η στρατηγική οδήγησε σε σημαντική πτώση της αγωγιμότητας, σε σύγκριση με το ενισχυμένο με Y περοβσκίτη Βαρίου-Δημητρίου [75,101,102].

Αρκετές εργασίες έχουν προσανατολιστεί στη σύνθεση στερεών διαλυμάτων ανάμεσα στον ενισχυμένο περοβσκίτη Βαρίου-Δημητρίου και τον περοβσκίτη Βαρίου-Ζirkονίου, προκειμένου να συνδυαστεί η χημική σταθερότητα και η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε Zr στον περοβσκίτη Βαρίου-Ζirkονίου, συνήθως έχει ως αποτέλεσμα, τη μείωση του όγκου της μοναδιαίας κυψέλης, σε συμφωνία με την ιοντική ακτίνα του Zr⁴⁺, η οποία είναι μικρότερη από αυτή του Ce⁴⁺, βελτιώνοντας έτσι τη χημική σταθερότητα, παρουσία CO₂ και υδρατμών και μειώνοντας τη συνολική αγωγιμότητα. Στην πραγματικότητα, τα στερεά διαλύματα βρίσκονται κάπου στη μέση, ανάμεσα δηλαδή στους περοβσκίτες Βαρίου-Δημητρίου και Βαρίου-Ζirkονίου και ως εκ τούτου, έχουν προταθεί διάφοροι συμβιβασμοί. Εξαρτώμενη από τις συνθήκες πραγματοποίησης των πειραμάτων σταθερότητας, η καλύτερη συγκέντρωση Zr που έχει αναφερθεί ποικίλει από 10 έως και 50 mol%, για ενώσεις της σειράς των χημικών σύνθετων BaCe_{1-x-y}Zr_xMyO_{3-δ}.

Ο Πίνακας 3.1, απεικονίζει συνολικά τα αποτελέσματα των κυριότερων πηγών της βιβλιογραφίας που αναφέρουν τον καλύτερο δυνατό συνδυασμό μεταξύ χημικής σταθερότητας και πρωτονιακής αγωγιμότητας διαφόρων χημικών συνθέσεων. Η απευθείας έκθεση σε 100% CO₂ σε υψηλές θερμοκρασίες, οδήγησε στην επιλογή του Zr, σε ποσοστό μεγαλύτερο ή ίσο με 40 mol%, σε συμφωνία και με τη θερμοσταθμική ανάλυση (40-30 Zr mol%).

Η μικρότερη περιεκτικότητα σε Zr (20 mol%), η οποία απαιτείται για τη σταθεροποίηση του ενισχυμένου με Nd περοβσκίτη Βαρίου-Δημητρίου, μπορεί να εξηγηθεί αν αναλογιστεί κανείς ότι η ενίσχυση του Nd από μόνη της, είναι ικανή να βελτιώσει τη σταθερότητα του περοβσκίτη Βαρίου-Δημητρίου. Η πλέον μικρότερη περιεκτικότητα σε Zr, και ως εκ τούτου, η μεγαλύτερη αγωγιμότητα, έχει αναφερθεί από τον Zhu και τους συνεργάτες του [85], παρ' όλο που οι συνθήκες που επιλέχτηκαν κατά την έρευνά τους (2% CO₂ στους 500 °C για χρονικό διάστημα 168 h), ήταν ηπιότερες από αυτές που χρησιμοποίησαν άλλοι ερευνητές στις εργασίες τους, ενώ δεν δείχνουν αντιπροσωπευτικές των προϋποθέσεων που απαιτούνται προκειμένου να εξασφαλιστεί

η μακροπρόθεσμη σταθερότητα της κυψέλης καυσίμου. Για το λόγο αυτό, αυτά τα πειράματα μπορεί να μην είναι απόλυτα επαρκή για να καταδείξουν την αξιοπιστία και την ανθεκτικότητα σε συνθήκες λειτουργίας των κυψελών καυσίμου [69,70,84-87,89,101].

Πίνακα 3.1 Ανασκόπηση των κυριότερων αποτελεσμάτων της βιβλιογραφίας, που αναφέρουν τις πλέον σταθερότερες χημικές συνθέσεις υποκατεστημένου με Zr περοβοσκίτη Βαρίου-Δημητρίου, καθώς επίσης και τις αγωγιμότητές τους και τις συνθήκες των δοκιμών δραστηριότητας με CO₂ [5].

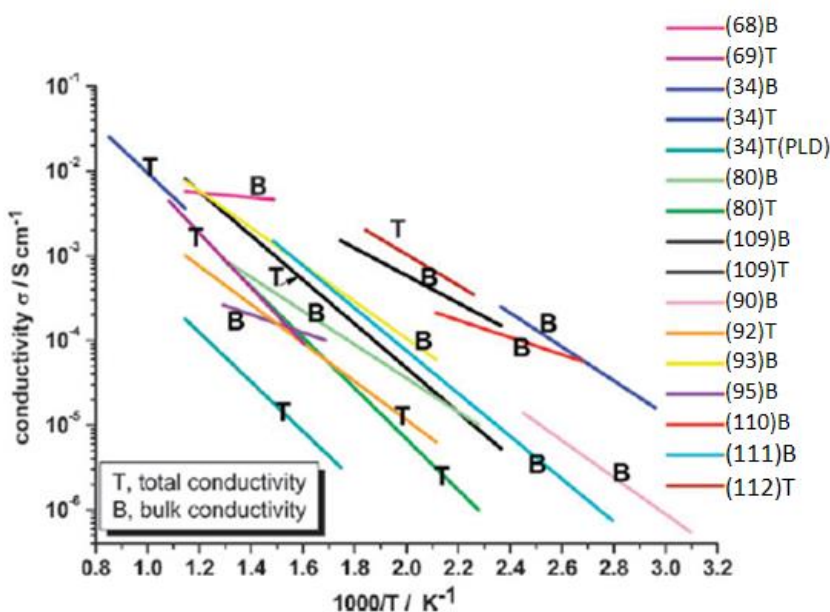
<i>Composition</i>	<i>CO₂ reactivity test set₂up</i>	<i>CO₂ exposed sample</i>	<i>Conductivity</i>	<i>Ref</i>
BaCe _{0.3} Zr _{0.5} Y _{0.2} O _{3-δ}	100% CO ₂ at 900 °C for 3 h	Powder	4.4 x 10 ⁻³ S cm ⁻¹ (total, 600 °C, wet H ₂)	69
BaCe _{0.5} Zr _{0.4} Y _{0.1} O _{3-δ}	100% CO ₂ at 900 °C for 2 h	Pellet	5 x 10 ⁻³ S cm ⁻¹ (total, 600 °C, wet H ₂)	70
BaCe _{0.7} Zr _{0.2} Nd _{0.1} O _{3-δ}	Thermogravimetric analysis	Powder	1.3 x 10 ⁻³ S cm ⁻¹ (bulk, 375 °C, wet Air)	84
BaCe _{0.5} Zr _{0.4} Gd _{0.1} O _{3-δ}	Thermogravimetric analysis	Powder	n.r.	84
BaCe _{0.7} Zr _{0.1} Y _{0.2} O _{3-δ}	2% CO ₂ at 500 °C for 1 week	Powder	2 x 10 ⁻² S cm ⁻¹ (total, 600 °C, wet 4% H ₂)	85
BaCe _{0.5} Zr _{0.4} Y _{0.1} O _{3-δ}	100% CO ₂ at 900 °C for 2 h	Pellet	~8 x 10 ⁻³ S cm ⁻¹ (total, 700 °C, wet air)	86
BaCe _{0.4} Zr _{0.4} Sc _{0.2} O _{3-δ}	Thermogravimetric analysis	Powder	~10 ⁻³ S cm ⁻¹ (total, 600 °C, wet 5% H ₂)	87
BaCe _{0.6} Zr _{0.3} Y _{0.1} O _{3-δ}	Thermogravimetric analysis	Powder	2.33 x 10 ⁻³ S cm ⁻¹ (total, 600 °C, wet H ₂)	89
n.r.: not reported.				

Επιπλέον, διεξήχθη προσεκτική εξέταση της χημικής σταθερότητας διαφόρων ενώσεων στερεών διαλυμάτων παρουσία νερού. Η εξέταση έδειξε ότι τα BaCe_{0.2}Zr_{0.6}Gd_{0.2}O_{3-δ} και BaCe_{0.4}Zr_{0.4}In_{0.2}O_{3-δ}, παρέμεναν σταθερά, για περισσότερο από 200 h σε βραστό νερό και πάνω από 4000 h, όταν περιβάλλονταν με υδρατμούς [82].

Τέλος, μια διαφορετική στρατηγική για τη βελτίωση της σταθερότητας του περοβσκίτη Βαρίου-Διμητρίου, έχει πρόσφατα προταθεί, η οποία προτείνει την προστασία του ενισχυμένου με 20 mol% Υ περοβσκίτη Βαρίου-Διμητρίου (BCY20) (πάχους περίπου 1mm), στην πλευρά της καθόδου, με ένα λεπτό στρώμα (πάχους περίπου 600 nm) από ενισχυμένο με 20 mol% Υ περοβσκίτη Βαρίου-Ζιρκονίου (BZY20), εναποτεθειμένο στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη μέσω παλμικής εναπόθεσης με λέιζερ (pulsed laser deposition, PLD). Έχει αποδειχθεί ότι το λεπτό στρώμα του BZY20, είναι ικανό να προστατέψει το BCY20, απέναντι στην αντίδρασή του με το CO₂, χωρίς να επηρεαστεί σημαντικά η συνολική ηλεκτρική του αγωγιμότητα [5,108].

Βελτιώνοντας την πρωτονιακή αγωγιμότητα των περοβσκιτών Βαρίου Ζιρκονίου

Ο ενισχυμένος με Υ περοβσκίτης Βαρίου-Ζιρκονίου (BZY, είναι ένα ιδιαίτερα ελκυστικό υλικό, ως στερεός ηλεκτρολύτης, για εφαρμογές σε IT-SOFCs, λαμβάνοντας υπόψη τη χημική του σταθερότητα και την αγωγιμότητα της κύριας μάζας του. Ωστόσο, όπως έχει ήδη αναφερθεί, η δύστηκτη φύση του, κάνει πολύ δύσκολη την κατασκευή συμπαγών μεμβρανών με μεγάλους κόκκους, και ως εκ τούτου, τα όρια των κόκκων παρεμποδίζουν την συνολική ηλεκτρική του αγωγιμότητα. Αυτός είναι ο λόγος της σημαντικής σκέδασης που εμφανίζεται στις τιμές της συνολικής αγωγιμότητας του BZY, όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία. Η Εικόνα 3.4, παρουσιάζει μια ανασκόπηση των δεδομένων αγωγιμότητας που αναφέρονται στην βιβλιογραφία για το ενισχυμένο με διάφορα κατιόντα και επεξεργασμένο με διάφορους τρόπους περοβσκίτη Βαρίου-Ζιρκονίου.



Εικόνα 3.4 Σύγκριση μεταξύ των δεδομένων της βιβλιογραφίας, της αγωγιμότητας της κύριας μάζας (bulk, B) και της συνολικής αγωγιμότητας (total, T) των ενισχυμένων με Υ περοβσκιτών Βαρίου-Ζιρκονίου, που έχουν παρασκευαστεί σε διαφορετικές συνθήκες [5].

Ο Πίνακας 3.2, αναφέρει τις κυριότερες παραμέτρους των πειραμάτων που σχετίζονται με τη σύνθεση και την προετοιμασία των δειγμάτων, των οποίων η αγωγιμότητα φαίνεται στην Εικόνα 3.4. Θα μπορούσε να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η συνολική αγωγιμότητα ποικίλει, σε ένα εξαιρετικά ευρύ φάσμα. Εκτός από τη συγκέντρωση του ενισχυτή και/ή την πειραματική διάταξη, ο διαφορετικός τρόπος επεξεργασίας του υλικού, έχει, επίσης, ουσιώδη επίδραση στις ηλεκτρικές ιδιότητες, ειδικότερα όταν χρησιμοποιούνται έντονες συνθήκες επεξεργασίας για την παρασκευή συμπαγών δειγμάτων [34,39,68].

Πίνακας 3.2 Σύσταση στερεού ηλεκτρολύτη, κύριες παράμετροι της διαδικασίας πυροσυσσωμάτωσης και μετρήσεις αγωγιμότητας που έχουν ληφθεί από τα δεδομένα της βιβλιογραφίας που αναφέρονται στην Εικόνα 3.4 [5].

Table 3.2 Electrolyte composition, main sintering process parameters, and conductivity measurement set-up of the literature data reported in Fig. 3.4

Ref.	Electrolyte composition	Sintering process	Conductivity measurements	
			Electrodes	Atmosphere
68	BZY10	1715 °C, 30 h	Pt	Wet H ₂
69	BZY20	1600 °C, 8 h	Pt	Wet H ₂
34	BZY20	1700 °C	n.r.	Wet N ₂
34	BZY20	Thin film (6 μm) by PLD	n.r.	Wet N ₂
80	BZY10 + 10% BaO	1500 °C, 24 h	Pt	Wet air
109	BZY20	1600 °C, 24 h	Ag	Wet N ₂
90	BZY15 + 4 mol% Zn	1300 °C, 4 h	Pt	Wet N ₂
92	Ba _{0.97} Zr _{0.77} Y _{0.19} Zn _{0.04} O ₃	1350 °C	n.r.	Wet 5% H ₂ /Ar
93	BZY10	1720 °C, 24 h	Pt	Wet O ₂
95	BZY10	1450 °C	Pt	Wet 5% H ₂ /Ar
110	BZY15	1600 °C, 24 h	Ag	Wet Ar
111	BZY10	2200 °C (optical floating zone furnace)	Pt	Wet O ₂
112	BZY20	Film grown on MgO single crystal by PLD	Ti	Wet air

n.r.: not reported.

Οι υψηλές θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης και/ή οι μεγάλοι χρόνοι ανόπτησης, οδηγούν σε εξατμισμό του BaO, επιφέροντας έτσι αρνητικές συνέπειες στην αγωγιμότητα, αφού η χαμηλότερη πληρότητα των θέσεων A, ευνοεί την αντικατάσταση του ενισχυτή, μειώνοντας τη συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνου. Πράγματι, ο Iguchi και οι συνεργάτες του [83], παρατήρησαν ότι η παρατεταμένη πυροσυσσωμάτωση στους 1800 °C, μειώνει την αγωγιμότητα της κύριας μάζας του BZY20, κατά περίπου δύο τάξεις μεγέθους, στους 350 °C. Παρ' όλο που επετεύχθη, ως αποτέλεσμα της παρατεταμένης πυροσυσσωμάτωσης το αυξημένο μέγεθος των κόκκων, η αγωγιμότητα των ορίων των κόκκων, μειώθηκε επίσης σημαντικά (περίπου κατά τρεις τάξεις μεγέθους). Γι' αυτό το λόγο, αλλαγές στην αγωγιμότητα της κύρια μάζας και της αγωγιμότητας των ορίων των κόκκων ή στη δομή του περοβσκίτη, συμβαίνουν, ως συνέπεια των

έντονων θερμικών επεξεργασιών. Πιο πρόσφατα ο Iguchi και οι συνεργάτες του [113], παρουσίασαν μια προσεκτική μελέτη, σχετικά με την επίδρασης του χρόνου της πυροσυσσωμάτωσης στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του BZY, δείχνοντας ότι τόσο η αγωγιμότητα της κύριας μάζας, όσο και η αγωγιμότητα των ορίων των κόκκων, μειωνόταν με αύξηση του χρόνου της πυροσυσσωμάτωσης, στους 1800 °C. Αυτό που επίσης παρουσίασε σημαντικό ενδιαφέρον, είναι το γεγονός ότι επηρεάστηκε επίσης και η ειδική αγωγιμότητα των ορίων των κόκκων από την παρατεταμένη έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες, πιθανότατα λόγω της διάλυσης του ενισχυτή, που επήλθε από τις διάφορες θερμικές κατεργασίες. Για το λόγο αυτό, θα πρέπει να δίνεται μεγάλη προσοχή, όταν συγκρίνονται δεδομένα από διαφορετικά δείγματα, αφού οι παράμετροι επεξεργασίας πράγματι ασκούν έντονη επιρροή στην αγωγιμότητα [5,83,113].

Ο Babilo και οι συνεργάτες του [109], κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης, περιέβαλαν τα δείγματα με ένα μείγμα σκόνης από BZY20 και BaCO₃, προκειμένου να αποφύγουν την μείωση της αγωγιμότητας λόγω της απώλειας του BaO. Τα επικαλυμμένα δείγματα, παρουσίασαν μια εσωτερική αγωγιμότητα στους κόκκους σχεδόν τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των δειγμάτων που κατεργάστηκαν ακάλυπτα στους 100 °C [109].

Ο Snijkers και οι συνεργάτες του [80], έδειξαν ότι, στην επιφάνεια του ενισχυμένου με 10% Υ περοβσκίτη Βαρίου-Ζirkονίου (BZY10), παρατηρήθηκε μια δευτερεύουσα φάση με σύσταση Y:ZrO₂, πιθανόν λόγω της εξάτμισης του Ba μετά από πυροσυσσωμάτωση στη θερμοκρασία των 1700 °C και για χρονικό διάστημα 24 h. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι μια περίσσεια Ba στις πρόδρομες ενώσεις της σκόνης, μαζί με μια χαμηλότερη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης (1500 °C), οδηγεί σε τιμές συνολικής και αγωγιμότητας της κύριας μάζας περίπου μιας τάξης μεγέθους μεγαλύτερες από το στοιχειομετρικό BZY10. Ωστόσο, η περίσσεια του Ba, μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα μια χαμηλή χημική σταθερότητα, όπως παρατήρησαν ο Imashuku και οι συνεργάτες του [114], οι οποίοι έδειξαν ότι, μετά την έκθεση σε ατμόσφαιρα υγρού αργού στους 600 °C για αρκετές ώρες, τα δισκία BZY με περίσσεια Ba, μετασχηματίστηκαν σε σκόνη, λόγω του σχηματισμού του υδροξειδίου του βαρίου [80,114].

Πρόσφατα, πολλές έρευνες έχουν επικεντρωθεί στη σύνθεση, μέσω υγρών χημικών μεθόδων, αρκετά υπερκάθαρων δομών περοβσκίτη Βαρίου-Ζirkονίου, προκειμένου να διευκολυνθεί η πυροσυσσωμάτωση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και να αποφευχθούν τα ανεπιθύμητα αποτελέσματα των ακραίων συνθηκών πυροσυσσωμάτωσης. Οι ήπιες χημικές διεργασίες, επιτρέπουν, γενικότερα, τη μείωση της θερμοκρασίας σύνθεσης του περοβσκίτη Βαρίου - Ζirkονίου, και ως εκ τούτου, έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία περισσότερο

ομογενοποιημένων και καθαρών σκονών. Το ενισχυμένο με 20% BZY, το οποίο συντέθηκε μέσω υγρής χημικής μεθόδου και πυροσυσσωμάτωθηκε στους 1500 °C, έφτασε μέχρι το 95% της θεωρητικής πυκνότητας [79,83,96-99].

Επιπλέον, έχουν πραγματοποιηθεί έρευνες γύρω από τα αποτελέσματα της ενίσχυσης του περοβσκίτη Βαρίου-Ζιρκονίου, κατά την πυροσυσσωμάτωση. Σε σύγκριση με το BZY10, έχει παρατηρηθεί μια πτώση της αγωγιμότητας, όταν χρησιμοποιούνται ως ενισχυτές το Ga ή το In, παρ' όλο που βελτιώθηκε η πυκνότητα των δισκίων. Παρόμοια αποτελέσματα, ελήφθησαν και από την ενίσχυση του περοβσκίτη Βαρίου-Ζιρκονίου με 15% Sc, ενώ η ταυτόχρονη ενίσχυση του περοβσκίτη Βαρίου-Ζιρκονίου με Y και Sc, με συγκέντρωση Sc κάτω από 5%, έφερε σχεδόν τα ίδια αποτελέσματα αγωγιμότητας με το BZY15, με μια ελαφριά βελτίωση της πυκνότητας της δομής [115,116].

Προκειμένου να επιτευχθεί μείωση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης του BZY, καθώς επίσης και μεγέθυνση των κόκκων του, έχουν χρησιμοποιηθεί κάποια πρόσθετα κατά την πυροσυσσωμάτωση. Συγκεκριμένα, τα TiO_2 , MgO , Mo , Al_2O_3 και Bi_2O_3 που χρησιμοποιήθηκαν ως πρόσθετα, δε βελτίωσαν την επιτευχθείσα πυκνότητα του BZY10, ενώ επιπλέον, αλλοίωσαν την αγωγιμότητά του. Αντιθέτως, η προσθήκη του ZnO , οδήγησε σε αναβαθμισμένη πυκνότητα. Μια πυκνότητα της τάξης του 96% της θεωρητικής πυκνότητας, επετεύχθη στους 1350 °C, με προσθήκη 1% κ.β. ZnO στον BZY20. Μετά την πύρωση, ο ψευδάργυρος εισέρχεται στο πλέγμα σχηματίζοντας ένα στερεό διάλυμα και πιθανότατα καταλαμβάνει την B θέση της περοβσκιτικής δομής. Αυτό μπορεί να προκαλέσει μια μείωση της αγωγιμότητας της κύριας μάζας του ενισχυμένου με Zn στη B θέση περοβσκίτη BZY20, σε αντιστοιχία με τις τιμές που ανέφερε ο Kreuer ή ο Bohn και ο Schober [34,68]. Παρόμοια αποτελέσματα, είχαν παρατηρηθεί και νωρίτερα από τους Babilo και Haile [90]. Οι τελευταίοι, επισήμαναν ότι, ενώ η αγωγιμότητα των ορίων των κόκκων παρέμενε σχεδόν ανεπηρέαστη, η αγωγιμότητα της κύριας μάζας μειωνόταν, πιθανότατα λόγω της ισχυρής παγίδευσης των πρωτονίων που προκαλούνταν από την αντικατάσταση του Zn στη θέση του Zr.

Η Εικόνα 3.4, δείχνει ξεκάθαρα, ότι παρά τη μεγάλη έκταση των τιμών των πειραματικών μετρήσεων, οι αγωγιμότητες που αναφέρονται στην κύρια μάζα είναι πάντα σημαντικά μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες ολικές αγωγιμότητες. Πράγματι, πολλές ερευνητικές εργασίες αναφέρουν μια σημαντικά μικρότερη αγωγιμότητα των ορίων των κόκκων, από την αντίστοιχη της κύριας μάζας, σε χαμηλές θερμοκρασίες [34,68,80,83,109].

Επομένως, απαιτείται μια μείωση της συνολικής αντίστασης των ορίων των κόκκων, προκειμένου να βελτιωθεί η συνολική απόδοση του περοβσκίτη Βαρίου-Ζirkονίου, ενώ για το σκοπό αυτό έχουν προταθεί διάφορες στρατηγικές.

Η πιο λογική προσέγγιση, είναι η μείωση του λόγου επιφάνειας/όγκου, των ορίων των κόκκων. Ο Duval και οι συνεργάτες του [117], μείωσαν το όγκο των ορίων των κόκκων, μέσω της πυροσυσσωμάτωσης του BZY10 στους 2200 °C, χρησιμοποιώντας ένα κλίβανο οπτικά ελεγχόμενης ζώνης. Σε θερμοκρασία κάτω από 400 °C, οι συνολικές, καθώς επίσης και οι ειδικές αγωγιμότητες των ορίων των κόκκων, αυξάνονταν, παρ' όλο που παρέμεναν ακόμα κάτω από τις αντίστοιχες τιμές αγωγιμότητας της κύριας μάζας. Αυτό που διαπίστωσαν ήταν ότι μια τόσο υψηλών θερμοκρασιών διεργασία πυροσυσσωμάτωσης, δε φαίνεται να προκαλέσει σημαντική απώλεια βαρίου στα δείγματα, παρ' όλο που οι μετρήσεις της αγωγιμότητας της κύριας μάζας ήταν μικρότερες από αυτές που είχαν αναφέρει άλλοι συγγραφείς [39,68,109,117].

Αντιθέτως, ο Savaniu και οι συνεργάτες του [95], προσπάθησαν να μειώσουν την αντίσταση στα όρια των κόκκων του BZY10 μέσω τροποποιήσεων του πυρήνα-κελύφους των κόκκων, χρησιμοποιώντας ένα λεπτό υμένιο περοβσκίτη Βαρίου-Ζirkονίου ενισχυμένου με Υ. Μετά από πυροσυσσωμάτωση στους 1450 °C, ανακάλυψαν μια τροποποίηση της σύστασης της αρχικής δομής του πυρήνα-κελύφους, εξαιτίας μιας χημικής ενδοδιάχυσης ανάμεσα στο BZY10 και στο ενισχυμένο με Υ περοβσκίτη Βαρίου-Ζirkονίου. Οι δυο αρχικές φάσεις, έγιναν, για την ακρίβεια, στερεά διαλύματα και συγκεκριμένα, ένας πλούσιος πυρήνας περοβσκίτη Βαρίου-Ζirkονίου περιβεβλημένος από μία φάση περοβσκίτη Βαρίου-Ζirkονίου, όπου το Ba είχε αντικατασταθεί από Zr. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα, και ειδικότερα το μέρος της αγωγιμότητας που οφείλεται στα όρια των κόκκων, αυξήθηκε, σε σύγκριση με το BZY10, αλλά η ανάλυση της περίθλασης ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction analysis, XRD) των δειγμάτων που εκτέθηκαν σε ατμόσφαιρα CO₂ στους 900 °C για χρονικό διάστημα 3 h, κατέδειξε το σχηματισμό δευτερεύουσων φάσεων BaCO₃ και CeO₂. Συνολικά, τα αποτελέσματα που προέκυψαν έδειξαν ότι τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων δεν ήταν πολύ διαφορετικά από αυτά που ελήφθησαν από τα δείγματα που δημιουργήθηκαν από τις διάφορες ενώσεις στερεών διαλυμάτων που αναφέρθηκαν παραπάνω [95].

Διάφορα επιχειρήματα έχουν προταθεί προκειμένου να εξηγήσουν την περιορισμένη αγωγιμότητα των ορίων των κόκκων του περοβσκίτη Βαρίου-Ζirkονίου. Ο Kreuer και οι συνεργάτες του [34], πρότειναν ότι η δομική παραμόρφωση, στις περιοχές των ορίων των κόκκων, μπορεί να προκαλέσει μια μείωση της πρωτονιακής αγωγιμότητας και επιπλέον, μια εξάντληση των διαφόρων αγωγίων ειδών/φορέων φορτίου. Αντίθετα, ο Iguchi και οι

συνεργάτες του [113], πρότειναν ότι η μετακίνηση των πρωτονίων στα όρια των κόκκων, είναι πολύ πιθανότερο να επηρεάζεται από την ύπαρξη ενός ηλεκτρικά φορτισμένου πυρήνα στα όρια των κόκκων, ουσιαστικά λόγω της αλλαγής της χημικής σύνθεσης. Επιπλέον, παρατήρησαν ότι η έλλειψη Ba και ο εμπλουτισμός με Y στις περιοχές των ορίων των κόκκων, μειώνουν την ειδική αγωγιμότητα των ορίων των κόκκων. Οι κενές θέσεις Ba και οι υποκαταστάσεις με Y στην θέση του Zr, αποτελούν, στην πραγματικότητα, φορτισμένες ατέλειες, ενώ οι διαφορές στη συγκέντρωσή τους στα όρια των κόκκων, αλλάζουν ουσιαστικά το εκεί συνολικό ποσό του φορτίου. Για το λόγο αυτό, πρότειναν την παρουσία ενός φορτισμένου πυρήνα στα όρια των κόκκων, ο οποίος περιβάλλεται από ένα στρώμα εξάντλησης - καταστροφής των κενών θέσεων του οξυγόνου, που περιορίζει την μετακίνηση των πρωτονίων. Άλλοι συγγραφείς, αναφέρουν τον εμπλουτισμό με Y^{3+} στα όρια των κόκκων, ο οποίος μπορεί, στην ουσία, να δράσει ως μια παγίδα πρωτονίων, μειώνοντας έτσι την αγωγιμότητα στα όρια των κόκκων [118,119].

Επιπροσθέτως, ενδιαφέροντα αποτελέσματα ελήφθησαν, πρόσφατα, από την ανάπτυξη, μέσω χρήσης της παλμικής εναπόθεσης με λέιζερ (PLD), επιταξικώς προσανατολισμένων λεπτών υμενίων από BZY20 πάνω σε {100} προσανατολισμένα μονοκρυσταλλικά υποστρώματα MgO. Εξαιτίας της πολύ τραχιάς δομής του, ένα φιλμ BZY20 με πάχος 60 nm, παρουσίασε εξαιρετική συνολική αγωγιμότητα, ελαφρώς μικρότερη από τη αντίστοιχη της αγωγιμότητας κύριας μάζας που πρότεινε ο Kreuer. Πολλαπλοί προσανατολισμοί εμφανίστηκαν, όσο το πάχος αυξάνονταν πάνω από τα 450 nm. Ωστόσο, ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός ότι δε μετρήθηκε καμία σημαντική διαφορά στην αγωγιμότητα και στην ενέργεια ενεργοποίησης, ως συνέπεια της διαφορετικής κρυσταλλογραφικής τάξης των υμενίων. Ωστόσο, οι αναφερόμενες μετρήσεις, κυμάνθηκαν μέχρι τους 290 °C, ενώ μία εκτεταμένη έρευνα των πολύ τραχέων υμενίων BZY πάνω σε ένα πρακτικό εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας (450-650 °C), θα μπορούσε πραγματικά να αποτελέσει μια σημαντική εξέλιξη για την εφαρμογή των HTPC ως στερεούς ηλεκτρολύτες σε IT-SOFCs. Όπως προτάθηκε από τους Bohn και Schober πριν από περίπου 10 χρόνια, η διαθεσιμότητα συμπαγών, έντονης υφής υμενίων, ιδανικά κλεισμένων σε ενιαίους κρυστάλλους, θα οδηγούσε στην επίτευξη εξαιρετικά υψηλών αποδόσεων, χωρίς να μειωθούν οι χημικές και μηχανικές ιδιότητες των υλικών. Η διεργασία PLD, εμφανίζεται ως μια πολλά υποσχόμενη τεχνική προς την επίτευξη αυτών των στόχων, όπως έχει ήδη παρουσιαστεί για την περίπτωση της ενισχυμένης δημητρίας [34,68,120,121].

Εναλλακτικοί, χημικά σταθεροί HTPCs

Αρκετές καινοτόμες ενώσεις πρωτονιακής αγωγιμότητας, έχουν διερευνηθεί, κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας. Πρέπει, ωστόσο, να σημειωθεί ότι η πρωτονιακή αγωγιμότητα που έχει επιτευχθεί, είναι ακόμα αρκετά χαμηλή, για πιθανή πρακτική χρήση σε εφαρμογές κυψελών καυσίμου H^+ -SOFCs. Ωστόσο, ο στόχος της υπερνίκησης της χημικής υποβάθμισης που προκαλείται από το CO_2 και τους υδρατμούς, έχει επιτευχθεί σε μεγάλο βαθμό, για έναν σημαντικό αριθμό από αυτές τις ενώσεις [5].

Ανάμεσα στους νέους πρωτονιακούς αγωγούς, οι πλέον υποσχόμενοι είναι αυτοί της τάξης των ενώσεων που περιγράφονται ως $RE_{(1-x)}A_xMO_4$, όπου το RE, συμβολίζει μια σπάνια γαία (La, Nd, Gd, Te, Er, Y), το A, είναι το στοιχείο ενισχυτής (Ca, Sr, Ba), το M, μπορεί να είναι Ta ή Nb, ενώ το x, ποικίλει μεταξύ 1 και 5%. Αυτές οι ενώσεις, έδειξαν ότι κυριαρχεί η πρωτονιακή αγωγιμότητα έως τη θερμοκρασία των 1000 °C, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες, λαμβάνει χώρα η αρχική (μητρική) ιοντική και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα [104].

Η υψηλότερη AC αγωγιμότητα που μετρήθηκε στα 10 kHz, βρέθηκε για τον περοβσκίτη $LaNbO_4$ ενισχυμένο με 1 mol% Ca. Γενικότερα, τα ορθο - δομικά οξείδια με Νιόβιο (ortho-niobates), παρουσιάζουν τιμές αγωγιμότητας πέντε φορές μεγαλύτερες από την αγωγιμότητα των ορθο - δομικών οξειδίων με Ταντάλιο (orthotantalate). Από την άλλη πλευρά, τα όρθο - δομικά οξείδια με Νιόβιο, υποβάλλονται σε μετασχηματισμό φάσης από μονοκλινή σε τετραγωνική δομή, με αύξηση της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία μετάπτωσης, είναι περίπου 500 °C, για το $La_{0.99}Ca_{0.01}NbO_4$, παρ' όλο που η τιμή του εξαρτάται από τη σύνθεση. Αυτό το αποτέλεσμα, οδηγεί σε πολύ επιζήμιες επιδράσεις, κατά τη θερμική διαστολή. Αντίθετα, τα όρθο-δομικά οξείδια με Ταντάλιο, δεν παρουσιάζουν αυτά τα μειονεκτήματα. Αυτά τα υλικά, παρουσιάζουν καλή πύκνωση (έως 97%), με ένα μέσο μέγεθος κόκκων περίπου 2 μm , για 2% συγκέντρωση ενισχυτή, υπό πυροσυσσωμάτωση στους 1200 °C. Οι τιμές αγωγιμότητας που έχουν μετρηθεί, φαίνεται ότι αποτελούν το πιο σοβαρό μειονέκτημα. Μια μέγιστη τιμή αγωγιμότητας της τάξεως του $10^{-3} S cm^{-1}$ στους 800 °C, μετρήθηκε για το $La_{0.99}Ca_{0.01}NbO_4$, ενώ $\sim 2 \times 10^{-4} S cm^{-1}$, ήταν η τιμή στην ίδια θερμοκρασία για το $La_{0.99}Ca_{0.01}TaO_4$. Όπως προαναφέρθηκε, η τιμή της αγωγιμότητας, στην ίδια θερμοκρασία, που μετρήθηκε για ένα πυροσυσσωματωμένο δισκίο κατασκευασμένο από $BaZrO_3$ ενισχυμένο κατά 20% με Y στους 500 °C, είναι ίση με $10^{-3} S cm^{-1}$ [69,122-124].

Όπως επισημάνθηκε παραπάνω, οι HTPCs, μπορούν να εμφανίσουν μικτή πρωτονιακή και ιόντων οξυγόνου αγωγιμότητα. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι η μετακίνηση των πρωτονίων συμβαίνει γενικά μέσω των κενών θέσεων οξυγόνου, επομένως, σε γενικές γραμμές, οι δύο μηχανισμοί

αγωγιμότητας συσχετίζονται. Ένας κυρίαρχος αγωγός ιόντων οξυγόνου, μπορεί να επιτρέψει την πρωτονιακή αγωγιμότητα, κάτω από κατάλληλες συνθήκες. Μια τέτοια περίπτωση αποτελεί ο $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LGSM), ένας πολύ γνωστός και καθαρός αγωγός ιόντων οξυγόνου, σε ατμόσφαιρες που περιέχουν ξηρό οξυγόνο. Ο LGSM, παρουσιάζει μικτή ιοντική (πρωτονιακή και ιόντων οξυγόνου) αγωγιμότητα σε περιβάλλον υδρατμών, ενώ μετατρέπεται σε ένα πρωτονιακό αγωγό με αξιοσημείωτες επιδόσεις σε περιβάλλον με H_2 . Οι αγωγιμότητες πρωτονίων και ιόντων οξυγόνου του LGSM, εμφανίζουν παρόμοιες απόλυτες τιμές μεταξύ 1 και $5 \times 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$, γύρω από τη θερμοκρασία των 600°C [125,126].

Το 1993, ο Liang και οι συνεργάτες του [134], διερεύνησαν την πρωτονιακή αγωγιμότητα ενός μη στοιχειομετρικού οξειδίου με διπλή περοβσκιτική δομή, όπως είναι το $\text{Ba}_2\text{Ca}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_6$ (BCN). Ενώσεις της ίδιας κατηγορίας, προσελκύουν ακόμα το ενδιαφέρον, ανάμεσα στην επιστημονική κοινότητα, κυρίως λόγω της καλής χημικής σταθερότητας σε περιβάλλον CO_2 και υδρατμών. Πρόσφατα, έχει αναφερθεί ότι η μερική υποκατάσταση του Ta με Nb στο BCN, επιτρέπει την επίτευξη πολύ καλής χημικής σταθερότητας, κατά τη διάρκεια μακροπρόθεσμων δοκιμών σε περιβάλλον CO_2 , σε αυξημένες θερμοκρασίες και σε βραστό νερό. Η κυρίαρχη πρωτονιακή αγωγιμότητα παρουσιάστηκε για θερμοκρασίες χαμηλότερες από 600°C . Ωστόσο, αυτές οι ενώσεις, παρουσιάζουν, μάλλον, χαμηλές τιμές αγωγιμότητας (από 1 έως $5 \times 10^{-4} \text{Scm}^{-1}$, σε θερμοκρασίες γύρω στους 600°C και σε περιβάλλον υγρού H_2). Παρόμοιες τιμές αγωγιμότητας (κάτω από 10^{-4}Scm^{-1} , σε θερμοκρασίες 600°C), έχουν βρεθεί για το ενισχυμένο με (Ca,Ba,Sr) LaP_3O_9 . Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η αγωγιμότητα, είναι κυρίως ανεξάρτητη από την μερική πίεση των υδρατμών, $P_{\text{H}_2\text{O}}$, επιτρέποντας έτσι την πιθανή χρήση αυτού του υλικού ως στερεό ηλεκτρολύτη, χωρίς τη χρήση προ-υγραθέντων καυσίμων [127-129].

3.4 IT-SOFCs που βασίζονται σε ηλεκτρολύτες HTPCs

Υλικά τελευταίας τεχνολογίας και μελλοντικές προοπτικές

Για τα SOFCs που λειτουργούν σε χαμηλές θερμοκρασίες, η ευαισθησία του στερεού ηλεκτρολύτη, μπορεί να μειωθεί, είτε με τη χρήση εναλλακτικών ηλεκτρολυτικών υλικών με υψηλή αγωγιμότητα και/είτε μέσω μείωσης του πάχους του ηλεκτρολύτη. Ως εκ τούτου, πολλές προσπάθειες έχουν καταβληθεί με σκοπό την ανάπτυξη οικονομικά και τεχνικά ανταγωνιστικών μεθόδων εναπόθεσης λεπτών ηλεκτρολυτών. Χρησιμοποιώντας κατάλληλα φιλμ ηλεκτρολύτη, η μηχανική λειτουργία της κυψέλης, υποστηρίζεται συνήθως σε υπόστρωμα της ανόδου, που θα πρέπει παράλληλα να έχει μια επαρκώς πορώδη δομή, για τη διευκόλυνση της διάχυσης και ροής του αερίου.

Αρκετές μέθοδοι εναπόθεσης υμενίων έχουν προταθεί για την κατασκευή HTPC ηλεκτρολυτών σε ανοδικά ή καθοδικά υποστρώματα. Η διαδικασία της ταυτόχρονης συμπίεσης (co-pressing), η οποία είναι μια απλή και χαμηλού κόστους τεχνική, έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως, για την παραγωγή μεμβρανών ηλεκτρολυτών από ενισχυμένο περοβσκίτη Βαρίου-Δημητρίου έως το ελάχιστο πάχος των 20 μm . Αυτή η μέθοδος, επιτρέπει την παρασκευή συμπαγών ηλεκτρολυτών, που επιτυγχάνουν μια καλή πρόσφυση στην άνοδο, μετά από ταυτόχρονη καύση στους 1350-1400 $^{\circ}\text{C}$. Η πορώδης δομή της ανόδου, επιτυγχάνεται με αναγωγή του NiO σε Ni και/ή προσθέτοντας ένα πρόσθετο διαμόρφωσης πόρων, όπως είναι το άμυλο ή ο γραφίτης [130-132].

Κάποιοι άλλοι ερευνητές, χρησιμοποίησαν μια διαδικασία ψεκασμού από κολλοειδή αιωρήματα, προκειμένου να εναποθέσουν λεπτά υμένια ηλεκτρολυτών περοβσκίτη Βαρίου-Δημητρίου. Με τη χρήση αυτής της τεχνικής, επετεύχθη η εναπόθεση λεπτών υμενίων του ηλεκτρολύτη πάχους έως 10 μm . Συμπαγή και χωρίς ρωγμές υμένια BCY, με πάχος στο ίδιο εύρος τιμών, μπόρεσαν, επίσης, να παρασκευαστούν μέσω της ηλεκτροφορητικής εναπόθεσης [101,102,133,134].

Ένα συμπαγές υμένιο BCY πάχους 1.7 μm , εναποτέθηκε πάνω σε ένα πυροσυσσωματωμένο δισκίο $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$, μέσω επίστρωσης με περιστροφή (spin-coating) ενός κολλοειδούς αιωρήματος. Η ίδια τεχνική, χρησιμοποιήθηκε και για την παραγωγή ενός πλήρως συμπαγούς υμενίου από BZY, πάχους 4 μm και πυροσυσσωματωμένου σε χαμηλές θερμοκρασίες (1350 $^{\circ}\text{C}$). Πιο συγκεκριμένα, μόνο τα υποστρώματα με μεγάλα ποσοστά συρρίκνωσης σε χαμηλές θερμοκρασίες φαίνεται να επιτρέπουν την κατασκευή συμπαγών και λεπτών υμενίων BZY. Η μεγάλη συρρίκνωση της ανόδου, κατά τη διάρκεια της διεργασίας της πυροσυσσωμάτωσης, μπορεί να επιφέρει το ίδιο μεγάλη συρρίκνωση και στον ηλεκτρολύτη BZY, ευνοώντας την περαιτέρω πύκνωσή του. Επιπλέον, κατασκευάστηκε ένα συμπαγές και λεπτό υμένιο από BZY, στους 1300 $^{\circ}\text{C}$, πάνω σε πορώδη υποστρώματα, μέσω της αντίδρασης στερεάς κατάστασης, ανάμεσα σε ένα αεροστεγές υμένιο σταθεροποιημένου με Y_2O_3 , ZrO_2 και σε μία επίστρωση από BaCO_3 . Ωστόσο, το αντίστοιχο φιλμ, αποτελούνταν από πολύ λεπτούς κόκκους (<100 nm), το οποίο επιφέρει μεγάλη αντίσταση στα όρια των κόκκων. Μια παρόμοια τεχνική, χρησιμοποιήθηκε και για την παρασκευή υμενίου από ενισχυμένο με Gd περοβσκίτη Βαρίου-Δημητρίου, με πάχος από 10 έως 50 μm , αξιοποιώντας μια επιτόπου αντίδραση στερεάς κατάστασης στους 1300 $^{\circ}\text{C}$, ανάμεσα σε δυο “screen-printed” υμένια BaCO_3 και $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_3$ [135-138]

Πρόσφατα, μερικές εργασίες έχουν επικεντρωθεί στην κατασκευή, μέσω παλμικής εναπόθεσης με λέιζερ (PLD), συμπαγών υμενίων HTPC, πάνω σε ανοδικά ή σε μονο-κρυσταλλικά

υποστρώματα. Σε αντίθεση με άλλες φυσικές τεχνικές εναπόθεσης, η PLD επιτρέπει την ανάπτυξη λεπτών υμενίων, διατηρώντας την απαιτούμενη στοιχειομετρία τους. Επιπροσθέτως, από μορφολογικής άποψης, εξαιρετικά υψηλές πυκνότητες μπορούν να επιτευχθούν, σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες, ενώ είναι δυνατό να παραχθούν πορώδη υμένα μετάλλων και οξειδίων, διατηρώντας το υπόστρωμα σε χαμηλές θερμοκρασίες, κατά τη διάρκεια της διεργασίας της εναπόθεσης του υμενίου [5].

Ο Dnyys και οι συνεργάτες του [146], απέδειξαν ότι συμπαγή υμένα BCY, μπορούν να αναπτυχθούν, μέσω της μεθόδου PLD, πάνω σε πορώδη υποστρώματα Al_2O_3 και BaZrO_3 . Τα εν λόγω φιλμ, παρουσίασαν κιονοειδή μορφολογία με - κατά προτίμηση-προσανατολισμό ανάπτυξης κατά μήκος των $\langle 100 \rangle$ ή $\langle 001 \rangle$ διευθύνσεων. Επίσης, βρέθηκε ότι το σχετικά καλό δομικό ταίριασμα ανάμεσα στο υπόστρωμα και το φιλμ, επηρεάζει σημαντικά την ηλεκτρική συμπεριφορά των φιλμ, βελτιώνοντας την ηλεκτρική αγωγιμότητα και μειώνοντας την εξάρτηση από τις παραμέτρους της εναπόθεσης [139].

Τα ενδιαφέροντα αποτελέσματα που ελήφθησαν από την ανάπτυξη του BZY20 πάνω σε μονο-κρυσταλλικά υποστρώματα MgO, μέσω της μεθόδου PLD, έχουν ήδη αναφερθεί στην [112]. Από την άλλη μεριά, κατά την εναπόθεση BZY20 πάνω σε υπόστρωμα άμορφου χαλαζία, οι ίδιοι ερευνητές, παρατήρησαν μια πτώση στην αγωγιμότητα και μάλιστα αρκετών τάξεων μεγέθους. Μια άλλη εργασία, αναφέρει την εναπόθεση με τη μέθοδο PLD, υμενίου BZY20, πάνω σε διαφορετικά υποστρώματα, όπως για παράδειγμα μονο-κρυσταλλικό ζαφείρι (0001), LaAlO_3 (001), $\text{LaAlO}_3/\text{LaNiO}_3$ (001) και πολυ-κρυσταλλικά φύλλα Cu και Fe. Ο προτιμητέος προσανατολισμός ανάπτυξης πάνω στο ζαφείρι, ήταν ο $\langle 111 \rangle$ και $\langle 211 \rangle$, ενώ πάνω στο LaAlO_3 και $\text{LaAlO}_3/\text{LaNiO}_3$, τα φιλμ τείνουν να προσανατολιστούν-κατά προτίμηση-στην διεύθυνση $\langle 211 \rangle$. Επιπλέον, ο προτιμητέος προσανατολισμός του φιλμ πάνω σε $\langle 100 \rangle$ προσανατολισμένο MgO, αναφέρεται πως είναι ο $\langle 100 \rangle$ και $\langle 110 \rangle$. Ωστόσο, έως σήμερα, η βιβλιογραφία δεν παρέχει αρκετά δεδομένα, όσον αφορά την εξάρτηση των ιδιοτήτων αγωγιμότητας σε σχέση με τον προσανατολισμό της ανάπτυξης [112, 140].

Εκτός από την ανάπτυξη λεπτών φιλμ πάνω σε μονο-κρυσταλλικά υποστρώματα, η μέθοδος PLD, έχει ακόμη χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή ολοκληρωμένων κυψελών βασισμένων στους HTPCs. Ο Ito και οι συνεργάτες του [141], έχουν, πιθανότατα, επιτύχει την καλύτερη απόδοση για μια κυψέλη καυσίμου που χρησιμοποιεί HTPC ως στερεό ηλεκτρολύτη, αναφέροντας πυκνότητες ισχύος της τάξεως των 1.4 και 0.9 Wcm^{-2} στους 600 και 400 °C αντίστοιχα, εναποθέτοντας, μέσω της PLD, ένα υμένιο από BCY20 πάχους 0.7 μm πάνω σε μία ανοδική μεμβράνη Pd. Η πολύ

μεγάλη πυκνότητα ισχύος, είναι αρκετά πιθανό να επήλθε, κυρίως, λόγω της χρήσης της μεμβράνης Pd, όπου το υδρογόνο μπορεί να διαχυθεί στην ατομική του μορφή. Ωστόσο, η θερμομηχανική σταθερότητα ενός τέτοιου υλικού που αποτελείται από δύο διαδοχικές επιστρώσεις μετάλλου - κεραμικού οξειδίου, μπορεί να είναι αμφισβητήσιμη [141,142].

Σε μια διαφορετική προσέγγιση, ένα λεπτό υμένιο BCY αναπτύχθηκε, μέσω της μεθόδου PLD, πάνω σε μια συμπαγή NiO-BCY άνοδο, και στη συνέχεια ανήχθηκε με σκοπό τη λήψη μιας πορώδους δομής. Ωστόσο, από την όλη διαδικασία, δεν προέκυψαν ενθαρρυντικά αποτελέσματα, όσον αφορά την απόδοση ισχύος, λόγω των μεγάλων ωμικών απωλειών. Αυτό το αποτέλεσμα, αποτελεί, μάλλον, έκπληξη, καθώς η αρκετά καλή αγωγιμότητα του BCY και το σχετικά μικρό πάχος του (μm), ήταν αναμενόμενο να προσθέσουν μια αμελητέα ωμική απώλεια στη συνολική αντίσταση της κυψέλης. Επίσης, όσον αναφορά τις κυψέλες καυσίμου που χρησιμοποιούν BCY, έχει καταγραφεί, από τον Balachandran και τους συνεργάτες του [144], μια εντυπωσιακά υψηλή παραγόμενη πυκνότητα ισχύος, η οποία έφτασε περίπου τα 1.5 Wcm^{-2} στους 800°C [143,144]

Η ανάπτυξη και ο χαρακτηρισμός του $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ (BZCY) ηλεκτρολύτη από τον Zhu και τους συνεργάτες του [98], ακολουθήθηκε από πολλές, και αρκετά παρόμοιες, εργασίες επικεντρωμένες στην απόδοση των κυψελών καυσίμου. Σε αυτές τις εργασίες, λεπτά υμένια του ίδιου BZCY ηλεκτρολύτη, εναποτέθηκαν πάνω σε μια υποστηριζόμενη από NiO-BZCY άνοδο, μέσω των διαδικασιών της ταυτόχρονης συμπίεσης (co-pressing), της επίστρωσης με σταγονίδια (drop-coating), της μεταξοτυπίας (screenprinting), ή της επίστρωσης με ψεκασμό (spray-coating). Το πάχος, κυμαίνεται από 10 έως 65 μm . Σε κάποιες περιπτώσεις, προστίθεται ένα βοηθητικό πρόσθετο για το σχηματισμό πόρων στη σκόνη από την οποία παρασκευάζεται η άνοδος, προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερη πορώδης δομή στην άνοδο. Ωστόσο, ελάχιστη προσοχή έχει δοθεί σε έρευνες που στοχεύουν στην ειδική αξιολόγηση των υλικών ανόδου για τους HTPC ηλεκτρολύτες.

Ο Πίνακας 3.3, συνοψίζει την ηλεκτροχημική απόδοση αρκετών κυψελών καυσίμου που χρησιμοποιούν ως βάση τους το BZCY, από αναφορές της πρόσφατης βιβλιογραφίας. Έκπληξη προκαλεί το γεγονός ότι οι μεγαλύτερες και οι μικρότερες πυκνότητες ισχύος που αναφέρθηκαν, δε σχετίζονται με το πάχος του στερεού ηλεκτρολύτη. Ιδιαίτερα, όσον αφορά την καλύτερη απόδοση, αυτή επετεύχθη με τη χρήση σύνθετης καθόδου. Η σύγκριση της αντίστασης της κυψέλης, η οποία έχει μετρηθεί μέσω της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης

σύνθετης αντίστασης σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, μπορεί να δώσει πιο χρήσιμες πληροφορίες.

Συγκεκριμένα, στους 600 °C, για την κυψέλη που χρησιμοποιεί τη σύνθετη κάθοδο $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}/\text{BZCY}$, η ωμική και η διεπιφανειακή αντίσταση, παρουσίασαν περίπου τις ίδιες τιμές (γύρω στα $0.5 \Omega \text{ cm}^2$). Αντιθέτως, η αποτελούμενη από μια μονο-φασική κάθοδο $\text{BaCe}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ κυψέλη με συγκρίσιμο πάχος ηλεκτρολύτη, παρουσίασε, στις ίδιες θερμοκρασίες, αντίσταση πόλωσης της τάξεως των $1.6 \Omega \text{ cm}^2$. Όπως ήταν αναμενόμενο, αυτά τα αποτελέσματα, καταδεικνύουν ξεκάθαρα ότι τα υλικά της καθόδου συμβάλλουν, σε σημαντικό βαθμό, στην απόδοση των κυψελών καυσίμου [242, 302-311]. Ο τρόπος με τον οποίο τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου επηρεάζουν τη λειτουργία και την απόδοση των IT-SOFCs που χρησιμοποιούν HTPCs ως στερεούς ηλεκτρολύτες, θα αναλυθεί στην συνέχεια της παρούσας διπλωματικής.

Πίνακας 3.3 Κύριες πειραματικές παράμετροι, πλήρων κυψελών καυσίμου, που χρησιμοποιούν στερεούς ηλεκτρολύτες πρωτονιακής αγωγιμότητας και η σχετική μέγιστη πυκνότητα ισχύος που ελήφθη στους 600 °C, με χρήση H_2 , ως καύσιμο και αέρα, ως οξειδωτικό [5].

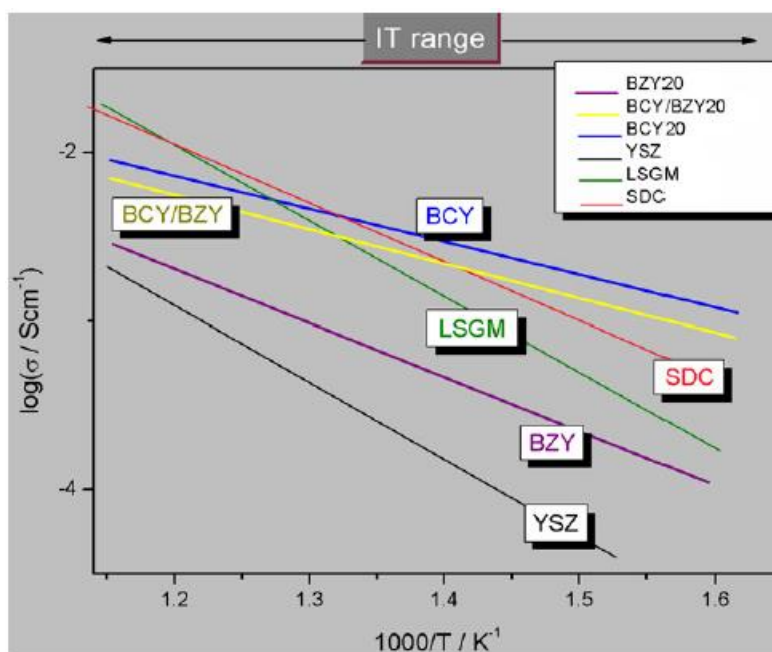
Table 3.3 Main experimental parameters of complete cells based on proton-conducting electrolytes and the relative maximum power density output obtained at 600 °C using H_2 as fuel and air as oxidant

Ref.	Anode	Electrolyte deposition	Electrolyte thickness	Cathode	Open-circuit voltage at 600 °C	Power density output at 600 °C
85	NiO-BZCY (1:1) + pore former	Dry-pressing, co-firing 1350 °C	65 μm	$\text{Ba}(\text{Ce}_{0.4}\text{Pr}_{0.4}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$	1.01 V	148 mW cm^{-2}
145	NiO-BZCY (6:4) + corn starch	Drop coated, co-firing 1400 °C	15 μm	$\text{PrBaCuFeO}_{5+\delta}$	1.03 V	201 mW cm^{-2}
146	NiO-BZCY (6:4) + starch/ NiO-BZCY (6:4)	Dry-pressing, co-firing 1400 °C	20 μm	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}/\text{BZCY (3:2)}$	1.037 V	267 mW cm^{-2}
147	NiO-BZCY (6:4) + starch/ NiO-BZCY (6:4)	Dry-pressing, co-firing 1400 °C	25 μm	$\text{BaCe}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	~0.98 V	~125 mW cm^{-2}
148	NiO-BZCY (6:4)	Screen printing, co-firing 1400 °C	25 μm	$\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	1.04 V	154 mW cm^{-2}
149	NiO-BZCY (6:4)	Spray coating	10 μm	$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	1.03 V	146 mW cm^{-2}
150	NiO-BZCY (1:1) + pore former	Co-pressing, co-firing 1350 °C	65 μm	$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}/\text{BZCY (7:3)}$	1.05 V	445 mW cm^{-2}
151	NiO-BZCY (6:4) + starch/ NiO-BZCY (1:1)	Co-pressing, co-firing 1350 °C	25 μm	$\text{BaCe}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	1.036 V	192 mW cm^{-2}
152	NiO-BZCY	Co-pressing, co-firing 1300 °C	30–20 μm	$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta} (6:4)$	1.06 V	344 mW cm^{-2}
153	NiO-BZCY (6:4) + starch/ NiO-BZCY (6:4)	Co-pressing, co-firing 1400 °C	15 μm	$\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$	1.05 V	245 mW cm^{-2}
154	NiO-BZCY (6:4) + starch/ NiO-BZCY (6:4)	Drop-coating, co-firing 1400 °C	10 μm	$\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	1.03 V	183 mW cm^{-2}

Εν κατακλείδι, συγκρίνοντας την απόδοση των καλύτερων κυψελών καυσίμου που χρησιμοποιούν στερεούς ηλεκτρολύτες πρωτονιακής αγωγιμότητας, με τις αντίστοιχες κυψέλες καυσίμου που χρησιμοποιούν στερεούς ηλεκτρολύτες αγωγούς ιόντων οξυγόνου, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η μέγιστη πυκνότητα ισχύος, προέκυψε από τις ανοδικά υποστηριγμένες κυψέλες καυσίμου πρωτονιακής αγωγιμότητας, και έφτασε την τιμή των 598 mW cm^{-2} στους 650 °C, ενώ αντίστοιχα, η κυψέλη καυσίμου που είχε ως βάση της το διπλού

στρώματος $\text{Er}_{0.8}\text{Bi}_{1.2}\text{O}_3/\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2$ στερεό ηλεκτρολύτη αγωγό ιόντων οξυγόνου, με βελτιστοποιημένη σύνθετη κάθοδο, σημείωσε μια τιμή πυκνότητας ισχύος της τάξεως του 1.95 Wcm^{-2} , για τις ίδιες θερμοκρασίες λειτουργίας.

Μια ακόμη σύγκριση, όσον αφορά την ηλεκτρική αγωγιμότητα, ανάμεσα στους HTPC στερεούς ηλεκτρολύτες (όπως είναι οι BCY, BZY, BCY/BZY) και τους στερεούς ηλεκτρολύτες αγωγούς ιόντων οξυγόνου με την υψηλότερη απόδοση (όπως είναι οι YSZ, LSGM και SDC) σε ενδιάμεσες (IT) θερμοκρασίες λειτουργίας, δείχνει, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.5, ότι οι τιμές των HTPC είναι εξίσου ανταγωνιστικές και πολλές φορές καλύτερες από αυτές των καλύτερων στερεών ηλεκτρολυτών αγωγών ιόντων οξυγόνου.



Εικόνα 3.5 Σύγκριση των τιμών ηλεκτρικής αγωγιμότητας ανάμεσα σε ηλεκτρολύτες HTPC, ($\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BZY), $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCY) και $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}/\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCY/BZY) διπλού στρώματος) και στους ηλεκτρολύτες ιόντων οξυγόνου (σταθεροποιημένη με Ύτριο Ζirkονία (YSZ), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ (LSGM) και $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9-\delta}$ (SDC)) [6].

Δεδομένου επίσης, ότι οι τιμές της αγωγιμότητας των HTPC είναι το λιγότερο συγκρίσιμες με εκείνες των στερεών ηλεκτρολυτών που έχουν ως βάση τους το δημήτριο στους 650°C , αυτή η σύγκριση εκφράζει, πέραν κάθε αμφιβολίας, ότι τα ηλεκτρόδια, για τα οποία θα γίνει εκτενής αναφορά στη συνέχεια, αποτελούν τη μεγαλύτερη πρόκληση για την ανάπτυξη ανταγωνιστικών H^+ -SOFC [5,6,150,155].

Τελικά συμπεράσματα

Παρά το γεγονός τα οξείδια υψηλών θερμοκρασιών, πρωτονιακής αγωγιμότητας, ανακαλύφθηκαν πριν από 30 χρόνια και τράβηξαν αμέσως την προσοχή των ερευνητών για εφαρμογή σε κυψέλες καυσίμου, η φτωχή χημική σταθερότητα του Βαριούχου Δημητρίου σε συγκεκριμένα περιβάλλοντα, πάγωσε το ενδιαφέρον αυτών των μειγμάτων. Την τελευταία δεκαετία οι αποδείξεις ότι η φτωχή πρωτονιακή αγωγιμότητα του Βαριούχου Ζirkονίου προκύπτει μόνο εξαιτίας των αποτελεσμάτων αποκλεισμού στα όρια των κόκκων, αναθέρμανε το ενδιαφέρον αυτών των υλικών για χρήση σε κυψέλες καυσίμου, το οποίο έχει στην κυριολεξία εκτιναχθεί τα τελευταία χρόνια. Ωστόσο παρόλο που πλησιάζουμε όλο και περισσότερο στην χρήση τους σε πρακτικές εφαρμογές, απέχουμε ακόμα αρκετά λόγω αρκετών προβλημάτων που πρέπει να λυθούν προς τον σκοπό αυτό. Όσο αφορά τους ηλεκτρολύτες, η πρόοδος στη χημική σταθερότητα των Βαριούχων Δημητρίων δεν είναι ακόμη αρκετή ώστε να επιτρέψει την ανάπτυξη της σε σταθερές συσκευές κυψελών καυσίμου. Περισσότερο υποσχόμενα φαίνεται να είναι η χρήση του Βαριούχου Ζirkονίου, παρόλο που ακόμη απαιτείται η ανάπτυξη μεθόδων κατασκευής λεπτών και συμπαγών μεμβρανών με μικρούς όγκους στα όρια των κόκκων. Για τον σκοπό αυτό, ιδιαίτερα υποσχόμενη είναι η χρήση της παλμικής εναπόθεσης με λέιζερ (PLD). Λύνοντας τα προβλήματα των ηλεκτρολυτών, ωστόσο, δεν είναι από μόνο του αρκετό. Το υπερδυναμικό των ηλεκτροδίων πρέπει να μειωθεί, ιδιαίτερα στην πλευρά της καθόδου, για λειτουργία σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η έρευνα σε αυτό το πεδίο βρίσκεται ακόμα σε εμβρυική φάση και σημαντική προσπάθεια πρέπει να καταβληθεί για να αναπτυχθούν καινοτόμα υλικά ηλεκτροδίων για χρήση σε ηλεκτρολύτες πρωτονιακής αγωγιμότητας. Αφού οι HTPCs είναι ιδιαίτερα υποσχόμενοι για λειτουργία κάτω από την θερμοκρασία των 600 °C και ως εκ τούτου για χρήση τους στην κατασκευή κινητών συσκευών παραγωγής ενέργειας, η εύρεση κατάλληλων υλικών ηλεκτροδίων γίνεται κρίσιμη για την ανάπτυξη των φορητών κυψελών καυσίμου που θα έχουν ως βάση τους τα οξείδια πρωτονιακής αγωγιμότητας [5].

3.5 Τα ηλεκτρόδια και η εφαρμογή τους σε κυψέλες καυσίμου H-SOFC

Η μείωση της θερμοκρασίας λειτουργίας των κυψελών καυσίμου SOFC, επηρεάζει την απόδοση των ηλεκτροδίων πολύ πιο έντονα, απ' ότι επηρεάζει την απόδοση του στερεού ηλεκτρολύτη, οδηγώντας έτσι σε μεγάλες υπερτάσεις στη διεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, τόσο για τους HTPC όσο και για τους στερεούς ηλεκτρολύτες αγωγούς ιόντων οξυγόνου. Πράγματι, η μείωση των υπερτάσεων της καθόδου, αποτελεί το μεγαλύτερο εμπόδιο για την ανάπτυξη των IT-SOFC, διότι η εξεύρεση κατάλληλων υλικών για την κάθοδο, με γρήγορη κινητική, όσον αφορά τις εμπλεκόμενες αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου, σε χαμηλές θερμοκρασίες, είναι ακόμα πολύ κρίσιμη.

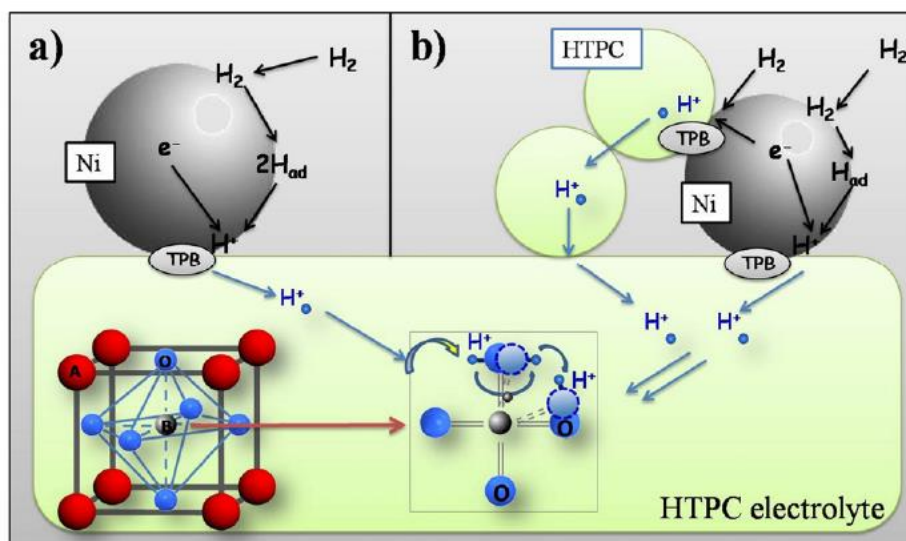
Η κάθοδος, κατέχει ένα ακόμη πιο καθοριστικό ρόλο στους HTPC ηλεκτρολύτες, διότι το νερό παράγεται στην κάθοδο όταν τα πρωτόνια είναι τα αγώγιμα είδη. Ωστόσο, η έρευνα πάνω σε υλικά καθόδου, ειδικά σχεδιασμένα για περαιτέρω χρήση τους σε κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC) με HTPC στερεούς ηλεκτρολύτες, βρίσκεται ακόμη σε πρώιμο στάδιο. Έτσι, η πλέον σημαντική πρόκληση για τη βελτίωση της απόδοσης των IT-SOFCs με HTPC στερεούς ηλεκτρολύτες, είναι η ανάπτυξη κατάλληλων για το σκοπό αυτό, υλικών καθόδου. Αξίζει να σημειωθεί ότι, κάθε νέος στερεός ηλεκτρολύτης που επιλέγεται, απαιτεί την ανάπτυξη κατάλληλων ηλεκτροδίων. Αυτό το, φαινομενικά ασήμαντο, δεδομένο, είχε αρχικά παραμεληθεί για τους HTPC στερεούς ηλεκτρολύτες, στους οποίους χρησιμοποιούνταν αρχικά υλικά καθόδου τα οποία είχαν αναπτυχθεί για στερεούς ηλεκτρολύτες αγωγούς ιόντων οξυγόνου, με μέτρια αποτελέσματα.

Στη συνέχεια, πραγματοποιείται μια ανάλυση και σύγκριση διαφόρων στρατηγικών που ακολουθούνται τα τελευταία χρόνια, προκειμένου να μειωθούν οι υπερτάσεις των ηλεκτροδίων και να αναπτυχθούν ανταγωνιστικές SOFCs που να χρησιμοποιούν HTPC στερεούς ηλεκτρολύτες. Η κύρια πρόκληση, που σχετίζεται με την ανάπτυξη των HTPC στερεών ηλεκτρολυτών, είναι η επίτευξη υψηλής πρωτονιακής αγωγιμότητας, διατηρώντας παράλληλα τη χημική σταθερότητα. Η προσπάθεια όμως για την επίτευξη αυτών των στόχων, φαίνεται ότι θα έχει πολύ μικρά οφέλη, χωρίς την ταυτόχρονη έρευνα και ανάπτυξη κατάλληλων υλικών για ηλεκτρόδια ανόδου και καθόδου που θα χρησιμοποιηθούν, μετέπειτα, σε κυψέλες καυσίμου στερεών οξειδίων πρωτονιακής αγωγιμότητας (H^+ -SOFCs) [6].

Ανοδικά υλικά για HTPC ηλεκτρολύτες

Οι περισσότερες κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη πρωτονιακής αγωγιμότητας, H^+ -SOFCs, χρησιμοποιούν σύνθετες ανόδους κατασκευασμένες από ένα μίγμα που αποτελείται από Ni και το υλικό του HTPC που χρησιμοποιείται ως στερεός ηλεκτρολύτης. Η Εικόνα 3.6, παρουσιάζει μια ανάλυση των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην άνοδο, όταν το Ni ή ένα σύνθετο υλικό της μορφής Ni-HTPC, χρησιμοποιούνται ως ανοδικά υλικά με έναν ηλεκτρολύτη πρωτονιακής αγωγιμότητας. Η Εικόνα απεικονίζει ξεκάθαρα την αύξηση του αριθμού των ηλεκτροχημικά ενεργών θέσεων, όταν χρησιμοποιείται μια σύνθετη άνοδος. Η συγκεκριμένη ειδική επιφάνεια της ανόδου, κατέχει ένα πολύ σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της ηλεκτροχημικής απόδοσης. Συγκριμένα, όσο μεγαλύτερη είναι η ειδική επιφάνεια, τόσο μεγαλύτερο είναι το μήκος της ενεργής τριεπιφάνειας μεταξύ στερεού ηλεκτρολύτη/ηλεκτροδίου/αέρια φάσης, TPB, που λαμβάνουν χώρα οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις και τόσο μεγαλύτερος είναι ο ρυθμός των αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου.

Συνήθως, μεγάλες ειδικές επιφάνειες, μπορούν να επιτευχθούν μέσω της χρήσης σύνθετων ανόδων από σκόνες με πολύ μικρό μέσο μέγεθος κόκκων.



Εικόνα 3.6 Σχηματική αναπαράσταση των πιθανών ηλεκτροχημικών αντιδράσεων στην άνοδο σε μια κυψέλη καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC), η οποία βασίζεται σε ένα ηλεκτρολύτη πρωτονιακής αγωγιμότητας, για την περίπτωση της χρήσης Ni (α) ή ενός σύνθετου υλικού Ni-HTPC (β) ως ανοδικά ηλεκτρόδια [6].

Αξίζει να σημειωθεί ότι, τόσο ο ηλεκτροχημικός, όσο και ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των σύνθετων Ni-HTPC ανόδων, είναι, για την ώρα, ήσσονος σημασίας. Τα πιο σημαντικά αποτελέσματα σε αυτό το πεδίο της έρευνας, αναφέρονται και συγκρίνονται ακολούθως [6].

Ο Essoumhi και οι συνεργάτες του [130], ερεύνησαν το πορώδες και την ηλεκτρική αγωγιμότητα δύο διαφορετικών κεραμομεταλλικών ανόδων κατασκευασμένων από Ni-BCY, με περιεκτικότητα 35 και 45% κ.ό. αντίστοιχα (το οποίο αντιστοιχεί σε 50 και 60 %κ.β. του NiO). Οι συγκεκριμένοι άνοδοι, παρασκευάστηκαν με ανάμιξη εμπορικών σκονών NiO, με σκόνες BCY που παρήχθησαν με τη μέθοδο της ταχείας καύσης (flash combustion method). Στην εν λόγω έρευνα, αναφέρονται σημαντικές αυξήσεις στο πορώδες της ανόδου (από 22 σε 48%) και στην ηλεκτρική αγωγιμότητα (από 70 σε 500 S cm⁻¹ στους 25 °C), με αύξηση της περιεκτικότητας του Ni. Επιπλέον, σε μια συμμετρικής διαμόρφωσης κυψέλη καυσίμου, η ωμική αντίσταση (area specific resistance, ASR), μειώθηκε από 0.32 σε 0.06 Ω cm², όταν η περιεκτικότητα της ανόδου σε Ni αυξήθηκε από 35 σε 45% κ.ο. στους 600 °C σε υγρό περιβάλλον 10% H₂ σε N₂. Αυτά τα αποτελέσματα, επισημαίνουν ότι η παρουσία ενός μονοπατιού ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας, μέσω των σωματιδίων του Ni, είναι κρίσιμη, στο πλαίσιο της εξασφάλισης της κατάλληλης απόδοσης της κυψέλης καυσίμου.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης το γεγονός ότι η αγωγιμότητα του BCY ηλεκτρολύτη, ήταν μικρότερη για την άνοδο που περιείχε 35% κ.ο. Ni. Όπως επισήμαναν οι συγγραφείς, αυτό μπορεί να οφείλεται στο χαμηλό πορώδες της ανόδου, το οποίο οδήγησε σε μείωση της διάχυσης του αερίου και αυτό με τη σειρά του σε ανεπαρκή ενυδάτωση του ηλεκτρολύτη. Παρόμοια επίδραση των υλικών της ανόδου στην πρωτονιακή αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη, ανέφεραν και ο Chevalier και οι συνεργάτες του [156] στη σχετική εργασία τους.

Ο Chevalier και οι συνεργάτες του [156], κατασκεύασαν μια άνοδο NiO-BCY, μέσω της διασποράς νανοκρυσταλλικής σκόνης BCY πάνω σε διάλυμα νιτρικού άλατος και μετέπειτα πύρωσής της στους 1000 °C. Η ASR της κεραμικής ανόδου, μετρημένη σε μια συμμετρικής διαμόρφωσης κυψέλη καυσίμου, με το BCY ως ηλεκτρολύτη, ήταν αρκετά μεγάλη, φτάνοντας τα 0.6 Ωcm² στους 700 °C σε περιβάλλον υγρού Ar με περιεκτικότητα 5% σε H₂. Επιπλέον, οι συγγραφείς ανέφεραν σημαντική υποβάθμιση της ανόδου, μετά την έκθεσή της σε περιβάλλον CO₂ στους 700 °C. Από αυτή τη συμπεριφορά, συνεπάγεται ότι οι άνοδοι που έχουν ως βάση τους το BCY, δεν είναι κατάλληλοι για εφαρμογή σε κυψέλες καυσίμου πρωτονιακής αγωγιμότητας τύπου SOFC, οι οποίες τροφοδοτούνται με υδρογονάνθρακες ως καύσιμα.

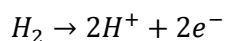
Από την άλλη μεριά, ο Mather και οι συνεργάτες του [157], παρουσίασαν την ASR μιας διαφορετικής Ni-HTPC σύνθετης ανόδου, κατασκευασμένη από Ni και SrCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} (SCYb) με περιεκτικότητα 33%κ.β. Ni. Συγκεκριμένα, παρασκεύασαν τις σκόνες της ανόδου, μέσω της μεθόδου καύσης, ξεκινώντας από ένα μίγμα από τηγμένα νιτρικά άλατα και ουρία. Οι σκόνες της ανόδου, υπέστησαν ταυτόχρονη συμπίεση (co - pressed) και στις δυο πλευρές ενός δισκίου SCYb, σε συμμετρικής διαμόρφωσης κυψέλη καυσίμου και στη συνέχεια, πυρώθηκαν, επίσης ταυτόχρονα, στους 1250 °C. Οι τιμές της ASR σε ατμόσφαιρα υγρού H₂ που αναφέρθηκαν, ήταν εξαιρετικά μεγάλες (5 Ωcm² στους 700 °C), λόγω του σχηματισμού μονωτικών φάσεων στη διεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη. Πιο συγκεκριμένα, οι συγγραφείς παρατήρησαν την παρουσία Sr και πλούσιων σε Yb κρυστάλλων, στον ηλεκτρολύτη και στα διεπιφανειακά στρώματα. Επιπλέον, η συσσώρευση του Co, που χρησιμοποιήθηκε ως πρόσθετο πυροσυσσωμάτωσης για τον ηλεκτρολύτη, παρατηρήθηκε στη διεπαφή μεταξύ ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη.

Οι χημικές αντιδράσεις, οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό δευτερευουσών φάσεων στις διεπιφάνειες μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη, μπορούν να περιορίσουν τη μετακίνηση των ιόντων και ως εκ τούτου, να αυξήσουν την υπέρταση των ηλεκτροδίων. Ο Agarwal και οι συνεργάτες του [52], παρατήρησαν πολύ μεγάλες κύριας μάζας και διεπιφανειακές αντιστάσεις

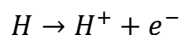
για μια κυψέλη καυσίμου ανοδικά υποστηριζόμενη. Η εν λόγω κυψέλη καυσίμου, ήταν κατασκευασμένη από ένα λεπτό $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSG) ηλεκτρολύτη, ο οποίος είχε εναποτεθεί πάνω σε μια NiO-BCG άνοδο, που είχαν πυρωθεί ταυτόχρονα στους $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Οι χημικές αντιδράσεις στη διεπιφάνεια μεταξύ ανόδου/ηλεκτρολύτη, μείωσαν την αγωγιμότητα και τον αριθμό της ιοντικής μεταφοράς, μέσω του BCG ηλεκτρολύτη, έχοντας ως αποτέλεσμα μικρότερη πυκνότητα ισχύος και ταυτόχρονα, μικρότερο δυναμικό ανοικτού κυκλώματος. Αντίθετα, δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός δευτερευουσών φάσεων, σε μελέτες σύνθετων ανόδων κατασκευασμένων από $\text{Ni/ενισχυμένο με περοβσκίτη Βαρίου-Δημητρίου}$, $\text{Ni/BaCe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) και Ni/BZY , ακόμα και κατόπιν θερμικής επεξεργασίας έως και τους $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ [134,145,148,152,153,156,158-160].

Παρά το γεγονός ότι οι άνοδοι που έχουν ως βάση τους το Ni είναι οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες για εφαρμογές σε κυψέλες καυσίμου τύπου SOFC, έχουν αναφερθεί, στη βιβλιογραφία, αρκετά μειονεκτήματα σχετικά με τη χρήση του Ni σε θερμοκρασίες λειτουργίας μεταξύ $500\text{-}800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Για παράδειγμα, θα πρέπει να σημειωθεί ότι το Ni , τείνει να πυρροσυσσωματώνεται, με αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης της ανόδου με το πέρασμα του χρόνου. Ένα δεύτερο πρόβλημα, είναι ο σχηματισμός κωκ, κυρίως όταν χρησιμοποιούνται ως καύσιμα διάφοροι υδρογονάνθρακες, γεγονός που εμποδίζει την απόδοση της ανόδου. Ωστόσο, πολύ λίγα εναλλακτικά υλικά έχουν προταθεί ως άνοδοι για τα H^+ -SOFCs. Σε κάποιες εργασίες, αναφέρεται η χρήση υδρογόνο-διαπερατών μεταλλικών μεμβρανών, ως ανοδικές δομές στήριξης για τα H^+ -SOFCs. Πιο συγκεκριμένα, η χρήση μιας μεμβράνης Pd , είχε ως αποτέλεσμα μια πυκνότητα ισχύος της τάξεως του 1.4 Wcm^{-2} στους $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, η οποία αποτελεί και τη μεγαλύτερη πυκνότητα ισχύος που έχει αναφερθεί μέχρι στιγμής για τα H^+ -SOFCs [141,142,161].

Ο Yamaguchi και οι συνεργάτες του [142], συνέκριναν τις απώλειες τάσης των SOFCs που έχουν ως βάση τους BCY ηλεκτρολύτες και χρησιμοποιώντας ως ανόδους Pd , Pd-Ag και πορώδες Ni . Η χρήση της μεμβράνης Pd-Ag , είχε ως αποτέλεσμα μεγαλύτερες απώλειες τάσης, πιθανώς λόγω της χαμηλής ροής των πρωτονίων μέσω της ανόδου. Στις κυψέλες οι οποίες βασίζονταν σε μεμβράνες Pd , η απόδοση ήταν καλύτερη, σε σύγκριση με τις κυψέλες που βασίζονταν στο πορώδες Ni , σε θερμοκρασίες πάνω από $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Για μια H^+ -SOFC κυψέλη καυσίμου που έχει ως βάση της το Ni , η ανοδική αντίδραση είναι η εξής:



ενώ σε μια H^+ -SOFC που έχει ως βάση της μια υδρογόνο - διαπερατή μεμβράνη, επειδή ακριβώς το υδρογόνο υπάρχει στη μεμβράνη στην ατομική του μορφή, η αναμενόμενη αντίδραση είναι η εξής:



Το γεγονός αυτό, μπορεί να δώσει μία απάντηση στο ερώτημα γιατί η ανοδική αντίδραση, για την περίπτωση της υδρογόνο - διαπερατής μεμβράνης γίνεται ταχύτερη σε υψηλότερες θερμοκρασίες [142].

Λαμβάνοντας, λοιπόν, υπόψη τη χρήση εναλλακτικών ανόδων, ο Hibino και οι συνεργάτες του [162], συνέκριναν τις μετρήσεις των υπερτάσεων διαφόρων μεταλλικών ανόδων, όπως είναι οι Fe, Pd, Ni, Cu, Ru και Pt, χρησιμοποιώντας ένα BCY ηλεκτρολύτη. Η χαμηλότερη υπέρταση, παρατηρήθηκε για την άνοδο Fe, της οποίας η απόδοση βελτιώθηκε περαιτέρω με εμποτισμό 3% κ.β. Pd στην επιφάνεια του FeO. Αυτή ακριβώς η μέθοδος, θα μπορούσε να αποτελέσει μια έγκυρη εναλλακτική λύση για τις ανόδους που βασίζονται στο Ni, με το πρόσθετο πλεονέκτημα της μείωσης του σχηματισμού κωκ, παρουσία καύσιμων υδρογονανθράκων [162].

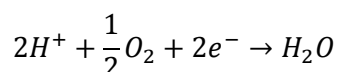
Επιπλέον, τα αποτελέσματα ορισμένων εργασιών, αναφέρουν ότι με την προσθήκη ενός HTPC σε μια κεραμική άνοδο που έχει ως βάση της έναν αγωγό ιόντων οξυγόνου, βελτιώθηκε η χημική σταθερότητα, ιδιαίτερα παρουσία υδρογονανθράκων. Για παράδειγμα ο Jin και οι συνεργάτες του [163], ανέφεραν ότι τα ανοδικά ηλεκτρόδια Ni-YSZ, στα οποία έχει εισαχθεί με διήθηση $SrZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ}$, το οποίο είναι μία ένωση που εμφανίζει πρωτονιακή αγωγιμότητα, έδειξαν χαμηλότερες υπερτάσεις και βελτιωμένη λειτουργική σταθερότητα, σε περιβάλλον ξηρού μεθανίου, σε σύγκριση με τις καθιερωμένες Ni-YSZ ανόδους.

Από την άλλη μεριά, θα πρέπει να αναφερθεί ότι η απευθείας τροφοδοσία των κυψελών καυσίμου τύπου SOFC με υδρογονάνθρακες, μπορεί να προκαλέσει τη δηλητηρίαση της ανόδου από το θείο, το οποίο αποτελεί ένα κύριο παράγοντα ακαθαρσίας των καυσίμων. Συγκεκριμένα, μία έρευνα πάνω στην ανοχή σε θείο των ανοδικών ηλεκτροδίων Ni-BCZY που πραγματοποιήθηκε από τον Fang και τους συνεργάτες του [164], αναφέρει ότι η ροή διείσδυσης του υδρογόνου μέσα από συμπαγείς μεμβράνες Ni-BCZY, μειώθηκε σημαντικά με ταυτόχρονη αύξηση της συγκέντρωσης του H_2S στο περιβάλλον αέριο, λόγω του σχηματισμού των ενώσεων BaS, CeO_2 , Ni_3S_2 και Ce_2O_2S , όπως έδειξε και η ανάλυση XRD.

Σε αντίθεση, σε μια πρόσφατη έρευνα, ο Yang ισχυρίζεται ότι το ανοδικό ηλεκτρόδιο Ni-BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} (BCZYb), επέδειξε εξαιρετική ανοχή απέναντι στο θείο, καθώς επίσης και στο CO₂ [165]. Η μόνη διαφορά ανάμεσα σε αυτές τις ανόδους και στις αντίστοιχες που μελετήθηκαν από τον Fang και τους συνεργάτες του [164], είναι η περιεκτικότητα του ενισχυτή: 10 mol% Y και 10 mol% Yb στην [165] και 20 mol% Y στην [164]. Από αυτό το δεδομένο, συνεπάγεται ότι η χημική σταθερότητα προέρχεται από την παρουσία του 10 mol% Yb. Προκειμένου να ερμηνεύσουν αυτά τα αποτελέσματα, ο Yang και οι συνεργάτες του [165], δήλωσαν ότι: “οι δύο ενισχυτές στη B θέση, λειτουργούν με έναν τρόπο συνεργατικό, με στόχο τη βελτίωση της ιοντικής αγωγιμότητας και της καταλυτικής ενεργότητας, για την αναμόρφωση ή την οξείδωση των υδρογονανθράκων, καθώς επίσης και για τη μετατροπή του H₂S σε SO₂”. Η άνοδος Ni-BCZYb, έδειξε, επίσης, μια εκπληκτική χημική σταθερότητα ως προς το CO₂. Τέλος, πρόσφατα αποτελέσματα, έδειξαν ότι το BCZY αποσυντίθεται έντονα, όταν εκτίθεται σε ατμόσφαιρα 3% CO₂ για 3 h, ενώ με την προσθήκη Yb βρέθηκε ότι ενισχύθηκε η σταθερότητα του BCZYb για 300 h στους 750 °C και σε ατμόσφαιρα H₂ που περιείχε 50 vol% CO₂ [164,165,166].

Καθοδικά υλικά για HTPC ηλεκτρολύτες

Ένα καλό υποψήφιο υλικό καθόδου, που θα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ηλεκτρολύτες πρωτονιακής αγωγιμότητας, θα πρέπει να παρουσιάζει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, μεγάλο μήκος τριεπιφάνειας (TPB) (ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη-αέριας φάσης), επαρκή πορώδη δομή για τη μεταφορά του αερίου, καλή χημική συμβατότητα με το στερεό ηλεκτρολύτη και επαρκή καταλυτική ενεργότητα για την ακόλουθη αντίδραση μεταφοράς φορτίου, η οποία λαμβάνει χώρα στην τριεπιφάνεια του καθοδικού ηλεκτροδίου:

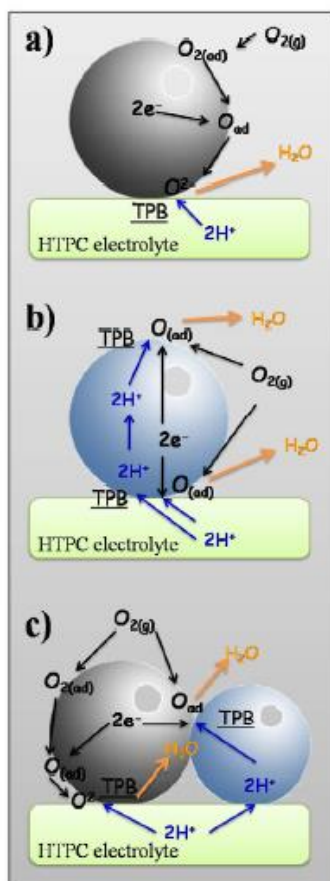


Το τελευταίο, αποτελεί και τη μοναδική ειδική απαίτηση για τα καθοδικά υλικά, τα οποία πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε ηλεκτρολύτες πρωτονιακής αγωγιμότητας, ενώ όλες οι υπόλοιπες απαιτήσεις, ισχύουν εξίσου και για τους στερεούς ηλεκτρολύτες αγωγούς ιόντων οξυγόνου [5]. Επιπλέον, για τους στερεούς ηλεκτρολύτες πρωτονιακής αγωγιμότητας, η απαίτηση για πορώδη μικροδομή στην κάθοδο, είναι πολύ αυστηρή ώστε να επιτρέπεται η εξάτμιση του νερού, εκτός και εάν το υλικό που θα χρησιμοποιηθεί στην κάθοδο παρουσιάζει και αυτό πρωτονιακή αγωγιμότητα [6].

Θεωρητικά, τα πλέον δυσμενή καθοδικά υλικά, είναι τα διάφορα μέταλλα ή οι μικτοί ηλεκτρονιοακοί /ιόντων οξυγόνου αγωγοί, διότι σε αυτές τις περιπτώσεις η καθοδική αντίδραση μπορεί να λάβει χώρα μόνο στη διεπιφάνεια μεταξύ καθόδου και στερεού ηλεκτρολύτη.

Στην Εικόνα 3.7, παρουσιάζονται οι πιθανές αντιδράσεις στην κάθοδο, όταν χρησιμοποιείται ως υλικό για την κάθοδο: ένα μέταλλο ή ένας O^{2-}/e^- μικτός αγωγός (α), ένας H^+/e^- μικτός αγωγός (β) και μια σύνθετη κάθοδος αποτελούμενη από μία φάση αγωγών πρωτονίων και από μια φάση O^{2-}/e^- μικτού αγωγού (γ). Ακόμη, στον Πίνακα 3.4, συνοψίζονται τα στοιχειώδη βήματα που εμπλέκονται στην καθοδική αντίδραση που λαμβάνει χώρα στη διεπιφάνεια με έναν ΗΤΡΚ ηλεκτρολύτη.

Στη συνέχεια, ακολουθεί η ανάλυση των τριών αυτών τύπων ηλεκτροδίων της καθόδου.



Εικόνα 3.7 Πιθανές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην κάθοδο με χρήση ενός μετάλλου ή ενός O^{2-}/e^- μικτού αγωγού (α), ενός H^+/e^- μικτού αγωγού (β), μιας σύνθετης καθόδου αποτελούμενης από μία φάση αγωγών πρωτονίων και από μία φάση O^{2-}/e^- μικτού αγωγού (γ) [6].

Πίνακα 3.4 Στοιχειώδη βήματα καθοδικής αντίδρασης σε μια πρωτονιακής αγωγιμότητας κυψέλη καυσίμου, H^+ -SOFC, που χρησιμοποιεί έναν ηλεκτρονιακό (α) ή έναν μικτό ιόντων οξυγόνου/ηλεκτρονιακό αγωγό (β) ως το υλικό της καθόδου [6].

Table 3.4 Elementary cathode reaction steps in a protonic SOFC using an electronic (a) or a mixed oxygen-ion/electronic (b) conductor as the cathode material.

Elementary reaction steps
(1) $O_{2(g)} \rightarrow O_{2(ad)} (a,b)$
(2) $O_{2(ad)} \rightarrow 2O_{(ad)} (a,b)$
(3) Surface diffusion (a,b) and bulk diffusion (b)
(4) $O_{(TPB)} + 2e^- \rightarrow O_{(TPB)}^{2-} (a,b)$
(5) $O_{(TPB)}^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O_{(TPB)} (a,b)$
(6) $H_2O_{(TPB)} \rightarrow H_2O_{(g)} (a,b)$

Τα διάφορα ευγενή μέταλλα, όπως είναι ο Pt, παρά την καλή καταλυτική τους ενεργότητα, παρουσιάζουν μεγάλες υπερτάσεις, όταν χρησιμοποιούνται με τους HTPCs ηλεκτρολύτες. Επιπλέον, είναι πολύ ακριβά, για χρήση σε πρακτικές εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Όσον αφορά τα ηλεκτρονιακής ή τα μικτής ιόντων οξυγόνου/ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας οξείδια, ο Iwahara και οι συνεργάτες του [8], ανέφεραν ότι ανάμεσα στα υλικά $Ca_{0.85}Ce_{0.15}MnO_{3-\delta}$, $La_{0.6}Ba_{0.4}MnO_{3-\delta}$ και $La_{0.6}Ba_{0.6}CoO_{3-\delta}$, το τελευταίο παρουσίασε την καλύτερη απόδοση σε κυψέλη πρωτονιακής αγωγιμότητας τύπου SOFC, χωρίς όμως κάποια σημαντική βελτίωση, σε σύγκριση με το Pt. Ο Hibino και οι συνεργάτες του [162], διερεύνησαν συστηματικά την υπέρταση της καθόδου αρκετών περοβσκιτικών υλικών που τοποθετήθηκαν πάνω σε ένα BCY ηλεκτρολύτη και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι την καλύτερη απόδοση κατέδειξε το $Ba_{0.5}Pr_{0.5}CoO_{3-\delta}$, σε σύγκριση με τα $Ba_{0.5}La_{0.5}CoO_{3-\delta}$, $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$, $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ και το Pt. Ο Yamaura και οι συνεργάτες του [168], μελέτησαν την υπέρταση του ενισχυμένου με στρόντιο περοβσκιτή Λανθανίου - Σιδήρου ($La_{0.7}Sr_{0.3}MO_{3-\delta}$, όπου $M = Fe, Mn$ και Co) και διαπίστωσαν ότι τη χαμηλότερη υπέρταση την σημείωσε το $La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3-\delta}$. Ωστόσο, επειδή η μικροδομή της καθόδου επηρεάζει έντονα την απόδοσή της, αφού καθορίζει την επέκταση της ηλεκτροχημικά ενεργής ζώνης της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου, δεν είναι δυνατή η σύγκριση διαφορετικών καθοδικών υλικών, εκτός και εάν η μικροδομή τους έχει περιγραφεί με ακρίβεια, κάτι το οποίο δεν έχει πραγματοποιηθεί στις δημοσιευμένες εργασίες που αναφέρθηκαν παραπάνω. Επιπλέον, όπως προαναφέρθηκε και για την περίπτωση της ανόδου, οι χημικές αντιδράσεις με τον ηλεκτρολύτη είναι δυνατό να μειώσουν έντονα την απόδοση των ηλεκτροδίων, παρεμποδίζοντας έτσι τη μεταφορά των ιόντων στη διεπιφάνεια μεταξύ καθόδου/ηλεκτρολύτη. Για παράδειγμα ο Yamaura και οι συνεργάτες του [168], μελέτησαν τη χημική αντίδραση ανάμεσα στον $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\delta}$ (SCYb) ηλεκτρολύτη και στην $La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3-\delta}$ κάθοδο, κατά τη θέρμανση στους 1000 °C. Μειώνοντας τη θερμοκρασία

της θερμικής επεξεργασίας, βρήκαν ότι μπορεί να αποφευχθεί ο σχηματισμός των δευτερευουσών φάσεων και να μειωθεί η εκτράχυνση της καθόδου. Συνήθως όμως, κάτι τέτοιο, οδηγεί σε περιορισμένη πρόσφυση της καθόδου στην επιφάνεια του στερεού ηλεκτρολύτη. Ο σχηματισμός δευτερευουσών φάσεων ανάμεσα στον SCYb ηλεκτρολύτη και σε μια άλλη κάθοδο, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF), μετά από θερμική επεξεργασία στους 1100 °C, έχει επίσης διερευνηθεί από τον Fabri και τους συνεργάτες του [169]. Αντιθέτως, δεν παρατηρήθηκε καμία χημική αντίδραση ανάμεσα στον $\text{BaCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ηλεκτρολύτη και στην LSCF κάθοδο, μετά από την ίδια θερμική κατεργασία. Για το λόγο αυτό, οι HTPCs ηλεκτρολύτες που έχουν ως βάση τους το Ba, φαίνεται να έχουν καλύτερη χημική συμβατότητα με τις καθόδους που έχουν ως βάση τους το λανθάνιο, από ότι οι HTPC ηλεκτρολύτες που έχουν ως βάση το Sr. Για παράδειγμα, ο BZY, αντιδρά εξίσου έντονα με την LaCoO_3 κάθοδο, ενώ παρατηρήθηκε μόνο περιορισμένη αντίδραση με την LaFeO_3 και την La_2NiO_4 , γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μικρών ποσοτήτων της φάσης $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Ο σχηματισμός της φάσης $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, παρατηρήθηκε, επίσης, ανάμεσα στην YSZ και σε καθόδους που είχαν ως βάση τους το λανθάνιο, έχοντας ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση της απόδοσης της κυψέλης καυσίμου, λόγω της χαμηλής αγωγιμότητας των ιόντων οξυγόνου αυτής της ένωσης. Επιπλέον, επειδή ακριβώς η ένωση $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ έχει επίσης χαμηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα (περίπου δύο τάξεις μεγέθους χαμηλότερη από την αντίστοιχη του BaCeO_3 στους 400 °C), ο σχηματισμός της στη διεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, αναμένεται επίσης να μειώσει την απόδοση των αντίστοιχων H^+ -SOFCs [8,34,69,162,167-171].

Η διάχυση των κατιόντων από την κάθοδο προς τον ηλεκτρολύτη, παρατηρήθηκε εκτενώς από τον και τους συνεργάτες του [172], ανάμεσα στην $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, η οποία είναι μια κάθοδος υψηλής απόδοσης για κυψέλες καυσίμου αγωγών ιόντων οξυγόνου, και έναν BCY ηλεκτρολύτη. Πιο συγκεκριμένα, οι παραπάνω ερευνητές, διαπίστωσαν τη διάχυση του βαρίου από τον BCY ηλεκτρολύτη στην BCSF κάθοδο, μετά από θερμική επεξεργασία στους 900 °C. Αυτό που παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον, είναι ότι βρήκαν ότι η αλλαγή που επήλθε στην περιεκτικότητα του Ba, δεν επηρέασε σημαντικά την ωμική αντίσταση του ηλεκτροδίου. Ωστόσο όμως, η έλλειψη Ba από τον ηλεκτρολύτη, προκάλεσε μια αύξηση στην ωμική αντίσταση του BCY και οδήγησε σε μια παρεμπόδιση (μπλοκάρισμα) της μεταφοράς των πρωτονίων στη διεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη. Παρόμοια διάχυση κατιόντων αναφέρθηκε σε μια πρόσφατη εργασία του Li και των συνεργατών του [173] ανάμεσα στον BCZY ηλεκτρολύτη και την $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, μια διπλού στρώματος περοβσκιτική κάθοδο με υψηλή διάχυση οξυγόνου και υψηλούς επιφανειακούς συντελεστές εναλλαγής οξυγόνου. Μετά την ταυτόχρονη θερμική επεξεργασία των BCZY και PBC έως τη θερμοκρασία των 1000 °C, δεν παρουσιάστηκαν άλλες

φάσεις στις αναλύσεις XRD. Οι αλλαγές όμως στις θέσεις των κορυφών, υποδεικνύουν αλλαγή στη σύνθεση. Οι συγγραφείς, ερμήνευσαν αυτά τα αποτελέσματα, μέσω της διάχυσης του κοβαλτίου από την PBC κάθοδο προς τον BCZY ηλεκτρολύτη, συνοδευόμενη από την ενσωμάτωση του Y^{3+} εντός της θέσης του Pr στο PBC. Τα αποτελέσματα του ενισχυμένου BCZY ηλεκτρολύτη, έδειξαν μικρότερη αγωγιμότητα, ενώ η ενσωμάτωση του Y εντός της δομής του PBC, μείωσε την ASR της καθόδου, λόγω της ταχύτερης διεργασίας της μεταφοράς φορτίου [151,172,173].

Αρκετές διαφορετικές διπλού στρώματος περοβσκιτικές κάθοδοι χρησιμοποιήθηκαν επίσης πρόσφατα για εφαρμογές σε H^+ -SOFCs. Δυστυχώς όμως, οι περισσότερες σχετικές εργασίες, δεν αναφέρουν τη χημική συμβατότητα και τις μετρήσεις της ASR. Απλώς επιτρέπουν μια σύγκριση της παραγόμενης πυκνότητας ισχύος στους H^+ -SOFCs που έχουν ως βάση τους έναν BCZY ηλεκτρολύτη, χρησιμοποιώντας διαφορετικές καθόδους διπλού περοβσκίτη. Η καλύτερη απόδοση, ελήφθη για την $SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$ κάθοδο (245 mWcm^{-2} στους $600\text{ }^{\circ}\text{C}$) [145].

Επιπροσθέτως, αξίζει να σημειωθεί ότι διάφορα καθοδικά υλικά χωρίς κοβάλτιο ($BaCe_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ και $BaCe_{0.5}Bi_{0.5}O_{3-\delta}$), έχουν αναπτυχθεί για H^+ -SOFCs, αλλά με χαμηλά, ωστόσο, αποτελέσματα παραγόμενης πυκνότητας ισχύος (192 και 125 mWcm^{-2} στους $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, αντίστοιχα) [147,151].

Θεωρητικά, το πλέον επιθυμητό υλικό καθόδου για χρήση σε H^+ -SOFCs, θα πρέπει να παρουσιάζει μικτή ηλεκτρονιακή και πρωτονιακή αγωγιμότητα, ώστε να επεκτείνεται η ηλεκτροχημικά ενεργή τριεπιφάνεια από τη διεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτροδίου/ηλεκτρολύτη, σε ολόκληρη την κύρια μάζα της καθόδου. Συνολικά, υπάρχουν δυο τρόποι για την ταυτόχρονη επίτευξη υψηλής ηλεκτρονιακής και πρωτονιακής αγωγιμότητας. Ο ένας, είναι η τροποποίηση του αγωγού πρωτονίων, μέσω της εισαγωγής ενός πολυσθενούς στοιχείου εντός της δομής του και ο άλλος είναι η παρασκευή ενός σύνθετου ηλεκτροδίου το οποίο θα αποτελείται από μια φάση με πρωτονιακή αγωγιμότητα και από μία ακόμη με ηλεκτρονιακή ή μικτή ηλεκτρονιακή/ιόντων οξυγόνου αγωγιμότητα. Για την περίπτωση των μικτών πρωτονιακών/ηλεκτρονιακών αγωγών, τα ιόντα H^+ , θα πρέπει να μεταφέρονται από τον ηλεκτρολύτη προς το ηλεκτρόδιο και θα πρέπει να μπορούν να μετακινηθούν ταχύτατα μέσα από την κύρια μάζα του ηλεκτροδίου, αντιδρώντας με το O_2 της περιβάλλουσας ατμόσφαιρας (όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.7 (b)). Για τις σύνθετες καθόδους, τα βήματα της αντίδρασης, είναι τα ίδια με αυτά που αναφέρθηκαν στον Πίνακα 3.4, με την διαφορά ότι το TPB εκτείνεται σε ολόκληρη την κάθοδο (όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.7 (c)) [6].

Ο Fabri και οι συνεργάτες του [63], προσπάθησαν να αυξήσουν την αγωγιμότητα τύπου p του πρωτονιακού αγωγού που είχε ως βάση του τον περοβσκίτη Βαρίου - Δημητρίου, μέσω της χρήσης πολυσθενών ενισχυτών, όπως είναι τα Sm, Eu και Yb. Το $\text{BaCe}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCYb), αναγνωρίστηκε ως ένας πολλά υποσχόμενος μικτός πρωτονιακός/οπών ηλεκτρονίων αγωγός, κάτω από ξηρή, υψηλής μερικής πίεσης οξυγόνου (p_{O_2}), ατμόσφαιρα. Ωστόσο, η αγωγιμότητα των οπών ηλεκτρονίων, μειώθηκε από την εισαγωγή των υδρατμών στην ατμόσφαιρα, που αντιστοιχεί στις συνθήκες λειτουργίας της καθόδου σε ένα H^+ -SOFC. Ως αποτέλεσμα της ανεπαρκούς ηλεκτρονιακής αγωγιμότητας σε υγρές συνθήκες, η ASR αυτής της καθόδου, ήταν εξαιρετικά μεγάλη. Ο Mukundan και οι συνεργάτες του [174], προσπάθησαν επίσης να αναπτύξουν ένα μικτό πρωτονιακό/οπών ηλεκτρονίων αγωγό με την εξής σύνθεση $\text{BaCe}_{0.8-y}\text{Pr}_y\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Η χαμηλότερη υπέρταση, μετρήθηκε για τη σύνθετη ένωση $\text{BaPr}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, η οποία αργότερα μελετήθηκε με λεπτομέρεια, από τον Margaso και τους συνεργάτες του [175]. Αυτό το σύνθετο υλικό, παρουσίασε κυρίως αγωγιμότητα τύπου p , με μια πολύ μικρή πρωτονιακή αγωγιμότητα, ακόμα και σε υγρή ατμόσφαιρα. Για αυτό το λόγο, έως τώρα, η υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα στα περοβσκιτικού τύπου υλικά, φαίνεται να αποτρέπει μια ταυτόχρονη υψηλή ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Προκειμένου να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα, τα τελευταία χρόνια αναπτύχθηκαν αρκετές σύνθετες κάθοδοι [63,174,175].

Σύνθετες κάθοδοι κατασκευασμένες από $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SSC) και $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BCS), ερευνήθηκαν πρόσφατα. Η βελτιστοποίηση της σύνθεσης της καθόδου (60% κ.β. από SSC) και της διεργασίας κατασκευής (πύρωση στους 1050°C), είχε ως αποτέλεσμα μια ASR της τάξεως των $0.21 \Omega \text{ cm}^2$ στους 700°C . Μια ελαφρώς χαμηλότερη τιμή ASR ($0.14 \Omega \text{ cm}^2$ στους 700°C), παρατηρήθηκε για τη σύνθετη κάθοδο κατασκευασμένη από LSCF και BCYb, αναμεμιγμένων σε αναλογία βάρους 1:1. Και οι δύο SSC-BCS και LSCF-BCYb σύνθετες κάθοδοι, έχουν χαρακτηριστεί με τη μέθοδο της ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπεδής σύνθετης αντίστασης (EIS). Πιο συγκεκριμένα, οι ASR μετρήσεις, πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές μερικές πιέσεις του οξυγόνου, επιτρέποντας έτσι τη συσχέτιση κάθε ημικυκλίου του κάθε διαγράμματος εμπεδής σύνθετης αντίστασης, με μια συγκεκριμένη διεργασία που λαμβάνει χώρα στο ηλεκτρόδιο. Τα αποτελέσματα, έδειξαν ότι ενώ για την SSC-BCS μπορούσε να παρατηρηθεί μόνο ένα ημικύκλιο στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων, για την LSCF-BCYb, εμφανίστηκαν δύο ημικύκλια, κάτω από παρόμοιες πειραματικές συνθήκες (ενδιάμεσες θερμοκρασίες, υγρή ατμόσφαιρα αέρα). Και στις δυο περιπτώσεις, το βήμα που καθορίζει το ρυθμό της αντίδρασης, σχετίστηκε με τη διασπαστική ρόφηση του οξυγόνου [169,176,177].

Άλλα σύνθετα καθοδικά υλικά έχουν απλώς ελεγχθεί σε H^+ -SOFCs. Αυτά είναι: το $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ αναμεμειγμένο με BCZY σε αναλογία βάρους 3:2, το $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Zn_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ αναμεμειγμένο με $Ba_{0.5}Ce_{0.5}Zr_{0.3}T_{0.16}Zn_{0.04}O_{3-\delta}$ και το SSC αναμεμειγμένο με BZCY σε αναλογία βάρους 3:2. Η κυψέλη στην οποία χρησιμοποιήθηκε η τελευταία κάθοδος, παρουσίασε τη μεγαλύτερη παραγόμενη πυκνότητα ισχύος, ανάμεσα στις ανοδικά υποστηριζόμενες H^+ -SOFCs. Οι άμεσα σχετιζόμενοι ερευνητές, πρότειναν ότι ο σχηματισμός των δευτερευουσών φάσεων, ανάμεσα στο SSC και στο BCZY (δηλαδή το $BaCoO_3$ και $Sm_2Zr_2O_7$), είναι ευεργετικές για την αναγωγή του οξυγόνου, διότι και οι δυο φάσεις είναι μικτοί ηλεκτρονικοί/ιοντικοί αγωγοί. Ωστόσο ο Ishihara και οι συνεργάτες του [179], ανέφεραν ότι μόνο το $BaCoO_3$ παρουσιάζει χαμηλή καθοδική υπέρταση, όταν το Ba υποκαθίσταται, σε μεγάλο βαθμό, από το La (μεταξύ 30 και 50 mol%). Επιπλέον, παρ' όλο που τα μίγματα που έχουν ως βάση τους το $Sm_2Zr_2O_7$ είναι πρωτονιακοί αγωγοί, η αγωγιμότητά τους είναι περίπου δυο τάξεις μεγέθους μικρότερη από αυτή του BZCY. Επομένως, για το λόγο αυτό, αναμένεται ότι ο σχηματισμός του $Sm_2Zr_2O_7$, θα μείωνε την απόδοση της κυψέλης καυσίμου [85,146,150,178-180].

Όλα τα παραπάνω αποτελέσματα, υποδεικνύουν ότι οι χημικές αντιδράσεις, τα χαρακτηριστικά της μικροδομής και η EIS ανάλυση σε διαφορετικές ατμόσφαιρες, είναι ουσιαστικά για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης των υλικών της καθόδου που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν σε H^+ -SOFCs και ως εκ τούτου, ένας πλήρης χαρακτηρισμός, προς αυτήν την κατεύθυνση, είναι κρίσιμος για την ορθολογική βελτίωση της απόδοσης των κυψελών καυσίμου H^+ -SOFCs [6].

Τελικά συμπεράσματα

Οι HTPCs παρουσιάζονται ως πολλά υποσχόμενοι για την εφαρμογή τους σε IT-SOFCs. Ωστόσο, η πρακτική χρήση τους δεν έχει ακόμα πλήρως πραγματοποιηθεί, λόγω αρκετών μειονεκτημάτων, στα οποία συμπεριλαμβάνονται τα πολύ μεγάλα υπερδυναμικά των ηλεκτροδίων τα οποία συνήθως παρατηρούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες, ιδιαίτερα στην πλευρά της καθόδου. Επειδή οι HTPCs είναι εξαιρετικά υποσχόμενοι για λειτουργία κάτω από τους 600 °C, η εύρεση κατάλληλων υλικών για τα ηλεκτρόδια, γίνεται ιδιαίτερα κρίσιμη για τη διευκόλυνση της ευρείας χρήσης των φορητών SOFCs. Ωστόσο μια συστηματική προσέγγιση που θα αποσαφηνίζει τις επιδράσεις της χημικής σύνθεσης και μικροδομής πάνω στις ηλεκτροχημικές ιδιότητες των ηλεκτροδίων, που χρησιμοποιούνται σε HTPC ηλεκτρολύτες, έχει συχνά παραγκωνιστεί μέχρι στιγμής, ευνοώντας μια πιο εμπειρική προσέγγιση δοκιμής και λάθους κατά την διάρκεια των τεστ των κυψελών καυσίμου, όπως αυτή αποδεικνύεται από την βιβλιογραφική επισκόπηση των τελευταίων ετών. Θα χρειαστεί μια πιο θεμελιώδης προσέγγιση για την επιτυχή παροχή νέων υλικών ηλεκτροδίων για χρήση στα H^+ -SOFCs [6].

3.6 Παρούσα απόδοση και μελλοντικές κατευθύνσεις των H^+ -SOFCs

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα, η καλύτερη απόδοση μιας κυψέλης καυσίμου που έχει ως βάση της ένα HTPC ηλεκτρολύτη, διερευνήθηκε από τον Ito και τους συνεργάτες του [141]. Συγκεκριμένα, οι πυκνότητες ισχύος που επετεύχθησαν, ήταν της τάξεως των 1.4 και 0.9 Wcm^{-2} , στους 600 και 400 °C, αντίστοιχα, εναποθέτοντας, μέσω της μεθόδου PLD, ένα λεπτό υμένιο BCY πάχους 0.7 μm πάνω σε μια ανοδική μεμβράνη Pd πάχους 40 μm . Αυτές οι μεγάλες πυκνότητες ισχύος, είναι πιθανόν να προέκυψαν από τη χρήση της μεμβράνης Pd, μέσω της οποίας το υδρογόνο μπορεί να διαχυθεί στην ατομική του μορφή, παρά το γεγονός ότι η θερμομηχανική σταθερότητα ενός τέτοιου κεραμομεταλλικού συστήματος, μπορεί να είναι αμφισβητήσιμη για πρακτική χρήση. Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο PLD, αναπτύχθηκαν λεπτά υμένια BCY πάνω σε συμπαγείς ανόδους NiO-BCY, τα οποία, στη συνέχεια, ανήχθησαν, προκειμένου να ληφθεί ένα πορώδες υπόστρωμα. Ωστόσο, σε αντίθεση με την προηγούμενη περίπτωση, ελήφθησαν πολύ χαμηλές τιμές παραγόμενης πυκνότητας, λόγω των μεγάλων ωμικών απωλειών. Ακόμη, χρησιμοποιώντας BCY ως μια λεπτή μεμβράνη ηλεκτρολύτη, ο Balachandran και οι συνεργάτες του [144], κατέγραψαν μεγάλες πυκνότητες ισχύος, οι οποίες έφτασαν περίπου τα 1.5 Wcm^{-2} , στους 800 °C [141,144,180].

Σύμφωνα με τα έως τώρα δεδομένα, ο πλέον “διάσημος” στερεός ηλεκτρολύτης για χρήση σε H^+ -SOFCs είναι, αναμφισβήτητα, ο BCZY, ο οποίος, όπως έχει υποστηριχθεί από διάφορες ερευνητικές ομάδες, παρουσιάζει υψηλή αγωγιμότητα και καλή χημική σταθερότητα για εφαρμογές σε κυψέλες καυσίμου, παρ’ όλο που οι τελευταίες έρευνες έδειξαν ότι αυτή η ένωση είναι σχετικά ασταθής παρουσία CO_2 . Στις εν λόγω έρευνες, υμένια από BCZY με εύρος πάχους από 10 έως 65 μm , εναποτέθηκαν πάνω σε μια υποστηριγμένη άνοδο NiO-BCZY, μέσω τεχνικών εναπόθεσης που προαναφέρθηκαν (co-pressing, drop-coating, screen-printing, spray-coating) και σε μερικές περιπτώσεις προσθέτοντας στη σκόνη επιπλέον ένα πρόσθετο για το σχηματισμό πόρων, προκειμένου να επιτευχθεί μια καλύτερη πορώδης δομή για την άνοδο. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι, η μεγαλύτερη πυκνότητα ισχύος προέκυψε για μια κυψέλη η οποία κατασκευάστηκε με την πιο λεπτή BCZY μεμβράνη. Πιο συγκεκριμένα, η καλύτερη απόδοση επετεύχθη με χρήση μιας μεμβράνης BCZY πάχους 65 μm κατασκευασμένης με τη μέθοδο co-pressing, τη χρήση μιας SSC-BCZY σύνθετης καθόδου και μιας NiO-BZCY ανόδου με τις δύο φάσεις σε αναλογία βάρους 1:1.92 και ρυζάλευρο ως πρόσθετο σχηματισμού πόρων. Η χειρότερη απόδοση, αναφέρθηκε για μια κυψέλη SOFC που είχε ως βάση της ένα BCZY ηλεκτρολύτη, χρησιμοποιώντας μια μεμβράνη BCZY πάχους 25 μm κατασκευασμένη με τη μέθοδο co-pressing, μια $BaCe_{0.5}Bi_{0.5}O_{3-\delta}$ κάθοδο και μια NiO-BCZY άνοδο με τις δύο φάσεις σε αναλογία βάρους 3:2 και την προσθήκη 20% κ.β. από καλαμποκάλευρο. Από τη σύγκριση των

δύο τελευταίων αποτελεσμάτων, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η κάθοδος διαδραματίζει ένα κρίσιμο ρόλο στη βελτίωση της απόδοσης των H^+ -SOFCs. Ως εκ τούτου, μαζί με την ανάπτυξη περισσότερων και καλύτερων ηλεκτρολυτών για τα SOFCs, μελλοντικά, θα πρέπει να πραγματοποιηθεί μια βαθύτερη έρευνα στα υλικά της καθόδου, με σκοπό την περαιτέρω ενίσχυση της απόδοσης των H^+ -SOFCs, η οποία είναι ακόμη αρκετά χαμηλή, σε σύγκριση με τα SOFCs που βασίζονται σε ηλεκτρολύτες αγωγούς ιόντων οξυγόνου [69,85,145,150,155,166,174,177,181].

Βιβλιογραφία

- [1] K.Zheng, M. Ni, Q. Sun, “Li Shen, Mathematical Analysis of SOFC based on co-ionic conducting electrolyte”, 2013.
- [2] Brett D J L, Atkinson A, Brandon N P and Skinner S J 2008 *Chem. Soc. Rev.* 37 1568
- [3] Singhal S C and Kendall K 2003 “*High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*” (Oxford: Elsevier)
- [4] Peng R, Wu T., Liu W., Liu X. and Meng G., “Cathode Processes and Materials for Solid Oxide Fuel Cells With Proton Conductors as Electrolytes”, *Journal of Materials Chemistry*, DOI:10.1039/c0jm00350f, 2010.
- [5] Fabri E., Pergolesi D. and Traversa E., “Materials Challenges Toward Proton-Conducting Oxide Fuel Cells: A Critical Review”, *Chemical Society Reviews*, DOI: 10.1039/b902343g, 2009.
- [6] Fabri E., Pergolesi D. and Traversa E., “Electrode Materials: a Challenge for the Exploitation of Protonic Solid Oxide Fuel Cells”, *Science and Technology of Advanced Materials*, 2010
- [7] H. Uchida, N. Maeda and H. Iwahara, *Solid State Ionics*, 1983, 11, 117–124.
- [8] H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino and H. Ushida, *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, 140, 1687–1691.
- [9] N. Bonanos, K. S. Knight and B. Ellis, *Solid State Ionics*, 1995, 79, 161–170.
- [10] Wu, R. A. Davis, M. S. Islam and S. M. Haile, *Chemistry of Materials*, 2005, 17, 846–851.
- [11] R. V. Kumar, *Journal of Alloys Compounds*, 2006, 408–412, 463–467.
- [12] S. M. Haile, G. Staneff and K. H. Ryu, *Journal of Materials Science*, 2001, 36, 1149–1160.
- [13] J. Wu, L. P. Li, W. T. P. Espinosa and S. M. Haile, *Journal of Materials Research*, 2004, 19, 2366–2376.
- [14] R. A. Davies, M. S. Islam and J. D. Gale, *Solid State Ionics*, 1999, 126, 323–335.
- [15] R. Glockner, M. S. Islam and T. Norby, *Solid State Ionics*, 1999, 122, 145–156.

- [16] M. T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani and P. Nanni, *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, 84, 376–384.
- [17] D. Makovec, Z. Samardzija and D. Kolar, *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 80, 3145–3150.
- [18] H. Iwahara, T. Yajima and H. Ushida, *Solid State Ionics*, 1994, 70–71, 267–271.
- [19] A. F. Sammells, R. L. Cook, J. H. Wright, J. J. Osborne and R. C. MacDuff, *Solid State Ionics*, 1992, 52, 111–123
- [20] F. Genet, S. Loridant, C. Ritter and G. Lucazeau, *Journal of Physics and Chemistry on Solids*, 1999, 60, 2009–2021.
- [21] K. S. Knight, *Solid State Ionics*, 1994, 74, 109–117.
- [22] K. S. Knight, *Solid State Ionics*, 2001, 145, 275–294.
- [23] E. A. Wood, *Acta Crystallographica*, 1951, 4, 353–362.
- [24] A. J. Smith and A. J. E. Welech, *Acta Crystallographica*, 1960, 13, 653–656.
- [25] V. Longo, F. Ricciardiello and D. Minichelli, *Journal of Materials Science*, 1981, 16, 3503–3505.
- [26] K. S. Knight and N. Bonanos, *Material Research Bulletin*, 1995, 30, 347–356.
- [27] K. S. Knight, M. Soar and N. Bonanos, *Journal of Materials Chemistry*, 1992, 2, 709–712.
- [28] K. S. Knight and N. Bonanos, *Journal of Materials Chemistry*, 1994, 4, 899–901.
- [29] T. Scherban, R. Villeneuve, L. Albello and G. Lucazeau, *Solid State Ionics*, 1993, 61, 93–98
- [30] K. Takeuchi, C. K. Loong, J. W. Richardson, J. Guan, S. E. Dorris and U. Balachandran, *Solid State Ionics*, 2000, 138, 63–77.
- [31] F. Giannici, A. Longo, K. D. Kreuer, A. Balerna and A. Martorana, *Solid State Ionics*, 2010, 181, 122.
- [32] J. Ranlov, B. Lebech and K. Nielsen, *Journal of Materials Chemistry*, 1995, 5, 743.
- [33] J. Ranlov and K. Nielsen, *Journal of Materials Chemistry*, 1994, 4, 867–868.
- [34] K. D. Kreuer, *Annual Review of Materials Research*, 2003, 33, 333–359
- [35] W. Munch, K. D. Kreuer, S. Adams, G. Eifert and J. Maier, *Phase Transitions*, 1999, 68, 567–586
- [36] A. K. Azad, C. Savaniu, S. Tao, S. Duval, P. Holtappels, R. M. Ibberson and J. T. S. Irvine, *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18, 3414–3418.
- [37] T. Omata, M. Takagi and S. Otsuka-Yao-Matsuo, *Solid State Ionics*, 2004, 168, 99–100.
- [38] Y. Yamazaki, P. Babilo and S. M. Haile, , *Chemistry of Matererials*, 2008, 20, 6352–6357.
- [39] K. D. Kreuer, St. Adams, W. Munch, A. Fuchs, U. Klock and J. Maier, *Solid State Ionics*, 2001, 145, 295–306.
- [40] A. Manthiram, J. F. Kuo and J. B. Goodenough, *Solid State Ionics*, 1993, 62, 225–234.

- [41] I. Ahmed, S. G. Eriksson, E. Ahleberg, C. S. Knee, P. Berastegui, L. G. Johansson, H. Rundlof, M. Karlsson, A. Matic, L. Borjesson and D. Engberg, ***Solid State Ionics***, 2006, 177, 1395–1403.
- [42] M. Karlsson, A. Matic, C. S. Knee, I. Ahamed, S. G. Eriksson and L. Borjesson, ***Chemistry of Materials***, 2008, 20, 3480–3486.
- [43] A. S. Nowick and Y. Du, ***Solid State Ionics***, 1995, 77, 137–146.
- [44] N. Bonanos, ***Solid State Ionics***, 2001, 145, 265–274.
- [45] B. C. H. Steele and A. Heinzel, ***Nature***, 2001, 414, 345–352.
- [46] A. B. Stambouli and E. Traversa, ***Renewable Sustainable Energy Reviews***, 2002, 6, 433–455.
- [47] T. Norby, ***Solid State Ionics***, 1990, 40–41, 857–862.
- [48] K. D. Kreuer, ***Solid State Ionics***, 1999, 125, 285–302.
- [49] T. Norby, M. Wideroe, R. Glockner and Y. Larring, ***Dalton Transactions***, 2004, 3012–3018.
- [50] J. Muller, K. D. Kreuer, J. Maier, S. Matsuo and M. Ishigame, ***Solid State Ionics***, 1997, 97, 421–427
- [51] K. D. Kreuer, ***Solid State Ionics***, 2000, 136–137, 149–160.
- [52] M. Pionke, T. Mono, W. Schweika, T. Springer and T. Schober, ***Solid State Ionics***, 1997, 97, 497–504.
- [53] K. D. Kreuer, A. Fuchs and J. Maier, ***Solid State Ionics***, 1995, 77, 157–162.
- [54] W. Munch, G. Seifert, K. D. Kreuer and J. Maier, ***Solid State Ionics***, 1997, 97, 39–44.
- [55] W. Munch, G. Seifert, K. D. Kreuer and J. Maier, ***Solid State Ionics***, 1996, 86–88, 647–652.
- [56] K. D. Kreuer, ***Solid State Ionics***, 1997, 97, 1–15.
- [57] D. A. Stevenson, N. Jiang, R. M. Buchanan and F. E. G. Henn, ***Solid State Ionics***, 1993, 62, 279–285
- [58] N. Bonanos, B. Ellis and M. N. Mahmood, ***Solid State Ionics***, 1991, 44, 305–311.
- [59] N. Bonanos, ***Solid State Ionics***, 1992, 53–56, 967–974.
- [60] V. V. Kharton, I. P. Marozau, G. C. Mather, E. N. Naumovich and J. R. Frade, ***Electrochimica Acta***, 2006, 51, 6389–6399.
- [61] P. Pasierb, M. Wierzbicka, S. Komornicki and M. Rekas, ***Journal of Power Sources***, 2007, 173, 681–687.
- [62] T. Schober, W. Schilling and H. Wenzl, ***Solid State Ionics***, 1996, 86–88, 653–658.
- [63] E. Fabbri, T. Oh, S. Licoccia, E. Traversa and E. D. Wachsman, ***Journal of the Electrochemical Society***, 2009, 156, B38–B45.
- [64] S. J. Song, E. D. Wachsman, S. E. Dorris and U. Balachandran, ***Journal of the Electrochemical Society***, 2003, 150, A790–A795.

- [65] S. J. Song and H. S. Park, *Journal of Materials Science*, 2007, 42, 6177–6182.
- [66] S. J. Song, E. D. Wachsman, S. E. Dorris and U. Balachandran, *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150, A1484–A1490.
- [67] T. Norby, *Solid State Ionics*, 1999, 125, 1–11.
- [68] G. Bohn and T. Schober, *Journal of The American Ceramic Society*, 2004, 83, 768–72.
- [69] E. Fabbri, A. D’Epifanio, E. Di Bartolomeo, S. Licoccia and E. Traversa, *Solid State Ionics*, 2008, 179, 558–564.
- [70] K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura and H. Iwahara, *Solid State Ionics*, 2000, 138, 91–98.
- [71] G. Ma, T. Shimura and H. Iwahara, *Solid State Ionics*, 1998, 110, 103–110
- [72] M. Oishi, S. Akoshima, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki and T. Kawada, *Solid State Ionics*, 2008, 179, 2240–2247.
- [73] T. Hibino, A. Hashimoto, M. Suzuki and M. Sano, *the Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105, 11399–11401.
- [74] J. Melnik, J. Luo, K. T. Chuang and A. R. Sanger, *the Open Energy and Fuels Journal*, 2008, 1, 7–10.
- [75] H. Matsumoto, Y. Kawasaki, N. Ito, M. Enoki and T. Ishihara, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2007, 10, B77–B80.
- [76] J. Guan, S. E. Dorris, U. Balachandran and M. Liu, *Solid State Ionics*, 1998, 110, 303–310.
- [77] N. Zakowsky, S. Williamson and J. T. S. Irvine, *Solid State Ionics*, 2005, 176, 3019–3026.
- [78] F. Chen, O. T. Sorensen, G. Meng and D. Peng, *Journal of Materials Chemistry*, 1997, 7, 481–485.
- [79] A. D’Epifanio, E. Fabbri, E. Di Bartolomeo, S. Licoccia and E. Traversa, *Fuel Cells*, 2008, 8, 69–76.
- [80] F. M. M. Snijkers, A. Buekenhoudt, J. Coymans and J. J. Luyten, *Scripta Materialia*, 2004, 50, 655–659.
- [81] M. J. Scholten, J. Schoonman, J. C. Miltenburg and H. A. Oonk, *Solid State Ionics*, 1993, 61, 83.
- [82] N. Taniguchi, C. Nishimura and J. Kato, *Solid State Ionics*, 2001, 145, 349–355.
- [83] F. Iguchi, T. Yamada, N. Sata, T. Tsurui and H. Yugami, *Solid State Ionics*, 2006, 177, 2381–2384
- [84] K. H. Ryu and S. M. Haile, *Solid State Ionics*, 1999, 125, 355–367.
- [85] C. Zuo, S. Zha, M. Liu, M. Hatano and M. Uchiyama, *Advanced Materials*, 2006, 18, 3318–3320.
- [86] Z. Zhong, *Solid State Ionics*, 2007, 178, 213–220.
- [87] A. K. Azad and J. T. S. Irvine, *Solid State Ionics*, 2007, 178, 635–640.

- [88] J. Li, J. L. Luo, K. T. Chuang and A. R. Sanger, *Electrochimica Acta*, 2008, 53, 3701–3707.
- [89] S. Ricote, N. Bonanos and G. Caboche, *Solid State Ionics*, 2009, 180, 990–997.
- [90] P. Babilo and S. M. Haile, *Journal of The American Ceramic Society*, 2005, 88, 2362–2368.
- [91] S. Tao and J. T. S. Irvine, *Advanced Materials*, 2006, 18, 1581–1584.
- [92] S. Tao and J. T. S. Irvine, *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, 180, 3493–3503.
- [93] S. B. C. Duval, P. Holtappels, U. Stimming and T. Graule, *Solid State Ionics*, 2008, 179, 1112–1115.
- [94] C. Peng, J. Menlik, J. Li, J. Luo, A. R. Sanger and K. T. Chuang, *Journal of Power Sources*, 2009, 190, 447–452.
- [95] C. D. Savaniu, J. Canales-Vazquez and J. T. S. Irvine, *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15, 598–604.
- [96] A. Magrez and T. Schober, *Solid State Ionics*, 2004, 175, 585–588.
- [97] R. B. Cervera, Y. Oyama and S. Yamaguchi, *Solid State Ionics*, 2007, 178, 569–574.
- [98] Z. Khani, M. Taillades-Jacquín, G. Taillades, M. Marrony, D. J. Jones and J. Roziere, *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, 182, 790–798.
- [99] P. A. Stuart, T. Unno, R. Ayres-Rocha, E. Djurado and S. J. Skinner, *Journal of The European Ceramic Society*, 2009, 29, 697–702.
- [100] L. Bi, Z. Tao, C. Liu, W. Sun, H. Wang and W. Liu, *Journal of Membrane Science*, 2009, 336, 1–6.
- [101] K. Xie, R. Yan, X. Xu, X. Liu and G. Meng, *Journal of Power Sources*, 2009, 187, 403–406.
- [102] K. Xie, R. Yan, X. Chen, S. Wang, Y. Jiang, X. Liu and G. Meng, *Journal of Alloys Compounds*, 2009, 473, 323–329.
- [103] P. Pasierb, M. Wierzbicka, S. Komornicki and M. Rekas, *Journal of Power Sources*, 2009, 194, 31–37.
- [104] S. Gopalan and A. V. Virkar, *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, 140, 1060–1065.
- [105] S. V. Bhide and A. V. Virkar, *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146, 2038–2044.
- [106] D. Shima and S. M. Haile, *Solid State Ionics*, 1997, 97, 443–455.
- [107] Z. Wu and M. Liu, *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144, 2170–2175.
- [108] E. Fabbri, D. Pergolesi, A. D’Epifanio, E. Di Bartolomeo, G. Balestrino, S. Licoccia and E. Traversa, *Energy & Environmental Science*, 2008, 1, 355–359.
- [109] P. Babilo, T. Uda and S. M. Haile, *Journal of Materials Research*, 2007, 22, 1322–1330.
- [110] S. Imashuku, T. Uda, Y. Nose, K. Kishida, S. Harada, H. Inui and Y. Awakura, *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155, B581–B586.

- [111] S. B. C. Duval, P. Holtappels, U. F. Vogt, E. Pomjashushina, K. Conder, U. Stimming and T. Gaule, ***Solid State Ionics***, 2007, 178, 1437–1441.
- [112] J. H. Shim, T. M. Gur and F. B. Prinz, ***Applied Physics Letters***, 2008, 92, 253115–3.
- [113] F. Iguchi, T. Tsurui, N. Sata, Y. Nagao and H. Yugami, ***Solid State Ionics***, 2009, 180, 563–568.
- [114] S. Imashuku, T. Uda and Y. Awakura, ***Electrochemical and Solid-State Letters***, 2007, 10, B175–B178.
- [115] N. Ito, H. Matsumoto, Y. Kawasaki, S. Okada and T. Ishihara, ***Solid State Ionics***, 2008, 179, 324–329.
- [116] S. Imashuku, T. Uda, Y. Nose, K. Kishida, S. Harada, H. Inui and Y. Awakura, ***Journal of the Electrochemical Society***, 2008, 155, B581–B586.
- [117] S. B. C. Duval, P. Holtappels, U. F. Vogt, E. Pomjashushina, K. Conder, U. Stimming and T. Gaule, ***Solid State Ionics***, 2007, 178, 1437–1441.
- [118] R. B. Cervera, Y. Oyama, S. Miyoshi, K. Kobayashi, T. Yagi and S. Yamaguchi, ***Solid State Ionics***, 2008, 179, 236–242.
- [119] B. Groß, Ch. Beck, F. Meyer, Th. Krajewski, R. Hempelmann and H. Altgeld, ***Solid State Ionics***, 2001, 145, 325–331.
- [120] J. H. Shim, T. M. Gur and F. B. Prinz, ***Applied Physics Letters***, 2008, 92, 253115–3.
- [121] S. Sanna, V. Esposito, D. Pergolesi, A. Orsini, A. Tebano, S. Licoccia, G. Balestrino and E. Traversa, ***Advanced Functional Materials***, 2009, 19, 1713–1719.
- [122] R. Haugsrud and T. Norby, ***Nature Materials***, 2006, 5, 193–196.
- [123] R. Haugsrud and T. Norby, ***Journal of the American Ceramic Society***, 2007, 90, 1116–1121.
- [124] T. Mokkelbost, I. Kaus, R. Haugsrud, T. Norby, T. Grande and M.-A. Einarsrud, ***Journal of the American Ceramic Society***, 2008, 91, 879–886.
- [125] T. Ishihara, H. Matsuda and Y. J. Takita, ***Journal of the American Ceramic Society***, 1994, 116, 3801–3803.
- [126] G. Ma, F. Zhang, J. Zhu and G. Meng, ***Chemistry of Materials***, 2006, 18, 6006–6011.
- [127] K. C. Liang and A. S. Nowick, ***Solid State Ionics***, 1993, 61, 77–81.
- [128] S. S. Bhella and V. Thangadurai, ***Journal of Power Sources***, 2009, 186, 311–319.
- [129] K. Amezawa, Y. Kitajima, Y. Tomii, N. Yamamoto, M. Wideroe and T. Norby, ***Solid State Ionics***, 2005, 176, 2867–2870.
- [130] A. Essoumhi, G. Taillades, M. Taillades-Jacquín, D. J. Jones and J. Roziere, ***Solid State Ionics***, 2008, 179, 2155–2159.
- [131] P. Ranran, W. Yan, Y. Lizhai and M. Zongquiang, ***Solid State Ionics***, 2006, 177, 389–393.

- [132] L. Bi, Z. Tao, W. Sun, S. Zhang, R. Peng and W. Liu, *Journal of Power Sources*, 2009, 191, 428.
- [133] L. Bi, S. Zhang, S. Fang, L. Zhang, K. Xie and C. Xia and W. Liu, *Electrochemistry Communications*, 2008, 10, 1005–1007.
- [134] M. Zunic, L. Chevallier, F. Deganello, A. D’Epifanio, S. Licoccia, E. Di Bartolomeo and E. Traversa, *Journal of Power Sources*, 2009, 190, 417–422.
- [135] M. Asamoto, H. Shirai, H. Yamaura and H. Yahiro, *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27, 4229–4232.
- [136] M. L. Fontaine, Y. Larring, J. B. Smith, H. Raeder, O. S. Andersen, M.-A. Einarsrud, K. Wiik and R. Bredesen, *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29, 931–935.
- [137] J. M. Serra and W. A. Meulenberg, *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 90, 2082–2089.
- [138] W. A. Meulenberg, J. M. Serra and T. Schober, *Solid State Ionics*, 2006, 177, 2851–2856.
- [139] F. W. Dynys, M. H. Berger and A. Sayir, *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28, 2433–2440
- [140] M. Sygnatowicz, M. Snure and A. Tiwari, *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310, 3590–3595.
- [141] N. Ito, M. Iijima, K. Kimura and S. Iguchi, *Journal of Power Sources*, 2005, 152, 200–203.
- [142] S. Yamaguchi, T. Shishido, H. Yugami, S. Yamamoto and S. Hara, *Solid State Ionics*, 2003, 162–163, 291–296.
- [143] H. Matsumoto, I. Nomura, S. Okada and T. Ishihara, *Solid State Ionics*, 2008, 179, 1486–1489.
- [144] U. Balachandran, T. H. Lee and S. E. Dorris, *ECS Transactions*, 2007, 7(1), 987–992.
- [145] L. Zhao, B. He, Q. Nian, Z. Xun, R. Peng, G. Meng and X. Liu, *Journal of Power Sources*, 2009, 194, 291–294.
- [146] B. Lin, H. Ding, Y. Dong, S. Wang, X. Zhang, D. Fang and G. Meng, *Journal of Power Sources*, 2009, 186, 58–61.
- [147] Z. Tao, L. Bi, L. Yan, W. Sun, Z. Zhu, R. Peng and W. Liu, *Electrochemistry Communications*, 2009, 11, 688–690.
- [148] B. Lin, Y. Dong, R. Yan, S. Zhang, M. Hu, Y. Zhou and G. Meng, *Journal of Power Sources*, 2009, 186, 446–449.
- [149] B. Lin, S. Zhang, L. Bi, H. Ding, X. Liu, J. Gao and G. Meng, *Journal of Power Sources*, 2008, 177, 330–333.
- [150] L. Yang, C. Zuo, S. Wang, Z. Cheng and M. Liu, *Advanced Materials*, 2008, 20, 3280–3283.
- [151] Z. Tao, L. Bi, Z. Zhu and W. Liu, *Journal of Power Sources*, 2009, 194, 801.

- [152] W. Sun, L. Yan, B. Lin, S. Zhang and W. Liu, *Journal of Power Sources*, 2010, 195, 3155–3158.
- [153] H. Ding, X. Xue, X. Liu and G. Meng, *Journal of Power Sources*, 2010, 195, 775–778.
- [154] L. Zhao, B. He, B. Lin, H. Ding, S. Wang, Y. Ling, R. Peng, G. Meng and X. Liu, *Journal of Power Sources*, 2009, 194, 835–837.
- [155] J. S. Ahn, D. Pergolesi, M. A. Camaratta, H. Yoon, B. W. Lee, K. T. Lee, D. W. Jung, E. Traversa and E. D. Wachsman, *Electrochemistry Communications*, 2009, 11, 1504–1507.
- [156] Chevallier L, Zunic M, Esposito V, Di Bartolomeo E and Traversa E 2009, *Solid State Ionics*, 180 715
- [157] Mather G C, Figueiredo F M, Fagg D P, Norby T, Jurado J R and Frade J R 2003, *Solid State Ionics*, 158 333
- [158] Esposito V, Traversa E and Wachsman E D 2005, *Journal of the Electrochemical Society*, 152 A2300
- [159] Agarwal V and Liu M 1997, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 1035
- [160] Ranran P, Yan W, Lizhai Y and Zongqiang M 2006, *Solid State Ionics*, 177 389
- [161] Atkinson A, Barnett S, Gorte R J, Irvine J T S, McEvoy A J, Mogensen M, Singhal S C and Vohs J 2004, *Nature Materials*, 3 17
- [162] Hibino T, Hashimoto A, Suzuki M and Sano M 2002, *Journal of the Electrochemical Society*, 149 A1503
- [163] Jin Y, Saito H, Yamahara K and Ihara M 2009, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 12 B8
- [164] Fang S, Bi L, Wu X, Gao H, Chen C and Liu W 2008, *Journal of Power Sources*, 183 126
- [165] Yang L, Wang S, Blinn K, Liu Z, Cheng Z and Liu M 2009, *Science*, 326 126
- [166] Bi L, Tao Z, Liu C, Sun W, Wang H and Liu W 2009, *Journal of Membrane Science*, 336 1
- [167] Uchida H, Tanaka S and Iwahara H 1985, *Journal of Applied Electrochemistry*, 15 93
- [168] Yamaura H, Ikuta T, Yahiro H and Okada G 2005, *Solid State Ionics*, 176 269
- [169] Fabbri E, Licoccia S, Traversa E and Wachsman E D 2009, *Fuel Cells*, 9 128
- [170] Tolchard J R and Grande T 2007, *Solid State Ionics*, 178 593
- [171] Ji Y, Kilner J A and Carolan M F 2005, *Solid State Ionics*, 176 937
- [172] Lin Y, Ran R, Zheng Y, Shao Z, Jin W, Xu N and Ahn J 2008, *Journal of Power Sources*, 180 15
- [173] Lin Y, Ran R, Zhang C, Cai R and Shao Z 2010, *the Journal of Physical Chemistry*, A 114 3764
- [174] Mukundan R, Davies P K and Worrel W L 2001, *Journal of the Electrochemical Society*, 148 A82

- [175] Magraso A, Haugsrud R, Segarra M and Norby T 2009, *Journal of Electroceramics*, 23 80
- [176] Wu T, Peng R and Xia C 2008, *Solid State Ionics*, 179 1505
- [177] Brandon N P, Kilner J A and Mogensen M J 2004, *Journal of the Electrochemical Society*, 151 A1847
- [178] Lu X, Ding Y and Chen Y 2009, *Journal of Alloys Compounds*, 484 856
- [179] Ishihara T, Fukui S, Nishiguchi H and Takita Y 2002, *Journal of the Electrochemical Society*, 149 A823
- [180] Shimura T, Komori M and Iwahara H 1996, *Solid State Ionics*, 86–88 685
- [181] Fabbri E, Sanna S, D’Epifanio A, Di Bartolomeo E, Licoccia S, Balestrino G and Traversa E 2010, *Energy & Environmental Science*, 3 618

4. Πειραματικό Μέρος

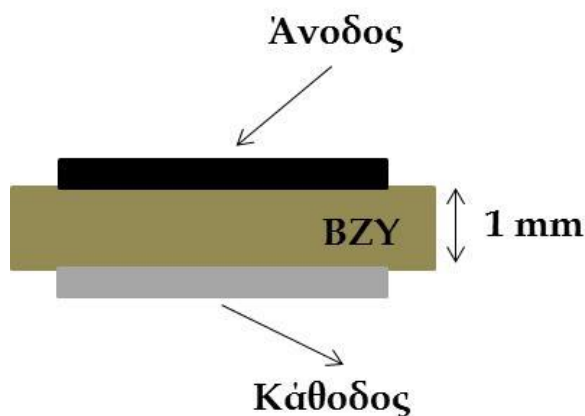
4.1 Εισαγωγή

Στην αρχή του κεφαλαίου θα παρουσιάσουν τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρόδια στην κυψέλη καυσίμου (ανοδικό και καθοδικό) και τον ηλεκτρολύτη. Κατόπιν θα γίνει η περιγραφή της πειραματικής διάταξης και των τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν. Αξίζει να αναφερθεί ότι τα ηλεκτροχημικά πειράματα διεξήχθησαν στο Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (Ι.Δ.Ε.Π.) του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (Ε.Κ.Ε.Τ.Α.), σε κυψέλες καυσίμου πρωτονιακής αγωγιμότητας με ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου και αιθανόλης/ H_2O . Τα πειράματα διεξήχθησαν στο πλαίσιο της διδακτορικής διατριβής του Δρ. Ιωακίμδη Ζήση [1].

4.2. Υλικά

Στερεός ηλεκτρολύτης

Κατά τη διάρκεια των ηλεκτροχημικών πειραμάτων κυψέλης καυσίμου, της παρούσας διπλωματικής εργασίας, χρησιμοποιήθηκε ως στερεός ηλεκτρολύτης ένας ενισχυμένος με Y_2O_3 περοβσκίτης Βαρίου-Ζirkονίου ($\text{BaZ}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta} + 1\% \text{Ni}$), υπό τη μορφή δισκίου πάχους 1 mm και διαμέτρου 18 mm, της εταιρείας NorECs, πάνω και εκατέρωθεν του οποίου εναποτέθηκαν τα ηλεκτρόδια της ανόδου και της καθόδου (Εικόνα 4.1).



Εικόνα 4.1 Μοναδιαία Κυψέλη

Η ύπαρξη Ni στο συγκεκριμένο περοβσκιτικό υλικό σε ποσοστό 1%, είναι υψίστης σημασίας, καθώς ευνοεί τη διεργασία της πυροσυσσωμάτωσης του υλικού, με απώτερο σκοπό, την επίτευξη συμπαγούς δομής. Από την άλλη μεριά, η επιλογή του συγκεκριμένου στερεού ηλεκτρολύτη, έγινε λαμβάνοντας υπόψη τόσο την ικανοποιητική χημική του σταθερότητα, όσο και την υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα (υψηλότερη των κεραμικών BaCeO_3) της κύριας μάζας του. Επιπλέον, το συγκεκριμένο υλικό, παρουσιάζει εξαιρετική ανθεκτικότητα σε μίγματα που περιέχουν CO_2 . Αρχικά και πριν την εναπόθεση των ηλεκτροδίων, ο BZY ηλεκτρολύτης, πυρώθηκε στους $550\text{ }^\circ\text{C}$ για 1 h, με απώτερο σκοπό να απομακρυνθεί η υγρασία, καθώς επίσης και οι οργανικές ενώσεις που ενδεχομένως να έχουν συσσωρευτεί στην επιφάνειά του και είναι πολύ πιθανό να οδηγήσουν σε σφάλματα κατά τη ζύγιση του δισκίου πριν και μετά την εναπόθεση των ηλεκτροδίων.

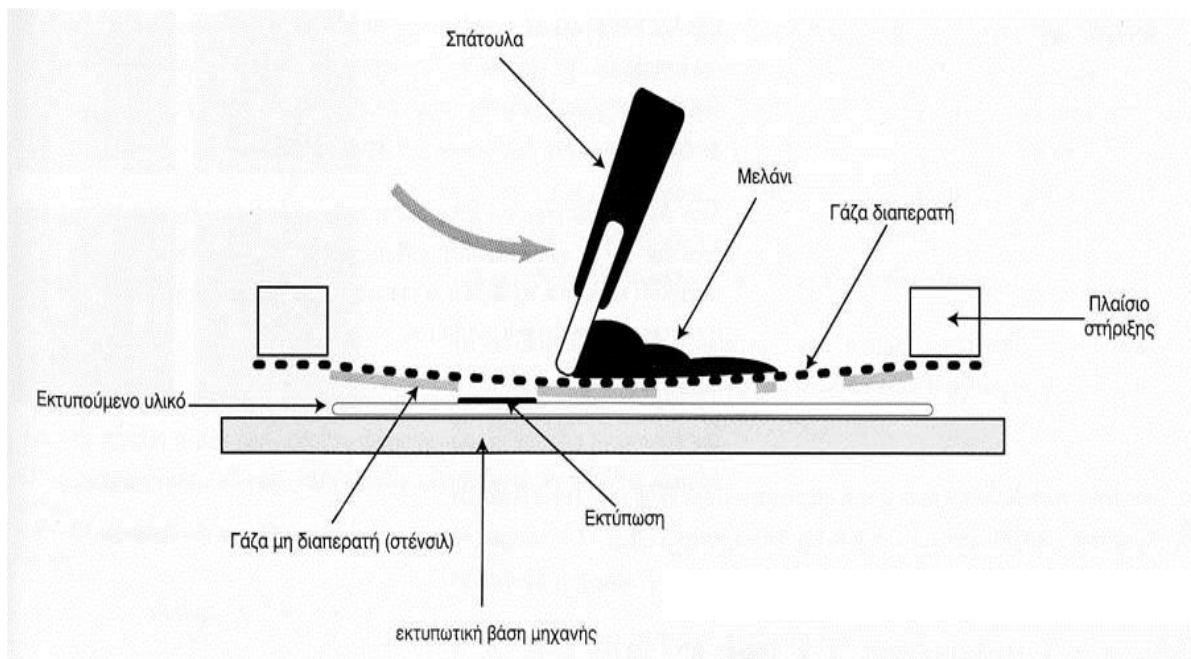
Παρασκευή και εναπόθεση των ηλεκτροδίων

Ανοδικό ηλεκτρόδιο

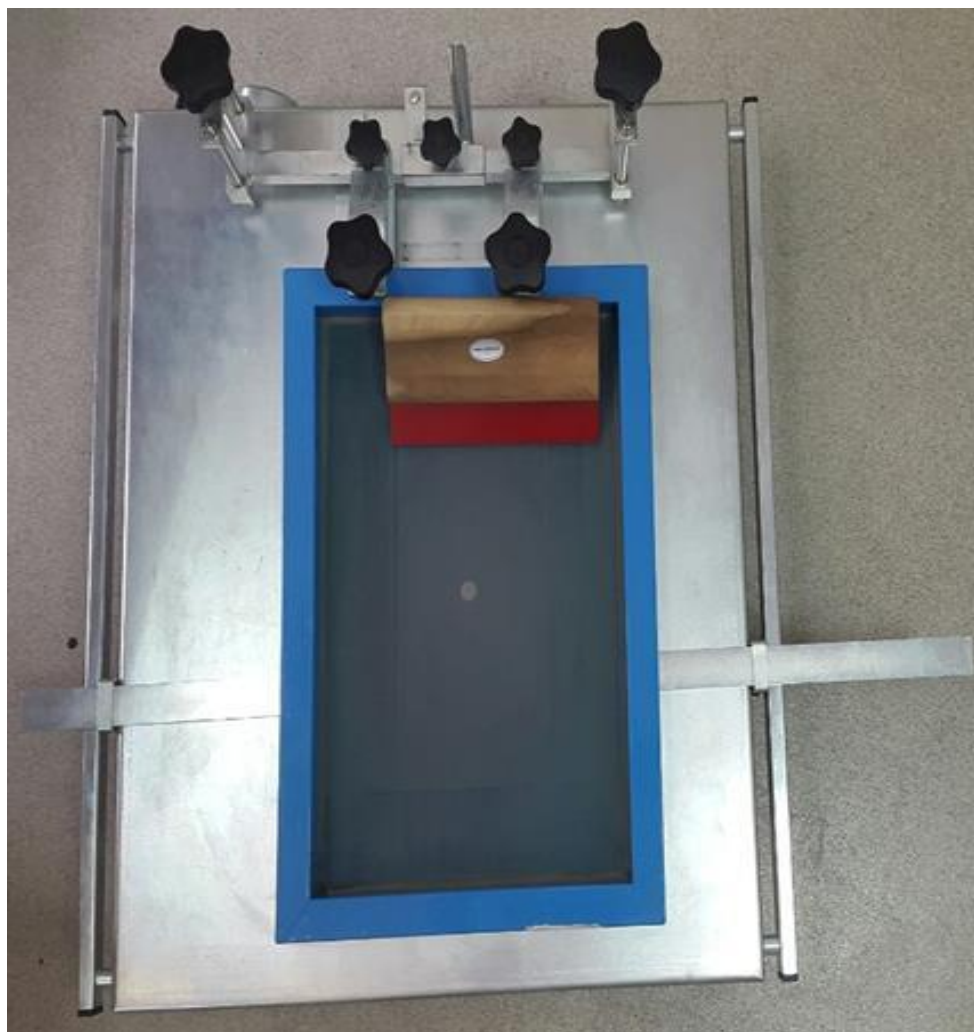
Για τις ανάγκες της διεξαγωγής των ηλεκτροχημικών μετρήσεων κυψέλης καυσίμου χρησιμοποιήθηκε ο καταλύτης 20% κ.β. Co/CeO_2 ως ανοδικό ηλεκτρόδιο. Το εν λόγω υλικό παρασκευάστηκε με τη μέθοδο του υγρού εμποτισμού και παρουσίασε τη βέλτιστη συμπεριφορά, κατά την εκτέλεση πειραμάτων αναμόρφωσης με υδρατμούς ισο-οκτανίου και αιθανόλης προς παραγωγή H_2 , καθώς επίσης και τα βέλτιστα αποτελέσματα κατά τη διάρκεια δοκιμών σταθερότητας [1].

Όσον αφορά τη διαδικασία της παρασκευής και εναπόθεσης του συγκεκριμένου ηλεκτροδίου, αρχικά, παρασκευάστηκε ένα αιώρημα από τη σκόνη του καταλύτη με προσθήκη κατάλληλων ενώσεων που αφενός να δημιουργούν το επιθυμητό ιξώδες και αφετέρου, ένα κατάλληλο ομοιογενές αιώρημα. Στη συνέχεια, το αιώρημα που παρασκευάστηκε (ανοδικό ηλεκτρόδιο-καταλύτης), εναποτέθηκε στη μία πλευρά (άνοδο) του στερεού ηλεκτρολύτη με τη βοήθεια της μεθόδου “screenprinting” (Εικόνα 4.2 και Εικόνα 4.3).

Τέλος, η διαδικασία της θερμικής κατεργασίας που ακολουθήθηκε, περιλάμβανε θέρμανση στους $350\text{ }^\circ\text{C}$ για 1 h και στη συνέχεια, στους $1100\text{ }^\circ\text{C}$ για 3 h, με ρυθμό θέρμανσης $200\text{ }^\circ\text{C/h}$.



Εικόνα 4.2 Διαδικασία εναπόθεσης με “screen printing”.



Εικόνα 4.3 Τα κύρια εξαρτήματα της διάταξης ‘screen printing’.

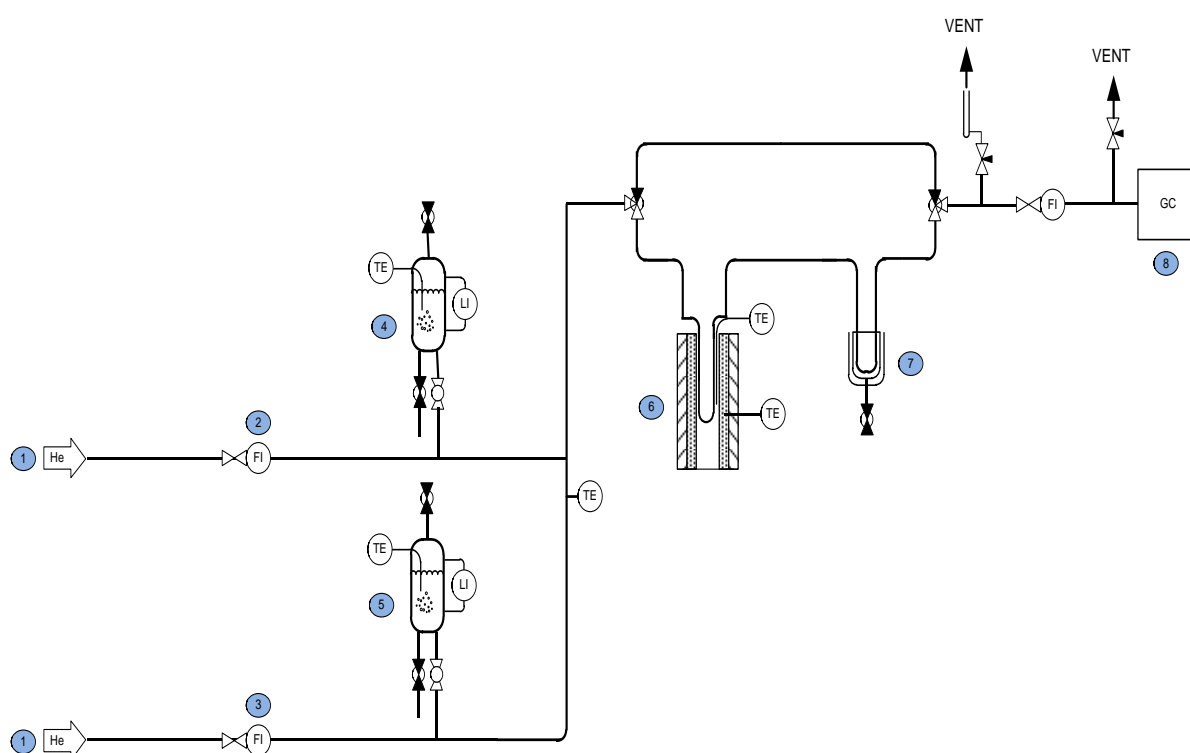
Καθοδικό ηλεκτρόδιο

Σε ένα δεύτερο στάδιο, στην αντίθετη πλευρά του BZY δισκίου, εναποτέθηκε το πορώδες καθοδικό ηλεκτρόδιο από Ag (Alfa Aesar, 41823). Το μεταλλικό ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία ήταν διαθέσιμο σε μορφή πυκνόρρευστου αιωρήματος της αντίστοιχης οργανομεταλλικής ένωσης σε οργανικό διαλύτη (paste) για απευθείας χρήση.

Η εναπόθεση του ηλεκτροδίου πραγματοποιήθηκε σε δύο στρώσεις με τη βοήθεια ενός πινέλου. Κατόπιν, ακολούθησε η, εκ νέου, πύρωση της κυψέλης, μαζί με τα εναποτεθειμένα ηλεκτρόδια της ανόδου, αλλά και της καθόδου, στους 550 °C για 2 h και στους 850 °C για 1 h, με ρυθμό θέρμανσης 3°C/min.

4.3 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη που παρουσιάζεται στη συνέχεια (Εικόνα 4.4) χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών πειραμάτων και αποτελείται από:



Εικόνα 4.4: Απεικόνιση της πειραματικής διάταξης διεξαγωγής των καταλυτικών και των ηλεκτροχημικών μετρήσεων.

Δομή συστήματος: 1. Γραμμές εισόδου: He, 2. Ροόμετρο: γραμμή τροφοδοσίας C_2H_5OH , 3. Ροόμετρο: γραμμή τροφοδοσίας H_2O , 4. Κορεστής C_2H_5OH , 5. Κορεστής H_2O , 6. Σύστημα θέρμανσης του αντιδραστήρα, 7. Συμπυκνωτής, 8. Αέριος χρωματογράφος

- το σύστημα τροφοδοσίας των υγρών αντιδρώντων,
- το σύστημα κορεσμού για την τροφοδοσία των υδρατμών και των ατμών στην περίπτωση των υγρών καυσίμων (C_2H_5OH),
- τον καταλυτικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης σχήματος U από quartz(εσωτερικής διαμέτρου 9.6 mm), για τη διεξαγωγή των πειραμάτων αναμόρφωσης του ισο-οκτανίου και της αιθανόλης (SR) με H_2O ,
- τον αντιδραστήρα διπλού θαλάμου(ProboStat™)–κυψέλη καυσίμου της εταιρείας NorECs, για τη διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών μετρήσεων (μελέτες φαινομένων πόλωσης, φασματοσκοπία εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, μετρήσεις ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα και μετρήσεις κυψέλης καυσίμου), κατά την τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου-αδρανούς, το σύστημα θέρμανσης-ψύξης του εκάστοτε αντιδραστήρα, των κορεστών και των γραμμών τροφοδοσίας,
- το σύστημα ανάλυσης των αερίων αντιδρώντων και προϊόντων και
- το σύστημα των ηλεκτρικών μετρήσεων.

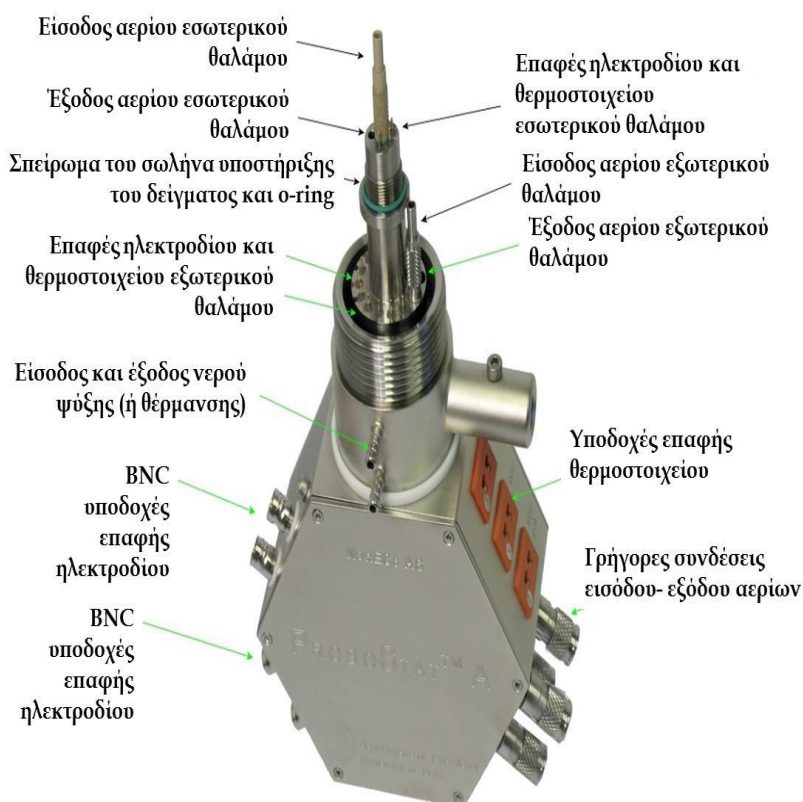
4.4 Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας διπλού θαλάμου (ProboStat™)-κυψέλη καυσίμου

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών μετρήσεων κατά την τροφοδοσία των μιγμάτων υδρογόνου και αιθανόλης/νερού, είναι ένας ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας διπλού θαλάμου (ProboStat™), της εταιρείας NorECs (Εικόνα 4.5)

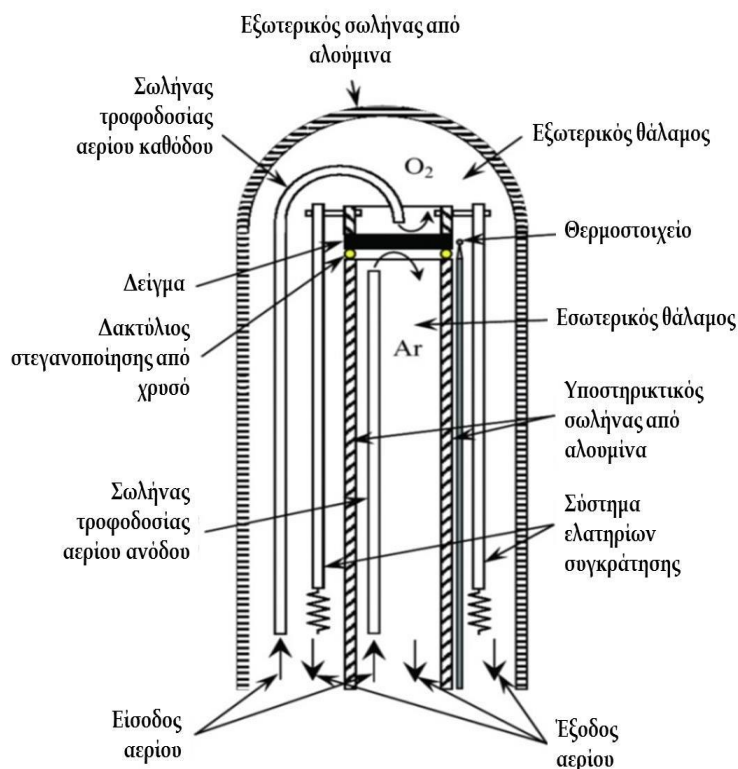


Εικόνα 4.5 Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης διεξαγωγής των ηλεκτροχημικών πειραμάτων

Ο ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας αποτελείται από μία μεταλλική βάση στήριξης (Εικόνα 4.6), τον εσωτερικό και τον εξωτερικό κεραμικό θάλαμο των αερίων, τους σωλήνες εισόδου των αερίων, τα ηλεκτρόδια, το θερμοστοιχείο και το σύστημα εφαρμογής του δείγματος (Εικόνα 4.7). Επιπλέον, η διάταξη του Probostat™, διαθέτει και ένα φούρνο υψηλών θερμοκρασιών της εταιρείας Elite Thermal Systems Products, ο οποίος είναι συνδεδεμένος με κατάλληλο θερμορυθμιστή.



Εικόνα 4.6 Βάση στήριξης



Εικόνα 4.7 Ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας διπλού θαλάμου

Στον εσωτερικό θάλαμο, εκτέθηκε το ανοδικό ηλεκτρόδιο, ενώ στον εξωτερικό θάλαμο, το ηλεκτρόδιο της καθόδου. Επομένως, στον εσωτερικό θάλαμο τροφοδοτούνταν το μίγμα του καυσίμου H_2 , ενώ ο εξωτερικός θάλαμος, τροφοδοτούνταν είτε με αδρανές (στη συγκεκριμένη περίπτωση Ar) είτε με αέρα, για την περίπτωση κατά την οποία η διάταξη χρησιμοποιούνταν ως κυψέλη καυσίμου.

Κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής ενός ηλεκτροχημικού πειράματος, η προς μελέτη μοναδιαία κυψέλη τοποθετείται στο πάνω μέρος ενός εσωτερικού υποστηρικτικού σωλήνα από αλουμίνα, εξωτερικής διαμέτρου 24 mm. Με τη βοήθεια ενός εξωτερικού κλειστού σωλήνα αλουμίνας, εξωτερικής διαμέτρου 40 mm, σχηματίζονται δύο θάλαμοι, οι οποίοι διαχωρίζονται από τη μοναδιαία κυψέλη. Μεταξύ της μοναδιαίας κυψέλης και του εσωτερικού σωλήνα αλουμίνας, τοποθετείται ένας δακτύλιος χρυσού πάχους 1 mm, ο οποίος χρησιμοποιείται για την επίτευξη της φραγής μεταξύ του εσωτερικού και εξωτερικού θαλάμου. Συγκεκριμένα, ικανοποιητική φραγή επιτυγχάνεται κατόπιν θέρμανσης του δακτυλίου χρυσού στους 1063 °C, θερμοκρασία στην οποία οριακά τήκεται (μαλακώνει) ο χρυσός. Επιπλέον, θα πρέπει να αναφερθεί ότι χρησιμοποιήθηκε σχετικά χαμηλός ρυθμός θέρμανσης (2 °C/min), προκειμένου να αποτραπεί η εμφάνιση ρωγμών στο στερεό ηλεκτρολύτη λόγω ενδεχόμενης “θερμικής καταπόνησης” κατά τη διαδικασία της θέρμανσης. Επίσης, η χρονική διάρκεια της διαδικασίας της φραγής ήταν 24 h,

ενώ σε κάθε περίπτωση, μετά το πέρας του συγκεκριμένου προαναφερθέντος χρονικού διαστήματος, πραγματοποιούνταν έλεγχος διαρροών, με σκοπό να εξακριβωθεί η επίτευξη επιτυχούς φραγής. Στη συνέχεια, ακολουθούσε η πτώση της θερμοκρασίας, με ρυθμό θέρμανσης επίσης 2 °C/min, στην εκάστοτε επιθυμητή θερμοκρασία και τέλος, η διεξαγωγή των αντίστοιχων ηλεκτροχημικών πειραμάτων (θερμοκρασιακό εύρος 600-800°C). Τόσο κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της ανόδου της θερμοκρασίας, όσο και κατά την ψύξη, η παρουσία μίας, σχετικά χαμηλής, ροής αδρανούς διαμέσου του εσωτερικού, καθώς επίσης και του εξωτερικού θαλάμου, ήταν ύψιστης σημασίας, καθότι συνέβαλλε σημαντικά στην ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας. Τα σύρματα Pt για την ηλεκτρική διασύνδεση των ηλεκτροδίων της κυψέλης με τον ηλεκτροχημικό εξοπλισμό, τα οποία επικαλύπτονται από σωλήνα αλουμίνιας ώστε να μην αλληλεπιδρούν με το αντιδρών μίγμα, συνδέονται στις κατάλληλες υποδοχές της βάσης του αντιδραστήρα και στη συνέχεια, το άλλο (ελεύθερο) άκρο τους, εφαρμόζεται, κατά αντιστοιχία, στα ηλεκτρόδια της μοναδιαίας κυψέλης. Συγκεκριμένα, το ένα σύρμα εφαρμόζει στο κάτω μέρος της ανόδου μέσα στον εσωτερικό σωλήνα και το δεύτερο, στο επάνω μέρος της κυψέλης (κάθοδος), μεταξύ του σωλήνα υποστήριξης και του εξωτερικού θαλάμου. Επιπλέον, χρησιμοποιείται ένα σύστημα, σχετικά ανθεκτικών, ελατηρίων συγκράτησης, τα οποία συμβάλλουν αφενός, στη συγκράτηση του όλου συστήματος και αφετέρου, στη διατήρηση καλής επαφής μεταξύ των συρμάτων (συλλεκτών ρεύματος) Pt και των ηλεκτροδίων στην επιφάνεια της κυψέλης, καθώς επίσης και στην επίτευξη ικανοποιητικής φραγής μεταξύ των δύο θαλάμων.

4.5 Ηλεκτροχημικές μετρήσεις και τεχνικές χαρακτηρισμού

Όπως προαναφέρθηκε, ο καταλύτης Co/CeO₂, παρουσίασε τα βέλτιστα αποτελέσματα καταλυτικής ενεργότητας και σταθερότητας και ως εκ τούτου, χρησιμοποιήθηκε ως ανοδικό ηλεκτρόδιο σε εφαρμογές κυψελών καυσίμου αγωγών πρωτονίων, κατά την τροφοδοσία μίγματος υδρογόνου.

Για τις ανάγκες της διεξαγωγής των ηλεκτροχημικών μετρήσεων, η άνοδος του κελλίου Co/CeO₂/BZY/Ag, τροφοδοτήθηκε με H₂ ή μίγμα αιθανόλης/νερού, ενώ στην πλευρά της καθόδου, η οποία αποτελούνταν από Ag, τροφοδοτήθηκαν είτε μίγματα αδρανούς (Ar), στην περίπτωση που το κελίο λειτουργούσε ως ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας μεμβράνης, ή αέρας, στις περιπτώσεις της λειτουργίας κυψέλης καυσίμου.

Οι τεχνικές ηλεκτροχημικού χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν, αφορούσαν τη μελέτη των φαινομένων πόλωσης, της φασματοσκοπίας εμπέδησης σύνθετης αντίστασης και τέλος, τις μετρήσεις κυψέλης καυσίμου.

Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι βάσει των προαναφερθέντων μετρήσεων, προσδιορίστηκαν επίσης οι τιμές ορισμένων σημαντικών ηλεκτροχημικών παραμέτρων που παρέχουν πληροφορίες για την αγωγιμότητα του κελίου, καθώς επίσης και για το μηχανισμό της αντίδρασης μεταφοράς φορτίου και οι οποίες σχετίζονται με την πυκνότητα ανταλλαγής ρεύματος (I_0), το συντελεστή μεταφοράς φορτίου, την ολική αντίσταση (R_{ohmic}) και την αντίσταση του ηλεκτροδίου (R_{EL}) και την πυκνότητα ισχύος, στην περίπτωση των μετρήσεων της κυψέλης καυσίμου [1-3].

Βιβλιογραφία

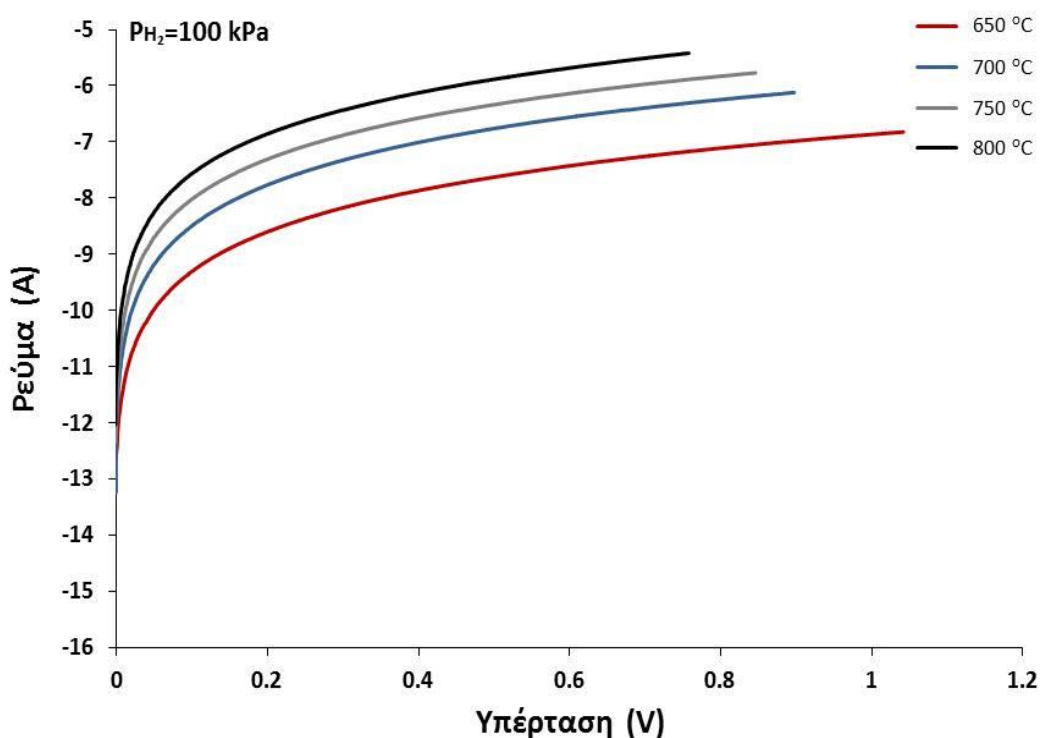
- [1] Ζήσης Ιωακειμίδης, Ανάπτυξη κυψελών καυσίμου αγωγών πρωτονίων υψηλής θερμοκρασίας για τη συμπαραγωγή ηλεκτρικής/θερμικής ισχύος και χημικών προϊόντων, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, 2015.
- [2] A.A. Al-Musa, Z.S. Ioakeimidis, M.S. Al-Saleh, A. Al-Zahrany, G.E. Marnellos, M. Konsolakis, “Steam reforming of iso-octane steam toward hydrogen production over mono- and bi-metallic Cu-Co/CeO₂ catalysts: Structure-activity correlations”, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 19541-19554.
- [3] M. Konsolakis, M. Sgourakis, S.A.C. Carabineiro, “Surface and redox properties of cobalt-ceria binary oxides: on the effect of Co content and pretreatment conditions” *Applied Surface Science* 241 (2015) 48-54.

5. Πειραματικά Αποτελέσματα

5.1 Ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε ο ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός της κυψέλης, κατά την τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου-Ar σε μερικές πιέσεις υδρογόνου 5, 10, 20 και 100 kPa και σε ένα εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας 650-800 °C.

Στο Σχήμα 5.1 παριστάνονται οι απαλλαγμένες ωμικής πτώσης τάσης καμπύλες $\ln(I)$ -η κατά την ανοδική λειτουργία της κυψέλης Co/CeO₂/BZY.



Σχήμα 5.1: Διάγραμμα Tafel. Συνθήκες αντίδρασης: P_{H2}=100 kPa, T=650-800 °C, Τροφοδοσία Ar στην κάθοδο.

Οι τιμές της υπέρτασης, η, οι οποίες παριστάνονται στον οριζόντιο άξονα, προκύπτουν από τις αντίστοιχες τιμές των πειραματικών δεδομένων αφαιρώντας την ωμική πτώση τάσης του κελίου.

Η συνολική υπέρταση ενός κελίου η_{cell} (ή η_{WC}), ορίζεται ως το άθροισμα της ανοδικής και καθοδικής υπέρτασης. Χρησιμοποιώντας την ορολογία των ηλεκτροδίων εργασίας και μέτρησης, αντί του καθοδικού και ανοδικού προκύπτει:

$$\eta_{\text{cell}} = \eta_{\text{WC}} = V_{\text{WC}} - V_{\text{WC}}^{\circ} \quad (5.1)$$

όπου V_{WC} και V_{WC}° : η διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και μέτρησης σε συνθήκες κλειστού και ανοικτού κυκλώματος, αντίστοιχα

Η Εξίσωση (5.1), μπορεί επίσης να γραφεί ισοδύναμα:

$$\eta_{\text{WC}} = \eta_{\text{W}} + \eta_{\text{C}} + \eta_{\text{ohmic, WC}} \quad (5.2)$$

όπου

η_{W} : η υπέρταση του ηλεκτροδίου εργασίας

η_{C} : η υπέρταση του ηλεκτροδίου μέτρησης

$\eta_{\text{ohmic, WC}}$: η ωμική υπέρταση μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και μέτρησης

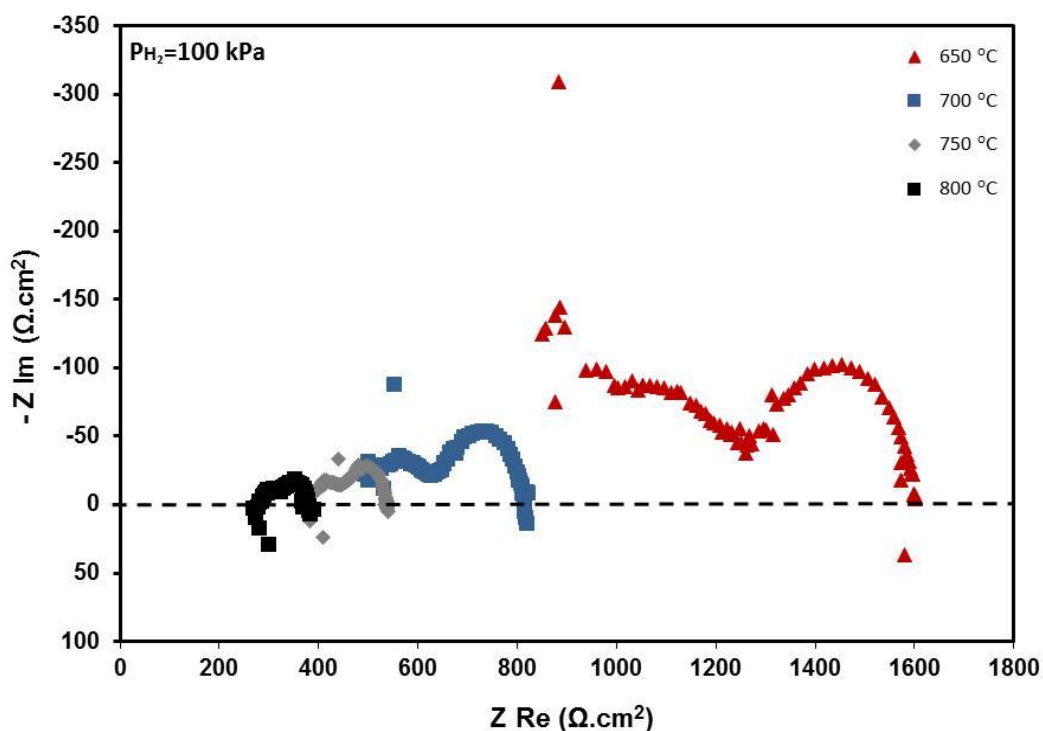
Η ωμική υπέρταση μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και μέτρησης ισούται με το ρεύμα I που διαρρέει το κελί επί την ωμική αντίσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και μέτρησης R_{WC} (ή R_{ohmic}), σύμφωνα με το νόμο του Ohm:

$$\eta_{\text{ohmic, WC}} = I \cdot R_{\text{WC}} \text{ (ή } I \cdot R_{\text{ohmic}}) \quad (5.3)$$

Η ωμική αντίσταση R_{WC} (ή R_{ohmic}) μπορεί να υπολογιστεί με διάφορες τεχνικές. Στα εν λόγω ηλεκτροχημικά πειράματα οι τιμές της R_{ohmic} προέκυψαν από τα φάσματα εμπέδησης (σύνθετης αντίστασης) εναλλασσόμενου ρεύματος (A.C. impedance) και πιο συγκεκριμένα, από την προβολή του πρώτου σημείου του τόξου της εμπέδησης στον άξονα των x , ενώ η τιμή της αντίστασης του ηλεκτροδίου (R_{EL}), αντιστοιχεί στο πλάτος του τόξου.

Στην άνοδο τροφοδοτείται καθαρό H_2 σε μερική πίεση $P_{\text{H}_2} = 100 \text{ kPa}$ και στην κάθοδο τροφοδοτείται αδρανές (Ar) με συνολική ογκομετρική ροή εισόδου στην άνοδο και στην κάθοδο σταθερή και ίση με $50 \text{ cm}^3/\text{min}$. Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις, διεξήχθησαν στο θερμοκρασιακό εύρος των $650\text{--}800^\circ\text{C}$. Στις συγκεκριμένες συνθήκες, οι πειραματικές τιμές $\ln(I)$ - η , παρουσιάζουν τη μορφή τυπικών διαγραμμάτων Tafel, σε όλο το εύρος των εφαρμοζόμενων υπερτάσεων, ενώ

δεν παρατηρείται αναστροφή της τάσης αυτής προς την εμφάνιση οριακών ρευμάτων. Στο Σχήμα 5.2 απεικονίζονται τα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης.



Σχήμα 5.2: Επίδραση της θερμοκρασίας στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{H_2}=100$ kPa, $T=650-800$ °C, Τροφοδοσία Ar στην κάθοδο.

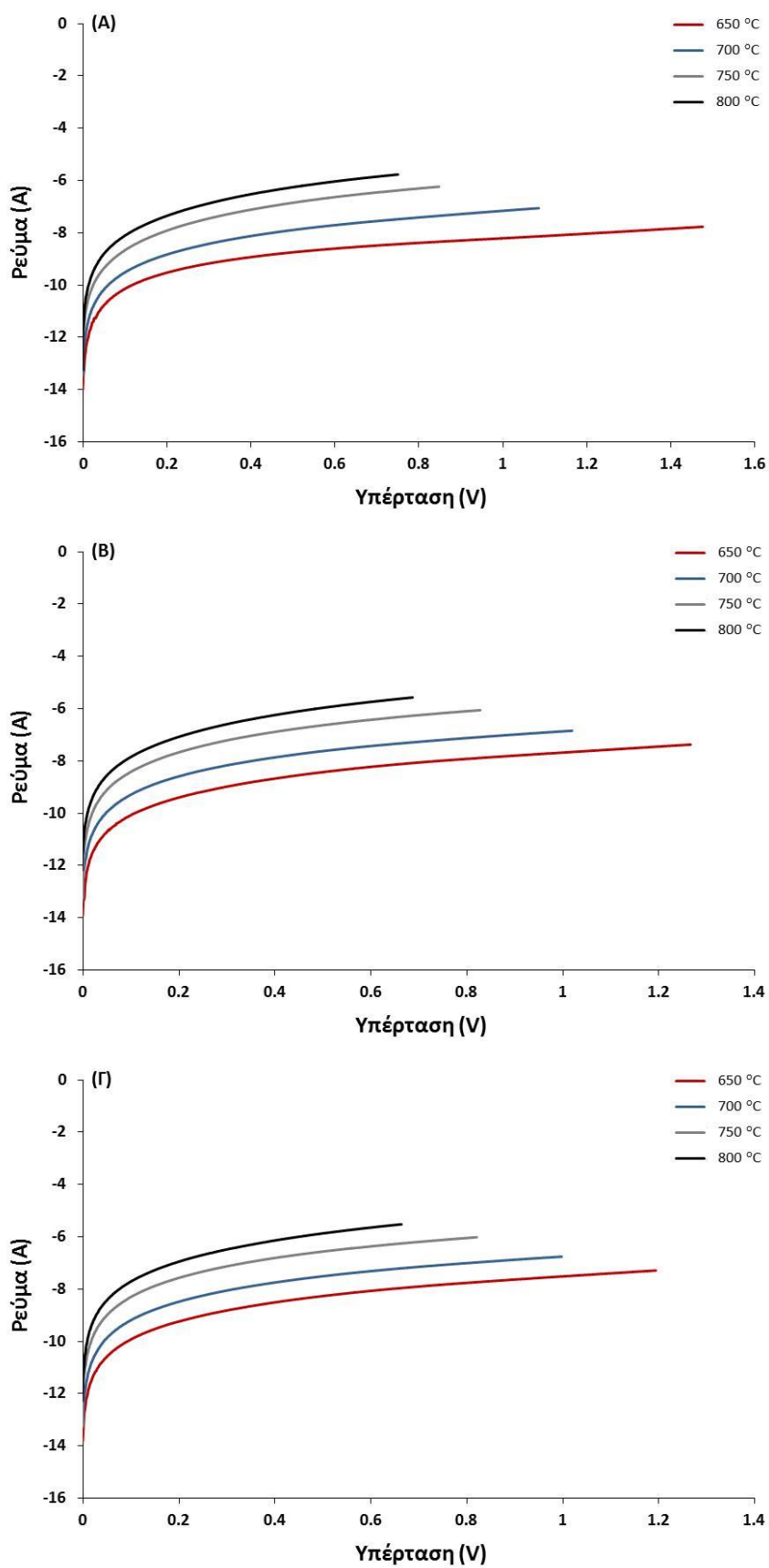
Τόσο οι τιμές του φαινομένου ανοδικού συντελεστή μεταφοράς φορτίου α_a , όσο και οι τιμές της πυκνότητας ανταλλαγής ρεύματος (I_0), υπολογίστηκαν, κατά τρόπο γραφικό. Πιο λεπτομερώς, οι τιμές του α_a , προσδιορίστηκαν από την κλίση των τμημάτων Tafel, για τιμές υπέρτασης που κυμαίνονται στη γραμμική περιοχή (περίπου για $\eta=0.15-0.4$) ή την προσομοίωση της I-η καμπύλης από την εξίσωση Butler-Volmer, ενώ οι τιμές του I_0 , από την τεταγμένη επί την αρχή για $\eta=0$. Τα δεδομένα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1. Η ενέργεια ενεργοποίησης του ρεύματος ανταλλαγής κατά την τροφοδοσία H_2 , υπολογίστηκε περίπου ίση με 22.6 kcal/mol (Σχήμα 5.1). Επίσης, στον Πίνακα 5.1, παρατίθενται και οι τιμές της ολικής ωμικής αντίστασης (R_{ohmic}), καθώς και της αντίστασης του ηλεκτροδίου (R_{EL}), οι οποίες προέκυψαν, όπως προαναφέρθηκε, από τα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης.

Πίνακας 5.1: Ηλεκτροχημικές παράμετροι. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{H_2}=100$ kPa, $T=650-800$ °C, Τροφοδοσία Ar στην κάθοδο.

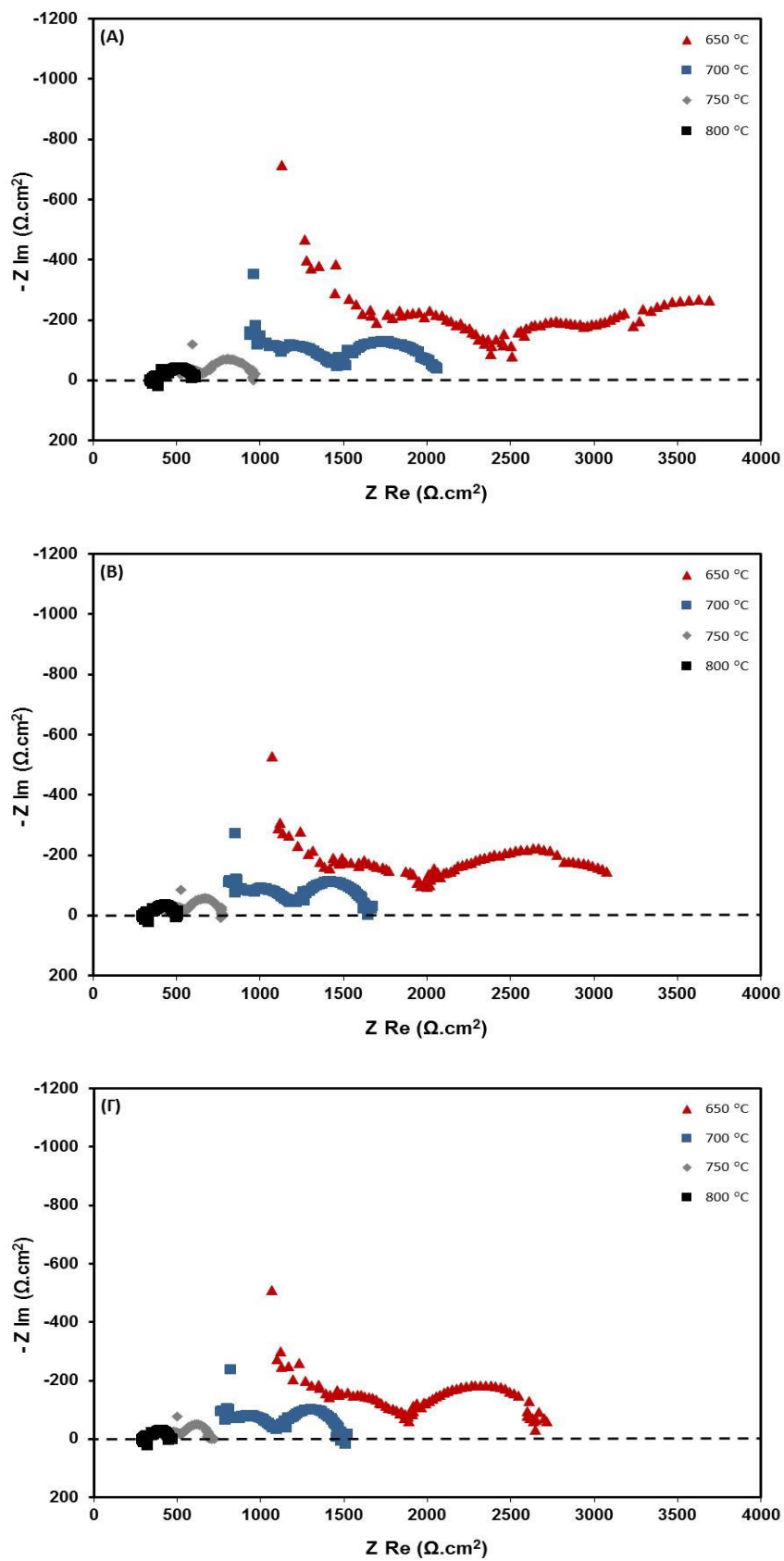
T (°C)	R_{Ohmic} ($\Omega \cdot cm^2$)	R_{EL} ($\Omega \cdot cm^2$)	P_{H_2} (kPa)	I_0 (mA/cm ²)	α_a
650	876.5	722	100	0.083	0.32
700	500.7	313.0	100	0.186	0.34
750	368.7	168.3	100	0.302	0.35
800	279.6	98.5	100	0.476	0.37
E_{act} (kcal/mol)	14.8	26.0	-	22.6	-

Είναι φανερό ότι με αύξηση της θερμοκρασίας η αγωγιμότητα αυξάνεται, γεγονός που επιβεβαιώνεται τόσο από την πτώση των τιμών των αντίστοιχων αντιστάσεων (R_{Ohmic} και R_{EL}), όσο και από τις τιμές των πυκνοτήτων ρεύματος ανταλλαγής, οι οποίες επίσης αυξάνονται με τη θερμοκρασία. Επιπλέον, από τη σύγκριση των ενεργειών ενεργοποίησης των δύο τύπων αντιστάσεων, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας, είναι πιο έντονη στην περίπτωση της αντίστασης του ηλεκτροδίου ($E_{act}=26$ kcal/mol), σε σχέση με τη συνολική ωμική αντίσταση του κελίου ($E_{act}=14.8$ kcal/mol). Το γεγονός αυτό, υποδηλώνει ότι η αύξηση της θερμοκρασίας επηρεάζει περισσότερο την ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα του ανοδικού ηλεκτροδίου για την αντίδραση μεταφοράς φορτίου του H_2 προς πρωτόνια, παρά την πρωτονιακή αγωγιμότητα του στερεού ηλεκτρολύτη, BZY. Από την άλλη μεριά, τα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, παρουσιάζουν παρόμοιο σχήμα. Συγκεκριμένα, αποτελούνται από δύο τόξα, ένα σε υψηλές συχνότητες και ένα δεύτερο σε χαμηλές συχνότητες. Τα φάσματα αυτά, είναι δυνατό να αποδοθούν (όπως αναφέρεται εκτενέστερα παρακάτω) κατά αντιστοιχία σε συγκεκριμένες φυσικοχημικές διεργασίες, οι οποίες λαμβάνουν χώρα στην άνοδο και στην κάθοδο.

Στο σημείο αυτό, θα πρέπει να αναφερθεί ότι παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στις περιπτώσεις κατά τις οποίες τροφοδοτήθηκαν στην άνοδο μίγματα H_2 (αραιωμένα σε Ar) σε μερικές πιέσεις 5, 10 και 20 kPa (Σχήματα 5.3 & 5.4).



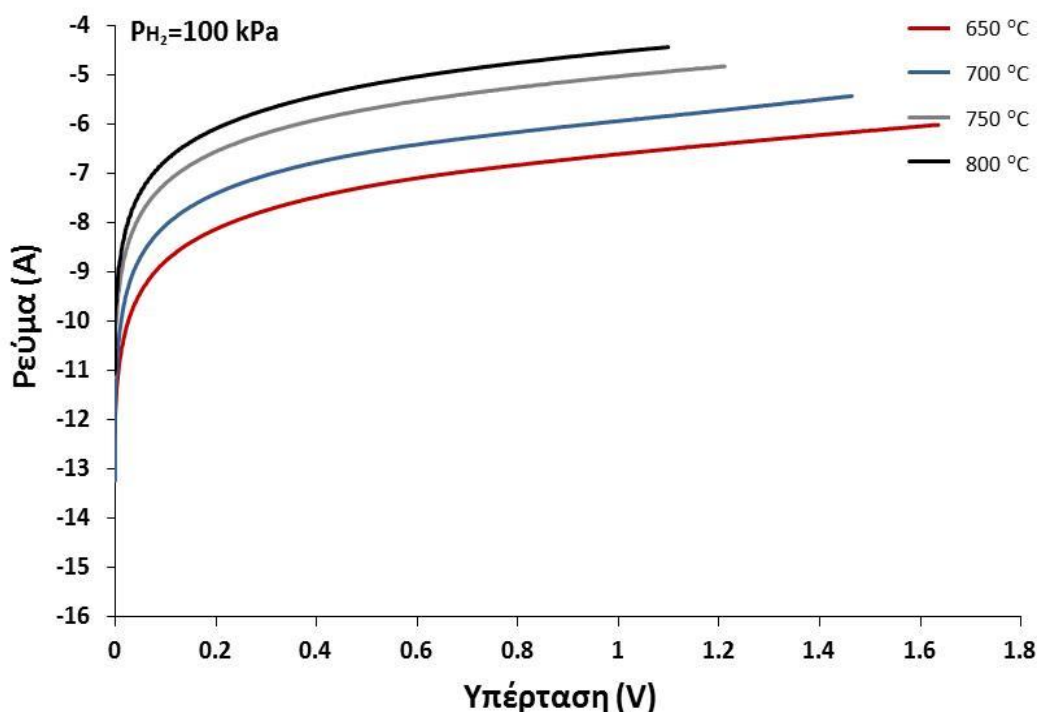
Σχήμα 5.3: Διάγραμμα Tafel. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{H_2}=5$ (A), 10 (B), 20(Γ) kPa, $T=650-800$ °C, Τροφοδοσία Ar στην κάθοδο.



Σχήμα 5.4: Επίδραση της θερμοκρασίας στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης. Συνθήκες αντίδρασης: $\text{PH}_2=5$ (A), 10 (B), 20(Γ) kPa, $T=650\text{-}800$ °C, Τροφοδοσία Ar στην κάθοδο.

Για καθεμία από τις προαναφερθείσες περιπτώσεις, η εξάρτηση της υπέρτασης (η) από το λογάριθμο της πυκνότητας ρεύματος ($\ln|i|$), φαίνεται στο Σχήμα 5.3, ενώ τα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, από τα οποία προέκυψαν οι τιμές των ηλεκτροχημικών παραμέτρων των αντιστάσεων (R_{ohmic} , R_{EL}), της πυκνότητας ανταλλαγής ρεύματος (I_0) και του ανοδικού συντελεστή μεταφοράς φορτίου (α_a), αποτυπώνονται, αντίστοιχα, στο Σχήμα 5.4.

Στο Σχήμα 5.5 παρουσιάζονται οι απαλλαγμένες ωμικής πτώσης τάσης καμπύλες $\ln(I)$ - η της διεπιφάνειας Co/CeO₂/BZY, για την περίπτωση κατά την οποία τροφοδοτήθηκε στην κάθοδο αέρας.

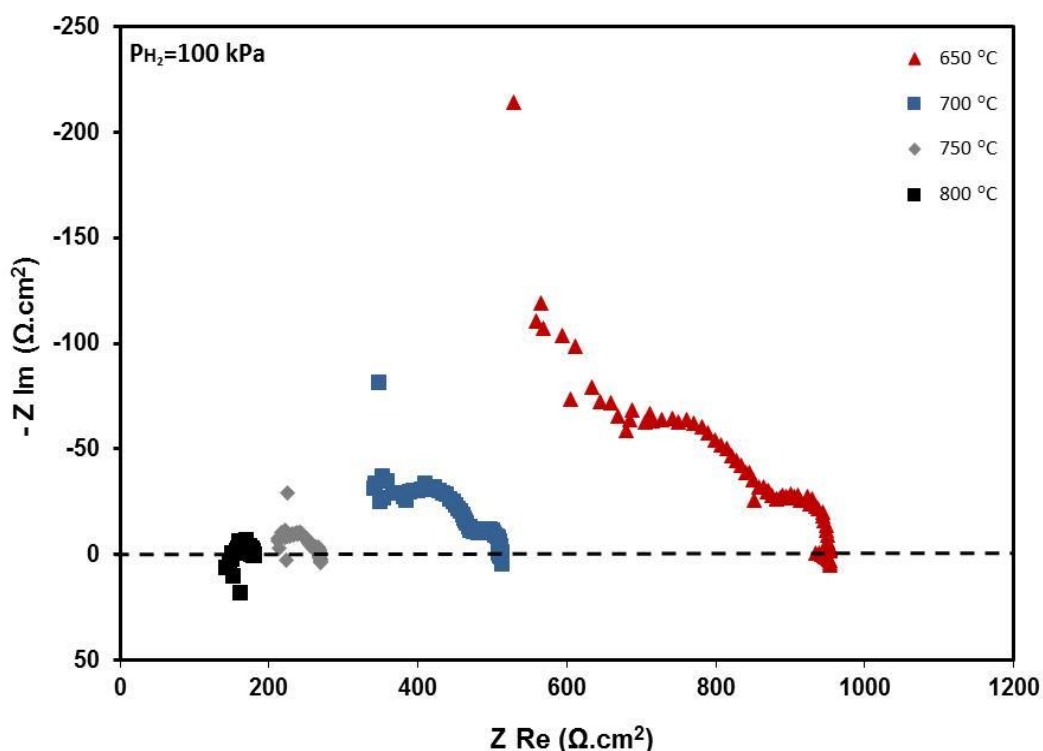


Σχήμα 5.5: Διάγραμμα Tafel. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{H_2}=5, 10, 20$ kPa, $T=650-800$ °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

Στο Σχήμα 5.6 απεικονίζονται τα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, τα οποία εξήχθησαν κατά την τροφοδοσία καθαρού H₂ ($P_{H_2}=100$ kPa) στην άνοδο και αέρα στην κάθοδο και σε θερμοκρασίες λειτουργίας από 650 έως και 800 °C.

Όπως προκύπτει από τις τιμές των αντίστοιχων ηλεκτροχημικών παραμέτρων (Πίνακας 5.2), η παρουσία του αέρα στην κάθοδο, φαίνεται ότι ευνοεί γενικότερα την αγωγιμότητα του κελίου, αφού τόσο οι τιμές των αντιστάσεων (R_{ohmic} και R_{EL}), όσο και οι τιμές της πυκνότητας ανταλλαγής

ρεύματος (I_0) ήταν βελτιωμένες σε σύγκριση με την περίπτωση παρουσίας Ar. Επιπροσθέτως, η επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας στην κάθοδο είναι πιο έντονη στην περίπτωση της αντίστασης του ηλεκτροδίου (R_{EL}), σε σχέση με την ωμική αντίσταση (R_{ohmic}), γεγονός το οποίο αποδεικνύεται και από τις αντίστοιχες τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης, οι οποίες υπολογίστηκαν ίσες με 34.7 και 17.4 kcal/mol, αντίστοιχα. Επιπλέον, από τις τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης των δύο αντιστάσεων προκύπτει το συμπέρασμα ότι από την εισαγωγή αέρα στην κάθοδο, επηρεάζεται κατά κύριο λόγ, η αντίσταση του ηλεκτροδίου (R_{EL}), η οποία όπως προαναφέρθηκε προσδιορίζεται από το πλάτος των δύο τόξων. Συγκεκριμένα, από τα δύο τόξα τα οποία εμφανίζονται, αυτό που φαίνεται να επηρεάζεται στις χαμηλές συχνότητες κυρίως είναι το 2^ο τόξο, το οποίο συνεπώς θα μπορούσε να αποδοθεί σε διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην κάθοδο. Επίσης, είναι εμφανές ότι σε σχέση με την περίπτωση της παρουσίας Ar στην κάθοδο, οι τιμές των ανοδικών συντελεστών μεταφοράς φορτίου (α_a) είναι σχετικά μικρότερες, ενώ και στις δύο περιπτώσεις τροφοδοσίας οι τιμές τους παρουσίασαν ανοδική τάση με αύξηση της θερμοκρασίας.

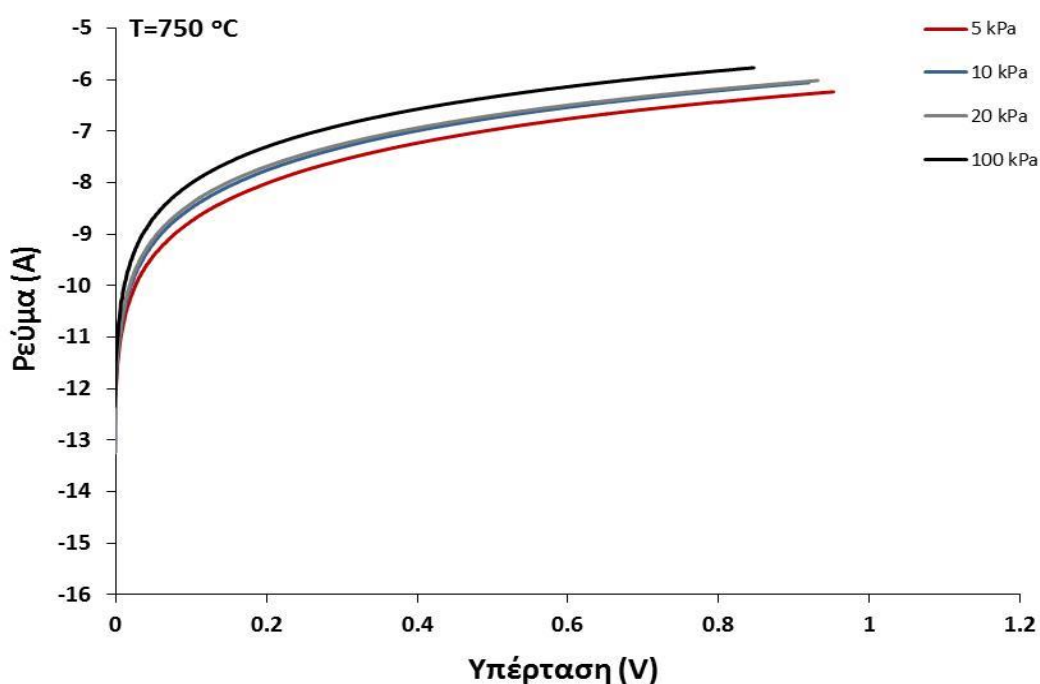


Σχήμα 5.6: Επίδραση της θερμοκρασίας στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{H_2}=5, 10, 20$ kPa, $T=650-800$ °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

Πίνακας 5.2: Ηλεκτροχημικές παράμετροι. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{H_2}=100$ kPa,
 $T=650-800$ °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

T (°C)	R_{Ohmic} ($\Omega \cdot cm^2$)	R_{EL} ($\Omega \cdot cm^2$)	P_{H_2} (kPa)	I_0 (mA/cm ²)	α_a
650	559.2	386.1	100	0.143	0.28
700	340.7	169.6	100	0.301	0.29
750	213.3	55.2	100	0.698	0.31
800	149.7	29.7	100	1.093	0.33
$E_{act.}$ (kcal/mol)	17.4	34.7	-	27.4	-

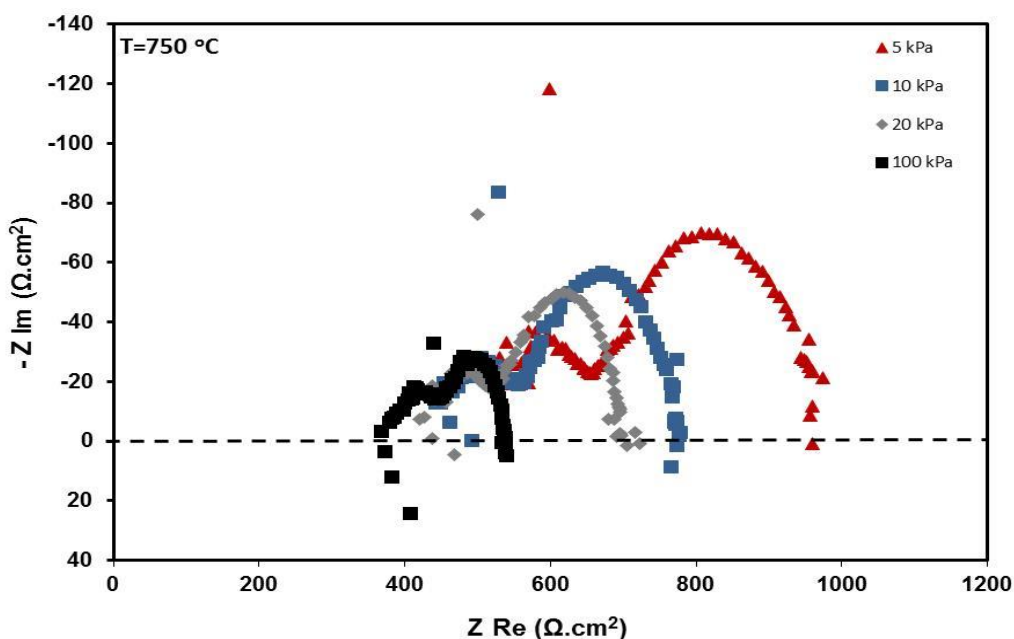
Σε ένα επόμενο στάδιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας διερευνήθηκε η επίδραση της μερικής πίεσης του υδρογόνου. Στο πλαίσιο αυτό, διεξήχθησαν ηλεκτροχημικές μετρήσεις στη θερμοκρασία των 750 °C, μεταβάλλοντας τη μερική πίεση του υδρογόνου από 5 σε 10, 20 και 100 kPa.



Σχήμα 5.7: Διάγραμμα Tafel. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{H_2}=5, 10, 20, 100$ kPa, $T=750$ °C,
Τροφοδοσία Ar στην κάθοδο.

Στο Σχήμα 5.7 αποτυπώνεται η εξάρτηση της υπέρτασης (η) από το λογάριθμο της πυκνότητας ρεύματος ($\ln I$) στη θερμοκρασία των 750 °C και σε μερικές πιέσεις υδρογόνου (P_{H_2}) 5, 10, 20 και 100 kPa κατά την τροφοδοσία Ar στην κάθοδο, ενώ το Σχήμα 5.8, απεικονίζει τα αντίστοιχα

φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας, μερικής πίεσης υδρογόνου και τροφοδοσίας καθόδου. Στον Πίνακα 5.3 παρουσιάζονται οι σχετικές τιμές των ηλεκτροχημικών παραμέτρων καθώς και η εξάρτηση των αντιστάσεων (R_{ohmic} και R_{EL}) και της πυκνότητας ανταλλαγής ρεύματος (I_0) από τη μερική πίεση του υδρογόνου.



Σχήμα 5.8: Επίδραση της μερικής πίεσης του υδρογόνου (P_{H_2}) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{H_2}=5, 10, 20, 100\text{ kPa}$, $T=750\text{ }^\circ\text{C}$, Τροφοδοσία Ar στην κάθοδο.

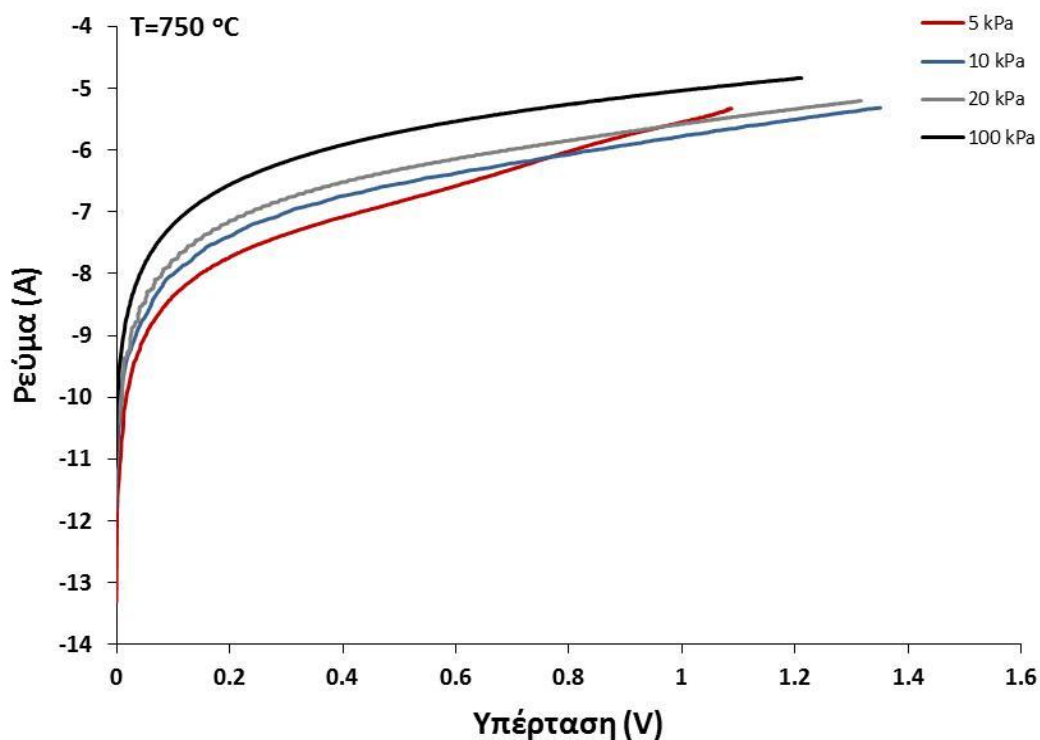
Είναι προφανές ότι η αύξηση της μερικής πίεσης του υδρογόνου οδηγεί σε αύξηση της αγωγιμότητας του κελίου. Επίσης, οι τιμές του ανοδικού συντελεστή μεταφοράς φορτίου (α_a) δεν επηρεάζονται από τη μερική πίεση του υδρογόνου, αλλά παραμένουν σταθερές και περίπου ίσες με 0.36 (κατά μέσο όρο), υποδηλώνοντας ότι ο μηχανισμός αντίδρασης μεταφοράς φορτίου δεν επηρεάζεται από τη μεταβολή της μερικής πίεσης του υδρογόνου. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι και σε αυτή την περίπτωση των πειραμάτων, η αύξηση της μερικής πίεσης του υδρογόνου είναι πιο έντονη στην αντίσταση του ηλεκτροδίου (R_{EL}), απ' ό τι στη συνολική ωμική αντίσταση (R_{ohmic}) του κελίου, αφού η εξάρτηση της αντίστασης του ηλεκτροδίου από τη μερική πίεση του υδρογόνου υπολογίστηκε ίση με 0.30, ενώ η αντίστοιχη της συνολικής αντίστασης βρέθηκε ίση με 0.12. Όσον αφορά την πυκνότητα ανταλλαγής ρεύματος (I_0), η αντίστοιχη εξάρτηση από τη μερική πίεση του υδρογόνου είναι ίση με 0.24. Από την άλλη μεριά, σημαντική είναι και σε αυτή την περίπτωση η επίδραση της μερικής πίεσης του υδρογόνου στο 2^ο τόξο, το οποίο φαίνεται ότι βελτιώνεται σημαντικά καθώς αυξάνεται η μερική πίεση του υδρογόνου, γεγονός που

καταδεικνύει τη διευκόλυνση της διάχυσης του καυσίμου στην τριεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτροδίου, ηλεκτρολύτη και αέριας φάσης (TPB) στην άνοδο. Κατά συνέπεια, από τα μέχρι στιγμής αποτελέσματα, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το 2^ο τόξο που παρουσιάζεται στα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, σχετίζεται με φαινόμενα διάχυσης τόσο στα ηλεκτρόδια της ανόδου, όσο και της καθόδου.

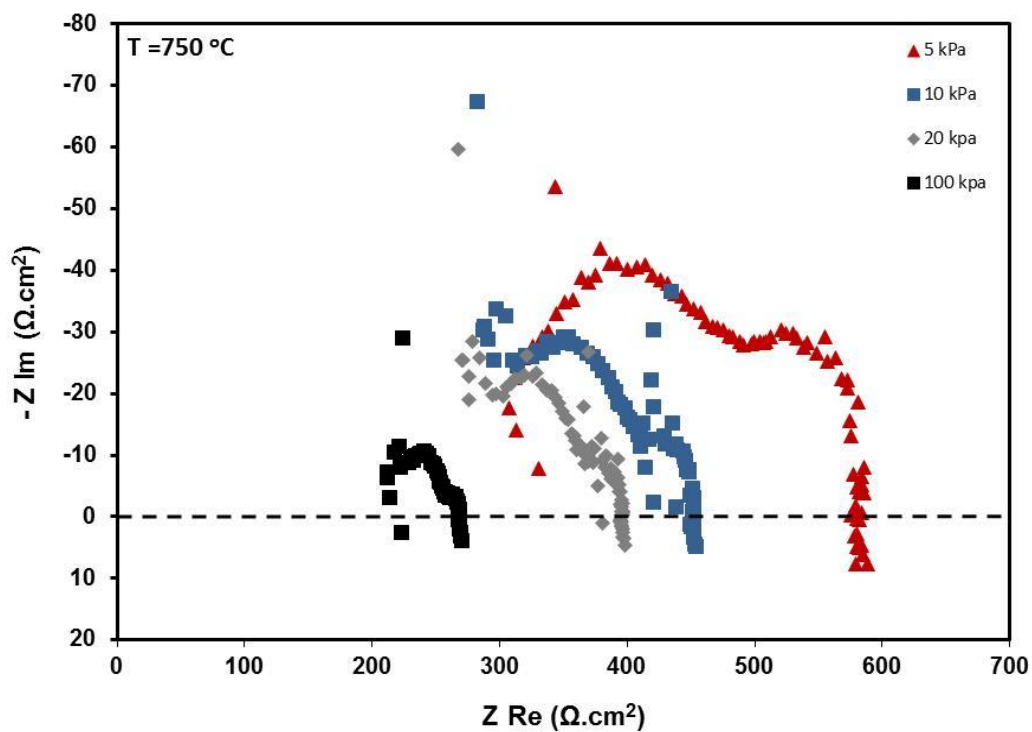
Πίνακας 5.3: Ηλεκτροχημικές παράμετροι. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{H_2}=5, 10, 20, 100\text{kPa}$, $T=750\text{ }^\circ\text{C}$, Τροφοδοσία Ar στην κάθοδο.

$P_{H_2}(\text{kPa})$	$R_{\text{ohmic}}(\Omega.\text{cm}^2)$	$R_{\text{EL}}(\Omega.\text{cm}^2)$	$I_0(\text{mA}/\text{cm}^2)$	α_a
5	534.3	425.4	0.141	0.37
10	461.6	311.9	0.183	0.37
20	437.7	259.7	0.203	0.36
100	368.7	168.35	0.302	0.35
Εξάρτηση από P_{H_2}	-0.12	-0.30	0.24	-

Ολοκληρώνοντας τη σειρά των ηλεκτροχημικών πειραμάτων που αφορούν την ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου στο υπό μελέτη κελίο $\text{Co}/\text{CeO}_2/\text{BZY}/\text{Ag}$, το οποίο λειτούργησε τόσο ως ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας μεμβράνης, όσο και ως κυψέλη καυσίμου, μελετήθηκε η επίδραση της μερικής πίεσης του υδρογόνου παρουσία αέρα στην κάθοδο στη θερμοκρασία των 750°C . Το αντίστοιχο διάγραμμα Tafel, καθώς επίσης και τα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, απεικονίζονται στα Σχήματα 5.9 και 5.10, αντίστοιχα. Παρατηρήθηκε (Πίνακας 5.4), ότι η αύξηση της μερικής πίεσης του υδρογόνου επιφέρει, αντίστοιχα, αύξηση της αγωγιμότητας. Ακόμη, η επίδραση της μερικής πίεσης του υδρογόνου παρουσία αέρα στην κάθοδο, παρουσιάζεται για ακόμα μία φορά, εντονότερη στην αντίσταση του ηλεκτροδίου (η εξάρτηση από τη P_{H_2} βρέθηκε ίση με 0.49), συγκρινόμενη τόσο με τη συνολική αντίσταση του κελίου (η εξάρτηση από τη P_{H_2} βρέθηκε ίση με 0.14), όσο και με την αντίστοιχη τιμή της κατά την τροφοδοσία Ar στην κάθοδο, όπου η εξάρτηση από τη P_{H_2} βρέθηκε ίση με 0.30.



Σχήμα 5.9: Διάγραμμα Tafel. Συνθήκες αντίδρασης: $\text{P}_{\text{H}_2}=5, 10, 20, 100\text{ kPa}$, $T=750\text{ }^{\circ}\text{C}$, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.



Σχήμα 5.10: Επίδραση της μερικής πίεσης του υδρογόνου (P_{H_2}) στα αντίστοιχα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης. Συνθήκες αντίδρασης: $\text{P}_{\text{H}_2}=5, 10, 20, 100\text{ kPa}$, $T=750\text{ }^{\circ}\text{C}$, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

Ωστόσο, οι τιμές των αντιστάσεων στα εν λόγω πειράματα, στα οποία διερευνήθηκε η επίδραση της μερικής πίεσης του υδρογόνου στις τιμές των ηλεκτροχημικών παραμέτρων, είναι φανερά μειωμένες, κατά την τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο, σε σύγκριση με την περίπτωση κατά την οποία τροφοδοτήθηκε στην κάθοδο Ar, κάτι το οποίο παρατηρήθηκε επίσης και στις μελέτες της επίδρασης της θερμοκρασίας στις τιμές των αντιστάσεων. Αντίθετα, οι τιμές της πυκνότητας ανταλλαγής ρεύματος (I_0), καθώς επίσης και η εξάρτηση του I_0 από τη μερική πίεση του υδρογόνου (η οποία βρέθηκε ίση με 0.38), είναι μεγαλύτερες, σε σχέση με την περίπτωση της τροφοδοσίας Ar στην κάθοδο (όπου η εξάρτηση του I_0 από τη P_{H_2} υπολογίστηκε ίση με 0.24) και στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας. Τέλος, και σε αυτή την περίπτωση, οι τιμές του ανοδικού συντελεστή μεταφοράς φορτίου (α_a), δεν επηρεάζονται από τη μερική πίεση του υδρογόνου, αλλά παραμένουν σταθερές και περίπου ίσες με 0.30 (κατά μέσο όρο).

Πίνακας 5.4: Ηλεκτροχημικές παράμετροι. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{H_2}=5, 10, 20, 100$ kPa, $T=750$ °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

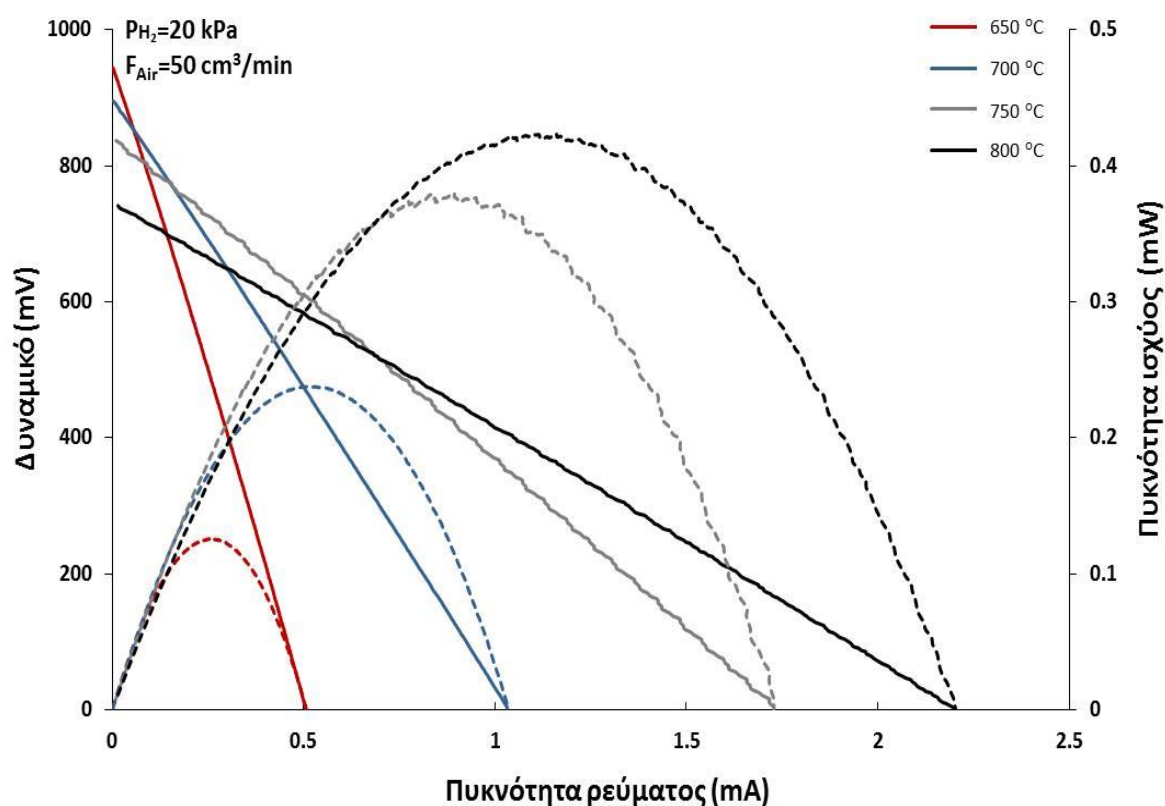
P_{H_2} (kPa)	R_{ohmic} ($\Omega \cdot cm^2$)	R_{EL} ($\Omega \cdot cm^2$)	I_0 (mA/cm ²)	α_a
5	330.2	248.6	0.216	0.31
10	295.4	154.3	0.311	0.30
20	275.6	119.3	0.388	0.30
100	213.3	55.2	0.698	0.31
Εξάρτηση από P_{H_2}	-0.14	-0.49	0.38	-

Γενικότερα, παρατηρήθηκε ότι σε όλες τις μερικές πιέσεις του υδρογόνου (από 5 έως και 100 kPa) που μελετήθηκαν, για όλες τις τιμές υπέρτασης (η) και με τροφοδοσία Ar στην κάθοδο (Σχήματα 5.1 και 5.3), η αύξηση της θερμοκρασίας, οδήγησε σε ταυτόχρονη αύξηση των αντίστοιχων τιμών της προκύπτουσας πυκνότητας ρεύματος ανταλλαγής.

Στα Σχήματα 5.11 και 5.12 απεικονίζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες V-I και P-I για τα μίγματα H_2/Ar με P_{H_2} ίση με 20 και 100 kPa. Γενικά, παρατηρείται ότι η κλίση των καμπυλών V-I μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας και της συγκέντρωσης του υδρογόνου στην τροφοδοσία. Επίσης, η μεταξύ τους γραμμική συσχέτιση, υποδηλώνει ότι οι ωμικές υπερτάσεις υπερσχύουν των υπερτάσεων ενεργοποίησης και συγκέντρωσης.

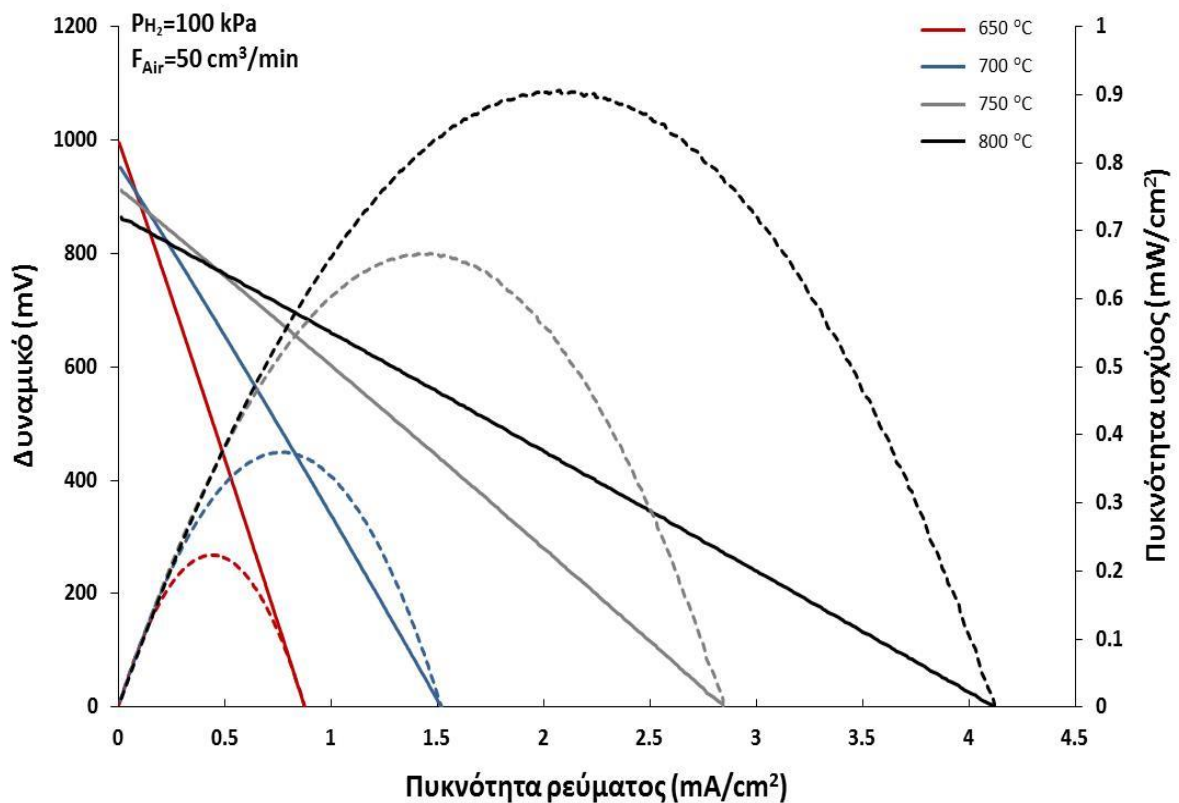
Επιπλέον, το δυναμικό ανοικτού κυκλώματος, κυμάνθηκε σε σχετικά υψηλά επίπεδα, επιβεβαιώνοντας ότι η φραγή μεταξύ των δύο θαλάμων ήταν ικανοποιητική. Οι τιμές του

δυναμικού ανοικτού κυκλώματος αυξανόταν, κατ' απόλυτη τιμή, με αύξηση της συγκέντρωσης του υδρογόνου στην τροφοδοσία και μειωνόταν με αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας.



Σχήμα 5.11: Επίδραση της θερμοκρασίας στα χαρακτηριστικά πυκνότητας ρεύματος-δυναμικού (συνεχείς γραμμές) και πυκνότητας ρεύματος-πυκνότητας ισχύος (διακεκομμένες γραμμές) του κελίου. Συνθήκες αντίδρασης: PH₂=20kPa, T=650-800 °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

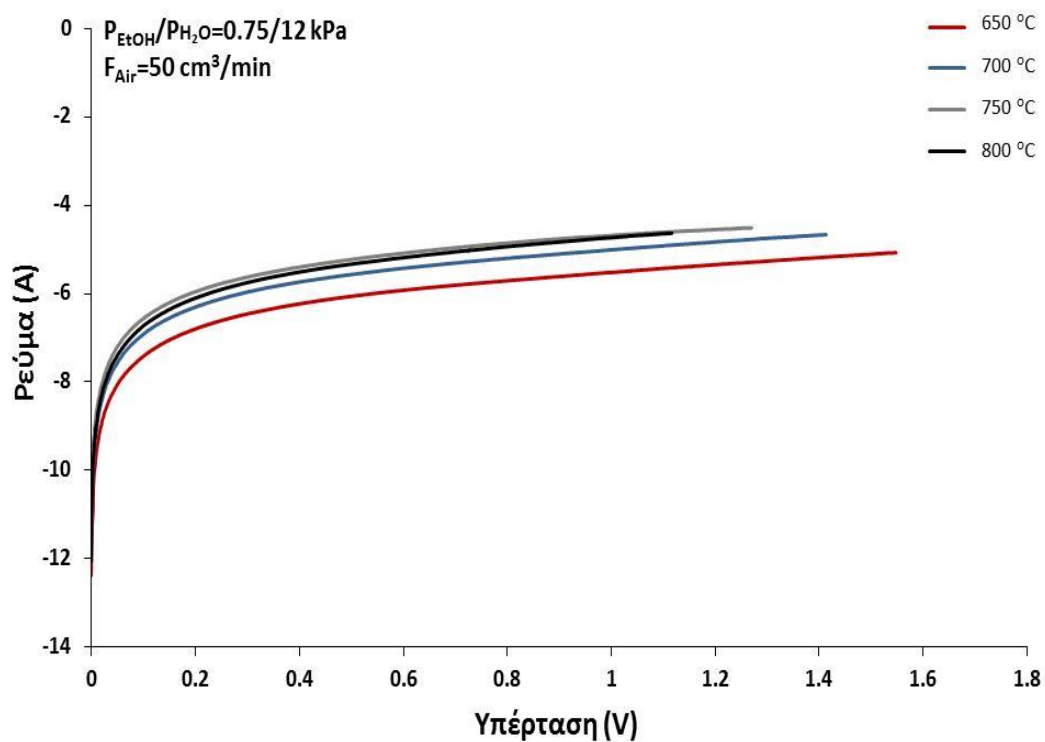
Επιπλέον, οι τιμές της πυκνότητας ισχύος αυξήθηκαν σημαντικά, με αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας της κυψέλης, ενώ η μέγιστη τιμή της πυκνότητας ισχύος, σημειώθηκε στη θερμοκρασία των 800 °C και κυμαίνονταν περίπου στα 0.4 και 0.9 mW/cm² για μερική πίεση υδρογόνου 20 και 100 kPa, αντίστοιχα. Επιπροσθέτως, θα πρέπει να σημειωθεί ότι τόσο κατά τη λειτουργία της διάταξης ως ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα μεμβράνης, όσο και ως κυψέλη καυσίμου, τα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, έδειξαν συνεισφορές από τις αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου, καθώς επίσης και από φαινόμενα διάχυσης στην άνοδο και στην κάθοδο, ενώ και στις δύο περιπτώσεις λειτουργίας της διάταξης (Σχήματα 5.7 και 5.9), βρέθηκε ότι σε υψηλές θερμοκρασίες (750 °C) η αύξηση της μερικής πίεσης του υδρογόνου μειώνει τόσο τις συνολικές ωμικές αντιστάσεις της κυψέλης όσο και του ηλεκτροδίου, ενώ οι τιμές των πυκνοτήτων ανταλλαγής ρεύματος (I_0), αυξήθηκαν με αύξηση της μερικής πίεσης του υδρογόνου.



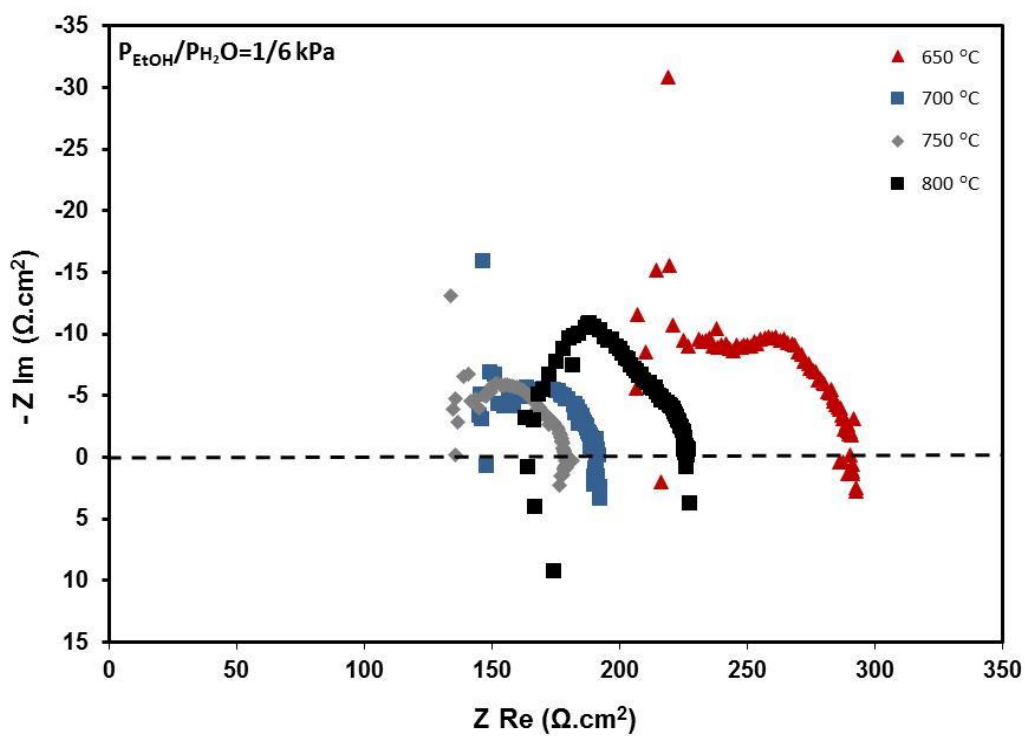
Σχήμα 5.12: Επίδραση της θερμοκρασίας στα χαρακτηριστικά πυκνότητας ρεύματος-δυναμικού (συνεχείς γραμμές) και πυκνότητας ρεύματος-πυκνότητας ισχύος (διακεκομμένες γραμμές) του κελίου. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{H_2}=100 \text{ kPa}$, $T=650\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

5.2 Ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων αιθανόλης/ H_2O

Στη συνέχεια η διεργασία που μελετήθηκε αφορούσε την εσωτερική ατμο-αναμόρφωση μιγμάτων αιθανόλης/ H_2O , σε αναλογία μερικών πιέσεων P_{EtOH} και P_{H_2O} στην τροφοδοσία ίση με $1/6$ και με συνολική ογκομετρική ροή $50 \text{ cm}^3/\text{min}$. Στη δεδομένη περίπτωση, στην κάθοδο τροφοδοτούνταν μίγμα αέρα με ογκομετρική παροχή $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ χρησιμοποιώντας και πάλι ως καταλύτη/ανοδικό ηλεκτρόδιο Co/CeO_2 και μεταλλικό Ag ως ηλεκτρόδιο μέτρησης. Η εξάρτηση της υπέρτασης από την πυκνότητα ρεύματος, καθώς επίσης και η επίδραση της θερμοκρασίας στα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.13 και 5.14, αντίστοιχα.



Σχήμα 5.13: Διάγραμμα Tafel. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{\text{EtOH}}/P_{\text{H}_2\text{O}} = 1/6 \text{ kPa}$, $T = 650\text{-}800^\circ\text{C}$, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.



Σχήμα 5.14: Διάγραμμα Tafel. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{\text{EtOH}}/P_{\text{H}_2\text{O}} = 1/6 \text{ kPa}$, $T = 650\text{-}800^\circ\text{C}$, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

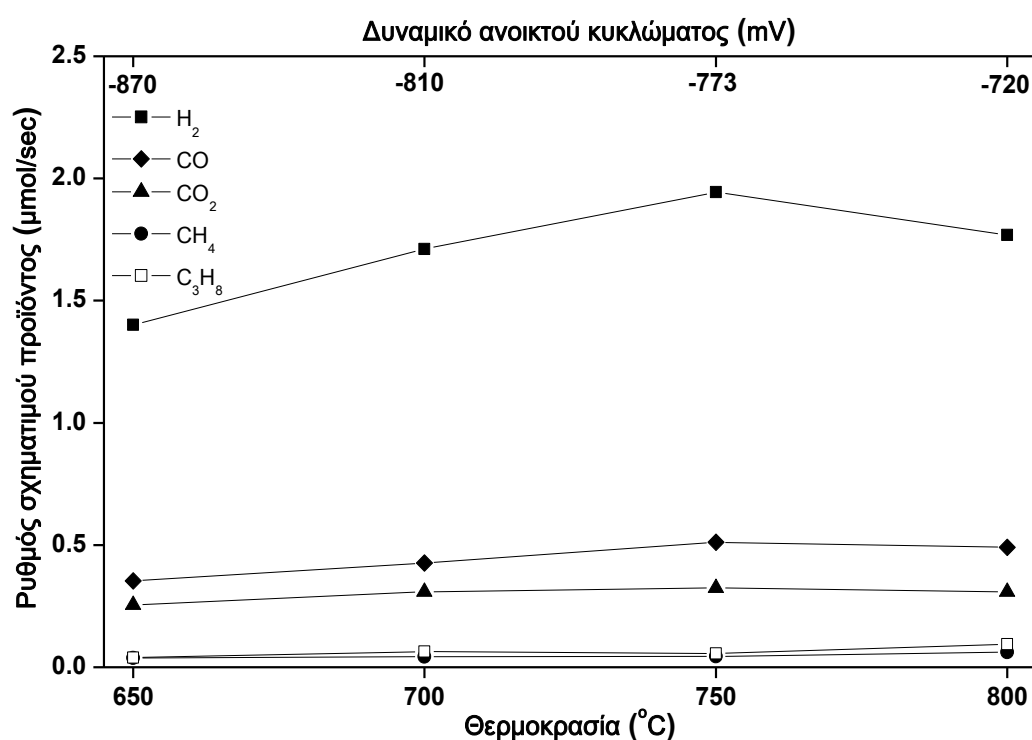
Γενικότερα, και σε αυτή την περίπτωση της ανοδικής τροφοδοσίας, προέκυψε μία σχεδόν παρόμοια τάση, όσον αφορά πάντα τις τιμές των ηλεκτροχημικών παραμέτρων οι οποίες και αποτυπώνονται στον Πίνακα 5.5. Ωστόσο, κατά την τροφοδοσία αιθανόλης στην άνοδο, τα αποτελέσματα φαίνονται πιο ενθαρρυντικά. Συγκεκριμένα, οι τιμές των αντιστάσεων (R_{ohmic} και R_{EL}), καθώς επίσης και των πυκνοτήτων ανταλλαγής ρεύματος (I_0), είναι φανερά βελτιωμένες, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες των μιγμάτων υδρογόνου. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι, όπως ακριβώς συνέβη και στην περίπτωση της τροφοδοσίας μιγμάτων υδρογόνου, η αύξηση της θερμοκρασίας, οδήγησε σε αύξηση των τιμών του ανοδικού συντελεστή μεταφοράς φορτίου, οι οποίες κυμάνθηκαν σε χαμηλότερα ωστόσο επίπεδα (από περίπου 0.25 σε 0.30). Οι τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης, τόσο για τη συνολική ωμική αντίσταση (7.95kcal/mol) και την αντίσταση του ηλεκτροδίου (13.3 kca/mol), όσο και για την πυκνότητα ανταλλαγής ρεύματος (15.9 kcal/mol), υπολογίστηκαν μικρότερες, συγκρινόμενες με την ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, όπου οι αντίστοιχες τιμές διαμορφώθηκαν ως εξής: 17.4, 34.7 και 27.4 kcal/mol, αντίστοιχα. Επιπροσθέτως, ενδιαφέρον αποτελεί το γεγονός ότι στους 800 °C, παρατηρήθηκε μία αντιστροφή των τάσεων, δηλαδή προέκυψαν λίγο μεγαλύτερες τιμές αντιστάσεων και αντιθέτως, λίγο μικρότερες τιμές πυκνότητας ανταλλαγής ρεύματος, σε σχέση με τη θερμοκρασία των 750°C, γεγονός το οποίο ίσως να οφείλεται σε κάποια αλλαγή του μηχανισμού της αγωγιμότητας του ηλεκτρολύτη.

Πίνακας 5.5: Ηλεκτροχημικές παράμετροι. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{EtOH}/P_{H_2O}=1/6$ kPa, $T=650-800^{\circ}\text{C}$, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

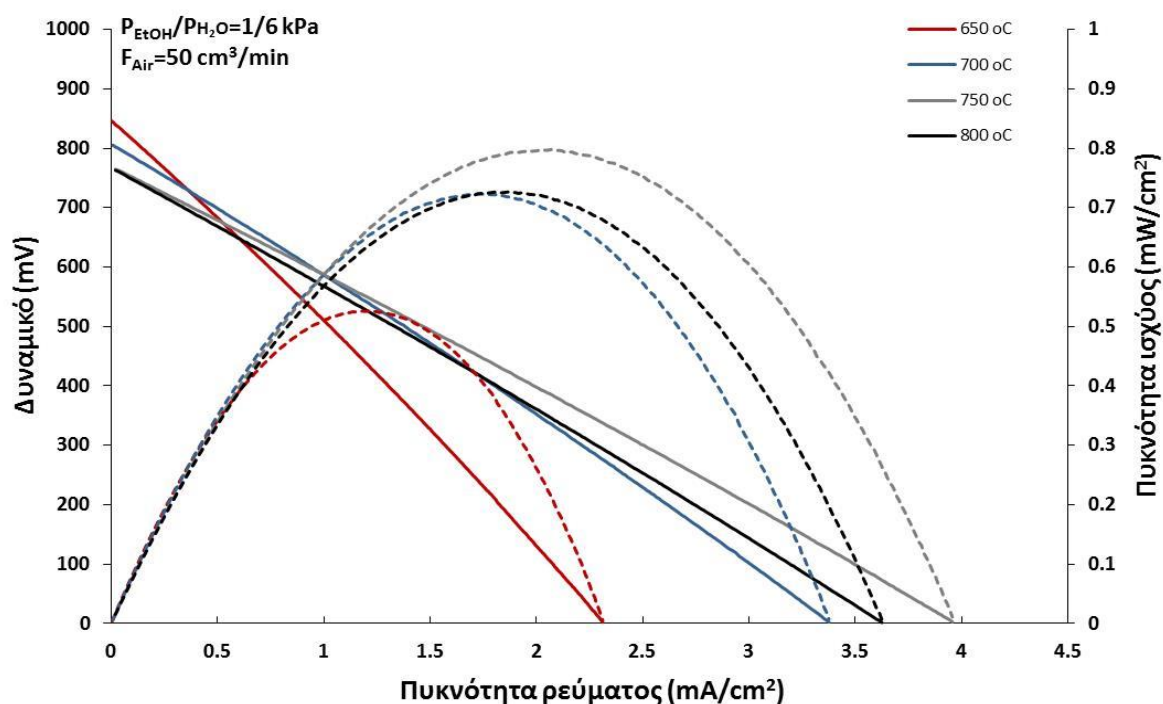
$T (^{\circ}\text{C})$	$R_{ohmic} (\Omega.cm^2)$	$R_{EL} (\Omega.cm^2)$	$I_0 (mA/cm^2)$	α_a
650	206.6	84.7	0.595	0.25
700	147.7	41.9	0.973	0.26
750	135.8	42.25	1.387	0.27
800	163.9	62.3	1.165	0.30
$E_{activation} (kcal/mol)$	7.95	13.3	15.9	-

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.15, σε συνθήκες ανοικτού κυκλώματος, το H_2 ήταν το κυριότερο προϊόν, ενώ οι βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας, ως προς την εκλεκτικότητα του H_2 και το ρυθμό σχηματισμού, ήταν οι 750 °C (1.94 $\mu\text{mol/sec}$ και 67.4%, αντίστοιχα). Στις συγκεκριμένες συνθήκες, ανιχνεύθηκαν μόνο μικρές ποσότητες ανώτερων υδρογονανθράκων, γεγονός που καταδεικνύει την εξαιρετική καταλυτική ενεργότητα του καταλύτη Co/CeO₂ ως ανοδικό πλέον ηλεκτρόδιο, για την αντίδραση της εσωτερικής ατμο-αναμόρφωσης της EtOH. Σε χαμηλές

θερμοκρασίες, παρατηρήθηκε αύξηση του ρυθμού σχηματισμού του υδρογόνου, με αύξηση της θερμοκρασίας. Επίσης, βρέθηκαν υψηλότεροι ρυθμοί σχηματισμού του υδρογόνου ανά γραμμάριο καταλύτη (περίπου 1.8 $\mu\text{mol/s}$ στους 800 °C, ποσότητα καταλύτη: 21.2 mg), σε σχέση με τους αντίστοιχους καταλυτικών πειραμάτων (περίπου 8.2 $\mu\text{mol/s}$ στους 800 °C, ποσότητα καταλύτη: 250mg), λαμβάνοντας επίσης υπόψη και τις συγκεντρώσεις της αιθανόλης στην είσοδο (1 και 2 kPa, αντίστοιχα). Επομένως, βάσει των παραπάνω δεδομένων, είναι δυνατό να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι τα διάφορα στάδια της θερμικής κατεργασίας του υλικού 20% κ.β. Co/CeO₂ τα οποία ακολουθήθηκαν προκειμένου να εναποτεθεί ως ανοδικό, πλέον, ηλεκτρόδιο στο στερεό ηλεκτρολύτη, δεν επηρέασαν την καταλυτική του απόδοση.



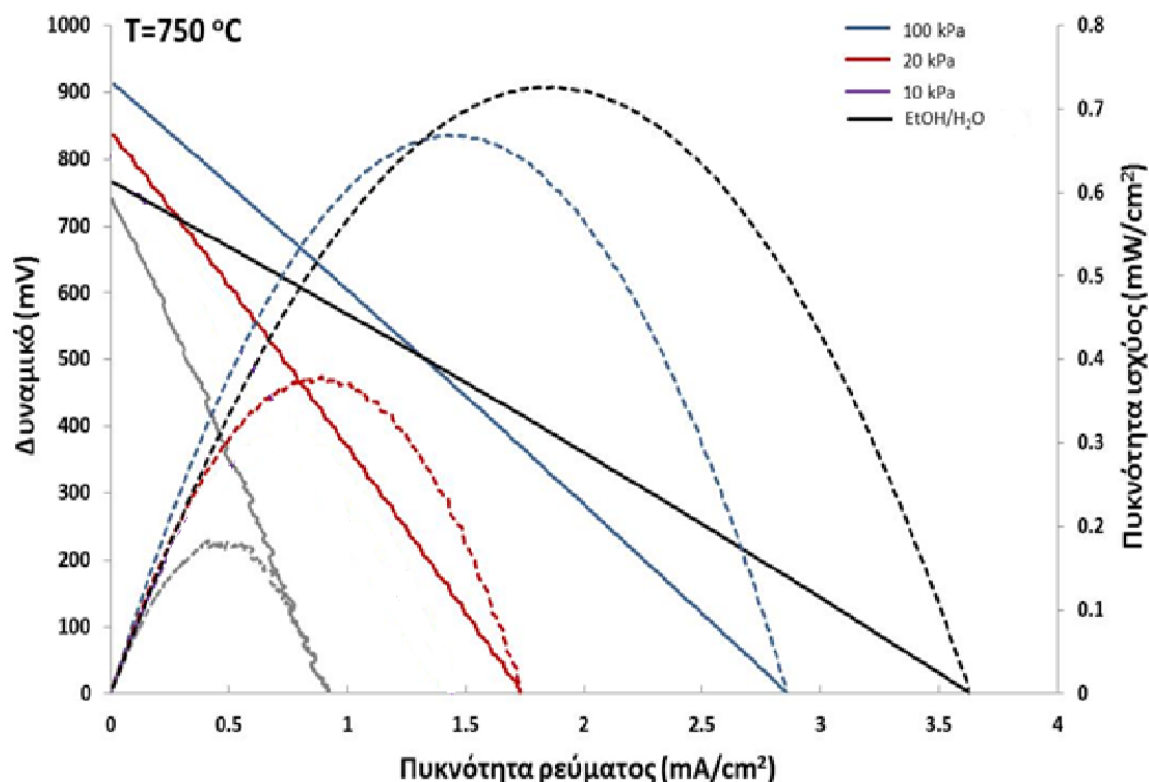
Σχήμα 5.15: Επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό παραγωγής των προϊόντων. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{\text{EtOH}}/P_{\text{H}_2\text{O}}=1/6$ kPa, $T=650-700$ °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.



Σχήμα 5.16: Επίδραση της θερμοκρασίας στα χαρακτηριστικά πυκνότητας ρεύματος-δυναμικού (συνεχείς γραμμές) και πυκνότητας ρεύματος-πυκνότητας ισχύος (διακεκομμένες γραμμές) του κελίου. Συνθήκες αντίδρασης: $P_{\text{EtOH}}/P_{\text{H}_2\text{O}}=1/6$ kPa, $T=650-800$ °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

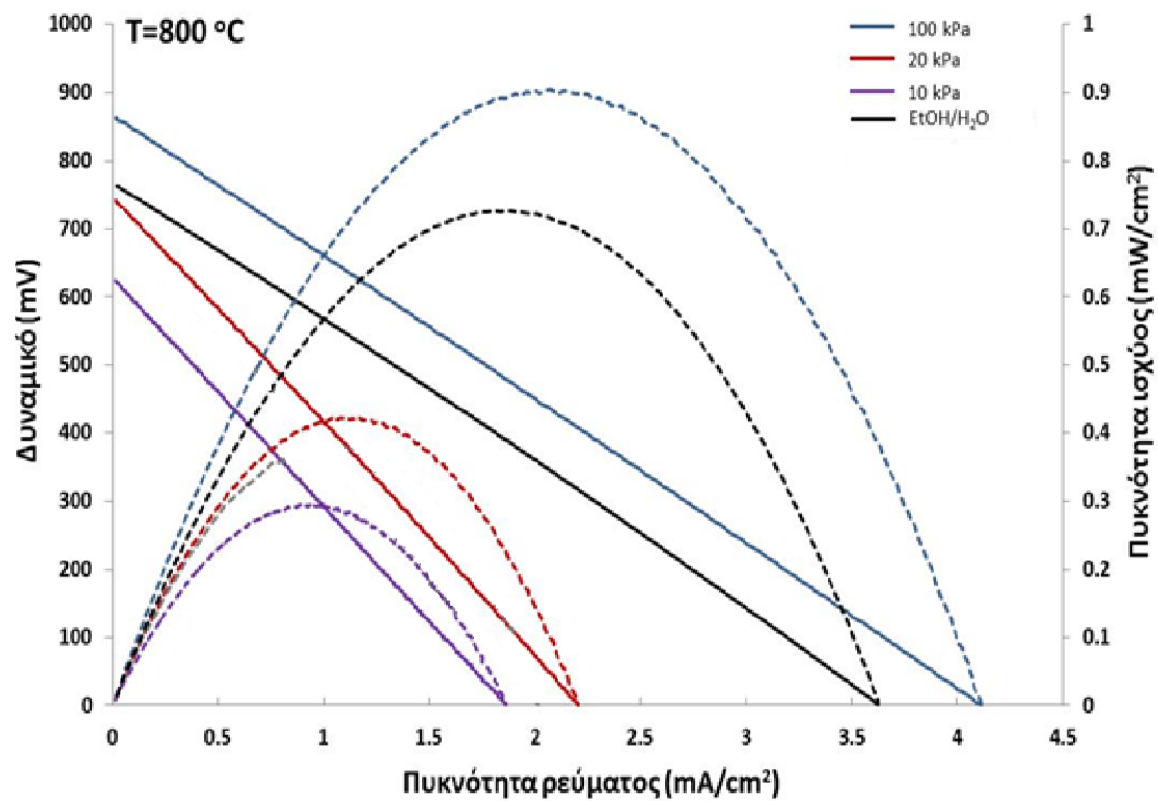
Ολοκληρώνοντας, στο Σχήμα 5.16, παριστάνονται τα χαρακτηριστικά λειτουργίας της κυψέλης καυσίμου με τροφοδοσία αιθανόλης-υδρατμών. Είναι φανερό ότι με αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας μέχρι τους 750 °C, οι τιμές της μέγιστης πυκνότητας ισχύος αυξάνονταν, ενώ παρατηρείται μία μείωση στους 800 °C. Σε κάθε περίπτωση βέβαια, τα αποτελέσματα είναι βελτιωμένα, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα των πειραμάτων τροφοδοσίας μιγμάτων υδρογόνου.

Τέλος, στο Σχήμα 5.17, παρουσιάζονται τα συγκριτικά αποτελέσματα κυψέλης καυσίμου για ανοδική τροφοδοσία μιγμάτων υδρογόνου, σε μερικές πιέσεις 10, 20 και 100 kPa και μιγμάτων αιθανόλης/ H_2O στους 750 °C και στους 800 °C. Είναι εμφανές ότι στη θερμοκρασία των 750 °C, από το μίγμα αιθανόλη/ H_2O , προέκυψαν οι υψηλότερες τιμές πυκνότητας ισχύος, σε σχέση με τα μίγματα υδρογόνου ($P_{\text{H}_2}=10, 20$ και 100 kPa).



Σχήμα 5.17: Επίδραση της θερμοκρασίας στα χαρακτηριστικά πυκνότητας ρεύματος-δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος-πυκνότητας ισχύος του κελίου. Συνθήκες αντίδρασης:
 $\text{PEtOH}/\text{PH}_2\text{O}=1/6$ kPa, $T=750$ °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

Από την άλλη μεριά, στους 800 °C (Σχήμα 5.18), οι υψηλότερες τιμές πυκνότητας ισχύος επετεύχθησαν για την περίπτωση των μιγμάτων καθαρού υδρογόνου ($\text{PH}_2=100$ kPa). Σε όλες τις περιπτώσεις, οι πυκνότητες ισχύος ήταν σχετικά χαμηλές, γεγονός το οποίο αποδίδεται κυρίως στο μεγάλο πάχος του στερεού ηλεκτρολύτη (περίπου 1mm), καθώς επίσης και σε ορισμένα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά της κυψέλης καυσίμου (ηλεκτρόδια, εναπόθεση των ηλεκτροδίων, συλλέκτες ρεύματος κτλ).



Σχήμα 5.18: Επίδραση της θερμοκρασίας στα χαρακτηριστικά πυκνότητας ρεύματος-δυναμικού και πυκνότητας ρεύματος-πυκνότητας ισχύος του κελίου. Συνθήκες αντίδρασης:

PEtOH/PH₂O=1/6 kPa, T=800 °C, Τροφοδοσία αέρα στην κάθοδο.

6. Συμπεράσματα - Προτάσεις

Όπως προαναφέρθηκε και στην εισαγωγή της διπλωματικής εργασίας, η χρήση των ορυκτών καυσίμων για την παραγωγή ενέργειας με τις υφιστάμενες συμβατικές τεχνολογίες, έχει οδηγήσει στην επιβάρυνση του περιβάλλοντος και στην αλλαγή του κλίματος σε παγκόσμιο επίπεδο, καθώς και στην μείωση των ίδιων των αποθεμάτων των ορυκτών καυσίμων. Παράλληλα, ο ολοένα και αυξανόμενος μέσος ετήσιος ρυθμός αύξησης της ενεργειακής ζήτησης, ο οποίος σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Ενέργειας (International Energy Agency, IEA) για την περίοδο 2007-2030 θα είναι περίπου ίσος με 1,5%, έχει οδηγήσει σήμερα στην αναζήτηση και αξιοποίηση νέων εναλλακτικών μορφών ενέργειας και στην υιοθέτηση νέων αποδοτικών μεθόδων μετατροπής ενέργειας. Στην κατεύθυνση αυτή και αντιλαμβανόμενη τις επιταγές των καιρών, η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) προσπαθεί με το Σχέδιο 20-20-20 για το 2020 (20% μείωση των αερίων του θερμοκηπίου–20% εξοικονόμηση ενέργειας–20% αύξηση του μεριδίου των ΑΠΕ στο ενεργειακό ισοζύγιο για το 2020), να δρομολογήσει τις εξελίξεις για ένα αειφόρο μέλλον, όπου οι ενεργειακές ανάγκες (ασφάλεια του ενεργειακού εφοδιασμού) θα καλύπτονται με την μικρότερη δυνατή υποβάθμιση του περιβάλλοντος και με σεβασμό στην εξοικονόμηση των διαθέσιμων φυσικών πόρων.

Τα παραπάνω κριτήρια, είναι πολύ πιθανόν να τα καλύπτουν οι κυψέλες καυσίμου, οι οποίες είναι ηλεκτροχημικές διατάξεις άμεσης μετατροπής της χημικής ενέργειας των καυσίμων σε ηλεκτρική, σε υψηλότερες αποδόσεις, σε σχέση με τις συμβατικές θερμικές μηχανές και με χαμηλότερο περιβαλλοντικό αποτύπωμα ανά μονάδα παραγόμενης ενέργειας. Οι διατάξεις αυτές, μπορούν να διαδραματίσουν έναν πρωταγωνιστικό ρόλο στην επίτευξη των στόχων της ενεργειακής πολιτικής της ΕΕ και να συμβάλλουν κατά κύριο λόγο, στη μείωση των εκπομπών των αερίων του θερμοκηπίου και στη γενικότερη εξοικονόμηση ενέργειας. Λαμβάνοντας ακόμη υπόψη, πως η χρήση βιοκαυσίμων οδηγεί σε παραγωγή ενέργειας με σχετικά μηδενικό ανθρακικό αποτύπωμα και ως εκ τούτου στη μείωση των αερίων του θερμοκηπίου και στην αύξηση του ποσοστού των ΑΠΕ στο παγκόσμιο ενεργειακό ισοζύγιο, ένας πιθανός συνδυασμός των βιοκαυσίμων με τις διατάξεις των κυψελών καυσίμου, θα καταστήσουν την τεχνολογία αυτή ακόμα πιο ελκυστική στο άμεσο μέλλον.

Το υδρογόνο ως καύσιμο δεν είναι πηγή ενέργειας αλλά ένας υψηλής ποιότητας δευτερεύον ενεργειακός φορέας, αφού δεν υπάρχει ελεύθερο στη φύση και απαιτείται ενέργεια για την παραγωγή του. Επιπλέον, οι διεργασίες παραγωγής, μεταφοράς και αποθήκευσής του υδρογόνου με βάση τα σημερινά δεδομένα καθιστούν την τεχνολογία των κυψελών καυσίμου ιδιαίτερα δαπανηρή και πρακτικά μη εφαρμόσιμη για μεγάλες κεντροποιημένες εφαρμογές. Ακόμη, αν ληφθεί υπόψη και η απουσία των απαραίτητων υποδομών για το συγκεκριμένο καύσιμο (γραμμών μεταφοράς, διανομής και αποθήκευσης του υδρογόνου), χρειάζονται πολλά ακόμη βήματα για την ανάπτυξη μεγάλων εφαρμογών και ως εκ τούτου την εμπορευματοποίηση αυτής της τεχνολογίας σε μεγάλη κλίμακα. Παρ' όλα αυτά και με γνώμονα τόσο την ευρεία εφαρμογή, όσο και την ταχύτερη εμπορευματοποίηση των κυψελών καυσίμου, η τροφοδοσία τους θα μπορούσε αρχικά να επεκταθεί σε εμπορικά, συμβατικά και ανανεώσιμου χαρακτήρα καύσιμα.

Σημαντικό ρόλο στην προσπάθεια εμπορευματοποίησης της τεχνολογίας αυτής μπορούν να παίξουν οι κυψέλες καυσίμου στερεού ηλεκτρολύτη (SOFC), οι οποίες λόγω των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας τους, μπορούν εκτός του H_2 , να χρησιμοποιούν ένα μεγάλο εύρος καυσίμων (υδρογονάνθρακες) ως τροφοδοσία, ενώ επιπλέον, είναι ανθεκτικές στην παρουσία του CO. Επιπροσθέτως, η απευθείας χρήση καυσίμων υδρογονανθράκων, βελτιώνει την αυτονομία και απλοποίηση αυτών των διατάξεων και συνεπώς, συμβάλλει στη μείωση του κόστους της πάγιας επένδυσης των υποδομών, οδηγώντας έτσι στην άμεση εμπορευματοποίησή τους.

Τα SOFCs τροφοδοτούνται είτε με μίγματα καθαρού H_2 , είτε με αέριο σύνθεσης εμπλουτισμένο με H_2 . Η παραγωγή των μιγμάτων αυτών προσθέτει επιπλέον κόστη στην πάγια επένδυση των υποδομών, καθώς απαιτεί επιπρόσθετες ποσότητες ενέργειας για την παραγωγή τους και αυξάνει την πολυπλοκότητα στο συνολικό σύστημα. Η αντικατάσταση όμως του υδρογόνου από άλλα εναλλακτικά καύσιμα στις κυψέλες τύπου SOFCs, είναι πιθανό να προκαλέσει προβλήματα σταθεροποίησης στα ηλεκτρόδια της ανόδου, όπου χρησιμοποιούνται συνήθως κεραμομεταλλικά μίγματα Ni.

Η άμεση τροφοδοσία των κυψελών καυσίμου με βιο-καύσιμα, προσφέρει πολλές δυνατότητες προς την επίτευξη ενός αειφόρου μοντέλου ανάπτυξης στο άμεσο μέλλον και ως εκ τούτου η παρούσα διπλωματική εργασία είχε ως στόχο την ανάπτυξη και χρήση ανθεκτικών και αποδοτικών ανοδικών ηλεκτροδίων για χρήση τους σε αντιδραστήρα κυψέλης καυσίμου τύπου

H⁺-SOFC, με χρήση της αιθανόλης ως βιοκαύσιμο, για την ταυτόχρονη παραγωγή υδρογόνου και ηλεκτρικής ισχύος στην ίδια διάταξη.

Από τα πλέον υποσχόμενα υλικά για χρήση τους ως ανοδικά ηλεκτρόδια σε SOFCs άμεσης τροφοδοσίας με υδρογονάνθρακες είναι τα κεραμομεταλλικά μίγματα Ni, τα οποία ωστόσο ευνοούν τις εναποθέσεις άνθρακα, ενώ ταυτόχρονα εμφανίζουν ταχεία απενεργοποίηση, όταν εκτίθενται σε μείγματα καυσίμων υδρογονανθράκων.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, επιλέχθηκε ως ανοδικό ηλεκτρόδιο σε κυψέλη καυσίμου H⁺SOFC ο καταλύτης 20% κ.β. Co/CeO₂, εξαιτίας της ικανοποιητικής καταλυτικής και θερμικής συμπεριφοράς του σε αντιδράσεις αναμόρφωσης υδρογονανθράκων. Στην κάθοδο, η οποία αποτελούνταν από Ag, τροφοδοτήθηκαν είτε μίγματα αδρανούς (Ar), στην περίπτωση που το κελίο Co-CeO₂/BZY/Ag λειτουργούσε ως ηλεκτροχημικός αντιδραστήρας μεμβράνης, ή αέρας, στις περιπτώσεις λειτουργίας της διάταξης ως κυψέλης καυσίμου.

Τα κυριότερα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη των κυψελών Co-CeO₂/BZY/Ag, ήταν οι σχετικά χαμηλές πυκνότητες ισχύος και οι υψηλές αντιστάσεις οι οποίες οφείλονται, σε μεγάλο βαθμό, στο μεγάλο πάχος του στερεού ηλεκτρολύτη (περίπου 1 mm), καθώς επίσης και σε ορισμένα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά της κυψέλης καυσίμου (ηλεκτρόδια, εναπόθεση των ηλεκτροδίων, συλλέκτες ρεύματος κτλ). Πιο συγκεκριμένα:

α) Στην περίπτωση της ανοδικής τροφοδοσίας με μισμάτων H₂:

Οι τιμές της συνολικής αντίστασης (R_{ohmic}) και της αντίστασης του ηλεκτροδίου (R_{EL}), ήταν υψηλές, παρ' όλο που βελτιώνονταν σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας λειτουργίας και της συγκέντρωσης του υδρογόνου στο μείγμα τροφοδοσίας. Μια ακόμη σημαντική παρατήρηση είναι, ότι τα φάσματα εμπέδησης σύνθετης αντίστασης, έδειξαν δύο συνεισφορές, μία σε υψηλές συχνότητες, η οποία αποδίδεται στις αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου στην τριεπιφάνεια του ανοδικού ηλεκτροδίου και μία δεύτερη, σε χαμηλές συχνότητες, που αποδίδεται σε φαινόμενα διάχυσης στα ηλεκτρόδια τόσο της ανόδου όσο και της καθόδου.

β) Στην περίπτωση της ανοδικής τροφοδοσίας μισμάτων EtOH/H₂O:

Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις ηλεκτρο-καταλυτικής ενεργότητας έδειξαν ότι οι ρυθμοί σχηματισμού του υδρογόνου ήταν ικανοποιητικοί, ενώ επιπλέον, η ηλεκτροχημική απόδοση στα πειράματα κυψέλης καυσίμου, ήταν υψηλότερη, σε σχέση με την αντίστοιχη μέγιστη πυκνότητα ισχύος που επιτεύχθηκε κατά την τροφοδοσία μισμάτων H₂.

Ανακεφαλαιώνοντας, η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του Co/CeO₂, ως ανοδικού ηλεκτροδίου δεν ήταν επαρκώς ικανοποιητική. Περαιτέρω βελτιώσεις στη σύνθεση και την εναπόθεσή των ηλεκτροδίων στην επιφάνεια του στερεού ηλεκτρολύτη, είναι δυνατό να συμβάλλουν σε αύξηση της παραγόμενης πυκνότητας ισχύος σε επίπεδα πολύ κοντά στα αντίστοιχα των κυψελών καυσίμου SOFC αγωγών ιόντων οξυγόνου (O²⁻) της τρέχουσας τεχνολογίας αιχμής (0.5-1 W/cm²).

Βιβλιογραφία

- [1] Ζήσης Ιωακειμίδης, Ανάπτυξη κυψελών καυσίμου αγωγών πρωτονίων υψηλής θερμοκρασίας για τη συμπαραγωγή ηλεκτρικής/θερμικής ισχύος και χημικών προϊόντων, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, 2015.
- [2] A.A. Al-Musa, Z.S. Ioakeimidis, M.S. Al-Saleh, A. Al-Zahrany, G.E. Marnellos, M. Konsolakis, "Steam reforming of iso-octane steam toward hydrogen production over mono- and bi-metallic Cu-Co/CeO₂ catalysts: Structure-activity correlations", *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 19541-19554.
- [3] M. Konsolakis, M. Sgourakis, S.A.C. Carabineiro, "Surface and redox properties of cobalt-ceria binary oxides: on the effect of Co content and pretreatment conditions" *Applied Surface Science* 241 (2015) 48-54.